

Etude de l'écodynamique des polluants organiques persistants et des micropolluants halogénés d'intérêt émergent dans les milieux aquatiques

Mathilde Lauzent

► To cite this version:

Mathilde Lauzent. Etude de l'écodynamique des polluants organiques persistants et des micropolluants halogénés d'intérêt émergent dans les milieux aquatiques. Chimie analytique. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT: 2017BORD0733. tel-01699067

HAL Id: tel-01699067 https://theses.hal.science/tel-01699067

Submitted on 2 Feb 2018 $\,$

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES SPÉCIALITÉ CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Par Mathilde LAUZENT

Etude de l'écodynamique des polluants organiques persistants et des micropolluants halogénés d'intérêt émergent dans les milieux aquatiques

Sous la direction de : Hélène BUDZINSKI Co-directeur : Pierre LABADIE

Soutenue le 14 novembre 2017

Membres du jury :

M. BUSTAMANTE, Paco	Professeur Université de La Rochelle	Président du jury
Mme FORGET-LERAY, Joëlle	Professeur Université du Havre	Rapporteur
M. LE BIZEC, Bruno	Professeur ONIRIS	Rapporteur
Mme LOIZEAU, Véronique	Cadre de recherche Ifremer	Examinateur

Titre : Etude de l'écodynamique des polluants organiques persistants et des micropolluants halogénés d'intérêt émergent dans les milieux aquatiques

Résumé: Les PCB (polychlorobiphényles), PBDE (éthers de biphényles polybromés) et OCP (pesticides organochlorés) sont des composés d'origine anthropique classés comme POP (polluants organiques persistants) dont l'usage a progressivement été restreint ou interdit. Ces composés, de par leur caractère ubiquiste, persistant et bioaccumulable, sont néanmoins toujours présents dans l'environnement, d'où l'importance de continuer à étudier leur présence, leur dynamique et leur impact. Du fait de la restriction de leurs usages, d'autres composés sont maintenant utilisés pour les remplacer, tels que les retardateurs de flamme alternatifs (RFA). Ces composés bromés et chlorés ont des propriétés physico-chimiques comparables à celles des POP précités et peuvent potentiellement constituer un danger chimique pour l'environnement. Par ailleurs, les RFA sont attendus à des niveaux de concentration plus faibles que les PCB et les PBDE que ce soit dans les compartiments biotiques et abiotiques. Ainsi, l'un des enjeux de ce travail de thèse était de développer une méthode multi-résidus, associant chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse à temps de vol, permettant d'analyser simultanément 17 RFA à des niveaux inférieurs au ng.g⁻¹. Les niveaux et profils de contamination en POP et RFA ont ensuite été renseignés dans les compartiments biotiques et abiotiques de différents systèmes aquatiques contrastés. Le caractère bioamplifiable de ces composés a été étudié grâce à la détermination de facteurs d'amplification trophique (TMF) dans l'estuaire de la Gironde et dans le bassin du Rhône, à l'aide d'outils statistiques innovants. Dans l'estuaire de la Gironde il a été mis en évidence que certains RFA étaient autant voire plus bioamplifiables que certains POP historiques. Par ailleurs, dans le bassin du Rhône, l'utilisation des TMF comme outil prédictif, pour le BDE-47 ou la Σ PBDE_{DCE} par exemple, a été discutée et parait envisageable dans un cadre réglementaire.

Mots clés : Contaminants d'intérêt émergent, polluants organiques persistants, bioamplification, écodynamique, rivières, estuaires

Title: Study of ecodynamic persistent organic pollutants and emerging interest halogenated micropollutants in aquatic environments

Abstract: PCBs (polychlorinated biphenyls), PBDEs (polybrominated biphenyl ethers) and OCPs (organochlorine pesticides) are anthropogenic compounds classified as POPs (Persistent Organic Pollutants), their use was restricted or prohibited. These compounds are ubiquitous, persistent and bioaccumulative and they are still present in the environment; this is the reason why it is important to continue the study of the fate and impact in the environment. Due to their usage restriction, other compounds are now used to replace them, such as alternative flame retardants (RFAs). These brominated and chlorinated compounds have physicochemical properties comparable to those of POPs and can thus be potentially hazardous to the environment. In addition, RFAs are expected to occur at lower concentrations than PCBs and PBDEs, whether in the biotic and abiotic compartments. Thus, one of the challenges of the present work was to develop a multiresidue method, based on gas chromatography coupled with a time-of-flight mass spectrometer, allowing for the simultaneous analysis of 17 RFAs at levels below ng.g⁻¹. The levels and patterns of POP and RFA contamination were reported in the biotic and abiotic compartments of selected hydrosystems. The biomagnification potential of these compounds was also studied by determining trophic magnification factors (TMF) in the Gironde estuary and in the Rhône basin. In the Gironde estuary, it was shown that some RFA biomagnify as much or more than some historical POPs. Furthermore, in the Rhône basin, the use of TMF for predictive purpose, for BDE-47 or Σ PBDEs_{WFD} for example, was discussed and found possible.

Keywords: Micropollutants of emerging concern, persistent organic pollutants, biomagnification, fate, rivers, estuaries

Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC)

L'équipe de Physico- et Toxico-Chimie de l'environnement (LPTC)

Université de Bordeaux – UMR CNRS EPOC 5805 – Batiment A12, 2^{ème} étage Ouest 351 Cours de la Libération 33405 Talence, France

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été menés grâce à une bourse doctorale de la région Nouvelle Aquitaine, mais également avec le concours financier de nombreux partenaires tels que l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA), l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR), le CPER A2E, le FEDER et le Labex Cote. Les différents partenaires sont remerciés pour leur soutien. Je remercie également l'UMR EPOC pour son accueil au sein du laboratoire.

Je souhaite vivement remercier Joëlle Forget-Leray, professeur à l'Université du Havre et Bruno Le Bizec, professeur à l'ONIRIS et directeur du LABERCA, qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail en tant que rapporteurs. Je vous remercie pour le temps (restreint) et l'attention que vous avez consacré à la lecture du manuscrit mais aussi à la rédaction des rapports. Je tiens également à remercier Paco Bustamante, professeur à l'Université de La Rochelle, Véronique Loizeau, cadre de recherche à l'Ifremer d'avoir accepté de faire partie de ce jury. Je remercie l'ensemble des membres du jury pour les échanges constructifs que nous avons eu lors de la soutenance, pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail et pour votre bienveillance. Votre présence le jour de la soutenance a contribué à rendre ce jour inoubliable pour moi.

J'adresse mes remerciements à mes directeurs de thèse, Hélène Budzinski et Pierre Labadie, sans qui rien n'aurait été possible. Je souhaite vous remercier pour la confiance que vous m'avez témoignée, le soutien que vous m'avez apporté, les échanges que nous avons eu tout au long de ces quatre années, vos remarques, corrections toujours constructives, le plaisir que j'ai eu à travailler à vos côtés (avec notre petit trio). Même si la tâche est ardue avoir la chance de traiter un échantillon de la partie échantillonnage, jusqu'à l'analyse des résultats en passant par la préparation et l'analyse des échantillons n'est pas donné à tout le monde et je vous en suis très reconnaissante de nous donner l'opportunité de le faire. J'aimerais par ailleurs vous remercier de m'avoir offert un cadre de travail exceptionnel avec du matériel de pointe et les fameuses machines qui me faisait tant peur au début de cette thèse. Enfin, je souhaiterais vous remercier de m'avoir donné l'opportunité de participer à différents congrès nationaux et internationaux.

Hélène, Karyn, l'isotopie nous auras donné du fil à retorde, mais ces réunions et nos tentatives à trois pour voir la flash pyrolyse resteront gravées dans ma mémoire.

Pierre, Gabriel, la campagne à bord du Côtes de la Manche restera un moment fort de cette thèse, remplie de beaux souvenirs.

Un immense merci à Karyn et Laurent qui m'ont formé pour les différentes manipulations et sur les différentes machines. Vous avez tous deux toujours été disponibles pour répondre à mes nombreuses questions, et dans la bonne humeur de surcroit, merci ! Karyn merci pour les nombreuses maintenances sur les GC et l'EA-IRMS (on va aspirer les cendres ?!). Karyn le congrès à Bristol restera un excellent souvenir, je suis contente d'avoir partagé ce moment avec toi. Laurent tout simplement merci, tu es la première personne à m'avoir fait à nouveau sourire

début 2014, merci pour ta gentillesse. Sylvie, merci pour m'avoir aidée à dompter l'UPLC, pour les nombreuses maintenances effectuées sur ce dernier ainsi que pour ta bienveillance et bonne humeur. Manu, merci pour les nombreuses maintenances que tu as pu faire sur le GC-NCI-MS ; c'est en partie grâce à toi que les machines ne me font plus peur. Pierre alias PVD merci pour les nombreuses maintenances sur la GC-ECD. Marie-Hélène, Patrick, Emmanuelle, je n'ai pas eu la chance de travailler à vos côtés mais les moments partagés ont été un réel plaisir. Marie-Hélène merci pour ton soutient le jour de la soutenance, cela m'a beaucoup touché (je n'ai toujours pas les crevettes...).

Merci à Patrice Gonzalez, Régine Maury-Brachet, Pierre-Yves Gourves, Marie-Laure Acolas, Romaric Le Barh, Jean-François Bigot, Samuel Bigot, Stéphane Bons, Charline Gesset, Bernard Ballion, Flore Rimond, Pierre Labadie, Gabriel Munoz, Hervé Derriennic, Riccardo Massei ainsi que les membres d'équipage du Côtes de la Manche pour les bons moments partagés lors des missions Twin Rivers, Sturtop et Halogir.

Alexandra Coynel, Marc Babut merci pour votre aide et les nombreux conseils prodigués pour le traitement des données du projet Twin-Rivers et ONEMA-38 respectivement.

Je tiens plus largement à remercier l'ensemble de mes collègues : Adrien, Amélie F., Baptiste, Caroline M., Claire, Daniel, Delphine, Edith, Emilie, Eric, Hélène S., Julien D, Julien K, Kenneth, Louise P, Mahaut, Maylis, Marine, Nathalie C., Nathassia, Perrine G, Pierre-Marie, Raluca, Rami, Sarra, Sébastien, Yann, pour les bons moments partagés autour d'une tasse de café, d'un repas ou encore d'un pot... Nathalie T, merci pour ton soutien et tes précieux conseils en cette fin de thèse. Céline, Laura M., Mohamed, Thomas merci pour votre bienveillance et votre bonne humeur. Lucas merci pour ta précieuse aide pour l'isotopie. Carole-Anne, Matthieu, Sabrina, Valentin, merci pour la bonne humeur régnant dans l'ex 219. Julie, merci pour ta gentillesse, les bons moments partagés lors du congrès à Toulouse. Coralie, merci pour ton précieux soutient au début de cette thèse et ta combativité. Manon, Juliette, Geoffroy, Jérémie, Jérémy, Justine (avec ses macarons aux arômes si subtils...) merci pour votre joie de vivre, votre bonne humeur et votre énergie, restez comme vous êtes ! Laura, Vincent on a débuté et terminé nos thèses globalement en même temps, merci à vous pour les quatre années passées ensemble, merci pour votre soutien mais également pour les bons moments passés à l'intérieur et à l'extérieur du labo. Gabriel merci pour ton amitié, les missions que l'on a faites ensemble sont des moments très précieux, merci de m'avoir sortie de la vase ... Mylène cela fait déjà quelques années que tu as quitté le labo mais j'ai partagé de très bons moments avec toi et suis très heureuse que l'on reste en contact ! Sophie merci pour ton amitié, ton soutien et tes précieux conseils tout au long de cette thèse, même depuis les USA ! Caro SL, Laurine, merci pour votre amitié tout simplement, vous n'allez pas vous débarrasser de moi comme ça ! Une mention spéciale à mes nombreux collègues de bureaux de l'ex 203. Laura, j'ai eu la chance de partager le bureau avec toi pendant ces quatre années, merci pour ton soutien sans faille et les franches rigolades que nous avons pu avoir. Max il est vrai que tu m'as bien embêté lors de cette thèse mais je ne garde que de très bons souvenirs, merci ! Caro GP j'ai eu la chance de partager deux fois ton bureau, merci pour tes conseils toujours avisés, nos discussions et de t'impliquer autant dans tout ce que tu entreprends. Hugues ça a été un réel plaisir de partager ton bureau, tu as la joie de vivre en toi, merci pour tes précieux conseils en statistique ! Ignacio, notre cohabitation en tant que collègue de bureaux aura été plus brève, mais je me souviendrai notamment de ta bonne humeur et de ta prévenance.

Une autre mention spéciale aux stagiaires avec qui j'ai pu travailler. Eléa ton aide pour préparer les petites boulettes pour l'isotopie nous a été précieuse. Emmanuelle merci pour ton professionnalisme. Kevin merci pour ta prévenance, ton sérieux et ta joie de vivre.

Je voudrais aussi remercier mes amis : Orianne, Anne, Robinson pour avoir été là pour les bons comme pour les mauvais moments. Orianne, Anne, Robinson, Sébastien, Audric et Hervé ces petits week-ends à travers la France ont été des vraies bouffées d'airs frais pour moi, un grand merci les copaingggs !!

Un grand merci à ma famille et ma belle-famille qui n'ont cessé de me soutenir avec amour et conviction. Je tiens plus particulièrement à remercier mes parents qui m'ont toujours soutenu moralement et financièrement tout au long de mes études. Maman merci pour ton courage ainsi que ta présence. Papa tu aurais voulu voir cette thèse, elle est pour toi.

Elie que dire de plus que merci ?! Tu as vécu cette thèse avec moi, tu as toujours été là pour moi, tu m'as soutenu, tu as cru en moi et tu m'as même suivi jusque sur le terrain... Je t'en suis infiniment reconnaissante.

Et merci à tous ceux que j'ai pu oublier, la liste est longue et ma mémoire peut défaillir...

Table des matières

Table	des	matières	9
Table	des	Figures	15
Table	des	Tableaux	21
Abrév	viatio	ons	25
Introd	lucti	ion générale	31
Chapi	itre l	I : Synthèse bibliographique	.33
I.]	Les F	Polluants Organiques Persistants	33
1.	PC	B	35
	a.	Généralités	35
	<i>b</i> .	Toxicité	37
	с.	Réglementation	39
2.	00	P	41
	2.1.	DDT et ses métabolites	41
	a.	Généralités	41
	<i>b</i> .	Réglementations	43
	2.2.	y-HCH	43
	a.	Généralités	43
	b.	Réglementations	44
	2.3.	НСВ	45
	a.	Généralités	45
	b.	Réglementations	45
	2.4.	Toxicité des OCP	45
3.	PB	DE	46
	a.	Généralités	46
	b.	Toxicité	48
	с.	Réglementations	49
4.	HB	CD	49
	a.	Généralités	49
	b.	Toxicité	51
	с.	Réglementations	51
5.	HA	P	52
	a.	Généralités	52
	b.	Toxicité	54
	с.	Réglementations	55
II.	Co	ntaminants d'intérêt émergent	56
1.	Not	tion d'émergence	56
2.	Cas	s des retardateurs de flamme	57
	2.1.	Retardateurs de flamme alternatifs	57
, ,	2.2.	Usage de certains retardateurs de flamme	59

	a.	DBDPE	.59
	<i>b</i> .	<i>BTBPE</i>	.60
	с.	Déchlorane Plus et Déchloranes	.60
	d.	НВВ	.61
	e.	<i>PBEB</i>	.62
	f.	<i>PBT</i>	.62
	g.	BEH-TEBP	.62
	h.	<i>EH-TBB</i>	.63
	<i>i</i> .	DBE-DBCH	.64
	<i>j</i> .	DBHCTD	.64
	<i>k</i> .	OBTMPI	.64
2	2.3.	Vers une réglementation ?	.64
III.	De	venir des polluants organiques persistants et des retardateurs	de
flam	me a	Iternatifs dans l'environnement	.65
1.	Fac 65	cteurs contrôlant le devenir des POP et des retardateurs de flamme alterna	tifs
	05	Riagon contration	66
	u. h	Bioaccumulation	.00 66
	U.	Bioamplification	.00
2	t. Prá	bioimplification	.07 68
2. 3	Fv.	cution des concentrations au cours du temps	.00
J. 1	Bio	normalification des POP at des retardateurs de flamme alternatifs	76
۰۔ IV.	Те	chniques analytiques	.70
1	10	eninques unury eques minimum interview.	• • •
Objec	tifs	des travaux de thèse	81
Chapi	tre	II : Matériels et méthodes	85
I. 1	Molé	cules étudiées	.85
II.	De	scription des sites d'études et échantillonnage	.95
1.	Co	mpartiment abiotique	.95
1	1.1.	Sédiments	.95
1	1.2.	Matières en suspension (MES)	.97
2.	Co	mpartiment biotique	.98
2	2.1.	Echantillonnage d'espèces d'intérêt majeur	.98
	a.	Anguilles	.98
	<i>b</i> .	Esturgeons	.98
2	2.2.	Echantillonnage de poissons dans le Lot et le Riou Mort	.99
2	2.3.	Echantillonnage de poissons et d'invertébrés	100
	a.	Estuaire de la Gironde	100
	b.	Bassin du Rhône et de la Loire	101
Ш	Pr	atocoles de préparation des échantillons	103
111.	110 0r	igine des consommables et nrénaration des phoses	103
1.		Origine des consommables	103 102
	и.	Grigine ues consommuoles	105

b. Conditionnement des phases	
2. Conditionnement des échantillons	
3. Détermination du taux de lipides	
4. Polluants Organiques Persistants	
4.1. PCB, OCP, PBDE	
a. Tissus biologiques, sédiments ou MES	
b. Plasma	
4.2. HBCD	
4.3. HAP	
5. Contaminants d'Intérêt Emergent	
6. Isotopes stables δ13C, δ15N	112
6.1. Matrices biologiques	112
6.2. Sédiments	112
IV Analyse instrumentale et quantification	113
1 Analyse instrumentale et quantification	
1. PCB OCP	
1.1. 1 CD, OCT	
1.2. I DDE	,
14 HRCD	115
2 Analyse des Contaminants d'Intérêts Emergeants	
3 Quantification par étalonnage interne	116
4. Analyse des isotopes stables	
V. Contrôle qualité et performances	
1. Polluants Organiques Persistants et Contaminants d'Intérêts En	ergeants120
1.1. Limites de détection et de quantification	
1.2. Blancs de manipulation	
1.3. Rendements de quantification	
a. Carte de controle	
b. Echantillons spikes et matrices de reference	
1.4. Kendements d'extraction	120
2. Isotopes Stables	128
Publication n°1: A multiresidue protocol for determination of alte	ernative flame
retardants in environmental samples using gas chromatograph	iy coupled to
Time-of-Flight Mass Spectrometry	129
Chapitra III · Etuda da la contamination du compartiment	abiatique at
Chapter e III : Etude de la contamination du compartiment	
de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garoi	ine Gironde
••••••	
I. Analyse de polluants organiques persistants dans les MES is	sues du Lot et
d'un de ses affluents : le Riou Mort	
1. Niveaux de contamination	
2. Profil de contamination	
3. Dynamique de la contamination	

II. C	artographie de la contamination en PCB, OCP, PBDE, I	HAP et RFA
dans le o	continuum Lot – Garonne – Gironde	160
1. N	iveaux et profils de contamination	
1.1.	PCB	
a.	Fréquence et niveaux de contamination	160
b.	Profils de contamination	164
1.2.	OCP	
a.	Fréquence de détection et niveaux de contamination	166
<i>b</i> .	Profils de contamination	168
1.3.	PBDE	
a.	Fréquence de détection et niveaux de contamination	
<i>b</i> .	Profils de contamination	172
1.4.	НАР	
a.	Fréquence de détection et niveaux de contamination	174
<i>b</i> .	Profils de contamination	
1.5.	RFA	
a.	Fréquence de détection et niveaux de contamination	
<i>b</i> .	Profils de contamination	
2. Ir	ıfluence des caractéristiques physico-chimiques du sédiment sur	les teneurs en
pollua	nts organiques persistants	
2.1.	PCB	
2.2.	ОСР	
2.3.	PBDE	
2.4.	HAP	
2.5.	RFA	
Chapitre	E IV : Etude de la contamination d'espèces ser	ntinelles et
d'espèces	s d'intérêt majeur et patrimonial	
I Cor	tomination noules nelluouts oursenisuos nousistants histori	awaa dawa daa
I. Cor	itamination par les politiants organiques persistants historie	ques dans des
poissons	s issus du Lot et d'un de ses affluents le Riou Mort	
I. P	aramètres biométriques	
2. N	iveaux de contamination	
3. P	rofils de contamination	201
II. D	étermination du niveau de contamination en polluants	s organiques
persista	nts dans des plasmas d'esturgeons juvéniles issus de la Giro	onde203
1. P	aramètres biométriques	
2. F	réquence de détection et niveaux de contamination	
3. P	rofil de contamination	
4. R	elation entre les concentrations en POP dans les esturgeons et l	les paramètres
biomé	triques	
Publicat	tion n°2 : Contamination d'Anguilla anguilla et Anguilla ro	strata par les
polluan	ts organiques persistants : comparaison des systèmes fluvio-	estuariens de
la Giron	ide et du Saint-Laurent	
_ • -		

organoha	logénés historiques et d'intérêt émergent dans	des systèmes
fluviaux e	t estuariens	
Compara	aison des niveaux de contamination et de la bioan	plification de
polluants	s organiques persistants et de contaminants d'intérêt éme	ergent chez des
organism	es issus d'un système macrotidal	
1. Ni	veaux et profils de contamination	
1.1.	РСВ	228
а.	Fréquence de détection	
<i>b</i> .	Niveaux de contamination	
С.	Profils de contamination	
1.2.	OCP	232
а.	Fréquence de détection	
<i>b</i> .	Niveaux de contamination	
С.	Profils de contamination	
1.3.	PBDE	235
a.	Fréquence de détection	
<i>b</i> .	Niveaux de contamination	
с.	Profils de contamination	
1.4.	HBCD	238
а.	Fréquence de détection	
<i>b</i> .	Niveaux de contamination	
с.	Profils de contamination	
1.5.	RFA	240
а.	Fréquence de détection	
<i>b</i> .	Niveaux de contamination	
C.	Profils de contamination	
1.6.	Teneurs et taux de lipides	245
2. Co	mposition isotopique et niveaux trophiques	246
3. Dé 24	termination des facteurs de bioamplification et d'amplific 8	ation trophique
3.1.	Préparation des données	248
3.2.	Détermination des facteurs de bioamplification	250
3.3.	Détermination des facteurs d'amplification trophique	255
Publicati	on n°3: Biomagnification study of hexabromocyclodod	ecane (HBCD)
diastereo	isomers in five river ecosystems	
Publicati	on n°4: Variability of Trophic Magnification Factors	for PBDEs in
Conclusio	no at Parsnactivas	270 202
	a Dibliographiques	
Keierence	ся вірноgraphiques	
Annexes	uu Unapitre II : Materiels et methodes	

Annexes du Chapitre IV : Etude de la contamination d'espèces s	sentinelles et
d'espèces d'intérêt majeur et patrimonial	353
Annexes du Chapitre V : Etude de la bioamplification des mi organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des système	cropolluants es fluviaux et
estuariens	
Publications et communications	

Table des Figures

Figure 1 : Structure générale des PCB
Figure 2 : Répartition des utilisations des PCB produits (PNUE, 2010)36
Figure 3 : Estimation de l'usage mondial cumulé des PCB (en tonnes) à une résolution de 1° x
1° longitude et latitude (Breivik et al., 2002)
Figure 4 : Cours d'eau et plans d'eau pour lesquels des interdictions de pêche / consommation
/ commercialisation / cession / détention / transport / débarquement de poissons et
recommandations de ne pas consommer du poisson du fait d'une contamination par les PCB,
en 2011 (Robin des Bois, 2011)40
Figure 5 : Structure du 4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane (4,4'-DDT)42
Figure 6 : Dégradation du 4,4'-DDT en 4,4'-DDE (à gauche) et en 4,4'-DDD (à droite)42
Figure 7 : Structure du y-hexachlorocyclohexane (y-HCH)
Figure 8 : Structure de l'hexachlorobenzène (HCB)45
Figure 9 : Structure générale des PBDE
Figure 10 : Estimation de la distribution globale du c-Penta-BDE (Akortia et al., 2016)48
Figure 11 : Structure des paires d'énantiomères de l'α-HBCD, β-HBCD et du γ-HCBD50
Figure 12 : Structure des 16 HAP de l'US-EPA
Figure 13 : Sources naturelles et anthropiques de HAP, adapté de Akortia et al. (2016)54
Figure 14 : Log Kow des PCB, PBDE, HBCD et retardateurs de flamme alternatifs59
Figure 15 : Mécanismes de transport et devenir des POP et retardateurs de flamme alternatifs
dans les écosystèmes aquatique (Iqbal et al., 2017)
Figure 16: Phénomènes de bioconcentration, bioaccumulation, bioamplification et
d'amplification trophique des contaminants
Figure 17 : Visualisation des concentrations log normées en fonction du niveau trophique pour
la détermination du TMF (adapté de Burkhard et al. (2013))68
Figure 18 : A quel endroit retrouve-t-on les retardateurs de flamme dans une maison (Roe et
al., 2012)69
Figure 19 : Concentrations en CB-153 et HCB (ng.g-1 pl) du biote marin Suédois prélevées
entre 1969 et 2012. Les lignes rouges linéaires montrent une tendance significative pendant
toute la période et les lignes linéaires bleues des tendances significatives pour les 10 dernières
années (p<0,05) (Nyberg et al., 2015)73
Figure 20 : Tendances temporelles (1984 - 2003) pour les PCB totaux (a), PBDE totaux (b)
chez des jeunes phoques issus de Gertrude Island dans l'état de Washington, États-Unis (Ross
et al., 2013)74
Figure 21 : Concentrations médianes ∑DDT (ng.g ⁻¹ ps) chez des bivalves issus du Golfe du
Mexique et des côtes Est et Ouest des USA (Sericano et al., 2014)74
Figure 22 : Concentrations en \sum 7PCB dans une carotte sédimentaire prélevée sur le site de
Bouafles situé dans le bassin de la Seine (Lorgeoux et al., 2016)74
Figure 23 : Concentrations en HBCD (axe y) et en Σ PBDE (axe y secondaire) en fonction du
temps dans des œufs de Pétrel cul-blanc de l'île d'Hippa (a.), des œufs de Macareux rhinocéros
de l'île Cleland (b.), des œufs de Pétrel cul-blanc de l'île de Cleland (c.) et des œufs de
Macareux rhinocéros de l'île Lucy (Miller et al., 2014)
Figure 24 : Evolution temporelle des concentrations en BTBPE dans les sédiments des Lacs
Ontario (Qiu et Marvin, 2007) et Michigan (Hoh et al., 2005 ; Eljarrat and Barceló, 2011)75

Figure 26: Prélèvement effectués grâce à la benne shipeck à bord du Cotes de la Manche (a), à un cône de Berthois à bord du zodiac (b)......96 Figure 27: Sites d'échantillonnage des sédiments dans le continuum Lot, Garonne, Gironde.96 Figure 28: Sites d'échantillonnage dans le bassin versant du Lot (source: Figure 29: a) Pêche au chalut à bord de l'Esturial. b) Esturgeon relâché dans l'estuaire de la Figure 30: Sites d'échantillonnage a) Riou Mort, b) Bouillac, c) Boisse-Penchot......100 Figure 31: Sites d'échantillonnage dans les bassins du Rhône et de la Loire (source : Figure 32: Rendement de récupération des composés en fonction du type de purification. а Figure 33: Schéma du protocole combiné HAP, PCB, OCP, PBDE (a). Schéma du protocole PCB, OCP, PBDE, HBCD, RFA (b).....111 Figure 34: Comparaison du δ^{13} C relatifs aux différents protocoles de décarbonatation pour 4 Figure 35: Schéma de fonctionnement de l'EA-IRMS (adapté de Calderone, 2005)118 Figure 36:Optimisation du sampling delay : Amplitudes normalisées par la prise d'essai en Figure 37: Evolution des concentrations en PCB, OCP, α-HBCD et RFA dans la MDC Loire Figure 38: Evolution des concentrations en PBDE dans la MDC Loire avant et après application Figure 39: Evaluation de la justesse de quantification des PCB, OCP et HAP dans la SRM1941b (n = 7) et de la justesse de quantification des PCB, OCP et PBDE dans la SRM 2974a (n=2). Figure 40: Evaluation de la justesse de quantification des PCB, OCP, PBDE, HAP et RFA grâce à du sable de Fontainebleau dopé. Les moyennes et les écart-types sont représentés (n = 6 pour les RFA, n = 13 pour les PCB, OCP, PBDE et HAP).....127 Figure 41 : Evaluation de la justesse de quantification des PCB, OCP et PBDE grâce à du plasma de poulet dopé. Les moyennes et les écart-types sont représentés pour n=5......127 Figure 42 : Evaluation de la justesse de quantification des RFA grâce à du mulet dopé. Les moyennes et les écart-types sont représentés pour les RFA (n=3)......128 Figure 43: Teneurs en ΣPCB (a), en $\Sigma PBDE$ (b), en ΣOCP (c) et ΣHAP (d) au niveau des 3 sites d'études : Livinhac (n=20), Riou Mort (n=20) et Temple sur Lot (n=20). Lettre identique : Figure 44 : Teneurs en PCB_{indicateurs} (a), en Σ HAP14 (b), γ -HCH (c) et 4,4'-DDE (d) dans les MES comparées avec les classes de qualité proposées par le SEQ-eau.....151 Figure 45: Profils de contamination des PCB (a), PBDE (b), OCP (c) et HAP (d) sur les trois sites d'études : Livinhac, Riou Mort et Temple sur Lot152 Figure 46: Suivi mensuel de la somme des teneurs en PCB indicateurs (a), PBDE (b), OCP (c) et HAP (d) au cours de l'année 2013 sur les sites de Livinhac, du Riou Mort et de Temple sur

Figure 47: Suivi mensuel du flux de contamination en PCB indicateurs (a), ∑PBDE (b), ∑OCF (c) et ∑HAP (d) dans les particules au cours de l'année 2013 sur les sites de Livinhac, du Riou Mort et de Temple sur Lot
Figure 50 : Teneurs totales en PCB (ng.g ⁻¹ ps) dans les sédiments des zones subtidales et intertidales de l'estuaire de la Gironde, les échantillons de la Garonne et du Lot. Lettres identiques : aucune différence significative (test de Kruskal-Wallis)
Figure 53 : Abondance relative des PCB dans les échantillons de sédiments du continuum fluvio-estuarien Lot, Garonne, Gironde
Figure 55 : Teneurs des OCP (ng.g ⁻¹ ps) dans les sédiments des zones subtidales et intertidales de l'estuaire de la Gironde, de la Garonne et du Lot. Lettres identiques : aucune différence significative (test de Kruskal-Wallis)
173 Figure 62 : Teneurs des HAP (ng.g ⁻¹ ps) dans les sédiments des zones subtidales et intertidales de l'estuaire de la Gironde, de la Garonne et du Lot. Lettres identiques : aucune différence significative (test de Kruskal-Wallis)

Figure 64 : Profil de contamination des HAP dans les échantillons de sédiments du continuum Figure 65 : Analyse par Classification Ascendante Hiérarchique du profil moléculaire des HAP (a). Représentation du profil moléculaire des HAP par site regroupés par classes (b).179 Figure 66 : Teneurs des RFA (ng.g⁻¹ ps) dans les sédiments des zones subtidales et intertidales de l'estuaire de la Gironde, de la Garonne et du Lot. Lettres identiques : aucune différence Figure 67 : Profil moléculaire des RFA dans les échantillons de sédiments du continuum fluvio-Figure 68 : Analyse par Classification Ascendante Hiérarchique du profil moléculaire des RFA (a). Représentation du profil moléculaire des RFA par site regroupés par classes (b).185 Figure 69 : Cercle de corrélation résultant de l'analyse en composante principale (ACP) des Figure 70 : Répartition spatiale des teneurs en PCB_{indicateurs} (exprimées en ng.g⁻¹ COT) dans le Figure 71 : Répartition spatiale des teneurs en OCP (exprimées en ng.g⁻¹ COT) dans le Figure 72 : Répartition spatiale des teneurs en PBDE (exprimées en ng.g-1 de COT) dans le Figure 73 : Répartition spatiale des teneurs en HAP (exprimées en ng.g⁻¹ de COT) dans le Figure 74 : Répartition spatiale des teneurs en RFA (exprimées en ng.g⁻¹ de COT) dans le Figure 75 : Paramètres biométriques des gardons (a et b) et chevaines (c et d) (poids (a et c) longueur standard (b et d)). Lettre identique : aucune différence significative (test de Kruskal-Figure 76 : Teneurs totales des concentrations en PCB (a), OCP (b) et PBDE (c) exprimée en ng.g⁻¹ pf chez des gardons et chevaines collectés sur les sites de Boisse Penchot, Riou Mort et Bouillac en octobre 2013 et juin 2014. Lettre identique : aucune différence significative entre les gardons et chevaines issus des trois sites d'étude (test de Kruskal-Wallis)......198 Figure 77 : Abondance relative des PCB (a et b), OCP (c et d) et PBDE (e et f) dans les chevaines (a, c et e) et les gardons (b, d et f) issus des sites de Boisse Penchot, du Riou Mort et Figure 78 : Paramètres biométriques des esturgeons juvéniles, poids (a) et taille (b)204 Figure 80 : Boites à moustaches de la somme des concentrations en PCB (a), OCP (b) et PBDE Figure 81 : Abondance relative des PCB (a), OCP (b) et PBDE (c) dans les plasmas d'esturgeons Figure 82 : Cercle de corrélation résultant de l'analyse en composante principale (ACP) des Figure 83 : Somme des concentrations en PCB, PBDE, OCP en fonction du poids (a, c, e) et de Figure 84 : Niveaux de contamination (moyenne \pm écart-type) en PCB (a) et abondance relative

Figure 85 : Niveaux de contamination (moyenne \pm écart-type) en OCP (a) et abondance relative
(b) dans les différents poissons et invertébrés
Figure 86 : Niveaux de contamination (moyenne ± écart-type) en PBDE (a) et abondance
relative (b) dans les différents poissons et invertébrés236
Figure 87 : Niveaux de contamination (moyenne \pm écart-type) en HBCD (a) et abondance
relative (b) dans les différents poissons et invertébrés239
Figure 88 : Niveaux de contamination (moyenne ± écart-type) en RFA bromés et chlorés dans les différents poissons et invertébrés
Figure 89 : Abondance relative des RFA bromés (a) et RFA chlorés (b) dans les différents
Figure 00 Distribution de collectes dans la Gironde
Figure 90 : Distribution des valeurs de l'anti dans les organismes aquatiques de l'estuaire de la
Gironde
Figure 91 : Signature isotopique des poissons et invertebres
Figure 93 : TMF estimé sur la base des teneurs ajustées au pf et au pl pour les 3 modèles (les
barres d'erreur représentent l'intervalle de confiance à 95 % pour la régression linéaire et le
modèle GLMM) ; l'absence de valeurs pour les 3 modèles traduit de la non significativité de la
pente
Figure 94 : Log de la teneur du CB-153 en pl (a) et pf (b) en fonction du niveau trophique.
Position des sprats en fonction de la normalisation des teneurs en pl ou pf257
Figure 95 : TMF déterminés avec le modèle GLMM en pf et pl259
Figure 96 : TMF en pf (a) et pl (b) en fonction du log de Kow pour les PCB, OCP, PBDE et
RFA
Figure 97 : Comparaison des TMF du CB-153 (a), du 4,4'-DDE (b), du BDE-47 (c) et de l'anti-
et syn-DDC-CO (d) de l'Estuaire de la Gironde (en bleu) avec les valeurs issues de la littérature
(Tomy et al., 2007; Tomy et al., 2008; Wu et al., 2010; Wang et al., 2012; Byun et al., 2013
; Ma et al., 2013 ; Van Ael et al., 2013 ; Brandsma et al., 2015 ; Kobayashi et al., 2015 ; Wang
et al., 2015 ; Ren et al., 2017) et de la publication 4 pour le bassin du Rhône261

Table des Tableaux

Tableau 1 : Produits chimiques listés dans les différentes annexes de la Convention de
Stockholm (septembre 2017). En grisés les 12 POP initiaux
Tableau 2 : Principales données physico-chimiques des PCB pour chaque groupe d'isomères
(Robertson et Hansen, 2001)
Tableau 3 : Production mondiale totale de PCB (Breivik et al., 2007 ; PNUE, 2010)
Tableau 4 : Liste de quelques applications à systèmes fermés, partiellement ouverts et ouverts
des PCB (PNUE, 2010)
Tableau 5 : Critères utilisés pour assigner les dénominations de danger (US-EPA, 2015)38
Tableau 6 : Principales données physico-chimiques du DDT, de l'HCB et du lindane (Ritter et
al., 1996 ; Tissier et al., 2005)
Tableau 7 : Principales propriétés physico-chimiques des PBDE les plus rencontrés dans
l'environnement (« – » : non reporté) (Akortia et al., 2016)
Tableau 8 : Production totale estimée des mélanges commerciaux des PDBE de 1970 à 2005
(UNEP, 2010)
Tableau 9 : Principales propriétés physico-chimique de l'HBCD (ECHA et SVHC Support
Document, 2008)
Tableau 10 : Principales propriétés physico chimique (solubilité dans l'eau, log Kow, log Koc)
des 16 HAP prioritaires (INERIS, 2005b)
Tableau 11 : Normes de qualité environnementale des HAP dans les eaux et le biote (Directive
2013/39/UE)
Tableau 12 : Propriétés physico-chimiques de quelques retardateurs de flamme alternatifs58
Tableau 13 : Classification des risques et activités réglementaires de quelques retardateurs de
flamme alternatifs (ECHA). (Liste CoRaP : inclue les substances qui peuvent poser des risques
pour la santé humaine ou l'environnement ainsi que les motifs initiaux de préoccupations. Sont
inscrits les substances qu'un État membre a évaluées ou évaluera au cours des prochaines
années.)
Tableau 14 : Niveaux de contamination en POP dans l'eau (ng.L-1), le sédiment (ng.g-1) et
quelques organismes aquatiques issus d'estuaires (ng.g-1 de poids lipidique pour tous sauf cases
grisées en ng.g ⁻¹ de poids frais)70
Tableau 15 : Niveaux de contamination en certains retardateurs de flamme alternatifs dans l'eau
(ng.L ⁻¹), le sédiment (ng.g ⁻¹) et des poissons (ng.g ⁻¹ de poids lipidique)70
Tableau 16 : Avantages et inconvénients des différentes techniques de détection des
retardateurs de flamme bromés (Covaci et al., 2003)80
Tableau 17: Structure, formule chimique, numéro CAS, masse molaire et log Kow des
composés étudiés. Sources : chemspider, Sverko et al., 2011 ; Bergman et al., 2012 ; Venkatesan
and Halden, 2014 ; Haglund et al., 2016
Tableau 18: Date des prélèvements de MES sur les sites de Livinhac, du Riou Mort et de Temple
sur Lot
Tableau 19: Nombre d'esturgeons pêchés à bord de l'Esturial lors des campagnes de 201499
Tableau 20: Nombre de poissons pêchés en fonction de l'espèce, du site et de la saison100
Tableau 21: Nombre d'individus analysés en fonction de l'espèce et du genre101
Tableau 22: Quantité de matrice extraite en fonction du type de matrice106
Tableau 23: Descriptif des trois protocoles de décarbonatation des sédiments

Tableau 24: Composés et étalons internes associés ainsi qu'étalons internes et solutions
seringues associées
Tableau 25: Gamme des limites de détection des PCB et OCP exprimées en ng.g-1 ps dans les
différentes matrices étudiées121
Tableau 26: Gamme des limites de détection des PBDE exprimées en ng.g-1 ps dans les
différentes matrices étudiées121
Tableau 27: Gamme des limites de détection des isomères de l'HBCD exprimées en ng.g-1 ps
dans les différentes matrices étudiées122
Tableau 28: Gamme des limites de détection des HAP exprimées en ng.g-1 ps dans les
différentes matrices étudiées
Tableau 29: Gamme des limites de détection des retardateurs de flamme alternatifs exprimées
en ng.g ⁻¹ ps dans les différentes matrices étudiées
Tableau 30 : Classes de qualité des MES proposées par le SEQ-eau version 2 pour les
PCB _{indicateurs} , OCP et HAP150
Tableau 31 : Résultats des ANOVA (p-value) réalisées composé par composé pour déterminer
si des différences d'abondance de congénères sont observées en fonction des différents sites
(en gras : composés pour lesquels des différences entre sites sont observées)153
Tableau 32:Rapports utilisés pour déterminer l'origine des HAP issus de Tobiszewski et
Namieśnik, 2012. Fluorene (FL), Pyrene (PYR), Anthracene (ANT), Phenanthrene (PHE),
Fluoranthene (FLA), Benzo[a]anthracene (BaA), Chrysene (CHR), Benzo[a]pyrene (BaP),
Benzo[e]pyrene (BeP), Indeno[1,2,3-c,d]pyrene (IcdP), Benzo[g,h,i]perylene (BghiP)154
Tableau 33: Détermination des rapports sur les trois sites d'études pour avoir des indications
sur l'origine des HAP154
Tableau 34 : Classes de qualité des sédiments proposées par le SEQ-eau version 2 pour les
PCB _{indicateurs}
Tableau 35 : Synthèse des teneurs en PCB observées dans les sédiments fluvio-estuariens (en
ng.g ⁻¹ ps)
Tableau 36 : Classes de qualité des sédiments proposées par le SEQ-eau version 2 pour les OCP
Tableau 37 : Comparaisons des gammes de teneurs en OCP (en ng.g-1 ps) avec la littérature
Tableau 38 : Comparaisons des gammes de teneurs en PBDE (en ng.g ⁻¹ ps) avec la littérature
Tableau 39 : Classes de qualité des sédiments proposées par le SEQ-eau version 2 pour les HAP
Tableau 40 : Teneurs en HAP (en ng.g ⁻¹ ps) dans les sédiments fluvio-estuariens et côtiers :
synthèse de la littérature
Tableau 41: Détermination des rapports sur les sédiments de l'ensemble des sites d'études pour
avoir des indications sur l'origine des HAP. En fonction des rapports utilisés pour déterminer
l'origine des HAP issus de Tobiszewski et Namieśnik, 2012 (Tableau 32)178
Tableau 42 : Comparaisons des gammes de teneurs en RFA (en ng.g-1 ps) avec la littérature
Tableau 43 : Tableau récapitulatif des paramètres physico-chimiques des sédiments
(granulométrie (fraction $<$ 20 μm); carbone organique total (COT) ; black carbon (BC) : teneur
en carbone élémentaire / suie) pour les différentes zones

Tableau 44 : Matrice de corrélation de Pearson r entre les teneurs en PCB, PBDE, HAP, OCP et RFA dans les sédiments et les paramètres accompagnateurs: granulométrie (fraction < 20 μm); carbone organique total (COT); black carbon (BC): teneur en carbone élémentaire/suie Tableau 45: Synthèse des teneurs en POP observées dans des poissons pêchés dans des rivières et fleuves Français (cases blanches teneurs exprimées en ng.g-1 ps; cases grisées teneurs Tableau 46 : Résultats des ANCOVA. Signification testée pour $\alpha = 0,05$201 Tableau 47: Pourcentage de fréquences de détection (FD), fréquences de quantification (FQ) et données comprises entre la LD et la LQ pour les PCB, OCP et PBDE205 Tableau 48 : Comparaison des teneurs en PCB (en ng.g⁻¹ ps, ng.g⁻¹ pf et ng.g⁻¹ pl) avec la littérature (le nom commun est indiqué mais l'espèce est précisée seulement si elle est différente Tableau 49 : Comparaisons des teneurs en OCP (en ng.g⁻¹ ps, ng.g⁻¹ pf et ng.g⁻¹ pl) avec la littérature (le nom commun est indiqué mais l'espèce est précisée seulement si elle est différente Tableau 50 : Comparaisons des teneurs en PBDE (en ng.g⁻¹ ps, ng.g⁻¹ pf et ng.g⁻¹ pl) avec la littérature (le nom commun est indiqué mais l'espèce est précisée seulement si elle est différente Tableau 51 : Comparaisons des teneurs en HBCD (en ng.g⁻¹ ps, ng.g⁻¹ pf et ng.g⁻¹ pl) avec la littérature (le nom commun est indiqué mais l'espèce est précisée seulement si elle est différente Tableau 52 : Comparaisons des teneurs en RFA (en ng.g⁻¹ ps, ng.g⁻¹ pf et ng.g⁻¹ pl) avec la littérature (le nom commun est indiqué mais l'espèce est précisée seulement si elle est différente Tableau 53 Analyse ANCOVA. Significativité testée au seuil $\alpha = 0.05$246 Tableau 54 : Valeurs des coefficients α (benthiques) et 1-α (pélagiques) utilisés pour le calcul Tableau 55 : Moyenne \pm écart-type et valeurs minimales et maximales des niveaux trophiques Tableau 56 : Composés non détectés dans l'ensemble des filets et organismes entiers de soles Tableau 57 : Facteurs de correction utilisés pour corriger les teneurs en pf et en pl249 Tableau 58 : Résumé des facteurs de bioamplification (moyenne \pm intervalle de confiance) pour les PCB avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont indiquées Tableau 59 : Résumé des facteurs de bioamplification normalisés par le niveau trophique (moyenne \pm intervalle de confiance) pour les PCB avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b); les valeurs de BMF >1 sont indiquées en gras; (NA= non applicable)251 Tableau 60 : Résumé des facteurs de bioamplification (moyenne \pm intervalle de confiance) pour les OCP avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont indiquées Tableau 61 : Résumé des facteurs de bioamplification normalisés par le niveau trophique (moyenne \pm intervalle de confiance) pour les OCP avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont indiquées en gras ; (NA= non applicable)252

Tableau 62 : Résumé des facteurs de bioamplification (moyenne \pm intervalle de confiance) pour les PBDE avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont Tableau 63 : Résumé des facteurs de bioamplification normalisés par le niveau trophique (moyenne \pm intervalle de confiance) pour les PBDE avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont indiquées en gras ; (NA= non applicable)254 Tableau 64 : Résumé des facteurs de bioamplification (moyenne \pm intervalle de confiance) pour les RFA avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont indiquées Tableau 65 : Résumé des facteurs de bioamplification normalisés par le niveau trophique (moyenne \pm intervalle de confiance) pour les RFA avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl Tableau 66 : TMF_{pf} des CB-52 et BDE-47 déterminés pour les différents facteurs de correction Tableau 67 : TMF_{pl} des CB-52 et BDE-47 déterminés pour les différents facteurs de correction

Abréviations

ABS	Acrylonitrile-butadiène-styrène					
ACP	Analyse en composantes principales					
ANCOVA	Analyse de la covariance					
ANOVA	Analyse de la variance					
ANR	Agence nationale de la recherche					
ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail					
ASE	Accelerated Solvent Extraction					
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry					
BCF	Facteur de bioconcentration					
BMF	Facteur de bioamplification					
BMF-TL	Facteur de bioamplification ajusté en fonction du niveau trophique					
САН	Classification Ascendante Hiérarchique (analyse multivariée)					
CAS	Chemical Abstract Service					
CEE	Communauté économique européenne					
CIRC	Centre international de recherche sur le cancer					
CITES	Convention sur le commerce international des espèces de faune et de flore sauvages menacées d'extinction					
OSPAR	Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est					
DCE	Directive cadre sur l'eau					
DCM	Dichlorométhane					
DREAL	Direction régionale de l'environnement de l'aménagement et du logement					
EA-IRMS	Elemental Analyzer – Isotope Ratio Mass Spectrometry					
ECNI	Electron capture negative ionization					
EEE	Equipements électriques et électroniques					
EFSA	European Food Safety Authority					
EI	Electron Ionization					
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations					
FD	Fréquence de détection					
FQ	Fréquence de quantification					
GC-ECD	Gas Chromatography – Electron Capture Detector					
GC-MS	Gas chromatography – mass spectrometry					
GC-Q-ToF	Chromatographie en phase gazeuse couplée à spectromètre de masse hybride Quadrupole / Time Of Flight					
НАР	Hydrocarbures aromatiques polycycliques					

HBCD	Hexabromocyclododécane								
HIPS	Polystyrènes à haute résistance au choc								
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques								
INRS	Institut national de recherche et de sécurité								
Irstea	Institut national de recherche en sciences et technologies pour								
	l'environnement et l'agriculture								
K1	Coefficient de réponse du composé par rapport à son étalon interne								
Koc	Coefficient de partage carbone organique/eau								
Kow	Coefficient de partage octanol/eau								
LD - LOD	Limite de détection								
LPV	Faible volume de production								
LQ – LOQ	Limite de quantification								
MES	Matières en suspensions								
NCI	Ionisation chimique négative								
NIST	National Institute of Standards and Technology								
NQE	Norme de qualité environnementale								
NQE-CMA	Norme Qualité Environnementale - Concentration Maximale Admissible								
NQE-MA	Norme Qualité Environnementale - Moyenne Annuelle								
OCP	Pesticides organochlorés								
OMS/WHO	Organisation mondiale de la santé								
ONEMA	Office national de l'eau et des milieux aquatiques								
PBDE	Polybromodiphényléthers								
PCB	Polychlorobiphényle								
PCB-NDL	PCB non dioxin like								
Pf	Poids frais								
Pl	Poids lipidique								
PNUE	Programme des Nations unies pour l'environnement								
POP	Polluants Organiques Persistants								
Ps	Poids sec								
PVC	Polyvinyl chloride								
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals								
RFA	Retardateurs de flamme alternatifs								
S/N	Rapport signal sur bruit								
SEQ-eau	Système d'Evaluation de Qualité de l'eau								
SRM	Standard Reference Material								
TL	Trophic level (niveau trophique)								

TMF	Trophic Magnification Factors (facteur d'amplification trophique)
UE	Union européenne
UICN	Union internationale pour la conservation de la nature
UPLC-MS	Ultra Performance Liquid Chromatography - mass spectrometer
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
VCM	Vinyl Chloride Monomer

Introduction générale

Introduction

Introduction générale

Les produits chimiques sont omniprésents et font partie de notre vie quotidienne. Ils sont retrouvés partout, aussi bien dans les pesticides, les produits pétrochimiques, les meubles, les produits de nettoyage, les peintures que dans les parfums ou cosmétiques. Ces produits chimiques ne sont pas inertes et immobiles et se retrouvent dispersés dans l'environnement.

Certaines de ces substances se sont révélées préoccupantes en raison de leur toxicité, de leur persistance dans l'environnement, de leur transport à longue distance mais aussi de leur potentiel à se bioaccumuler. Ces polluants sont les polluants organiques persistants (POP). Dès les années 1940, la toxicité du DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) pour les mammifères, les poissons, etc. est reportée dans différents articles (Lillie et Smith, 1944 ; Case, 1945 ; Haymaker et al., 1946 ; Ginsburg, 1947 ; Mitchell et al., 1953) et des PCB (polychlorobiphényles) sont retrouvés dans l'environnement dès les années 1966 (Jensen, 1966). Le constat de la pollution et des effets toxiques engendrés par les POP a conduit un certain nombre d'Etats à élaborer un instrument juridique commun pour tenter de diminuer, voire de supprimer, l'émission de ces substances. Un premier pas fut la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, adoptée à Genève le 13 novembre 1979 et entrée en vigueur en 1983. Une seconde étape a été l'adoption du Protocole d'Aarhus en 1998, sous l'égide de la Commission économique des Nations Unies pour l'Europe. Ce document a établi une liste de seize substances choisies en fonction de critères de risque, dont huit ont été bannies (comme l'aldrine, le chlordane, le mirex, etc.). Une élimination ou restriction était prévue pour cinq substances à une échéance plus lointaine (comme le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane), l'hexachlorocyclohexane (HCH), les polychlorobiphényles (PCB)). Ce protocole oblige également les Etats signataires à réduire leurs émissions de dioxines, furanes, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et hexachlorobenzène (HCB). Enfin, après un long processus politico-diplomatique, la convention de Stockholm sur les POP a été signée en 2001 et est entrée en vigueur en 2004. Cette convention visait initialement à la réduction et/ou suppression de douze composés chimiques (tels que les PCB, des pesticides organochlorés (OCP) comme le lindane, le DDT ou l'HCB, etc.) cette liste est maintenant plus étendue avec par exemple l'introduction d'autres retardateurs de flammes bromés comme les PBDE (polybromodiphényléthers) et l'HBCD (hexabromocyclododécane).

Malgré les interdictions et restrictions de production et d'utilisation de ces POP, ces derniers sont toujours préoccupants et présents de façon ubiquiste, comme en témoignent de nombreuses publications récentes sur la présence de PCB, PBDE, OCP dans le biote (Jürgens et al., 2013 ; Polder et al., 2014 ; Barni et al., 2016 ; Durante et al., 2016 ; Jepson et al., 2016), les sédiments (Poma et al., 2014b ; Zhu et al., 2014 ; Drage et al., 2015 ; Kukučka et al., 2015 ; Dabrowska et al., 2017), ou encore chez l'Homme (Lee et al., 2013 ; Kumar et al., 2014 ; Wang et al., 2014 ; Zheng et al., 2014).

Du fait des restrictions et interdictions d'usage des POP inscrits dans la convention de Stockholm, d'autres composés ont été utilisés en remplacement. Pour les retardateurs de flamme par exemple, les restrictions et interdictions des PCB, PBDE et HBCD ont conduit à l'utilisation de retardateurs de flamme alternatifs comme le BEH-TEBP (bis (2-ethylhexyl)tétrabromophthalate) et l'EH-TBB (2-ethylhexyl2,3,4,5-tétrabromobenzoate) qui sont utilisés en remplacement du mélange Penta-BDE (Covaci et al., 2011). Le BTBPE (1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane) est utilisé en remplacement de l'Octa-BDE et le DBDPE (décabromodiphenyl éthane) est utilisé en remplacement du Déca-BDE (Covaci et al., 2011). Ces retardateurs de flamme alternatifs censés être moins persistants que les composés historiques, ont des propriétés physico-chimiques assez similaires aux POP (Sapozhnikova et Lehotay, 2013) et peuvent ainsi être dangereux pour l'environnement.

Dans ce contexte, l'objectif général de ces travaux a été de contribuer à l'étude de la présence et du devenir des retardateurs de flamme alternatifs dans les écosystèmes aquatiques, en parallèle des POP historiques tels que les PCB, OCP, PBDE, HAP et HBCD dont la présence dans l'environnement est toujours préoccupante. L'étude conjointe des POP historiques et des émergents permet de donner une image globale de la contamination des compartiments biotiques étudiés.

Ce manuscrit s'organise en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est composé d'une synthèse bibliographique. Les caractéristiques physico-chimiques et les usages passés et présents des POP et des retardateurs de flamme alternatifs sont répertoriés. Une partie est consacrée à l'évolution temporelle des POP. Les notions de bioaccumulation et de bioamplification sont également abordées.
- Le deuxième chapitre présente la méthodologie générale mise en œuvre dans le cadre de ces travaux : du prélèvement des échantillons avec la description des sites d'étude en passant par la préparation des échantillons et en finissant par l'analyse avec les différentes méthodes instrumentales employées.
- Les trois derniers chapitres sont dédiés aux résultats obtenus au cours de cette thèse. Les chapitres III et IV sont axés sur l'étude de la contamination du compartiment abiotique et biotique respectivement, tandis que le chapitre V est axé sur l'étude de la bioamplification des composés ciblés dans des systèmes fluviaux et estuariens.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Les Polluants Organiques Persistants

Après la Seconde Guerre mondiale, les scientifiques ont commencé à reconnaitre que certains polluants chimiques étaient capables de persister dans l'environnement, migrer dans l'air, l'eau, le sol et les sédiments et s'accumuler à des niveaux pouvant être nuisibles pour la faune et la santé humaine (El-Shahawi et al., 2010); ces polluants chimiques sont appelés polluants organiques persistants (POP). Les POP regroupent deux types de composés : les composés chimiques produits intentionnellement comme les pesticides et les produits à usage industriel ; et les composés produits de manière non intentionnelle durant la combustion à l'air libre des déchets, de la biomasse, de l'incinération des déchets, ou encore durant les processus industriels.

Les POP regroupent un ensemble de substances organiques qui possèdent 4 propriétés. En effet ces composés sont *i*) persistants, résistants à la dégradation physico-chimique et biologique ; *ii*) bioaccumulables voire bioamplifiables, les substances s'accumulent le long de la chaîne trophique ; *iii*) toxiques, l'exposition à ces substances est susceptible de provoquer des effets nuisibles tels que la détérioration du système immunitaire, l'altération de la reproduction et le développement de propriétés cancérigènes (Jones et Voogt, 1999 ; Li et al., 2006 ; Hertz-Picciotto et al., 2008 ; El-Shahawi et al., 2010), les POP peuvent également provoquer des troubles métaboliques comme le diabète (Lee et al., 2006) ou l'obésité (Elobeid et al., 2010) ; *iv*) mobiles sur de grandes distances.

En raison de leurs propriétés, ces composés sont ubiquistes. Leur présence a été rapportée dans les milieux aquatiques (Chevreuil et al., 1996 ; Zhang et al., 2003), l'air (Jones et al., 1995), les sols (Manz et al., 2001), les sédiments (Tronczynski et al., 2005 ; Kanzari et al., 2014), les organismes vivants (Tapie et al., 2011; Bodin et al., 2014), chez l'Homme (Norén et Meironyté, 2000 ; Doucet et al., 2009), mais aussi dans des régions éloignées des sources majeures d'émission tel que l'Arctique (Bowes et Jonkel, 1975 ; Letcher et al., 2010). Etant donné leur impact planétaire, deux textes internationaux dont les objectifs sont de contrôler, réduire ou éliminer les émissions de polluants organiques persistants dans l'environnement ont été promulgués (INERIS et Service national d'assistance réglementaire REACH). Il s'agit du protocole d'Aarhus signé en juin 1998 dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution transfrontalière longue distance sous l'égide de la Commission économique des Nations unies pour l'Europe. Ainsi que de la Convention de Stockholm signée en mai 2001 dans le cadre du Programme des Nations unies pour l'environnement. En 2001, la convention de Stockholm publiait donc une liste de composés communément appelés les « 12 vilains » (Tableau 1), cette liste n'a cessé d'évoluer et de nombreux composés ont d'ores et déjà été ajoutés (Tableau 1). Ces composés sont répartis en trois annexes : l'annexe A où les Parties doivent prendre des mesures pour éliminer la production et l'utilisation des produits chimiques énumérés ; l'annexe B où les Parties doivent prendre des mesures pour restreindre la production et l'utilisation des produits chimiques énumérés et l'annexe C où les Parties doivent prendre des mesures pour réduire les rejets involontaires de produits chimiques dans le but de continuer à minimiser et, si possible, d'éliminer de façon définitive ces produits (Convention de Stockholm). Des exemptions spécifiques peuvent être adoptées pour les composés faisant parties des annexes A et B.

Produits chimique	Annexes	
Aldrin	A	
Chlordane	А	
DDT	В	
Dieldrine	А	
Endrine	A	
Heptachlore	A	
Hexachlorobenzène (HCB)	A et C	
Mirex	A	
Toxaphène	A	
Polychlorobiphényles (PCB)	A et C	
Dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDD)	С	
Dibenzofuranes polychlorés (PCDF)	С	
Alpha hexachlorocyclohexane	А	
Beta hexachlorocyclohexane	А	
Chlordécone	А	
Éther décabromodiphénylique (c-Déca-BDE)		
Hexabromobiphényle		
Hexabromocyclododécane		
Éther hexapromodiphénylique et heptabromodiphénylique (c-Octa-BDE)		
Hexachlorobutadiène		
Lindane	А	
Penta chlorobenzène	A et C	
Pentachlorophénol et ses sels et esters		
L'acide perfluorooctane sulfonique, ses sels et le fluorure de perfluorooctane sulfonyle		
Naphtalènes polychlorés		
Les paraffines chlorées à chaîne courte (SCCP)		
L'endosulfan technique et ses isomères apparentés		
L'éther de tétrabromodiphényle et l'éther de pentabromodiphényle (c-Penta-BDE)	А	

 Tableau 1 : Produits chimiques listés dans les différentes annexes de la Convention de Stockholm (septembre 2017). En grisés les 12 POP initiaux.

Dans le cadre de cette thèse une attention particulière a été portée à certains POP : les polychlorobiphényles (PCB) et pesticides organochlorés (OCP), composés emblématiques qui ont largement été utilisés à travers le monde et qui continuent à poser des problèmes environnementaux majeurs en raison de leur toxicité ; les polybromodiphényléthers (PBDE) et à l'hexabromocyclododécane (HBCD) largement utilisés en tant que retardateur de flamme. L'accent sera également mis sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), ces derniers ne sont pas répertoriés dans la convention de Stockholm mais dans le protocole d'Aarhus.

Une attention particulière a également été portée sur d'autres composés non déclarés comme POP mais ayant des propriétés physico-chimiques similaires (Sapozhnikova et Lehotay, 2013) : en effet, certains retardateurs de flamme bromés et chlorés sont maintenant utilisés en raison de l'interdiction des composés chlorés et bromés tels que les PCB, PBDE, HBCD. Les caractéristiques de l'ensemble de ces composés, leurs utilisations, volume de production, toxicité, sont détaillés ci-après.

1. PCB

a. Généralités

Les PCB sont une famille de composés aromatiques organochlorés de formule chimique $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ dans laquelle le nombre d'atomes de chlore n peut varier entre 1 et 10 (**Figure 1**). Ils forment un groupe de 209 congénères selon le nombre et la position des atomes de chlore sur les noyaux aromatiques du biphényle.



Les principales données physico-chimiques pour chaque groupe d'isomères sont regroupées au niveau du **Tableau 2**. Ainsi, il est possible de noter que les PCB sont faiblement solubles dans l'eau avec un log Kow > 3, ceci découle de leur forte lipophilie. En effet, les PCB sont insolubles dans l'eau mais très solubles dans les lipides et peu biodégradables. Ils persistent dans l'environnement et chez les êtres vivants avec un temps de demi-vie de plusieurs années. Ils s'accumulent tout au long de la chaîne alimentaire et sont retrouvés particulièrement dans les graisses des animaux (ANSES, 2016a).

Groupe de congénère	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)	Pression de vapeur (Pa) à 25 °C	Solubilité dans l'eau à 25°C (g/m ³)	log Kow	Taux d'évaporation approximatif à 25°C (g/(m ² /h))
Biphényle	71	256	4,9	9,3	4,3	0,92
Monochlorobiphényle	25 – 77,9	285	1,1	4	4,7	0,25
Dichlorobiphényle	24,4 - 149	312	0,24	1,6	5,1	0,065
Trichlorobiphényle	28,87	337	0,054	0,65	5,5	0,017
Tétrachlorobiphényle	47 - 180	360	0,012	0,26	5,9	4,2 x 10 ⁻³
Pentachlorobiphényle	76,5 – 124	381	2,6 x 10 ⁻³	0,099	6,3	1,0 x 10 ⁻³
Hexachlorobiphényle	77 - 150	400	5,8 x 10 ⁻⁴	0,038	6,7	2,5 x 10 ⁻⁴
Heptachlorobiphényle	122,4 - 149	417	1,3 x 10 ⁻⁴	0,014	7,1	6,2x 10 ⁻⁵
Octachlorobiphényle	159 - 162	432	2,8 x 10 ⁻⁵	5,5 x 10 ⁻³	7,5	1,5 x 10 ⁻⁵
Nonachlorobiphényle	182,8 - 206	445	6,3 x 10 ⁻⁶	2,0 x 10 ⁻³	7,9	3,5 x 10 ⁻⁶
Décachlorobiphényle	305,9	456	1,4 x 10 ⁻⁶	7,6 x 10 ⁻⁴	8,3	8,5 x 10 ⁻⁷

Tableau 2 : Principales données physico-chimiques des PCB pour chaque groupe d'isomères (Robertson et Hansen, 2001)

Les PCB ont été synthétisés pour la première fois en 1881 par Schmidt et Schulz (Tanabe, 1988). A partir de 1930, en raison de leur stabilité chimique et de par leur résistance au feu, leur faible conductivité électrique, leur forte résistance à la tension de rupture thermique, aux oxydants et autres produits chimiques, les PCB ont été utilisés à diverses fins industrielles (PNUE, 2010). Ils ont été produits dans l'hémisphère nord entre 1930 et 1993. Durant cette période environ 1,3 million de tonnes ont été produites dont 10 % en France (**Tableau 3**).
Producteur	Pays	Début	Fin	Quantité (tonnes)
Monsanto	Etats-Unis	1930	1977	641 246
Geneva Ind.	Etats-Unis	1971	1973	454
Kanegafuchi	Japon	1954	1972	56 326
Mitsubishi	Japon	1969	1972	2 461
Bayer AG	Allemagne de l'Ouest	1930	1983	159 062
Prodelec	France	1930	1984	134 654
S.A. Cros	Espagne	1955	1984	29 012
Monsanto	Royaume-Uni	1954	1977	66 542
Caffaro	Italie	1958	1983	31 092
Zaklady Azotowe	Pologne	1974	1977	679
Electrochemical Co.	Pologne	1966	1970	1 000
Chemko	Tchécoslovaquie	1959	1984	21 482
Orgsteklo	URSS (Russie)	1939	1990	141 800
Orgsintez	URSS (Russie)	1972	1993	32 000
-Xi'an	Chine	1960	1979	8 000
Total		1930	1993	1 325 810

Tableau 3 : Production mondiale totale de PCB (Breivik et al., 2007 ; PNUE, 2010)

Les PCB ont largement été utilisés dans divers domaines, mais près de la moitié ont été utilisés pour la fabrication d'huiles de transformateur (**Figure 2**).



Figure 2 : Répartition des utilisations des PCB produits (PNUE, 2010)

Les PCB produits ont été utilisés dans des systèmes « théoriquement clos » ou pour des applications ouvertes, ou partiellement ouvertes (**Tableau 4**). Cependant, des usages moins conventionnels peuvent être reportés. Ainsi Urs K. Wagner reportait dans le rapport PNUE (2010) que certains Nigérians utilisent de l'huile de transformateur sur la peau pour l'adoucir et l'éclaircir progressivement ; en Honduras certains utilisent des PCB comme remède contre l'arthrite.

Tableau 4 : Liste de quelques applications à systèmes fermés, partiellement ouverts et ouvertsdes PCB (PNUE, 2010)

PCB utilisés pour des systèmes fermés :

- Fluides d'isolation et/ou de refroidissement dans les transformateurs
- Fluides diélectriques dans les condensateurs
- Commutateurs

PCB à systèmes partiellement ouverts :

- Fluides caloporteurs
- Fluides hydrauliques dans les équipements de levage, les chariots élévateurs et les pompes à haute pression
- Pompes à vide

- Régulateurs de tension
- Câbles électriques remplis de liquide
- Disjoncteurs remplis de liquide

PCB à applications ouvertes :

- Peintures
- Fluides lubrifiants utilisés dans les huiles et les graisses
- Agents d'imprégnation hydrofuges et retardateurs de flamme pour le bois, le papier, les textiles et le cuir
- Agents de stratification pour la fabrication du papier
- Additifs dans les colles, les produits d'étanchéité et les revêtements anticorrosifs
- Adjuvant pour insecticides
- Supports pour la catalyse de polymérisation dans la fabrication de produits pétrochimiques
- Huiles à immersion pour la microscopie
- Préparations pesticides
- Revêtements/enveloppes de câbles

Les Etats-Unis, l'Europe et le Japon ont été de grands utilisateurs de PCB, comme en témoigne la carte présentée **Figure 3**.



Figure 3 : Estimation de l'usage mondial cumulé des PCB (en tonnes) à une résolution de 1° x 1° longitude et latitude (Breivik et al., 2002)

Bien que la production mondiale de PCB ait cessé en 1993, il a été calculé qu'entre 12,9 % et 16,5 % des PCB fabriqués dans le passé demeurent en service ; la majorité se trouve dans des systèmes clos à longue durée de vie (PNUE, 2010).

b. Toxicité

L'exposition des organismes vivants aux PCB peut engendrer un certain nombre d'effets toxiques. La toxicité sur les organismes vivants peut se révéler *i*) après une exposition aiguë à une forte concentration en contaminants ; on parle alors de toxicité aiguë, ou *ii*) après une exposition chronique où l'organisme a été en contact avec de faibles doses de polluants mais de manière répétée ; on parle alors de toxicité chronique.

Toxicité aiguë

En raison des propriétés physico-chimique des PCB leurs conférant une faible solubilité dans l'eau, la toxicité aiguë des PCB s'avère être faible pour les organismes aquatiques. La toxicité aiguë est évaluée par une brève exposition d'un organisme à une substance chimique à forte dose. Ces tests permettent d'établir des valeurs de DL50 (dose létale). La DL50 est la la dose provoquant 50 % de mortalité dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné, par administration unique ; plus la valeur de la DL50 est élevée, plus la toxicité aiguë est faible.

Tovicité ajguä aboz los	Effets sur la santé humaine					
nommifàres	Très	Flová	Modárá	Faible	Très	
mannineres	élevé		Modere	Faible	faible	
DL50 par voie orale (mg.kg ⁻¹)	\leq 50	> 50 - 300	> 300 - 2000	> 2000	_	
DL50 par voie cutanée (mg.kg ⁻¹)	≤ 200	> 200 - 1000	> 1000 - 2000	> 2000	—	
DL50 par inhalation – vapeurs, gaz	< 2	> 2 10	> 10 20	> 20		
$(mg.L^{-1})$	≥ 2	> 2 - 10	> 10 - 20	> 20		
DL50 par inhalation – poussières,	< 0.5	>05 10	>1.5	> 5		
brume, fumée (mg.L ⁻¹)	$\geq 0,3$	> 0,3 - 1,0	× 1 – J	- 5		

Tableau 5 : Critères utilisés pour assigner les dénominations de danger (US-EPA, 20	Critères utilisés pour assigner les dénominations de danger (US-EPA, 201.	5)
---	---	----

Ainsi, les DL50 dépassent souvent plusieurs grammes de PCB par kilogramme, ces DL 50 varient cependant selon les espèces et les voies d'assimilation. A titre d'exemples, les DL 50 par voie orale chez le rat sont comprises entre 4000 et 19000 mg.kg⁻¹ traduisant une toxicité faible (**Tableau 5**) ; les DL50 par voie cutanée chez le lapin sont comprises entre 800 et 8000 mg.kg⁻¹ (INRS, 2007), la toxicité par voie cutanée est donc elevée à faible (**Tableau 5**). Cependant, il est à noter que de l'acné, des irritations cutanées, de l'hyperpigmentation, de l'hypersécrétion des glandes lacrymales, des conjonctivites, des atteintes hépatiques (hypertrophie et modification enzymatique) et hématologiques (anémie et hyperleucytose) sont constatées lors des études de toxicité aiguë ou subaiguë (INRS, 2007).

Toxicité chronique

Les PCB présentent une structure et des propriétés toxiques similaires, mais ils diffèrent malgré tout en fonction de la position et du nombre d'atomes de chlore. Ainsi, les PCB, peuvent être séparés en deux groupes qui expriment des toxicités sensiblement différentes : les PCB dits "globulaires" qui présentent deux atomes de chlore ou plus en position ortho, et les congénères dit "coplanaires" qui ne possèdent aucun ou un seul chlore en position ortho. Les PCB coplanaires comme les PCB-77, -126 et -169 sont considérés comme des PCB "dioxine like". Ces composés présentant une toxicité équivalente aux dioxines et furanes sont considérés comme les plus toxiques et se lient aux récepteurs cellulaires Ah (Aryl hydrocarbon) (Kannan et al., 1988 ; Monosson et Stegeman, 1991 ; ANSES, 2016a). D'autres récepteurs sont impliqués dans la réponse aux PCB, qu'ils soient dioxine like ou non, comme les récepteurs aux stéroïdes sexuels (estrogènes, androgènes), aux hormones thyroïdiennes, à des neurotransmetteurs... Cependant, en raison du nombre de cibles affectées par un même congénère et de la multiplicité des congénères dans les mélanges de PCB à l'origine d'une contamination, les effets biologiques chez les sujets impactés par les PCB sont très divers (effets cutanés, hépatiques, métaboliques, immunologiques, neurologiques, endocriniens) (ANSES,

2016a). Par ailleurs, les PCB ont été classés cancérogènes pour l'Homme par le CIRC (groupe 1) en raison de l'augmentation de l'incidence de cancers chez des personnes professionnellement exposées et de l'induction de cancers chez l'animal (ANSES, 2016a).

c. Réglementation

Les PCB ont été découverts pour la première fois dans l'environnement en 1966 par Jensen (Jensen, 1966). Cette découverte a entraîné de nombreux questionnements et inquiétudes se traduisant par de nombreuses publications (Jensen, 1972). Les craintes concernant les PCB se sont renforcées suites à deux accidents majeurs qui se sont déroulés en 1968 au Japon et en 1979 à Taïwan, où des milliers de Japonais et Taïwanais furent empoisonnés de manière accidentelle par des huiles de cuisine mélangées avec des PCB. Suites à ces événements les PCB ont commencé à être réglementés.

En France, dès 1975, l'usage des PCB dans les applications ouvertes est interdit par l'arrêté du 8 juillet 1975 modifié par la suite par l'arrêté du 29 novembre 1984. En 1987, le décret n°87-59 interdit la vente, l'acquisition ou la mise sur le marché des appareils contenant des PCB ou des produits en refermant à plus de 0,005 % en poids (transformateurs et condensateurs) (INERIS, 2011a).

En 2001, les PCB sont classés comme POP (Polluants Organiques Persistants) et listés dans l'annexe A avec des exemptions spécifiques et dans l'annexe C dans le cadre de la Convention de Stockholm. Cette dernière exige l'arrêt de l'utilisation des PCB d'ici 2025 et la gestion écologiquement rationnelle des déchets contenant des PCB d'ici 2028 (Convention de Stockholm, 2011).

Afin de réduire l'exposition aux PCB, l'Union Européenne a mis en place en 2006 une réglementation fixant les teneurs maximales en PCB notamment dans les denrées alimentaires. Cette réglementation a été mise à jour en 2011 dans le cadre du règlement (UE) n°1259/2011 de la commission. Ainsi dans le cadre de cette loi, il a, par exemple, été fixé une norme pour les concentrations en PCB-NDL (PCB-28, -52, -101, -138, -153, -180) de 75 ng.g⁻¹ poids frais (pf) pour la chair musculaire des poissons des produits de la pêche et produits dérivés, 125 ng.g⁻¹ pf pour la chair musculaire de poisson d'eau douce sauvage capturé et 300 ng.g⁻¹ pf pour la chair musculaire d'anguille sauvage. La surveillance de ces teneurs est effectuée par les autorités sanitaires. Elle peut conduire parfois à des interdictions de pêche et de consommation d'espèces de poissons issus de certains cours d'eau, cela a été le cas par exemple dans l'estuaire de la Gironde où une « interdiction de la pêche en vue de la commercialisation et de la consommation des anguilles et des aloses feintes » a été décrétée par arrêté préfectoral le 27 avril 2010. Ces interdictions peuvent être nombreuses, comme en témoigne la carte de 2011 (Figure 4) qui répertorie les cours d'eau et plans d'eau pour lesquels des interdictions de pêche, de consommation, ainsi que des recommandations de ne pas consommer du poisson du fait d'une contamination par les PCB. En août 2016, la préfecture de la Gironde a annoncé une levée des mesures de restriction de la pêche de l'anguille et de l'alose, suite à un avis favorable de l'ANSES ; ces poissons n'étaient plus autorisés à la pêche depuis 2013 (www.peche33.com).



Sources: Robin des Bois - Préfectures -DRIAFF

Figure 4 : Cours d'eau et plans d'eau pour lesquels des interdictions de pêche / consommation / commercialisation / cession / détention / transport / débarquement de poissons et recommandations de ne pas consommer du poisson du fait d'une contamination par les PCB, en 2011 (Robin des Bois, 2011)

2. OCP

Les Pesticides Organochlorés (OCP) sont des composés organiques, obtenus par la chloration de différents hydrocarbures insaturés. Ce sont parmi les plus anciens pesticides organiques de synthèse mis sur le marché (Lachambre et Fisson, 2007). Les OCP sont caractérisés par une faible solubilité dans l'eau, mais une solubilité élevée dans les solvants organiques. Ils se dégradent lentement dans l'environnement et ont tendance à s'accumuler dans les organismes. Cette famille regroupe de nombreuses molécules, mais dans le cadre de cette synthèse bibliographique l'accent sera mis sur le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) et ses métabolites, le lindane (γ -hexachlorocyclohexane) et l'HCB (hexachlorobenzène) ; en effet, ces composés sont toujours présents dans l'environnement (Covaci et al., 2005 ; Pikkarainen, 2007 ; Yasunaga et al., 2015 ; Milun et al., 2016). Par ailleurs, le lindane et l'HCB font partie des substances définies comme dangereuses et prioritaires dans le cadre de la Directive Cadre Eau (Parlement Européen et Conseil Union Européenne, 2008). Les propriétés physico-chimiques du DDT, lindane et HCB sont présentées **Tableau 6**.

<i>et ut.</i> , 1770, 11351et et ut., 2003)				
	DDT	HCB	Lindane	
	Dichlorodiphényltrichloroéthane	Hexachlorobenzène	γ-hexachlorocyclohexane	
Point de fusion °C	108,5	227-230		
Point d'ébullition °C	185 (se décompose)	323-326 (se sublime)	323	
Constante de Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹)		131	0,35	
Solubilité dans l'eau (µg.L ⁻¹ à 25 °C)	2-5,5	5	7300	
Pression de vapeur (mPa)		2,3 (25 °C)	1,3 – 5,5 (20°C)	
log KOC	5,15-6,26	2,56-4,54	3,33 - 3,68	
log KOW	4,89 - 6,91	3,03-6,42	3,69	

Tableau 6 : Principales données physico-chimiques du DDT, de l'HCB et du lindane (Ritter et al., 1996 ; Tissier et al., 2005)

2.1. DDT et ses métabolites

a. Généralités

Le DDT a été le premier pesticide à être produit en quantité industrielle. Son utilisation fut une révolution dans la production agricole. Il a été synthétisé pour la première fois par le chimiste Autrichien en 1874, mais ses propriétés insecticides n'ont été découvertes qu'en 1939 par le chimiste suisse Paul H. Muller (Sericano et al., 2014).

Cet insecticide a intensément été utilisé contre les insectes ravageurs des cultures et les insectes porteurs de maladies en raison de son faible coût de production et de son efficacité. Il a notamment été largement utilisé pendant la seconde guerre mondiale pour protéger les soldats et les civils contre le paludisme, le typhus et d'autres maladies transmises par les insectes. Après la guerre, le DDT a continué d'être utilisé pour lutter contre les insectes, et il a été pulvérisé sur une variété de cultures agricoles, en particulier le coton. Il continue d'être appliqué dans plusieurs pays contre les moustiques pour lutter contre le paludisme (Stockholm Convention).

Lors de leur article paru en 2005, Li et Macdonald estimaient que l'utilisation globale du DDT était d'environ 4,5 millions de tonnes dont 2,6 millions de tonnes avaient été utilisées à des fins agricoles, 1,5 millions de tonnes pour la santé publique et 0,4 millions de tonnes à d'autres fins.



Figure 5 : Structure du 4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane (4,4'-DDT)

Le DDT technique est un mélange de différents isomères (ATSDR, 2002) :

- 85 % de 4,4'-DDT (Figure 5),
- 15 % de 2,4'-DDT.

Le DDT technique peut contenir jusqu'à 14 substances chimiques différentes dont du DDE (dichlorodiphényldichloroéthylène) et du DDD (dichlorodiphényldichloroéthane) en impuretés (INERIS, 2007a). Par ailleurs, le DDD a également été utilisé comme produit phytosanitaire mais dans une moindre mesure. Un isomère de DDD, le 2,4'-DDD a également été utilisé lors de traitements anticancéreux (ATSDR, 2002). Les DDE et DDD sont également des produits de dégradation du DDT (**Figure 6**) (INERIS, 2007a). Dans les organismes vivants, le DDT se métabolise en DDE et en DDD. Dans les sédiments, le DDT est dégradé en DDD en conditions anaérobies et en DDE en conditions aérobies (Hitch et Day, 1992 ; Ben Ameur et al., 2013). Le rapport (4,4'-DDE + 4,4'-DDD) / \sum DDT est souvent utilisé pour caractériser l'évolution du DDT. Ainsi, un rapport > 0,5 indique une dégradation sur le long terme tandis qu'un rapport < 0,5 indique des usages récents de DDT (Tekin et Pazi, 2017).



Figure 6 : Dégradation du 4,4'-DDT en 4,4'-DDE (à gauche) et en 4,4'-DDD (à droite)

b. Réglementations

Alors que les PCB n'ont été découverts pour la première fois dans l'environnement qu'en 1966, le problème posé par le DDT a été reconnu dans les années 1950. À la fin des années 1950 et au début des années 1960, les biologistes et les chimistes sont devenus de plus en plus conscients de la pollution engendré par le DDT (Jensen, 1972). De nombreuses publications ont traité de la nocivité du DDT (Woodwell et al., 1967 ; Bitman et al., 1968 ; Jensen et al., 1969). En 1972, l'US-EPA interdit le DDT en raison de ses effets négatifs sur l'environnement notamment la faune, ainsi que de ses risques potentiels pour la santé humaine.

Ainsi, le DDT en tant qu'insecticide a été interdit pour l'agriculture dans les pays de la CEE en 1988 (FAO et PNUE, 1991).

En France, le décret n°92-1074 du 2 octobre 1992 indique qu'il est interdit de mettre sur le marché, détenir en vue de la vente, céder à titre onéreux ou gratuit, acquérir ou utiliser des produits antisalissures contenant du DDT (INERIS, 2007a).

En 2001, le DDT est inscrit dans l'Annexe B de la convention de Stockholm. La production du DDT et / ou son utilisation doivent être uniquement limitées à des fins de contrôle des vecteurs de maladies, conformément aux recommandations et directives de l'Organisation mondiale de la santé (OMS). Les pays ayant ratifié la Convention de Stockholm peuvent produire et / ou utiliser le DDT pour la lutte contre les vecteurs de maladies lorsque des alternatives localement sûres, efficaces et abordables ne sont pas disponibles (Stockholm Convention).

Par ailleurs, dans le cadre de la Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, des normes de qualité environnementale (moyenne annuelle) (NQE-MA) de 0,025 μ g.L⁻¹ sont définies pour le DDT total (4,4'-DDT, 2,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD) dans les eaux de surface intérieures et les autres eaux de surface. Pour le moment il n'y a pas de NQE-biote définie pour le DDT total.

2.2. ү-НСН

a. Généralités

L'hexachlorocyclohexane (HCH) a été le premier insecticide à base d'hydrocarbures chlorés. Il a été synthétisé pour la première fois en 1824 par Michael Faraday, bien que ses propriétés d'insecticides n'aient été reconnues que 100 ans plus tard (Ecobichon et Joy, 1993). L'hexachlorocyclohexane technique et le lindane sont deux formulations du HCH. Alors que le lindane est le nom commun de l'isomère γ de l'hexachlorocyclohexane (HCH), dont la structure chimique est présentée **Figure 7**. Le HCH technique est un mélange d'isomères qui contient principalement cinq formes : α -, β -, γ -, δ - et ϵ -HCH (Stockholm Convention).



Figure 7 : Structure du γ-hexachlorocyclohexane (γ-HCH)

L'utilisation du lindane entre 1970 et 1993 a été de 720 000 tonnes (Li et Macdonald, 2005). Le lindane a été utilisé comme insecticide à large spectre pour le traitement des semences (ex : céréales, colza, lin), des sols (ex : culture du maïs, des betteraves), du bois d'œuvre (ex : charpentes, meubles) (INERIS, 2007b ; Stockholm Convention). Le lindane a également été utilisé pour les applications foliaires (ex : arboriculture, cultures maraîchères, ornementales, fourragères) mais aussi contre les ectoparasites dans les applications tant vétérinaires qu'humaines (ex : gales, tiques, puces, poux) (INERIS, 2007b ; Stockholm Convention). La production de lindane a diminué rapidement au cours des dernières années et seuls quelques pays produisent encore du lindane (Stockholm Convention).

b. Réglementations

En France, le lindane utilisé comme pesticide est interdit en France depuis juillet 1998 (INRS, 2014).

En Europe, le règlement n° 850/2004 du 29 avril 2004 du parlement européen et du conseil, concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE a réduit au minimum toute production et utilisation de l'hexachlorocyclohexane, y compris le lindane pour qu'il soit finalement éliminé au plus tard d'ici la fin de l'année 2007.

Depuis 2009, le lindane est inscrit dans l'annexe A de la convention de Stockholm. Cependant, il peut encore être utilisé comme médicament pour le traitement des poux et de la gale en tant que traitement de deuxième ligne (décision SC-4/15) (Stockholm Convention).

Dans le cadre de la Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, des NQE sont définies pour l'hexachlorocyclohexane technique. Ainsi des des normes de qualité environnementale (moyenne annuelle) (NQE-MA) de 0,02 μ g.L⁻¹ et 0,002 μ g.L⁻¹ sont définies pour les eaux de surface intérieures et les autres eaux de surface, respectivement. La règlementation prévoit également une NQE en concentration maximale admissible (NQE-CMA) pour l'hexachlorocyclohexane technique de 0,04 μ g.L⁻¹ pour les eaux de surface intérieures et de 0,02 μ g.L⁻¹

2.3. HCB

a. Généralités

L'hexachlorobenzène (HCB) de formule chimique C_6Cl_6 (Figure 8) a été mis sur le marché en 1933. Mais ce n'est qu'à partir de 1945 qu'il a été utilisé comme fongicide pour éliminer les champignons qui affectaient les cultures vivrières (blé, orge, avoine, seigle) (Stockholm Convention). Dans l'industrie, l'usage de l'hexachlorobenzène est encore présent dans plusieurs secteurs comme, l'industrie des colorants en tant que produit intermédiaire, l'industrie pyrotechnique pour la fabrication des feux d'artifice (INERIS, 2011b). L'HCB est également utilisé comme agent de contrôle de porosité dans l'industrie fabriquant des électrodes en graphite. L'HCB est également la matière première pour la fabrication du caoutchouc synthétique dans l'industrie chimique (INERIS, 2011b).

L'OMS a estimé à 10 000 tonnes par an la production mondiale de HCB au cours de la période 1978 – 1981 (INERIS, 2011b). Cependant, il est important de ne pas négliger les apports d'HCB en tant que sous-produits ou impuretés. Ainsi, par exemple, en 1996, l'ESCA (European Chlorinated Solvent Association) expliquait que 4 000 tonnes par an de HCB étaient issues des différents procédés de fabrication utilisés pour l'obtention du tétrachloroéthylène en Europe (INERIS, 2011b).



Figure 8 : Structure de l'hexachlorobenzène (HCB)

b. Réglementations

Le HCB est interdit en France depuis 1988 (INRS, 2014). En Europe, il n'est plus produit intentionnellement et commercialisé depuis 1993. Cependant le HCB peut être produit de façon involontaire au cours de certaines opérations principalement dans l'industrie du chlore et des solvants chlorés ou de l'incinération des déchets (INERIS, 2005a).

L'HCB est inscrit dans l'annexe A et l'annexe C de la convention de Stockholm depuis 2001.

Dans le cadre de la Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. Des NQE-CMA sont définis pour l'HCB à hauteur de 0,05 μ g.L⁻¹ que ce soit pour les eaux de surface intérieures ou pour les autres eaux de surface. Une NQE-biote a également été définie à 10 ng.g⁻¹ pf.

2.4. Toxicité des OCP

La plupart des effets nocifs des pesticides pour l'environnement viennent de leur manque de sélectivité. Les êtres vivants absorbent les pesticides et leurs produits de dégradation

principalement via l'ingestion, le contact dermique et par inhalation (Hayo et Van der Werf, 1997).

Toxicité aiguë

Il a été estimé que l'ingestion volontaire de pesticides a entraîné, en 2002, 186 000 suicides et 4 420 000 années de vies ajustées sur l'incapacité dans le monde (www.who.int).

La toxicité aiguë de pesticides organochlorés a été établie chez des rats par voie orale, les DL50 étaient de 118 mg.kg⁻¹ de poids corporel pour le DDT, 91 mg.kg⁻¹ de poids corporel pour le lindane (Bouguerra, 1985), ces composés ont donc une toxicité élevée (**Tableau 5**)

Toxicité chronique

Les OCP présentent une toxicité chronique élevée car ils sont stables et bioaccumulables. Les principaux signes d'intoxications chroniques incluent des atteintes dermatologiques, des perturbations hormonales, des atteintes neurologiques, des troubles du système immunitaire, des atteintes des fonctions sexuelles, des atteintes du système respiratoire (Karmaus et Wolf, 1995; Alavanja et al., 2004; Lemaire et al., 2004; Provost et al., 2007; Weisskopf et al., 2010). Le lindane a été classé par le CIRC comme cancérogène pour l'Homme (Groupe 1), tandis que l'HCB a été classé cancérogène possible pour l'Homme (Groupe 2B) (ANSES, 2016b).

3. PBDE

a. Généralités

Les polybromodiphényléthers (PBDE) sont des retardateurs de flamme bromés. Ces composés ont été utilisés en remplacement d'autres retardateurs de flamme comme les PCB.

Les PBDE représentent une famille de composés organohalogénés de haut poids moléculaire de formule chimique $C_{12}H_{(10-n)}Br_nO$ où le nombre d'atomes de brome (n) peut varier entre 1 et 10 (**Figure 9**). Il existe 209 congénères ; un chiffre de 1 à 209 est attribué en fonction de la numérotation des atomes de carbone substitués par les bromes. Les 209 congénères sont produits industriellement à partir du diphényléther et du brome en présence de catalyseurs. Cette réaction conduit à des mélanges de molécules avec des degrés de bromation différents, comme les tétra-, penta-, octo- et, déca-BDE dont les principales propriétés physico-chimiques sont présentées **Tableau 7**.



(Br)_n 5 5' (Br)_n Figure 9 : Structure générale des PBDE

Propriétés / Congénères	Tetra-BDE	Penta-BDE	Octa-BDE	Déca-BDE	
Procesion do vonour (Po)	$2,7-3,3 \ge 10^{-4}$	2,9 – 7,3 x 10 ⁻⁵	$1,2-2,7 \ge 10^{-7}$	<1 x 10 ⁻⁴	
Tression de vapeur (1 a)	(20°C)	(20°C)	(20°C)	(25°C)	
Point do fusion (°C)	79 - 82	92 (BDE-99)	~ 200	290 - 306	
rollit de fusion (°C)	(BDE-47)	92 – 97 (BDE-100)	~ 200		
Point d'ébullition (°C)		> 300 °C		Décomposition	
	_	(décomposition)	_	Decomposition	
Solubilité dans l'eau	10.0 (25 °C)	$0.0000(20 \circ C)$			
$(\mu g.L^{-1})$	10,9 (25 C)	0,0009 (20°C)	_	_	
Log Kow	5,9-6,2	6,5 - 7,0	8,4 - 8,9	10	

Tableau 7 : Principales propriétés physico-chimiques des PBDE les plus rencontrés dans l'environnement (« – » : non reporté) (Akortia et al., 2016)

Dans l'industrie, les PBDE sont commercialisés sous forme de trois types de mélanges de congénères : c-Penta-BDE (c pour commercial), c-Octa-BDE et c-Déca-BDE. Les congénères les plus représentés dans les mélanges commerciaux sont les suivants : BDE-28 (tri-BDE), -47 (tetra-BDE), -99 et -100 (penta-BDE), -153 et -154 (hexa-BDE), -183 (hepta-BDE), -209 (déca-BDE) (ANSES, 2016a). Cependant, plus spécifiquement, les congénères majoritaires dans les mélanges commerciaux sont listés ci-après (Lebeuf, 2009) :

- Mélange c-Penta-BDE : majoritairement les BDE-47 et BDE-99,
- Mélange c-Octa-BDE : principalement les BDE-153 et BDE-183,
- Mélange c-Déca-BDE : presque exclusivement le congénère BDE-209.

Concernant la production totale de PBDE, elle est estimée entre 1 300 000 et 1 500 000 tonnes de 1970 à 2005. Le **Tableau 8** illustre plus spécifiquement les tonnages produits des trois mélanges commerciaux jusqu'en 2005 (Stockholm Convention, 2012).

Tableau 8 : Production totale estimée des mélanges commerciaux des PDBE de 1970 à 2005(UNEP, 2010)

(01VE1, 2010)				
Mélange commercial	Tonnes			
c-Penta-BDE	91 000 à 105 000			
c-Octa-BDE	102 700 à 118 500			
c-Déca-BDE	1 100 000 à 1 250 000			

Les principaux secteurs de production ayant utilisés des PBDE sont l'industrie électrique et électronique, l'industrie des transports, l'industrie du meuble, du textile et du tapis, de la construction, ou encore l'industrie du recyclage (Stockholm Convention, 2012).

Le c-Penta-BDE a principalement été utilisé dans l'industrie du meuble comme en témoigne la **Figure 10**. Il est estimé que 90 à 95% du c-Penta-BDE a été utilisé dans le traitement du polyuréthane (Vyzinkarova et Brunner, 2013), principalement pour l'ameublement et les applications automobiles. D'autres utilisations mineures ont été observées dans des textiles, des cartes de circuits imprimés, de la mousse d'isolation, des feuilles de câble, des bandes transporteuses, des laques et des huiles de forage (Akortia et al., 2016).



Figure 10 : Estimation de la distribution globale du c-Penta-BDE (Akortia et al., 2016)

Le c-Octa-BDE a principalement été utilisé dans les polymères d'acrylonitrile-butadiènestyrène (ABS) (environ 70 % du c-Octa-BDE produit dans le monde). Les polymères d'ABS traité ont été principalement utilisés pour les boîtiers / carcasses des équipements électriques et électroniques (EEE), en particulier pour les boîtiers des tubes cathodiques et pour les équipements de bureau, tels que les photocopieuses et les imprimantes commerciales. D'autres utilisations mineures comprennent le nylon, le polyéthylène basse densité, le polycarbonate, les résines phénol-formaldéhyde, les polyesters insaturés, les adhésifs, les revêtements, ainsi que le polystyrène choc, le polybutylène téréphtalate et les polymères de polyamide (Akortia et al., 2016).

Le c-Déca-BDE est utilisé à environ 99 % pour produire des plastiques ignifugés dont 70 % sont utilisés dans les équipements électriques et électroniques des composants des ordinateurs, des télévisions, ordinateurs, des réfrigérateurs ; 10 % sont appliqués aux câbles et câbles ignifugés ; 10 % sont utilisés par le secteur des transports notamment pour le plastique et l'équipement intérieur des voitures, des trains, des navires, des avions ; et enfin 10% sont utilisés dans l'exploitation minière et la construction, notamment pour les conduits de ventilation, les clôtures, les rubans d'étanchéité (Jinhui et al., 2015).

b. Toxicité

Les PBDE, peuvent entraîner des effets toxiques sur les organismes aquatiques, principalement en termes d'exposition chronique. De nombreuses études toxicologiques ont démontré que l'exposition aux PBDE peut entraîner des effets indésirables, y compris la cancérogénicité, la neurotoxicité et la perturbation endocrinienne chez les animaux de laboratoire et les humains (Darnerud, 2003 ; Chen et al., 2012 ; Costa et al., 2014 ; Akortia et al., 2016).

Toxicité aiguë

Les PBDE présentent une toxicité aiguë modérée à faible (**Tableau 5**), avec des DL50 par voie orale pour les mélanges commerciaux de 500 à 5000 mg.kg⁻¹ de poids corporel pour le c-Penta-BDE, > 2000 et > 28000 mg.kg⁻¹ de poids corporel pour le c-Octa-BDE, de 2000 à 5000 mg.kg⁻¹ de poids corporel pour le c-Déca-BDE (Darnerud, 2003).

Toxicité chronique

Parmi les congénères de PBDE commercialement importants, les c-Penta et c-Octa-BDE ont été signalés comme étant des cancérogènes potentiels, des neurotoxiques et des perturbateurs endocriniens (Darnerud et al., 2001 ; Birnbaum et Staskal, 2004 ; Costa et Giordano, 2007 ; Vonderheide et al., 2008 ; Akortia et al., 2016). Plusieurs études expérimentales ont également suggéré que les contaminants PBDE pourraient avoir un impact sur la morphologie du foie et du rein (Costa et al., 2008 ; Albina et al., 2010 ; Alonso et al., 2010). Il a été démontré que l'exposition au Penta-BDE interférait avec le développement sexuel (Lilienthal et al., 2006). Par ailleurs, une réduction du nombre de spermatozoïdes chez les rats adultes exposés au BDE-99 au stade prénatal a été établi par Kuriyama et al. (2005). Il a également été observé qu'une exposition au Déca-BDE entraine une augmentation du poids du foie et des taux de lactate dans le sang de poisson après 120 jours d'exposition (Akortia et al., 2016).

c. Réglementations

En France, le décret n° 2004-1227 stipule que le Penta-BDE et l'Octa-BDE ne peuvent être mis sur le marché ou utilisés en tant que substances, composants de substances ou préparations à des concentrations supérieures à 0,1 % en masse. Il est également interdit de mettre sur le marché des produits manufacturés ou éléments de produits manufacturés agissant comme retardateurs de flamme contenant ces substances à des concentrations supérieures à 0,1 % en masse (INERIS, 2012). Depuis juillet 2006, conformément à la directive 2002/95/CE, tous les nouveaux équipements électriques et électroniques ne peuvent plus contenir de PBB (polybromobiphényles) et de PBDE quelles que soient leurs concentrations. En 2008, un troisième mélange de PBDE, nommé Déca-BDE, initialement exempté de limitations, a également été interdit par la Cour de justice (Journal officiel de l'UE, 2008).

Les Tétra-BDE et Penta-BDE sont inscrits dans l'annexe A de la Convention de Stockholm depuis 2009 avec une exemption spécifique pour utilisation comme articles contenant ces produits chimiques pour le recyclage conformément à la disposition de la partie V de l'Annexe A (décision SC-4/18). Le Déca-BDE a été répertorié dans l'annexe A de la Convention de Stockholm avec des exemptions spécifiques, lors de sa huitième réunion tenue du 24 avril au 5 mai 2017.

Dans le cadre de la Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE, une NQE-CMA est définie pour les PBDE (BDE-28, -47, -99, -100, -153 et -154) dans les eaux de surface intérieures et les autres eaux de surface à 0,14 μ g.L⁻¹. Une NQE-biote a également été définie à 0,0085 ng.g⁻¹ pf dans le cadre de cette directive.

4. HBCD

a. Généralités

L'hexabromocyclododécane (HBCD) est un hydrocarbure alicyclique bromé (Bilitewski et al., 2012). L'HBCD technique est principalement constitué de trois diastéréoisomères (α -, β -, γ -HCBD) qui existent sous forme de paires d'énantiomères (**Figure 11**).

Chapitre I : Synthèse bibliographique



Figure 11 : Structure des paires d'énantiomères de l' α -HBCD, β -HBCD et du γ -HCBD

Le mélange technique est composé de 75 – 89 % de γ -HCBD, de 10 – 13 % de α -HCBD et de 1 – 12 % de β -HCBD (Covaci et al., 2006a). Les propriétés physico-chimiques sont présentées **Tableau 9**. L'HBCD a été utilisé pour la première fois par la société BASF dans la production de mousse de polystyrène ignifugée à la fin des années 1980. Cependant, cet additif est sur le marché depuis les années 1960 (Bilitewski et al., 2012).

Document, 2000)				
Propriétés	Valeurs			
Pression de vapeur (Pa)	6,3 x 10 ⁻⁵ (21 °C)			
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	0,75			
Solubilité dans l'eau (µg.L ⁻¹)	66 (produit technique)			
Log Kow	5,62 (produit technique)			

Tableau 9 : Principales propriétés physico-chimique de l'HBCD (ECHA et SVHC Support Document, 2008)

L'HBCD est utilisé industriellement comme retardateur de flamme dans différentes étapes du cycle de vie : la production, la formulation, et en utilisation industrielle.

A l'échelle européenne d'après le rapport de l'INERIS (2011c), l'HBCD est utilisé à environ 90 % dans la mousse de polystyrène extrudé utilisée pour l'isolation des bâtiments, mais aussi dans la mousse de polystyrène expansé utilisée pour l'isolation des bâtiments et dans les emballages.

Les autres applications de l'HBCD se font dans les tissus d'ameublement (tissus y compris toile à matelas, pour le mobilier résidentiel et de bureau, les revêtements muraux, les tentures et stores, et pour les sièges et autres garnitures automobiles), le polystyrène de base, ainsi que dans les textiles. L'HBCD est aussi appliqué dans le polystyrène choc utilisé dans les équipements électriques et électroniques (ceci représente environ 2 % de la production totale européenne d'HBCD) qui sont notamment utilisé pour les boîtiers d'appareils audio-visuels, les intérieurs de réfrigérateurs ou encore les boîtes de dérivation et certains fils et câbles électriques. La production mondiale de HBCD en 2001 était de 16 700 tonnes, dont la majeure partie de la consommation était faite dans l'Union Européenne (Bilitewski et al., 2012 ; Koch et al., 2015). L'utilisation industrielle de HBCD a augmenté au cours de la dernière décennie, ce qui en avait fait le troisième retardateur de flamme bromé le plus utilisé dans le monde (Bilitewski et al., 2012). D'après ECHA (2017a), l'HBCD est fabriqué et / ou importé dans l'espace économique européen à hauteur de 10 000 à 100 000 tonnes par an.

b. Toxicité

La toxicité de l'HBCD se caractérise notamment par des effets sur la thyroïde, le foie, le cerveau et diverses autres fonctions. Cependant, aucune génotoxicité n'a été établie (ANSES, 2016a).

Toxicité aiguë

La toxicité aiguë a été étudiée chez des mammifères, après exposition cutanée (lapin), par voie orale (rat et souris) et par inhalation (rat). Par voie cutanée, essentiellement, aucun effet n'a été observé après une application allant jusqu'à 20000 mg.kg⁻¹ de poids corporel (Darnerud, 2003). Par voie orale, aucun taux de mortalité accru n'a pu être observé et la DL50 a été définie > 6400 mg.kg⁻¹ de poids corporel chez la souris et > 10000 mg.kg⁻¹ de poids corporel chez les rats (Darnerud, 2003), la toxicité de l'HBCD est donc faible (**Tableau 5**). Des études ont été menés sur des organismes aquatiques et des CE50 (concentration efficace médiane) > 100 mg.L⁻¹ et > 10000 mg.L⁻¹ ont été observé chez des crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*) et des ide mélanote (*Leuciscus idus L*.) respectivement (Swedish Chemical Agency, 2008). La toxicité aiguë de l'HBCD semble ainsi faible.

Toxicité chronique

En ce qui concerne la toxicité à doses répétées de l'HBCD, plusieurs études ont montré que le foie est un organe cible, avec comme principal effet une augmentation du poids de ce dernier (Chengelis, 1997 ; Darnerud, 2003).

c. Réglementations

En raison de l'omniprésence de l'HBCD dans différents milieux y compris en Arctique (de Wit et al., 2010), l'HBCD a commencé à être surveillé. Depuis 2011, l'HBCD est soumis à autorisation (règlement n ° 143/2011 UE) et est considéré comme persistant, bioaccumulable et toxique (PBT). En 2013, ce composé a été inclus dans l'Annexe A de la Convention de Stockholm.

Dans le cadre de la Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, plusieurs NQE ont été déterminées. Ces NQE considèrent la somme des isomères (α -, β -, γ -) de l'HBCD. Ainsi, des NQE-MA de 0,0016 µg.L⁻¹ et de 0,0008 µg.L⁻¹ ont été définies respectivement pour les eaux de surface intérieures et pour les eaux de surface de 0,0008 µg.L⁻¹. Une NQE-CMA de 0,5 µg.L⁻¹ a été établie pour les eaux de surface intérieures mais aussi les autres eaux de surface de 0,05 µg.L⁻¹. Enfin une NQE-biote de 167 ng.g⁻¹ pf a été déterminée.

5. HAP

a. Généralités

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques sont une famille de composés chimiques constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène (Bicocchi et al., 2009). Cependant, certains composés aromatiques contenant du soufre, de l'azote ou de l'oxygène, leur sont parfois associés (INERIS, 2005b). Les HAP sont séparés en deux groupes ; les HAP « légers » qui possèdent jusqu'à trois cycles et les HAP « lourds » qui possèdent plus de trois cycles.

Le nombre de HAP, susceptibles d'être rencontrés est sans limite. En effet, non seulement il n'y a pas de limite au nombre de noyaux accolés, mais le nombre d'isomères augmente considérablement avec le nombre de cycles aromatiques (Bicocchi et al., 2009). Même si le nombre de HAP est illimité, 16 HAP prioritaires ont été listés en 1976 par l'agence environnementale américaine (US-EPA) (Wilson et Jones, 1993). Cette liste comporte les HAP les plus étudiés et posant des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité. Les propriétés physico-chimiques de ces 16 composés sont présentées dans le **Tableau 10**.

Nom	Solubilité dans l'eau $(mg I^{-1})$ à 25 °C	log Kow	log Koc
Naphtalène	32	3,3	3,15
Acénaphtylène	3,93	4,07	1,4
Acénaphtène	3,42	3,98	3,66
Fluorène	1,9	6,58	6,2
Phénanthrène	1	4,45	4,15
Anthracène	0,07	4,45	4,15
Fluoranthène	0,27	4,9	4,58
Pyrène	0,16	4,88	4,58
Benzo(a)anthracène	0,0057	5,61	5,3
Chrysène	0,06	5,16	5,3
Benzo(b)fluoranthène	0,001	6,04	5,74
Benzo(k)fluoranthène	0,0008	6,06	5,74
Benzo(a)pyrène	0,0038	6,06	6,74
Dibenzo(ah)anthracène	0,0005	6,84	6,52
Benzo(ghi)pérylène	insoluble	6,5	6,2
Indéno(1,2,3,cd)pyrène	0,0008	6,58	6,2

Tableau 10 : Principales propriétés physico chimique (solubilité dans l'eau, log Kow, log Koc) des 16 HAP prioritaires (INERIS, 2005b)

Ces 16 HAP (**Figure 12**) peuvent être classés en trois groupes en fonction du nombre de cycles aromatiques et des masses molaires (INERIS, 2005b). Il y a ainsi, les HAP de faibles masses molaires (152 - 178 g.mol⁻¹; 2 à 3 cycles) avec la présence du naphtalène, de l'acénaphthylène, de l'acénaphthène, du fluorène, de l'anthracène et du phénanthrène. Ces HAP ont la solubilité et la volatilité la plus élevée des 16 HAP. Vient ensuite le groupe des HAP de masses molaires intermédiaires (202 g.mol⁻¹; 4 cycles) avec le fluoranthène et le pyrène. Et enfin, le groupe des HAP de masses molaires élevées (228 - 278 g.mol⁻¹; soit 4 à 6 cycles) avec le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le

dibenzo(ah)anthracène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(ghi)pérylène, et l'indéno(1,2,3, cd)pyrène. Ces HAP ont la sorption la plus forte des 16 HAP.



Figure 12 : Structure des 16 HAP de l'US-EPA

Les HAP peuvent être d'origine naturelle ou anthropique comme cela est présenté Figure 13. Mais les sources de HAP sont généralement distinguées en trois sources principales (Neff et al., 2005) : les HAP pyrolytiques qui sont formés par combustion incomplète de matière organique d'origine naturelle (feux, volcanisme) ou anthropique (activité domestique ou industrielle) ; les HAP pétrogéniques qui sont formés à partir des produits pétroliers ou des dérivés des produits pétroliers. Cette source est responsable d'émissions plus localisées chroniques (activité portuaire, raffinerie, lessivage des infrastructures routières) ou accidentelles (marée noire) ; et enfin les HAP diagénétiques (ou biogéniques) qui sont formés par transformation par les organismes vivants.

Les sources de HAP sont principalement anthropiques bien qu'épisodiquement, des processus de combustion naturelle (feux de forêt, volcans) peuvent être à l'origine d'une grande production de HAP (Nikolaou et al., 1984). Les HAP étant des composés hydrophobes, dans le milieu aquatique, ils sont retrouvés principalement associés à la matière organique soit dans les sédiments soit sur des particules en suspension.



Figure 13 : Sources naturelles et anthropiques de HAP, adapté de Akortia et al. (2016)

b. Toxicité

Seule la toxicité d'un nombre restreint de HAP est actuellement connue. Certains HAP, principalement ceux de faible poids moléculaire, induisent des effets non cancérigènes systémiques à seuil (troubles rénaux, hépatiques et hématologiques essentiellement). D'autres HAP, essentiellement de haut poids moléculaire, s'avèrent cancérigènes et génotoxiques (ANSES, 2016a). Ainsi, certains HAP sont classés comme cancérogènes avérés, probables ou possibles (groupes 1, 2A et 2B du CIRC respectivement). A titre d'exemple, le benzo(a)pyrène est classé dans le groupe 1, le dibenzo(a,h)anthracène est classé dans le groupe 2A, le chrvsène. benz(a)anthracène, naphtalène. le le le benzo(k)fluoranthène et le benzo(b)fluoranthène sont classés dans le groupe 2B (IARC, 2010).

Dans le milieu aquatique la toxicité des HAP est en relation directe avec leur biodisponibilité et leur facteur de bioaccumulation (ou de bioconcentration) au sein des organismes.

En raison des multiples sources de HAP et de leur ubiquité, les HAP sont généralement présents dans l'environnement sous forme de mélanges complexes (Burgess et al., 2003). Par ailleurs, les matrices environnementales contiennent de nombreuses et multiples molécules minérales ou organiques entre lesquelles des interactions peuvent avoir lieu. Des effets toxiques synergiques ont d'ailleurs été observés entre des métaux et des HAP (Flowers et al., 1997 ; Xie et al., 2007)

Toxicité aiguë

La toxicité aiguë des HAP a été établie chez des rats par voie orale, les DL50 étaient de 2000 mg.kg⁻¹ de poids corporel pour le fluoranthène (Ineris, 2005), 10000 mg.kg⁻¹ de poids corporel pour l'acénaphtène (INERIS, 2005c) ; la toxicité par voie orale de ces composés est donc faible (**Tableau 5**). Chez les rongeurs, les DL50 par voie orale pour le naphtalène sont comprises entre 533 et 2400 mg.kg⁻¹ de poids corporel, les souris étant plus sensibles que les rats (INERIS,

2016) ; la toxicité aiguë du naphtalène par voie orale est donc faible à modérée (**Tableau 5**). La toxicité aiguë du benzo(a)pyrène a été établie chez des rats par voie cutanée à 50 mg.kg⁻¹ de poids corporel (Ineris, 2006) ; la toxicité du benzo(a) pyrène par voie cutanée est donc très élevée (**Tableau 5**).

Chez les poissons une toxicité plus forte des HAP de haut poids moléculaire a été montrée (Oris et Giesy, 1987). Chez les embryons de turbot *Psetta maxima*, les CE50 (concentration efficace) rapportées pour le pyrène, le fluoranthène, le phénanthrène et le naphtalène étaient respectivement de 5, 12, 41 et 142 μ g.L⁻¹ (Mhadhbi et al., 2010).

L'impact des mélanges d'HAP sur la santé humaine est connu pour provoquer une irritation et une inflammation de la peau. En effet, l'anthracène, le benzo(a)pyrène et le naphtalène sont des irritants cutanés directs (Abdel-shafy et Mansour, 2016).

Toxicité chronique

Tout comme pour la toxicité aiguë, il a été montré que les HAP de haut poids moléculaire présentaient une toxicité chronique plus forte (Oris et Giesy, 1987).

Les effets sur la santé humaine de l'exposition prolongée ou chronique aux HAP peuvent inclure une diminution de la fonction immunitaire, des cataractes, des lésions rénales et hépatiques, des problèmes respiratoires, des symptômes semblables à l'asthme et des anomalies de la fonction pulmonaire (Abdel-shafy et Mansour, 2016). Par ailleurs, les contacts répétés avec la peau peuvent induire des rougeurs et inflammations de la peau (Abdel-shafy et Mansour, 2016).

c. Réglementations

En raison des sources multiples de HAP, de leur dispersion à très longue distance de leur point d'émission et de leur toxicité ; une législation à l'échelle mondiale était nécessaire. Ainsi, dès 1998, les HAP sont répertoriés en tant que POP dans le protocole d'Aarhus.

Afin de réduire l'exposition aux HAP, l'Union Européenne a mis en place en 2006 une réglementation fixant les teneurs maximales en HAP notamment dans les denrées alimentaires. Cette réglementation a été mise à jour en 2011 dans le cadre du règlement (UE) n° 835/2011 de la commission. Ainsi dans le cadre de cette loi, il a, par exemple, été fixé une norme pour les concentrations en 4 HAP (benzo(a)pyrène, benz(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène et chrysène) de 30 ng.g⁻¹ pour le sprat et le sprat en conserve (*sprattus sprattus*) fumés, les mollusques et bivalves qu'ils soient frais, réfrigérés ou congelés, 12 ng.g⁻¹ pour la chair musculaire de poissons fumés et produits de la pêche fumés. Dans le cadre de la Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, le fluoranthène et le naphtalène ont été définis comme substances prioritaires. Tandis que l'anthracène, le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(g,h,i)perylène, le benzo(k)fluoranthène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène ont été définis comme substances prioritaires dangereuses. Plusieurs NQE ont été déterminées et sont listées **Tableau 11**.

Composé	NQE-MA Eaux de surface intérieures (µg.L ⁻¹)	NQE-MA Autres eaux de surface (µg.L ⁻¹)	NQE-CMA Eaux de surface intérieures (µg.L ⁻¹)	NQE-CMA Autres eaux de surface (µg.L ⁻¹)	NQE Biote (ng.g ⁻¹)
Anthracène	0,1	0,1	0,1	0,1	<u>.</u>
Fluoranthène	0,0063	0,0063	0,12	0,12	30
Naphtalène	2	2	130	130	
Benzo(a)pyrène	1,7 x 10 ⁻⁴	1,7 x 10 ⁻⁴	0,27	0,027	5
Benzo(b)fluoranthène	* 1,7 x 10 ⁻⁴	* 1,7 x 10 ⁻⁴	0,017	0,017	* 5
Benzo(g,h,i)pérylène	* 1,7 x 10 ⁻⁴	* 1,7 x 10 ⁻⁴	0,017	0,017	* 5
Benzo(k)fluoranthène	* 1,7 x 10 ⁻⁴	* 1,7 x 10 ⁻⁴	8,2 x 10 ⁻³	8,2 x 10 ⁻³	* 5
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	* 1,7 x 10 ⁻⁴	* 1,7 x 10 ⁻⁴			* 5

Tableau 11 : Normes de qualité environnementale des HAP dans les eaux et le biote (Directive 2013/39/UE)

*: La NQE biote et la NQE-MA dans l'eau correspondante se rapportent à la concentration de benzo(a)pyrène, sur la toxicité duquel elles sont fondées. Le benzo(a)pyrène peut être considéré comme un marqueur des autres HAP et, donc, seul le benzo(a)pyrène doit faire l'objet d'une surveillance aux fins de la comparaison avec la NQE biote ou la NQE-MA dans l'eau correspondante.

II. Contaminants d'intérêt émergent

1. Notion d'émergence

D'après Sauvé et Desrosiers (2014), les prémices de la prise de conscience des contaminants d'intérêts émergents devraient probablement être attribuées à Rachel Carson pour son livre « Silent Spring » paru en 1962. Rachel Carson avait démontré que l'utilisation répandue du DDT pour éliminer les moustiques et autres nuisibles avait entrainé la mort et la disparition de nombreux oiseaux ; d'où le titre de son livre. Son livre a fortement été critiqué, car à l'époque, l'utilisation du DDT présentait de nombreux avantages pour la société. Plus tard, des recherches ont été faites et ont montré que le DDT était dangereux pour l'environnement et la santé humaine ; ce composé a donc été légiféré et interdit. Ainsi, même si le DDT a été synthétisé près de 100 ans avant la parution du livre de Rachel Carson, la prise de conscience de la dangerosité du DDT ne s'est faite qu'après la parution de son livre et de nombreux articles scientifiques (Woodwell et al., 1967 ; Bitman et al., 1968 ; Jensen et al., 1969). Ainsi, ceci a permis de faire prendre conscience que les pesticides et les produits chimiques en général, peuvent être problématiques même s'ils sont utilisés depuis fort longtemps (Sauvé et Desrosiers, 2014).

La notion de contaminants émergents est relative. Un contaminant peut par exemple être considéré comme émergent si *i*) le contaminant est apparu récemment, *ii*) le contaminant a été utilisé depuis un certain temps, mais pour lequel les préoccupations ont été soulevées récemment. Il peut également y avoir une sensibilité nouvelle d'une fraction de la population à un danger chimique (ex. : intolérance au lactose, allergène).

Dans l'article de Sauvé et Desrosiers (2014), les contaminants d'intérêt émergent sont définis comme des produits chimiques naturellement présents ou des produits chimiques ou des matériaux fabriqués par l'Homme qui ont maintenant été analysés ou sont présumés présents dans divers compartiments environnementaux et dont la toxicité ou la persistance sont susceptibles de modifier de manière significative le métabolisme d'un être vivant. Ils définissent

également les contaminants d'intérêt émergent comme des produits chimiques qui présentent des risques pour la santé humaine ou l'environnement et qui ne sont pas encore soumis à des normes ou critères réglementaires pour la protection de la santé humaine ou de l'environnement.

Le réseau européen NORMAN définit une substance émergente comme une substance qui a été détectée dans l'environnement mais qui n'est pas incluse dans des programmes de surveillance de routine et dont le comportement, le devenir et les effets sont mal connus. Parmi ces polluants émergents sont notamment concernés des médicaments à usage humain ou vétérinaire (antibiotiques, pharmaceutiques, hormones), des produits d'usage quotidien (détergents, désinfectants, antioxydants, etc.) et des produits d'origine industrielle (retardateurs de flamme, nanoparticules). La liste des contaminants d'intérêts émergents est en constante évolution.

2. Cas des retardateurs de flamme

De nombreux POP historiques étudiés dans le cadre de cette thèse étaient utilisés en tant que retardateurs de flamme, c'est pourquoi, les contaminants d'intérêt émergeant étudiés dans le cadre de cette thèse sont des retardateurs de flamme. Ces composés sont ajoutés ou appliqués à un matériau pour augmenter la résistance au feu de ce produit (Bilitewski et al., 2012).

Les retardateurs de flamme sont séparés en plusieurs familles (Negrell-Guirao et al., 2012 ; ANSES, 2015). Les principales familles sont *i*) les retardateurs de flamme halogénés, comprenant les retardateurs de flamme bromés et chlorés qui sont le plus couramment utilisés. Ces retardateurs de flamme relarguent le brome ou le chlore, qui réagit alors avec les gaz de combustion pour ralentir ou stopper le processus ; *ii*) les retardateurs de flamme phosphorés qui peuvent être organiques ou non organiques. Ces retardateurs de flammes réagissent chimiquement avec le polymère ou ses produits de décomposition en phase condensée, mais peuvent aussi agir en phase gazeuse ; *iii*) les retardateurs de flamme azotés, ces derniers entrainent une réticulation, ils inhibent la formation de gaz inflammables, et dégagent de l'ammoniaque ; *iv*) il existe aussi des retardateurs de flamme inorganique qui se décomposent de manière endothermique, ce qui, a pour conséquence d'abaisser la température du matériau et donc de diminuer sa vitesse de dégradation (Friederich, 2011).

Dans le cadre de cette thèse, les retardateurs de flamme alternatifs halogénés bromés et chlorés seront plus particulièrement étudiés. En effet, ces composés sont utilisés en remplacement des retardateurs de flamme chlorés et bromés réglementés de nos jours (PCB, PBDE, HBCD). Ceci permettra de distinguer une éventuelle évolution des concentrations.

2.1. Retardateurs de flamme alternatifs

En raison de l'interdiction des PCB, ces derniers ont été remplacés par les PBDE et les isomères de l'HBCD qui possèdent des propriétés similaires aux PCB. Cependant, comme cela a été souligné précédemment, ces composés persistants, bioaccumulables, bioamplifiables avec des effets négatifs potentiels sur la santé humaine et sur l'environnement ont été classés comme POP dans la Convention de Stockholm. Ainsi, les PBDE tels que c-Penta-BDE, c-Octa-BDE ou c-Déca-BDE ont été éliminés progressivement. En conséquence, un nombre croissant de retardateurs de flamme alternatifs sont utilisés. Par exemple, le mélange c-Penta-BDE a été

remplacé par l'EH-TBB (2-ethylhexyl 2,3,4,5-tétrabromobenzoate) et le BEH-TEBP (bis(2ethylhexyl)tétrabromophthalate). Le c-Octa-BDE a été remplacé par le BTBPE (1,2-bis(2,4,6tribromophenoxy)éthane). Le c-Déca-BDE a été remplacé par le DBDPE (décabromodiphenyl éthane). Cette partie sera consacrée aux connaissances de ces retardateurs de flamme alternatifs. Les propriétés physico-chimiques de certains retardateurs de flamme alternatifs sont présentées **Tableau 12**.

Acronyme	Nom IUPAC	Log Kow	Кос	Pression de vapeur (Pa)
DBE-DBCH	1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoéthyl)cyclohexane	4,82	10000	2,97 x 10 ⁻³
PBT	1,2,3,4,5-pentabromo-6-methylbenzène	6,25	60200	6,00 x 10 ⁻⁴
PBEB	1,2,3,4,5-pentabromo-6-ethylbenzène	6,76	1,14 x 10 ⁵	1,56 x 10 ⁻⁴
TBP-DBPE	1,3,5-tribromo-2-(2,3-dibromopropoxy)benzène	5,82	35000	1,26 x 10 ⁻⁵
DBHCTD	5,6-dibromo-1,10,11,12,13,13- hexachlorotricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]tridec-11-ène	7,62	3,32 x 10 ⁵	8,27 x 10 ⁻⁷
EH-TBB	2-éthylhexyl 2,3,4,5-tétrabromobenzoate	7,73	3,82 x 10 ⁵	3,71 x 10 ⁻⁷
HBB	1,2,3,4,5,6-Hexabromobenzène	6,11	50300	1,14 x 10 ⁻⁴
DDC-DBF	1,4,5,6,7,11,12,13,14,14,15,15-dodecachloro-9- oxapentacyclo[9.2.1.1 ⁴ , ⁷ .0 ² , ¹⁰ .0 ³ , ⁸]pentadeca-5,12-diène	8,3	7,78 x 10 ⁵	1,48 x 10 ⁻⁹
DDC-Ant	3,4,5,6,10,11,12,13,16,16,17,17- dodecachlorohexacyclo[6.6.1.1 ³ , ⁶ .1 ¹⁰ , ¹³ .0 ² , ⁷ .0 ⁹ , ¹⁴]heptadeca- 4,11-diène	9,14	2,24 x 10 ⁶	9,16 x 10 ⁻¹⁰
BTBPE	1,1'-[1,2-Ethanediylbis(oxy)]bis(2,4,6-tribromobenzène)	8,31	7,92 x 10 ⁵	na
BEH-TEBP	bis(2-éthylhexyl) 3,4,5,6-tétrabromobenzène-1,2- dicarboxylate	9,34	2,88 x 10 ⁶	1,55 x 10 ⁻¹¹
OBTMPI	3,3,3a,4,4,5,6,7-octabromo-1,2,2-triméthyl-1-phénylindène	15,11	$1,00 \ge 10^7$	1,75 x 10 ⁻¹²
DBDPE	2,3,4,5,6-Pentabromo-1-(2,3,4,5,6- pentabromophenoxy)benzène	11,11	9,99 x 10 ⁶	2,31 x 10 ⁻¹⁶

Tableau 12 : Propriétés physico-chimiques de quelques retardateurs de flamme alternatifs

La pression de vapeur d'une substance est définie comme la pression de saturation au-dessus de laquelle une substance est solide ou liquide (Tissier et al., 2005). Les pressions de vapeur de ces retardateurs de flamme (DBE-DBCH, PBT, PBEB, TBP-DBPE, DBHCTD, EH-TBB, HBB, DDC-DBF, DDC-Ant, BEH-TEBP, OBTMPI, DBDPE) sont très faibles, comprises entre $2,97 \times 10^{-3}$ et $2,31 \times 10^{-16}$ Pa (**Tableau 12**), ce qui témoigne de leurs faibles volatilités ; en effet, une substance est considérée comme volatile si sa pression de vapeur est supérieure à 100 Pa (Tissier et al., 2005). Par ailleurs, les niveaux de pression de vapeur de ces retardateurs de flamme alternatifs sont tout à fait comparables à ceux observés pour les PCB, PBDE, HBCD. Le log Kow est un paramètre important pour estimer le potentiel de bioaccumulation, il permet d'évaluer le caractère lipophile d'une molécule ; plus le log Kow sera élevé plus la molécule aura un caractère lipophile et inversement ; si le log Kow est supérieur à 3, les substances sont considérées hydrophobes et potentiellement bioaccumulables (Amiard, 2011). Or, les niveaux de log Kow observés chez les POP historiques et les retardateurs de flamme alternatifs sont tout à fait comparables et les retardateurs de flamme alternatifs sont tout à fait comparables et les retardateurs de flamme alternatifs sont tout à fait comparables et les retardateurs de flamme alternatifs sont tout à fait comparables et les retardateurs de flamme alternatifs sont tout à fait comparables et les retardateurs de flamme alternatifs sont tout à fait comparables et les retardateurs de flamme alternatifs sont tout à fait comparables et les retardateurs de flamme alternatifs sont tout à fait comparables et les retardateurs de flamme alternatifs sont tout à fait comparables et > 3 (Figure 14). Le Koc est le coefficient de partage entre la fraction de carbone organique et l'eau dans le sol ou le sédiment (Tissier et al., 2005). Il est par conséquent

fonction de la teneur en carbone organique du milieu (Tissier et al., 2005). Il peut être considéré qu'à partir d'un log Koc > 3 (Koc > 1000), la substance est significativement adsorbable (Tissier et al., 2005). Les retardateaurs de flamme alternatifs sont donc significativement adsorbables (**Tableau 12**).



Figure 14 : Log Kow des PCB, PBDE, HBCD et retardateurs de flamme alternatifs

2.2. Usage de certains retardateurs de flamme

Cette partie est consacrée à la description de quelques retardateurs de flammes, du fait de leur caractère émergent, les informations ne sont pas disponibles pour tous. Les informations rassemblées portent sur la date de leur mise sur le marché, leur utilisation, les quantités produites ainsi que leur toxicité pour certains composés.

a. DBDPE

Le DBDPE a été introduit au milieu des années 1980 et est devenu commercialement important comme alternative au c-Déca-BDE dès les années 1990 (Covaci et al., 2011 ; Cruz et al., 2015). Le DBDPE est un retardateur de flamme bromé additif qui a été commercialisé sous les noms Saytex 8010 (Albemarle, Arkansas, USA) et Firemaster 2100 (Chemtura). Il est également produit en Chine (Eljarrat et Barceló, 2011).

Selon l'ECHA (2017b), le DBDPE est utilisé dans les adhésifs, les produits d'étanchéité, les produits de revêtement, les mastics, les plâtres, les encres et toners. Le DBDPE est également utilisé dans les produits de traitement du cuir, les lubrifiants, les graisses, les vernis, les cires, les polymères, les produits de lavage, de nettoyage, mais aussi dans les cosmétiques et produits de soins corporels.

Concernant la production de DBDPE, en 2006 ce retardateur de flamme bromé était le deuxième le plus utilisé en Chine derrière le c-Déca-BDE (20 000 tonnes métriques pour le c-Déca-BDE contre 12 000 tonnes métriques pour le DBDPE) (Shi et al., 2009). En 2012 le volume de production du DBDPE aux Etats-Unis était compris entre 22 700 et 45 400 tonnes (Schreder et Guardia, 2014). Dans l'espace économique européen, le DBDPE est fabriqué et / ou importé à hauteur de 10 000 à 100 000 tonnes par an (ECHA, 2017b).

Concernant la toxicité du DBDPE, aucun signe clinique de toxicité (toxicité systémique, lésions oculaires ou altérations dans les analyses d'urine, dans les valeurs d'hématologie) n'a été observé chez les rats exposés jusqu'à 1000 mg.kg⁻¹ par jour, pendant 90 jours (Hardy et al., 2002). Cependant, il a été observé que le DBDPE induit une hépatoxicité chez le rat (Wang et al., 2010). La toxicité aiguë du DBDPE est faible (**Tableau 5**), avec des DL50 par voie orale chez le rat > 5000 mg.kg⁻¹; des DL50 par voie cutanée chez le lapin > 2000 mg.kg⁻¹ (Harju et al., 2008).

b. BTBPE

Le BTBPE est produit depuis le milieu des années 1970 et est commercialisé sous le nom de FF-680 par Great Lakes Chemical Corporation, Arkansas, États-Unis, devenue maintenant Chemtura (Covaci et al., 2011 ; Eljarrat et Barceló, 2011).

Ce retardateur de flamme est utilisé en remplacement du c-Octa-BDE (Rebecca, 2004 ; Covaci et al., 2011 ; Eljarrat et Barceló, 2011).

Selon Covaci et al. (2011) ; Eljarrat et Barceló (2011) ; Cruz et al. (2015) le BTBPE est utilisé principalement dans les polymères d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), les polystyrènes à haute résistance au choc (HIPS), les thermoplastiques, les revêtements, ainsi que dans les résines thermodurcissables.

Concernant la production de BTBPE, elle était comprise entre 4 500 – 22 500 tonnes par an entre 1986 et 1994 aux Etats-Unis. Après 1998, la production a diminué à 450 – 4 500 tonnes par an (Covaci et al., 2011 ; Eljarrat et Barceló, 2011). En 2009, un document US EPA stipulait que le volume de production annuel du BTBPE aux Etats-Unis en 2005 était compris entre 450 et 4 500 tonnes. En dépit d'une utilisation accrue possible en raison de l'interdiction du c-Octa-BDE, le BTBPE est classé comme un produit chimique à faible volume de production (LPV) dans l'Union Européenne (European Commission, 2017), ce qui implique que les volumes importés ou produits sont compris entre 10 et 1000 tonnes par an (Sellers, 2015).

La toxicité aiguë du BTBPE est faible (**Tableau 5**), avec des DL50 par voie orale chez le rat > 10000 mg.kg⁻¹; des DL50 par voie cutanée chez le lapin > 10000 mg.kg⁻¹ (NPCS Board of Consultants & Engineers, 2009). La toxicité subaiguë a été évaluée, chez des rats, en faisant des études sur l'alimentation contenant du BTBPE, les effets étaient minimes avec une faible accumulation du BTBPE dans les lipides, le foie et les tissus musculaires. Les petites quantités accumulées ont rapidement diminué lors du retrait de l'alimentation contenant du BTBPE (NPCS Board of Consultants & Engineers, 2009).

c. Déchlorane Plus et Déchloranes

Aux Etats-Unis, le Déchlorane également appelé Mirex a largement été utilisé comme pesticide et retardateur de flamme entre 1960 et 1970. Cependant, ce composé a été banni dans les années 1970 en raison de sa toxicité, de sa persistance et de son potentiel élevé de bioaccumulation (Eisler, 1985). Ceci a conduit à l'élaboration de nouveaux composés apparentés comme par exemple le Déchlorane Plus (DP) composé de deux stéréoisomères le syn-DDC-CO et l'anti-

DD-CO, le Déchlorane 602 (DDC-DBF), le Déchlorane 603 (DDC-Ant) brevetés par Hooker Chemicals et Plastics Corp. (actuellement OxyChem, Niagara Falls, New York) (Brasseur et al., 2014). Le Déchlorane Plus est également un produit de substitution du Deca-BDE (Sühring et al., 2013).

Les utilisations du Déchlorane Plus (composé de deux stéréoisomères le syn-DDC-CO et l'anti-DD-CO) sont clairement définies au contraire des autres déchloranes (DDC-Ant, DDC-DBF). Ainsi le Déchlorane Plus est utilisé comme retardateur de flamme additif dans des câblages électriques, des revêtements de câbles, des matériaux de toiture en plastique, des connecteurs d'ordinateur, des polymères (Brasseur et al., 2014 ; Wang et al., 2016).

Le Déchlorane 602 est reporté comme retardateur de flamme additif dans des polymères tandis qu'aucune application directe n'est répertoriée pour le Déchlorane 603 (Brasseur et al., 2014).

Le Déchlorane Plus est répertorié comme un produit chimique à haut volume de production aux États-Unis et en tant que produit chimique à faible volume de production dans l'UE (Sverko et al., 2011 ; Brasseur et al., 2014). Les productions annuelles sont estimées entre 450 et 4 500 tonnes aux États-Unis depuis 1986 (Qiu et Marvin, 2007 ; Wang et al., 2016). La production annuelle en Chine est estimée entre 300 et 1 000 tonnes par an depuis 2003 (Wang et al., 2010).

La toxicité aiguë du DP est faible (**Tableau 5**), avec des DL50 par voie orale chez le rat de 25000 mg.kg⁻¹ (OxyChem®, 2007). Une dose répétée de DP a été administrée par voie orale pendant 28 jours à des rats, une dose allant jusqu'à 5000 mg.kg⁻¹ de poids corporel a été administrée et aucun effet toxique n'a été observé (Brock et al., 2010). L'étude de Wu et al. (2013), a démontré que la dose excessive de DP induit des effets comme un gonflement hépatocellulaire et un stress oxydatif chez le foie de la souris.

d. HBB

Le HBB a largement été utilisé au Japon comme retardateur de flamme additif dans le papier, les bois, les textiles, les matériaux électroniques et plastiques, mais aujourd'hui son utilisation a diminué (Covaci et al., 2011 ; Cruz et al., 2015).

En Chine, du HBB a été produit à hauteur de 600 tonnes par an par Shou Guang Longfa Chemical Co. Ltd. (Qindao, Province de Shandong) (Covaci et al., 2011). Dans l'Espace économique européen, l'HBB est fabriqué et / ou importé, mais les données sur le tonnage sont confidentielles et non communiquées par ECHA (2016).

Concernant la toxicité, chez le rat, la dose toxique la plus faible, pour une exposition par voie orale en continu était de 3024 mg.kg⁻¹ sur 12 semaines ; ceci a entrainé des effets sur le foie, une inhibition enzymatique (Harju et al., 2008). Pour une autre étude sur des rats, la dose toxique la plus faible était de 225 mg.kg⁻¹ sur 3 jours ; ceci a entrainé des effets biochimiques sur le foie (Harju et al., 2008).

e. PBEB

Le PBEB a été produit aux Etats-Unis principalement dans les années 1970 et 1980 par Dead Sea Bromine Group Ltd (dénommé maintenant ICL Industrial Products) sous le nom commercial FR-105 (Covaci et al., 2011 ; Eljarrat et Barceló, 2011).

Le PBEB a été utilisé principalement dans des résines de polyester thermodurcissables, des plaques de circuit imprimé, des textiles, des adhésifs, des revêtements de fils et de câbles, des mousses de polyuréthane (Hoh et al., 2005).

Après 1986, aucun volume de production ou d'importation américain n'a été signalé. Le PBEB est classé comme un produit chimique à faible volume de production (LPV) dans l'Union Européenne. Ce composé est inclus dans la liste OSPAR des produits chimiques, classé comme persistant, susceptible de se bioaccumuler et toxique, mais est non produit actuellement (Covaci et al., 2011 ; Eljarrat et Barceló, 2011).

La toxicité du PBEB est faible (**Tableau 5**), avec une DL50 par voie cutanée chez le lapin > 8000 mg.kg⁻¹ (Harju et al., 2008).

f. PBT

Les noms commerciaux du PBT sont le Flammex 5-BT de Berk Ltd. (Royaume-Uni) et le FR-105 par Ameribrom, une filiale du Groupe Bromine de la Mer Morte (ICL Industrial Products, Israël) et Chemtura US (Covaci et al., 2011 ; Eljarrat et Barceló, 2011).

Le PBT est principalement utilisé dans les polyesters insaturés, le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le SBR-latex, les textiles, les caoutchoucs, les polymères d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) (Covaci et al., 2011 ; Eljarrat et Barceló, 2011).

Le PBT est classé comme un produit chimique à faible volume de production (LPV) dans l'Union Européenne. Son volume de production était estimé entre 1 000 et 5 000 tonnes par an (WHO, 1997). En Chine, 600 tonnes de PBT par an sont produites chez Shou Guang Longfa Chemical Co. Ltd. (Qindao, province de Shandong) (Covaci et al., 2011 ; Eljarrat et Barceló, 2011).

Concernant la toxicité du PBT, une CL50 (concentration létale) > 5 mg.L⁻¹ a été établie pour le poisson (Harju et al., 2008). Du PBT a été administré chez des rats et la dose toxique la plus faible était de 4200 mg.kg⁻¹ sur 28 jours et de 13650 mg.kg⁻¹ sur 91 jours ; ceci a entrainé des effets sur le foie, le rein, la vessie et des effets endocriniens (Harju et al., 2008).

g. BEH-TEBP

La BEH-TEBP est produit par Chemtura Chemical Corporation comme retardateur de flamme bromé de type additif (Covaci et al., 2011).

Le BEH-TEBP est utilisé principalement dans le PVC et le néoprène, mais aussi dans l'isolation des fils et câbles, du film et des feuilles, du revêtement de tapis, des tissus enduits, des revêtements muraux et des adhésifs (Covaci et al., 2011).

Les volumes américains de production du BEH-TEBP étaient compris entre 450 et 4 500 tonnes par an des années 1990 à 2006 (Covaci et al., 2011). Dans l'espace économique européen, le BEH-TEBP est fabriqué et / ou importé à hauteur de 10 000 à 100 000 tonnes par an (ECHA, 2017c).

La toxicité aiguë est faible, au regard des critères utilisés pour assigner des dénominations de danger (**Tableau 5**), avec des DL50 par voie oral chez le rat > 2000 mg.kg⁻¹ (US-EPA, 2015) ; des DL50 par voie cutanée chez le lapin > 2000 mg.kg⁻¹ (US-EPA, 2015), une DL50 par voie d'inhalation chez le rat > 200 mg.L⁻¹ (US-EPA, 2015).

Le BEH-TEBP est considéré comme cancérogène modéré, bien qu'il y ait des incertitudes en raison du manque de données pour cette substance (US-EPA, 2015). Le risque génotoxique est modéré, un résultat faiblement positif a été obtenu pour des aberrations chromosomiques chez des lymphocytes humains, tandis que des résultats négatifs ont été observés dans 2 autres tests d'aberration chromosomique *in vitro* en utilisant le mélange commercial Firemaster 550 (EH-TBB et BEH-TEBP) (US-EPA, 2015). Les effets sur la reproduction, sur le développement et la neurotoxicité sont considérés modérés, des tests ont été effectués avec des mélanges commerciaux (mélange commercial de EH-TBB et BEH-TEBP), par conséquent, il n'est pas évident de savoir de quel composé proviennent les effets (US-EPA, 2015).

h. EH-TBB

L'EH-TBB est un composant de certains mélanges commerciaux de retardateurs de flamme bromés (par exemple : le Firemaster BZ-54, le Firemaster 550, et le Firemaster 600) introduits dans des mousses en polyuréthane en remplacement du mélange c-Penta-BDE (Stapleton et al., 2012 ; Knudsen et al., 2016).

Bien que des évaluations de risques soient prises en considération par l'US-EPA, la production d'EH-TBB et les volumes d'importation aux États-Unis ne sont pas disponibles et sont classés comme «informations commerciales confidentielles» par l'US-EPA (Knudsen et al., 2016).

Plusieurs valeurs de toxicité aiguë sont d'ores et déjà rapportés pour l'EH-TBB. La toxicité aiguë est faible (**Tableau 5**), avec des DL50 par voie oral chez le rat > 2000 mg.kg⁻¹ (US-EPA, 2015) ; des DL50 par voie cutanée chez le lapin > 2000 mg.kg⁻¹ (US-EPA, 2015), une DL50 par voie d'inhalation chez le rat > 200 mg.L⁻¹ (US-EPA, 2015).

L'EH-TBB est considéré comme cancérogène modéré, bien qu'il y ait des incertitudes en raison du manque de données pour cette substance (US-EPA, 2015). Le risque génotoxique est bas (US-EPA, 2015). Les effets sur la reproduction, sur le développement et la neurotoxicité sont considérés modérés, des tests ont été effectués avec des mélanges commerciaux (mélange commercial de EH-TBB et BEH-TEBP), par conséquent, il n'est pas évident de savoir de quel composé proviennent les effets (US-EPA, 2015).

i. DBE-DBCH

Le DBE-DBCH est commercialisé par Albemarle Corporation sous le nom de Saytex BCL-462 (Arsenault et al., 2008).

Le DBE-DBCH est un retardateur de flamme additif qui est utilisé dans des billes de polystyrène extensibles pour l'isolation de la maison, du polystyrène extrudé, des revêtements de câbles électriques, des plastiques à fort impact et des matériaux de construction (Andersson et al., 2006).

En 2002, le volume de production du DBE-DBCH était compris entre 4,5 et 225 tonnes métriques (Arsenault et al., 2008).

j. DBHCTD

Il existe très peu d'informations sur ce composé. Le DBHCTD a été décrit pour la première fois comme retardateur de flamme en 1975 dans un brevet américain (Riddell et al., 2008).

Le DBCHCTD est utilisé comme retardateur de flamme dans les polymères styréniques (Eljarrat et Barceló, 2011).

k. OBTMPI

Tout comme pour le DBHCTD, très peu d'informations existent sur ce composé. L'OBTMPI est fabriqué par Dead Sea Bromine Group (appelé maintenant ICL Industrial Products) en tant que FR-1808 (Covaci et al., 2011 ; Eljarrat et Barceló, 2011).

2.3. Vers une réglementation ?

Les retardateurs de flamme alternatifs ne sont à ce jour pas réglementés. Cependant, en raison de leurs propriétés physico-chimiques, ces composés sont potentiellement bioamplifiables et persistants. Le **Tableau 13** répertorie d'ailleurs les activités réglementaires au sein de l'Europe, et il est observable que beaucoup de ces composés font partie de l'annexe 3 de REACH qui répertorie les composés ainsi que les risques suspectés. Ainsi, plusieurs retardateurs de flamme sont suspectés bioaccumulables, carcinogènes, persistants dans l'environnement, toxiques pour la reproduction, dangereux pour la vie aquatique ou encore mutagènes.

Tableau 13 : Classification des risques et activités réglementaires de quelques retardateurs de flamme alternatifs (ECHA). (Liste CoRaP : inclue les substances qui peuvent poser des risques pour la santé humaine ou l'environnement ainsi que les motifs initiaux de préoccupations. Sont inscrits les substances qu'un État membre a évaluées ou évaluera au cours des prochaines années.)

	Classification des risques	Activités réglementaires
DBE-DBCH	Causse une grave irritation des yeux	REACH Annexe III : C, D, M, P, I, S
	Cause une grave irritation des yeux	
PBT	Cause une irritation de la peau	REACH Annexe III : B, D, P, S
	Peut causer une irritation des voies respiratoires	
	Cause une grave irritation des yeux	
PBEB	Cause une irritation de la peau	REACH Annexe III: B, D, P
	Peut causer une irritation des voies respiratoires	
TBP-DBPE		REACH Annexe III : B, C, M, P

DBHCTD	REACH Annexe III : B, C, D, I				
EH-TBB	pas d'information				
НВВ	Cause une grave irritation des yeux Nocif en cas d'ingestion, au contact de la peau, par inhalation Peut causer des effets néfastes durables à la vie aquatique Peut causer une irritation de la peau Peut causer une irritation des voies respiratoires	REACH Annexe III : B, D, P, S			
aCl10-DDC-CO	pas d'inform	ation			
DDC-DBF	pas d'information	REACH Annexe III : B, C, P, I, S, R			
aCl11-DDC-CO	pas d'information				
DDC-Ant	pas d'inform	ation			
anti-DDC-CO	pas d'information				
syn-DDC-CO	pas d'inform	ation			
BTBPE	Aucun risque n'a été classé	REACH Annexe III : D, P			
BEH-TEBP		Evaluations PBT vPvB (législation antérieure de l'UE sur les produits chimiques) Liste CoRAP: - Perturbateurs endocriniens potentiels - Soupçonné PBT / vPvB - Exposition de l'environnement - Large utilisation dispersive			
DBDPE	Peut causer des effets néfastes durables à la vie aquatique.	Liste CoRAP : - Soupçonné PBT / vPvB - Tonnage élevé - Large utilisation dispersive			

REACH Annexe III : suspecté bioaccumulable B, suspecté carcinogène C, suspecté persistant dans l'environnement P, suspecté irritant pour la peau I, suspecté sensibiliser la peau S, suspecté toxique pour la reproduction R, suspecté dangereux pour la vie aquatique D, suspecté mutagène M.

III. Devenir des polluants organiques persistants et des retardateurs de flamme alternatifs dans l'environnement

1. Facteurs contrôlant le devenir des POP et des retardateurs de flamme alternatifs

Plusieurs mécanismes sont responsables du devenir des POP et des retardateurs de flamme dans l'environnement (**Figure 15**), mais les principaux processus impliqués dans les écosystèmes sont les dépôts secs ou humides sur les cours d'eau, les échanges air – eau, les échanges eau – sédiments, les échanges sédiments – biote, la sédimentation et la bioaccumulation (Iqbal et al., 2017).

Cependant, en raison des propriétés physico-chimiques des POP et des retardateurs de flamme alternatifs, c'est-à-dire une faible solubilité et un log Kow élevé, ces composés ont tendance à se retrouver principalement dans les sédiments qui sont d'ailleurs considérés comme un puit ultime pour les polluants organiques caractérisés par une hydrophobicité élevée (Iqbal et al., 2017), et dans le biote. En effet, une fois présents dans les écosystèmes aquatiques, le caractère lipophile des contaminants tels que par exemple les PCB, OCP, PBDE, HBCD et retardateurs

Chapitre I : Synthèse bibliographique

de flamme alternatifs va favoriser leur transfert vers les organismes et entraîner leur contamination. Cette contamination s'effectue soit par voie dissoute, soit par voie trophique. On parle alors de bioconcentration, bioaccumulation et bioamplification. Des facteurs peuvent être calculés pour évaluer ces phénomènes de bioconcentration, bioaccumulation et bioamplification, qui présentent un réel intérêt pour l'évaluation du risque écologique.



Figure 15 : Mécanismes de transport et devenir des POP et retardateurs de flamme alternatifs dans les écosystèmes aquatique (Iqbal et al., 2017)

a. Bioconcentration

La bioconcentration consiste en l'accumulation d'une substance à une concentration supérieure à celle mesurée dans son milieu. La bioconcentration chez un poisson consiste en l'absorption d'une substance chimique contenue dans l'eau (**Figure 16**). Cette absorption peut se faire directement de l'eau à l'organisme par voie respiratoire, digestive et cutanée. Ceci entraîne une concentration de la substance chimique dans l'organisme supérieur à celle observée dans l'eau (Mackay et Fraser, 2000). Ainsi, le facteur de bioconcentration (BCF) est défini comme le rapport de la concentration du contaminant dans un organisme sur la concentration de ce même contaminant dans l'eau :

$$BCF = \frac{[Contaminant]_{organisme}}{[Contaminant]_{eau}}$$

b. Bioaccumulation

La bioaccumulation est le processus qui entraîne une concentration chimique accrue dans un organisme aquatique par rapport à celle de l'eau, en raison de l'absorption par toutes les voies d'exposition, y compris l'absorption alimentaire, les voies respiratoires et l'absorption cutanée.

La bioaccumulation englobe donc l'absorption par la voie directe (bioconcentration) et l'absorption par la voie trophique (Figure 16) (Mackay et Fraser, 2000).



Figure 16 : Phénomènes de bioconcentration, bioaccumulation, bioamplification et d'amplification trophique des contaminants

c. Bioamplification

La bioamplification peut être considérée comme un cas particulier de bioaccumulation dans lequel la concentration de la substance chimique dans l'organisme dépasse celle observée dans sa nourriture (Mackay et Fraser, 2000). Ceci aboutit à une concentration plus importante dans le prédateur que dans la proie qu'il consomme. Le facteur de bioamplification (BMF) peut être défini comme le rapport de la concentration de la substance chimique dans le prédateur sur la concentration dans la proie, compte tenu seulement de l'absorption trophique (**Figure 16**) :

$$BMF = \frac{[Contaminant]_{prédateur}}{[Contaminant]_{proie}} (Borgå et al., 2004)$$

Comme beaucoup de prédateurs consomment plus d'une espèce de proie, les concentrations chimiques des différentes proies devraient être combinées proportionnellement pour refléter le régime alimentaire du prédateur (Weisbrod et al., 2009). Par ailleurs, l'utilisation du BMF suppose que le prédateur est en état d'équilibre avec son environnement et qu'un niveau trophique de différence existe entre le prédateur et sa proie (Weisbrod et al., 2009) (**Figure 17**). Afin de corriger un biais si tel n'est pas le cas, le BMF peut être ajusté en fonction du niveau trophique (TL) du prédateur et de la proie :

$$BMF_{TL} = \frac{[Contaminant]_{prédateur}/[Contaminant]_{proie}}{TL_{prédateur} - TL_{proie}}$$
(Hop et al., 2002)

Avec le niveau trophique (TL) déterminé grâce à l'équation suivante (Post, 2002):

$$TL = 2 + \left(\delta^{15} N_{prédateur} - \delta^{15} N_{base}\right) / \Delta^{15} N$$

Avec la position trophique de l'organisme à la base de la chaine trophique fixée à 2 pour les consommateurs primaires. Le $\Delta 15N$, c'est-à-dire le facteur d'enrichissement isotopique moyen, est généralement compris entre 3 ‰ et 4 ‰ (Post, 2002) mais Jardine et al. (2006) et Borgå et al. (2012) recommandent d'utiliser la valeur de 3,4 ‰ en l'absence de connaissance spécifique des chaînes trophiques étudiées.

Un autre BMF normalisé par le niveau trophique peut être utilisé, ce dernier a l'avantage de pouvoir être comparé directement avec le facteur d'amplification trophique (TMF).

$$BMF_{TL} = 10^{\left[\frac{\log_{10}(C_{prédateur} - C_{proie})}{TL_{prédateur} - TL_{proie}}\right]}$$
(Conder et al., 2012)

Les BMF_{TL} sont plus pertinents que les BMF pour estimer la bioamplification, car la différence de niveau trophique est prise en considération.

Cependant, il existe une métrique plus intégrative : le facteur d'amplification trophique (TMF) qui permet de considérer l'augmentation moyenne du niveau de contamination entre les niveaux trophique. Les TMF, au contraire des BMF, ont l'avantage de ne pas considérer un seul couple proie-prédateur mais l'ensemble du réseau trophique, ce qui paraît plus pertinent (Gobas et al., 2009) (**Figure 17**). Les TMF sont classiquement déterminés par régression linéaire des teneurs log-transformées en fonction du niveau trophique (Tomy et al., 2004 ; Haukås et al., 2010 ; Borgå et al., 2012b). Le TMF est ensuite dérivé de la pente de la droite de régression : TMF = 10^{pente} . Des TMF supérieurs à 1 indiquent qu'il y a une bioamplification le long de la chaîne trophique.



Figure 17 : Visualisation des concentrations log normées en fonction du niveau trophique pour la détermination du TMF (adapté de Burkhard et al. (2013))

Ces notions de bioamplifications et d'amplifications trophiques sont importantes puisque les polluants organiques persistants et éventuellement les retardateurs de flamme alternatifs, qui ont des propriétés physico-chimiques similaires à celles des POP, peuvent se bioaccumuler et se bioamplifier dans les organismes aquatiques.

2. Présence de ces composés dans les différents compartiments

L'utilisation globale des POP historiques et des retardateurs de flamme alternatifs dans les produits de consommation et de construction ont conduit à leur présence dans l'ensemble des compartiments environnementaux. En effet, ces composés se retrouvent dans l'environnement via diverses sources provenant de leur fabrication, du recyclage, des produits consommables en contenant ou lors du traitement des eaux usées (Wang et al., 2010 ; Schreder et Guardia, 2014 ; Iqbal et al., 2017).



Figure 18 : A quel endroit retrouve-t-on les retardateurs de flamme dans une maison (Roe et al., 2012)

Une source à ne pas négliger est la quantité de retardateurs de flamme présents dans nos maisons à travers les divers équipements (Figure 18), c'est d'ailleurs pourquoi, plusieurs articles se sont intéressés aux quantités de retardateurs de flamme présentes dans les poussières de maisons, de bureaux ou de magasins (Zhu et al., 2008; Schreder et Guardia, 2014; Stapleton et al., 2014; Kademoglou et al., 2017; Kurt-Karakus et al., 2017) indiquant une exposition humaine possible. Cette présence en retardateurs de flamme dans les poussières peut également avoir un impact direct sur la présence de retardateurs de flamme chez nos animaux de compagnie (Norrgran Engdahl et al., 2017), ou chez nos enfants qui peuvent ramper sur le sol et mettre des objets à la bouche et sont ainsi plus exposés. Ainsi, dans l'article de Kurt-Karakus et al. (2017), ils estimaient que les enfants étaient 160 fois plus exposés que les adultes aux PBDE et aux retardateurs de flamme alternatifs. Les eaux usées issues des machines à laver constituent également un point d'entrée en retardateur de flamme (BDE-209, EH-TBB, HBCD, DBDPE, BTBPE) vers l'environnement (Schreder et Guardia, 2014). Il a, par ailleurs, été démontré pour les POP (Bowes et Jonkel, 1975 : Ikonomou et al., 2002 : de Wit et al., 2006 : Verreault et al., 2006 ; Letcher et al., 2010) et plus récemment pour les retardateurs de flamme alternatifs (Eljarrat et Barceló, 2011; Möller et al., 2011; Ma et al., 2015; Houde et al., 2017), étaient présents en Arctique, suggérant leur potentiel de propagation sur de longue distance.

Le **Tableau 14** et le **Tableau 15**, répertorient de façon non exhaustive les niveaux de contaminants en POP et en certains retardateurs de flamme alternatifs dans différents compartiments environnementaux estuariens ; pour l'HBCD et les retardateurs de flamme alternatifs, les concentrations ne proviennent pas forcément d'estuaires en raison de données moins nombreuses. Les estuaires ont été ciblés ici, car ce sont des milieux offrant une richesse et une diversité biologique importante. En effet, ces zones représentent un lieu de vie, un secteur

de nourricerie, un lieu de reproduction, d'alimentation ou une voie de migration notamment pour des espèces marines ou amphibalines. De plus, l'estuaire de la Gironde est le site d'étude principal de cette thèse.

Ainsi, malgré les restrictions d'utilisation des POP, ils sont toujours présents de manière ubiquiste dans l'environnement. Les niveaux de contamination sont généralement plus élevés pour les POP historiques (notamment les PCB) que pour les retardateurs de flamme alternatifs. De façon générale, des concentrations plus basses en POP et en retardateurs de flamme alternatifs sont observées dans la phase dissoute par rapport à la phase sédimentaire et au biote (**Tableau 14** et **Tableau 15**). C'est la raison pour laquelle les niveaux en POP et en retardateurs de flamme alternatifs ont été dosés dans les compartiments biotique et abiotique et non dans les eaux des rivières, des fleuves et estuaires étudiés dans le cadre de cette thèse.

Composés	Eau	Sédiment	Crevettes	Sole	Bar commun	Anguille jaune	
$\sum PCB_{indicateurs}$	2,0-21,2 ⁽¹⁾	$\begin{array}{c} <\!\!\! \text{LD} - 106^{\ (2)} \\ 0,047 - 136^{\ (3)} \\ 0,09 - 19^{\ (4)} \end{array}$	470-6200 (5)	2100 - 7700 ⁽⁵⁾	133 - 5765 616 - 10478 ⁽⁶⁾	$\frac{150 \pm 62 - }{4812 \pm 3348}$	
ΣΟϹΡ	0,02-5,2	1,0-17,9 (9)	91 - 240 ⁽⁵⁾	230 - 550 ⁽⁵⁾	$\frac{18-374}{131-1219}^{(6)^{**}}$	_	
∑PBDE	0,003 - 0,5	$\begin{array}{c} 0,01-12 \ ^{(4)} \\ 0,52-1200 \ ^{(3)} \end{array}$	0,10-0,16 (11)+++	$0,09-0,39 \\ (11)^{+++}$	-	$\begin{array}{c} 24\pm14-\\ 219\pm177^{\ (7)} \end{array}$	
HBCD	—	<ld 1,08<sup="" –="">(12)</ld>	28 - 38 ^{(13)*}	$110 - 1100^{(13)*}$	-	$6-690^{(14)}$	

Tableau 14 : Niveaux de contamination en POP dans l'eau (ng.L⁻¹), le sédiment (ng.g⁻¹) et quelques organismes aquatiques issus d'estuaires (ng.g⁻¹ de poids lipidique pour tous sauf cases grisées en ng.g⁻¹ de poids frais)

^{*}α-HBCD, ^{**}Σ4,4'-DDT, ^{***}ΣDDT, ⁺ΣPBDE₂₂, ⁺⁺ΣBDE-47, -99, -100, ⁺⁺⁺BDE-47 ⁽¹⁾Cailleaud et al., 2007, ⁽²⁾Cachot et al., 2006, ⁽³⁾Van Ael et al., 2014, ⁽⁴⁾Anim et al., 2017, ⁽⁵⁾Voorspoels et al., 2004, ⁽⁶⁾Schnitzler et al., 2011, ⁽⁷⁾Tapie et al., 2011, ⁽⁸⁾Tan et al., 2009, ⁽⁹⁾Lesueur et al. 2015, ⁽¹⁰⁾ Oros et al., 2005, ⁽¹¹⁾Bragigand et al., 2006, ⁽¹²⁾Feng et al., 2012, ⁽¹³⁾Janak et al., 2005, ⁽¹⁴⁾Morris et al., 2004

Tableau 15 : Niveaux de contamination en certains retardateurs de flamme alternatifs dans l'eau (ng.L⁻¹), le sédiment (ng.g⁻¹) et des poissons (ng.g⁻¹ de poids lipidique)

Composés	Eau	Sédiment	Poissons	
BTBPE	<ld <sup="">(1) 0,002 ⁽²⁾</ld>	0,04 - 0,53 ⁽³⁾	0,13-0,95 ⁽²⁾	
PBT	<ld <sup="">(1)</ld>	0,01 – 0,24 ⁽⁴⁾	_	
DBDPE	<ld <sup="">(2)</ld>	<LD $- 30,5$ ⁽³⁾ 0,65 $- 9,8$ ⁽⁴⁾ 12.50 $- 280$ ⁽⁵⁾	<ld -="" 130<sup="">(6)</ld>	
DP	$\begin{array}{c} 0,00003 \pm 0,00007 - \\ 0,00055 \pm 0,00081 \end{array} (^{7)}$	<ld 2,13="" <sup="" –="">(3)</ld>	$\begin{array}{c} 0,02-4,4 \ {}^{(8)}\\ 2,0-126 \ {}^{(9)}\end{array}$	
BEH-TEBP	<ld-0,0013<sup>(10)</ld-0,0013<sup>	—	$7,4\pm 2,4$ ⁽¹¹⁾	
DPTE	<ld-0,0003 <sup="">(10)</ld-0,0003>	_	$16,06 \pm 5,7^{\ (11)}$	
PBEB	_	<ld -="" 0,2<sup="">(5)</ld>	$0,28 \pm 0,19^{\ (11)}$	
HBB	<ld -="" 0,000003="" <sup="">(10)</ld>	<ld 0,22<sup="" –="">(5)</ld>	<ld 2,4="" <sup="" –="">(12)</ld>	
DDC-Ant	_	<ld -="" 1,04<sup="">(10)</ld>	<ld -="" 12="" <sup="">(6) <ld -="" 0,04="" <sup="">(13)</ld></ld>	

⁽¹⁾ Möller et al., 2011, ⁽²⁾ Law et al., 2006, ⁽³⁾ Chen et al., 2013, ⁽⁴⁾ López et al., 2011, ⁽⁵⁾ Poma et al., 2014a, ⁽⁶⁾ Santín et al., 2013, ⁽⁷⁾ Qi et al., 2010, ⁽⁸⁾ Tomy et al., 2007, ⁽⁹⁾ Kang et al., 2010, ⁽¹⁰⁾ Barón et al., 2014, ⁽¹¹⁾ Sühring et al., 2013, ⁽¹²⁾ Poma et al., 2014b, ⁽¹³⁾ Rjabova et al., 2016

Les POP, tout comme les retardateurs de flamme alternatifs, ont été analysés dans divers organismes à travers le monde. A titre d'exemple, des concentrations en syn-DDC-CO, anti-DDC-CO, DDC-DBF et DDC-Ant de l'ordre de 2 à 10 ng.g-1 poids lipidique (pl) ont été déterminées dans des grands dauphins issus du détroit de Gibraltar (Barón et al., 2015). Des retardateurs de flamme (PBDE (Σ PBDE₁₃ : moyennes comprises entre 0,5 – 25,8 ng.g⁻¹ pl), HBCD (movennes comprises entre <LD – 23,3 ng.g⁻¹ pl), HBB (movennes comprises entre <LD – 1,20 ng.g⁻¹ pl), BTBPE (movennes comprises entre <LD – 0,30 ng.g⁻¹ pl), EH-TBB (moyennes comprises entre <LD – 1,12 ng.g⁻¹ pl), PBEB (moyennes comprises entre <LD – 0,03 ng.g⁻¹ pl)) ont également été détectés chez des phoques issus de l'Arctique canadien (Houde et al., 2017). Des PBDE (médiane selon les espèces : 330 – 5500 ng.g⁻¹ pl), les isomères de l'HBCD (médiane selon les espèces : 330 - 5500 ng.g-1 pl), du Déchlorane Plus (médiane selon les espèces : < 6,0 - 37,4 ng.g⁻¹ pl), du PBEB (médiane selon les espèces : <LD – 0,2 ng.g⁻¹ pl) ont été détectés dans des courbines blanches, des œufs de cormoran à aigrettes, ainsi que dans des phoques issus de la baie de San Francisco (Klosterhaus et al., 2012). Des PCB $(1797 - 10537 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pl})$, PBDE $(4,6 - 78,4 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pl})$, OCP $(\sum \text{DDT} : 31,5 - 206 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pl}))$, de l'HBCD (< 0,3 – 41,1 ng.g⁻¹ pl) ont été quantifiés chez des ours polaires d'Alaska (McKinney et al., 2011). Dans les différentes études, les teneurs en PCB sont généralement supérieures aux teneurs en PBDE, elles-mêmes supérieures aux teneurs en HBCD et retardateurs de flamme alternatifs.

La présence de plusieurs de ces composés dans les poissons, les oiseaux et les mammifères indique qu'ils sont biodisponibles, peuvent être absorbés et, dans certains cas, des phénomènes de bioaccumulation ou de bioamplification peuvent se produire.

3. Evolution des concentrations au cours du temps

Les niveaux d'imprégnation en POP ont été suivis chez différentes espèces, ou encore dans des sédiments par différents auteurs sur les dernières décennies. De manière générale, les mesures prises c'est-à-dire les interdictions et restrictions mises en œuvre ont permis une baisse des niveaux de concentrations des polluants organiques persistants.

A titre d'exemple, les concentrations en PCB, en DDT, en HCH et en HCB ont considérablement diminué dans la plupart des séries chronologiques de la plupart des sites au cours des trois à quatre dernières décennies, à la fois dans la mer Baltique et sur la côte ouest suédoise (Nyberg et al., 2015). La diminution du CB-153 était comprise entre 2 et 9 % par an (Figure 19) tandis que les concentrations en HCB ont diminué de 2,5 à 9,9 % par an (Figure 19) (Nyberg et al., 2015). Montrant ainsi que les interdictions et les restrictions mises en œuvre dans les années 1970 et 1980, ont eu l'effet escompté (Nyberg et al., 2015). Par ailleurs, en 25 ans (entre 1984 et 2009), une baisse des niveaux de concentrations en PCB de 81 % a été observée chez les jeunes phoques prélevés sur Gertrude Island dans l'Etat de Washington (Figure 20(a)) (Ross et al., 2013). Ceci indique que les règlements adoptés aux États-Unis en 1976 et au Canada en 1977 ont permis de réduire les intrants de PCB. Pour les concentrations en PBDE dans les jeunes phoques, elles ont augmenté de façon exponentielle pendant la période 1984 – 2003, mais elles semblaient baisser en 2009 (Figure 20(b)) (Ross et al., 2013). La baisse apparente des niveaux de PBDE en 2009 peut refléter le retrait des formulations de c-Penta-BDE et c-Octa-BDE depuis 2004 (Ross et al., 2013). Des tendances à la baisse des concentrations en Σ DDT sont également observées chez des bivalves prélevés dans le golfe du Mexique et sur les côtes Est et Ouest des Etats-Unis entre 1985 et 2010 (Figure 21) (Sericano
Chapitre I : Synthèse bibliographique

et al., 2014). L'analyse de carottes sédimentaire du bassin de la Seine, a permis de voir que le profil de concentration en PCB au cours du temps est similaire à la production et à la consommation des PCB (Figure 22) : avec notamment une première phase rapide de diminution dans les années 1980, corrélée à l'interdiction de l'utilisation de PCB dans les systèmes ouverts (1975) (Lorgeoux et al., 2016). Des PBDE et de l'HBCD ont été dosés dans des œufs de trois espèces d'oiseaux marins de la côte Pacifique du Canada et (Miller et al., 2014). Les concentrations en PBDE dosés dans des œufs de trois espèces d'oiseaux marins de la côte Pacifique du Canada retracent la période 1990 - 2010; les concentrations en PBDE ont augmenté jusqu'au début des années 2000, pour finalement diminuer (Figure 23) (Miller et al., 2014). Ceci est vraisemblablement lié aux restrictions mises en place en Amérique du Nord pour contrôler les PBDE (Miller et al., 2014). Tandis qu'une augmentation exponentielle de 1990 à 2010 a été observée pour les concentrations en HBCD dosés dans des œufs de trois espèces d'oiseaux marins de la côte Pacifique du Canada (Figure 23); ceci reflète l'utilisation de l'HBCD en remplacement du c-Penta-BDE et du c-Octa-BDE (Miller et al., 2014). Il est probable que l'on assiste dans quelques années à une baisse des concentrations en HBCD en raison des réglementations mises en œuvre.

Pour les retardateurs de flammes alternatifs, la présence de certains de ces composés dans les sédiments est observée dès la fin du $20^{\text{ème}}$ siècle. A titre d'exemple, l'HBB a été détecté dans des sédiments de rivières (6 et 60 ng.g⁻¹ ps) et d'estuaires (<0,5 – 6 ng.g⁻¹ ps) prélevés entre 1981 et 1983 (Watanabe et al., 1986). Lors de l'analyse d'une large gamme de produits chimiques, du DBE-DBCH a été détecté dans un échantillon de sédiments collecté en 1996 au niveau d'un canal à sec à proximité d'une conduite d'évacuation de l'usine Frutarom VCM / PVC près de Haifa, Israël (Santillo et al., 1997). Des teneurs en PBT comprises entre <1 et 25 ng.g⁻¹ ps avaient été obtenues dans des sédiments de surface prélevés en 1993 dans les rivières Havel et Spree près de Berlin en Allemagne (Scwarzbauer et al., 2001). Tandis que le DBDPE a été détecté pour la première fois dans des sédiments prélevés en 2001 issus de l'estuaire de l'Escaut (24 ng.g⁻¹ ps) (Kierkegaard et al., 2004). Par ailleurs, grâce à des carottes de sédiments prélevées dans les lac Michigan et Ontario, il est possible de voir une augmentation des teneurs en BTBPE entre les années 1970 et 2000 (**Figure 24**) (Hoh et al., 2005 ; Qiu et Marvin, 2007 ; Eljarrat et Barceló, 2011), peut-être en lien avec l'évolution des usages.



Figure 19 : Concentrations en CB-153 et HCB (ng.g⁻¹ pl) du biote marin Suédois prélevées entre 1969 et 2012. Les lignes rouges linéaires montrent une tendance significative pendant toute la période et les lignes linéaires bleues des tendances significatives pour les 10 dernières années (p<0,05) (Nyberg et al., 2015).

Chapitre I : Synthèse bibliographique



Figure 20 : Tendances temporelles (1984 – 2003) pour les PCB totaux (a), PBDE totaux (b) chez des jeunes phoques issus de Gertrude Island dans l'état de Washington, États-Unis (Ross et al., 2013)



Figure 21 : Concentrations médianes $\sum DDT$ (ng.g⁻¹ ps) chez des bivalves issus du Golfe du Mexique et des côtes Est et Ouest des USA (Sericano et al., 2014)



Figure 22 : Concentrations en ∑7*PCB dans une carotte sédimentaire prélevée sur le site de Bouafles situé dans le bassin de la Seine (Lorgeoux et al., 2016)*



Figure 23 : Concentrations en HBCD (axe y) et en ΣPBDE (axe y secondaire) en fonction du temps dans des œufs de Pétrel cul-blanc de l'île d'Hippa (a.), des œufs de Macareux rhinocéros de l'île Cleland (b.), des œufs de Pétrel cul-blanc de l'île de Cleland (c.) et des œufs de Macareux rhinocéros de l'île Lucy (Miller et al., 2014)



Figure 24 : Evolution temporelle des concentrations en BTBPE dans les sédiments des Lacs Ontario (Qiu et Marvin, 2007) et Michigan (Hoh et al., 2005 ; Eljarrat and Barceló, 2011)

4. Bioamplification des POP et des retardateurs de flamme alternatifs

Il est largement observé que les organismes peuvent atteindre des concentrations élevées de certains contaminants organiques par rapport aux concentrations de ces substances dans les différents compartiments des écosystèmes où elles vivent (Figure 25).



Figure 25 : Bioamplification des PCB (www.recherchespolaires.inist.fr)

En effet, la bioamplification des POP est déjà largement documentée à travers le monde (pour les PCB (Bodin et al., 2008 ; Wu et al., 2009 ; Byun et al., 2013 ; Van Ael et al., 2013 ; Figueiredo et al., 2014 ; Kobayashi et al., 2015 ; Ren et al., 2017), PBDE (Law et al., 2006 ; Kelly et al., 2008 ; Wu et al., 2009 ; Yu et al., 2009 ; Hu et al., 2010 ; Poma et al., 2014c ; Kobayashi et al., 2015 ; Pérez-Fuentetaja et al., 2015), OCP (Wang et al., 2012 ; Byun et al., 2013 ; Van Ael et al., 2013 ; Ren et al., 2017), HBCD (Tomy et al., 2004 ; Law et al., 2006 ; Haukås et al., 2010 ; Zhang et al., 2013 ; Poma et al., 2014c)). Pour l'HBCD, des TMF supérieurs à 1 sont généralement observés pour la Σ -HBCD ou l' α -HBCD (Tomy et al., 2004; Law et al., 2006 ; Haukås et al., 2010 ; Zhang et al., 2013 ; Poma et al., 2014c), en effet le β - et γ -HBCD sont très peu présents dans les organismes aquatiques ; en raison de la métabolisation préférentielle du γ-HBCD en α-HBCD (Covaci et al., 2006a ; Tomy et al., 2008 ; Zhao et al., 2010 ; Koch et al., 2015). Pour les PBDE, des TMF supérieurs à 1 pour le BDE-47 sont généralement observés (Law et al., 2006 ; Kelly et al., 2008 ; Wu et al., 2009 ; Yu et al., 2009 ; Hu et al., 2010 : Poma et al., 2014c : Kobavashi et al., 2015 : Pérez-Fuentetaja et al., 2015), ce composé est majoritaire chez les organismes en raison d'un taux d'absorption élevé de ce congénère mais aussi de la débromation in vivo de congénères qui possèdent un degré de bromation supérieur tels que le BDE-99 (Stapleton et al., 2004a). L'amplification trophique du CB-153 a largement été étudiée et est généralement supérieure à 1, c'est pourquoi Borgå et al. (2012) conseille d'inclure ce composé comme référence positive d'amplification trophique pour évaluer le potentiel d'amplification trophique d'autres composés chimiques.

Concernant les HAP, les capacités de biotransformation de ces composés chez les vertébrés marins empêchent une bioamplification importante le long de la chaîne trophique (Broman et al., 1990; Wan et al., 2007). Une dilution le long de la chaîne trophique a d'ailleurs été observée dans l'article de Wan et al. (2007); cette dilution trophique semble résulter de faibles capacités

d'assimilation et d'une forte biotransformation des HAP par les organismes de niveaux trophiques supérieurs.

Des TMF relativement comparables ont pu d'ores et déjà être déterminés pour la somme des isomères de l'HBCD et l'HBB (1,82 et 1,46 respectivement) dans des organismes issus d'un réseau trophique d'eau douce en Chine (Wu et al., 2010a). Des phénomènes de bioamplification ont déjà été illustrés dans la littérature notamment pour le syn- et anti-DDC-CO (TMF compris entre 0,5 et 11,3 et entre 1,9 et 6,5 pour le syn-et anti-DDC-CO respectivement) (Tomy et al., 2007 ; Wu et al., 2010b ; Wang et al., 2015) ou pour le Déchlorane Plus (Na et al., 2017).

Ainsi, l'utilisation de TMF est utile pour caractériser le potentiel de bioaccumulation d'un produit chimique car les TMF fournissent une mesure globale de la bioamplification dans les réseaux trophiques (Conder et al., 2012). En effet, les TMF fournissent des informations précieuses concernant le potentiel de bioaccumulation et devraient être intégrés à la prise de décision réglementaire (Conder et al., 2012). Cependant, une grande variabilité entre les TMF peut exister (à titre d'exemple : selon les études la valeur de TMF du CB-153 peut s'étendre de 1,1 à 8,3 (Byun et al., 2013 ; Van Ael et al., 2013 ; Kobayashi et al., 2015 ; Ren et al., 2017). Cette variabilité peut résulter de différents facteurs comme le nombre d'échantillons, le traitement des échantillons (filets vs organismes entiers), les propriétés intrinsèques des différents organismes, les différences entre les réseaux trophiques et les caractéristiques des écosystèmes, les variations spatiales ou saisonnières de la contamination du milieu, ou encore les variations temporelles des signatures isotopiques des organismes étudiés (Borgå et al., 2012b). Le traitement des données peut également être une source de variabilité avec par exemple l'utilisation de régression linéaire simple vs l'application de modèle de type GLMM (Generalized Linear Mixed Model), modèle permettant de prendre en compte les données censurées et l'hétérogénéité du nombre d'individu par taxon), ou encore, le traitement des données censurées (les données inférieures à la limite de détection (LD) doivent-elles être remplacées par la LD, par 0, par 0,5 x LD etc. ?). D'où l'importance d'avoir des méthodes analytiques performantes pour avoir le moins de données censurées possible.

C'est pourquoi, l'utilisation des TMF dans un contexte réglementaire est à l'heure actuelle controversée en raison des incertitudes liées à la fiabilité des mesures et à leur interprétation réglementaire (Mackay et al., 2016).

L'utilisation de TMF reste un outil puissant, et donne des informations précieuses sur le potentiel de bioamplification des composés chimiques. Cependant, des précautions doivent être prises pour obtenir des valeurs de TMF de qualité, car, comme vu précedemment, différents facteurs peuvent entraîner une grande variabilité entre les TMF. Cet outil sera utilisé dans le cadre de cette thèse, notamment pour comparer le potentiel de bioamplification des composés historiques et émergents.

IV. Techniques analytiques

Depuis les années 1960, les POP sont détectés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électron (ECD). Cette technique a plusieurs avantages : son coût relativement faible, sa sensibilité compatible avec les teneurs environnementales ; cet

Chapitre I : Synthèse bibliographique

instrument est d'ailleurs recommandé pour l'analyse de routine des OCP et PCB (Muir et Sverko, 2006). Un des principaux désavantages de cette méthode est son manque de sélectivité, en effet, les composés ne sont identifiés que grâce à leur temps de rétention, par ailleurs, une purification forte est nécessaire pour éliminer les interférents. Les PBDE quant à eux, sont majoritairement analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse en mode ionisation chimique négative (GC-NCI-MS), cette technique très sensible est très largement utilisée pour la détermination de faibles quantités de PBDE dans divers échantillons. Les composés bromés présentent un modèle typique de distribution avec la formation des ions caractéristiques du brome ; ils répondent essentiellement aux ions 79 et 81 (m/z) et sont identifiés principalement grâce à leur temps de rétention (Covaci et al., 2003). Ces techniques permettent d'avoir des limites de détection inférieures au ng.g⁻¹ tout à fait compatible avec les concentrations observées dans l'environnement. Cependant, aux vues des concentrations en retardateurs de flammes alternatifs attendues dans l'environnement, bien inférieures aux POP, comme cela a été illustré précédemment, des techniques analytiques plus performantes étaient nécessaires pour pouvoir détecter les retardateurs de flammes alternatifs.

D'ores et déjà, plusieurs revues de synthèse se sont intéressées aux techniques analytiques permettant d'analyser les retardateurs de flamme alternatifs bromés (Covaci et al., 2011 ; Papachlimitzou et al., 2012) et chlorés (Feo et al., 2012 ; Wang et al., 2016).

Les retardateurs de flammes alternatifs bromés sont généralement analysés en GC-ECNI-MS (ionisation chimique négative par capture d'électron) en sélectionnant les ions du brome pour les retardateurs de flamme bromés (m/z : 79 et 81) (Law et al., 2006 ; Gauthier et al., 2007, 2009 ; Stapleton et al., 2008 ; Tomy et al., 2008 ; López et al., 2009 ; Guardia et al., 2010 ; Zhou et al., 2010 ; Zhang et al., 2011 ; Cristale et Lacorte, 2013), ou en GC-EI-MS (impact électronique) (Vetter et Rosenfelder, 2008 ; Lacorte et al., 2010 ; Cristale et al., 2012). Les analyses en GC-ECNI-MS permettent une meilleure sensibilité tandis que les analyses effectuées en GC couplé à la spectrométrie de masse haute résolution (GC-HRMS) et la GC couplée à la spectrométrie de masse en tandem en mode ionisation électronique (GC-EI-MS/MS) demeurent plus spécifiques (Cristale et Lacorte, 2013), la quantification étant généralement basée sur les ions moléculaires (Vetter et Rosenfelder, 2008).

Pour les retardateurs de flamme chlorés, différentes approches en GC sont appliquées, les analyses peuvent être effectuées en GC-ECNI-MS (Hoh et al., 2006 ; Gauthier et al., 2007 ; Tomy et al., 2007 ; Wu et al., 2010b ; Jia et al., 2011 ; Siddique et al., 2012), en GC-NCI (Ren et al., 2011 ; Ben et al., 2013), en GC-NCI-MS/MS (Barón et al., 2012, 2014) et en spectrométrie de masse à haute résolution à impact électronique en mode positif (GC-EI-HRMS) (Kang et al., 2010 ; Guerra et al., 2011 ; Muñoz-Arnanz et al., 2011 ; Schlabach et al., 2011). Cependant, le mode EI n'est généralement pas recommandé pour l'analyse de composés chlorés comme le syn- et anti-DDC-CO, en raison de la faible intensité de l'ion moléculaire et de la fragmentation rétro-Diels-Alder formant un ion intense le m/z : 270 (C₅Cl₆⁺), qui est un ion commun à de nombreux composés organohalogénés (Feo et al., 2012).

Concernant les colonnes chromatographiques, étant donné que certains composés comme le DBDPE peuvent être soumis à une décomposition thermique (Papachlimitzou et al., 2012), des colonnes de GC courtes de 10 - 15 m peuvent être utilisées pour réduire le temps de séjour des analytes dans la colonne et ainsi minimiser la dégradation (Papachlimitzou et al., 2012). La séparation chromatographique des retardateurs de flamme alternatifs bromés est généralement

réalisée en utilisant des colonnes GC avec des phases à faible polarité. La majorité des colonnes sont courtes (10 - 15 m) avec des phases stationnaires composées principalement de 5% de phényle/95% de diméthylpolysiloxane (DB5-MS ou équivalent) et avec une épaisseur de film de 0,10 µm (Law et al., 2006 ; Gauthier et al., 2007, 2009 ; Kelly et al., 2008 ; Kolic et al., 2009; Wang et al., 2010; Wu et al., 2010; Ali et al., 2011; Papachlimitzou et al., 2012). Cette combinaison, longueur de colonne courte et phase stationnaire, permet des temps de résidence des analytes dans la colonne relativement courts, tout en offrant un faible degré de rétention (Papachlimitzou et al., 2012). Ceci est une caractéristique intéressante pour les retardateurs de flammes bromés (comme le DBDPE, le PBEB, le BTBPE etc.) qui sont caractérisés par des hauts poids moléculaires, des points d'ébullition élevés ou qui sont susceptibles de se décomposer dans la colonne (Papachlimitzou et al., 2012). Une autre colonne inerte, la Rtx-1614 a été utilisée dans plusieurs études (Venier et Hites, 2008 ; Venier et al., 2010 ; Poma et al., 2014c), cette colonne a été spécialement conçue pour l'analyse des PBDE et permet une meilleure réponse du BDE-209 qu'avec des colonnes conventionnelles (www.restek.fr). Les retardateurs de flamme alternatifs chlorés sont généralement analysés avec des colonnes de 15 ou 30 m (Wang et al., 2016), en utilisant des colonnes capillaires GC avec une phase stationnaire non polaire, telles que des colonnes DB-5MS (Ren et al., 2008 ; De la Torre et al., 2011 ; Jia et al., 2011 ; Zheng et al., 2014), DB-5HT (Muñoz-Arnanz et al., 2011b), DB-XLB (Zhang et al., 2011a ; Yan et al., 2012 ; Chen et al., 2013 ; Mo et al., 2013), CP-Sil 13 CB (Zhang et al., 2011b), VF-5MS (Peng et al., 2014), Rxi-5MS (Qiu et Hites, 2008) et Rtx-1614 (Ben et al., 2013b; Li et al., 2014; Peverly et al., 2015).

Les retardateurs de flamme alternatifs ont également pu être analysés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS). Un certain nombre de modes d'ionisation différents ont été appliqués, y compris l'ionisation par électronébulisation (ESI) (Arsenault et al., 2008), l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) (Zhou et al., 2010 ; Zhu et al., 2014) et la photoionisation par pression atmosphérique (APPI) (Gauthier et al., 2009 ; Zhou et al., 2010).

De nombreuses méthodes ont ainsi été utilisées pour analyser les retardateurs de flamme alternatifs mais la majorité d'entre elles ont été effectuées en chromatographie en phase gazeuse. Le **Tableau 16** répertorie les avantages et inconvénients des différentes techniques de détection des retardateurs de flamme. Comme vu précédemment, la détection par ECD n'est pas suffisamment sensible pour les retardateurs de flammes bromés et n'est pas assez sélective. Les techniques de détection par ECNI-LRMS et EI-HRMS ont une bonne sensibilité et sélectivité pour l'analyse des retardateurs de flamme. Le choix de la technique d'analyse pour analyser les retardateurs de flamme alternatifs s'est porté sur le développement d'une méthode haute résolution à l'aide d'un GC-Q-ToF MS.

Détection	Avantages	Inconvénients
ECD	Prix d'achat Coût de maintenance Facilité d'utilisation	Faible sensibilité pour les retardateurs de flamme bromés Gamme de linéarité restreinte Très faible sélectivité
EI-LRMS	Facilité d'utilisation des étalons marqués Bonne sélectivité	Faible sensibilité
ECNI-LRMS	Bonne sensibilité Bonne sélectivité pour les composés bromés	Maintenance fréquente de la source requise
EI-HRMS	Bonne sensibilité et très bonne sélectivité	Coût d'achat Coût de maintenance Difficulté d'utilisation

 Tableau 16 : Avantages et inconvénients des différentes techniques de détection des retardateurs de flamme bromés (Covaci et al., 2003)

Objectifs des travaux de thèse

En raison des pressions anthropiques croissantes engendrées par les composés organiques de synthèse sur les écosystèmes aquatiques, des suivis environnementaux sont nécessaires afin d'étudier la présence, le devenir, les processus de transfert des contaminants dans les organismes, et les phénomènes de bioamplification trophique. Ceci est primordial afin de progresser dans l'évaluation et la gestion des risques que présentent les polluants organiques pour l'environnement et l'Homme.

Ainsi, l'objectif général de ces travaux de thèse est de poursuivre l'étude des POP historiques tels que les PCB, OCP, PBDE. Ces composés représentent un problème environnemental majeur malgré le fait que les concentrations notamment en PCB, OCP, PBDE tendent à diminuer depuis leur interdiction. Depuis la réglementation des PCB, PBDE et HBCD, des retardateurs de flamme alternatifs ont été mis sur le marché. Ces retardateurs de flamme alternatifs ont été physico-chimiques similaires aux POP. D'où l'intérêt d'étudier en parallèle les POP historiques et les retardateurs de flamme alternatifs pour avoir une vision globale de la contamination.

Antérieurement au début de cette thèse, les PCB, OCP, PBDE et HAP étaient analysés en routine au laboratoire. Les retardateurs de flamme alternatifs qui sont supposés être à des niveaux inférieurs aux POP n'étaient pas encore analysés au laboratoire. Un des objectifs a donc été de développer une méthode analytique performante en GC-Q-ToF (limite de détection de l'ordre du pg.g⁻¹) afin de pouvoir analyser simultanément 17 retardateurs de flamme alternatifs. Le protocole de purification qui était initialement appliqué aux POP a été optimisé pour permettre l'analyse de ces retardateurs de flamme alternatifs plus sensibles à une acidification forte (Chapitre II). Le fait que cette méthode ait été développée en multi-résidus était un souhait fort pour réduire les coûts, le temps d'analyse, la quantité de solvants utilisés, ainsi que la masse d'échantillons nécessaire pour réaliser l'analyse.

Un autre objectif a été de poursuivre les efforts entrepris pour renseigner l'occurrence et le devenir des POP dans le compartiment biotique et abiotique. Pour cela, les niveaux et profils de contamination en PCB, OCP, PBDE et HAP dans des matières en suspensions (MES) issues du Lot et d'un de ses affluents, le Riou Mort, sous forte influence industrielle, ont été renseignés (Chapitre III). Les niveaux et profils de contamination en PCB, OCP, PBDE chez des espèces sentinelles telles que les barbeaux (*Barbus barbus*), les gardons (*Rutilus rutilus*), les chevaines (*Leuciscus cephalus*), etc. et des espèces d'intérêt majeur ou patrimonial comme les esturgeons européens (*Acipenser sturio*) et les anguilles (*Anguilla anguilla* et *Anguilla rostrata*) ont également été renseignés et sont présentés dans le Chapitre IV. L'étude des teneurs en POP dans des anguilles issues du système fluvio-estuarien de Gironde, se situe dans le prolongement de celle conduite par Tapie (2006). Ceci a permis d'évaluer l'évolution des concentrations en PCB et PBDE dans les anguilles entre 2004 (Tapie, 2006) et 2012 (Chapitre IV).

En raison d'une quantité d'échantillons non compatibles pour effectuer à la fois les analyses de POP et les analyses de retardateurs de flamme alternatifs, une comparaison des concentrations des POP historiques et des retardateurs de flamme alternatifs n'a pas pu être réalisée pour l'ensemble des échantillons. Cependant, en ce qui concerne l'estuaire de la Gironde, une comparaison des niveaux de concentrations en POP et retardateurs de flamme alternatifs dans le compartiment abiotique et biotique a pu être menée. L'échantillonnage du compartiment sédimentaire a pu être effectué sur le continuum Lot, Garonne, Gironde. Ceci avait pour but d'établir une cartographie de la contamination sédimentaire des zones subtidales et intertidales d'un estuaire macrotidal par les PCB, OCP, PBDE, HAP et les retardateurs de flamme alternatifs (Chapitre III). En ce qui concerne le compartiment biotique, l'objectif était de renseigner les niveaux et profils de contamination en PCB, OCP, PBDE, HBCD et retardateurs de flamme alternatifs chez des invertébrés et poissons issus de l'estuaire de la Gironde (Chapitre V), afin d'avoir une vision globale de la contamination de ces composés dans un estuaire macrotidal.

Enfin le dernier objectif était de renseigner la bioamplification de composés ciblés dans divers systèmes fluviaux et estuariens en France (Chapitre V). Des données de contamination ainsi que des données d'isotopes stables de l'azote (δ^{15} N) et du carbone (δ^{13} C) ont été générées afin de déterminer des TMF. Le calcul des TMF a été effectué grâce à trois différentes approches statistiques, deux de ces approches permettaient d'intégrer les valeurs censurées (inférieures à la limite de détection) dans le calcul des TMF, rendant la détermination des TMF plus robuste. Dans le cadre du projet ONEMA 38, l'étude de la bioamplification des isomères de l'HBCD et des PBDE a été réalisée sur 5 sites dans divers systèmes fluviaux, afin d'en évaluer la variabilité. Dans le cadre de ce même projet, l'utilisation des TMF comme outil prédictif dans un cadre réglementaire a également été discuté. Concernant l'estuaire de la Gironde, des TMF ont été déterminés pour les POP historiques et les retardateurs de flamme alternatifs, afin de comparer le potentiel de bioamplification de ces composés.

I. Molécules étudiées

En raison du nombre de classes de composés étudiées, seulement certaines molécules ont été sélectionnées. Ces choix ont été faits en fonction de la réglementation, de ce qui était largement retrouvé dans l'environnement, de la toxicité, de la persistance etc.

En 1982, le Bureau Communautaire de Référence de la Commission Européenne a sélectionné 7 polychlorobiphényles (PCB) (CB-28, -52, -101, -118, -138, -153 et -180) parmi les 209 congénères, ces PCB sont appelés PCB indicateurs (Dargnat et Fisson, 2010). Ils ont été sélectionnés en raison de leur persistance, de leur abondance dans l'environnement ainsi que de leurs propriétés toxicologiques. Les PCB indicateurs représentent près de 80 % des PCB totaux, à l'exception du PCB-118, les PCB indicateurs sont des PCB-NDL (PCB non dioxin like) (INERIS, 2011d). Au début de cette thèse les CB-50 et -28 n'étaient pas bien séparés chromatographiquement, ces deux composés étaient donc sommés. Par la suite une meilleure séparation a été obtenue mais le CB-50 a continué à être dosé dans un souci de comparabilité des résultats (**Tableau 17**).

Les pesticides organochlorés (OCP) : l'hexachlorobenzène (HCB), l'isomère γ de l'hexachlorocyclohexane (lindane = γ -HCH), le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) et ses produits de dégradation à savoir le dichlorodiphényldichloroéthylène (DDE) et le dichlorodiphényldichloroéthane (DDD) ont été sélectionnés dans le cadre de cette thèse. En effet, bien qu'interdits depuis de nombreuses années (DDT : 1972, HCB : 1988, lindane : 1998 (Lachambre et Fisson, 2007)), ces composés, de par leur persistance, sont toujours présents dans l'environnement (Covaci et al., 2005 ; Pikkarainen, 2007 ; Yasunaga et al., 2015 ; Milun et al., 2016). De plus, le lindane et l'HCB font partie des substances définies comme dangereuses et prioritaires dans le cadre de la Directive Cadre Eau (Parlement Européen et Conseil Union Européenne, 2008). Le DDT, ses métabolites ainsi que les isomères du HCH et l'HCB sont également classés comme perturbateurs endocriniens avérés (catégorie 1) par l'Union Européenne (Lachambre et Fisson, 2007) (Tableau 17).

Concernant les polybromodiphényléthers (PBDE), il existe 209 congénères, il paraît donc inenvisageable de travailler sur l'ensemble des congénères. L'EFSA recommande de rechercher 8 congénères en priorité en se basant sur la faisabilité analytique, les volumes de production, la présence des composés dans les denrées alimentaires, la persistance dans l'environnement et la toxicité de ces composés (EFSA, 2006). Dans le cadre de cette thèse, les composés recommandés l'EFSA été à savoir par ont recherchés, les BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 et -209, ainsi que le BDE-49 qui est un produit de débromation du BDE-99 démontré chez le saumon, la carpe ou encore la truite (Browne et al., 2009; Roberts et al., 2011; McClain et al., 2012) (Tableau 17).

Les isomères de l'hexabromocyclododecane (HBCD) classés dans l'annexe A de la Convention de Stockholm paraissent importants à étudier. Ces composés présentant un fort potentiel de bioaccumulation et de bioamplification ont été analysés chez des poissons et des invertébrés issus du bassin du Rhône et de la Loire, mais aussi de l'estuaire de la Gironde pour tenter de calculer des facteurs d'amplification trophiques (TMF) (Tableau 17).

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sélectionnés pour les analyses sont les 16 HAP prioritaires listés pas l'agence environnementale américaine depuis 1976 (Wilson et Jones, 1993) ainsi que le perylène et le benzo(e)pyrène. Les HAP ont été dosés seulement dans les matières en suspensions (MES) et les sédiments. Les analyses dans le biote ne paraissaient pas pertinentes, en effet même si les HAP sont lipophiles (**Tableau 17**), ils sont aisément biotransformés par de nombreuses espèces, il n'y a donc pas de phénomène de bioamplification (Amiard, 2011).

En raison des restrictions d'utilisation des PCB, et plus récemment des PBDE et HBCD en tant que retardateurs de flamme, certains composés avec des propriétés similaires ont été utilisés en remplacement; on parle de retardateurs de flamme alternatifs (RFA). C'est par exemple le cas l'EH-TBB (2-ethylhexyl 2,3,4,5-tétrabromobenzoate) et du **BEH-TEBP** de (bis(2-ethylhexyl)tétrabromophthalate) utilisés en remplacement des mélanges Penta-BDE, du BTBPE (1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane) qui remplace l'Octa-BDE ou encore du DBDPE (décabromodiphenyl éthane) qui remplace le Déca-BDE (Brandsma et al., 2015). Ces composés de par leurs propriétés peuvent présenter des risques et sont donc importants à étudier. Certains de ces composés comme le DBE-DBCH (1,2-dibromo-4-(1,2dibromoéthyl)cyclohexane), le BTBPE, le DBDPE et le DDC-CO (déchlorane Plus) présentent un potentiel de persistance et de bioaccumulation (Tao et al., 2016). L'HBB (hexabromobenzène), le PBT (pentabromotoluène), le PBEB (1,2,3,4,5-pentabromo-6ethylbenzene), le BEH-TEBP, le BTBPE, l'EH-TBB et le DBE-DBCH (1,2-dibromo-4-(1,2dibromoéthyl)cyclohexane) sont fréquemment retrouvés dans différentes matrices à savoir l'air, les sédiments, le biote, la poussière... (Schlabach et al., 2011 ; Haglund et al., 2016). Les déchloranes comme aCl10- DCC-CO (decachloropentacyclooctadecadiene) et aCl11-DDC-CO (undecachloropentacyclooctadecadiene) ont été détectés dans du sang humain, des dauphins, des sédiments (Sverko et al., 2008 ; De La Torre et al., 2012 ; Wang et al., 2015), les déchloranes DDC-DBF (déchlorane 602) et DDC-Ant (déchlorane 603) ont été détectés dans du biote et d'autres matrices environnementales (Sverko et al., 2010, 2011; Sühring et al., 2013; Wang et al., 2015). Le DBHCTD (5,6-dibromo-1,10,11,12,13,13-hexachlorotricyclo[8.2.1.0²,⁹]tridec-11-ene) a été détecté dans l'air et des poussières à l'intérieur de résidences Canadiennes (Zhu et al., 2008). Ainsi, 17 composés de cette famille « nouveaux retardateurs de flamme » ont été sélectionnés dans le cadre de cette thèse. L'ensemble de ces 17 composés est présenté Tableau 17.

Le **Tableau 17** représente l'ensemble des composés étudiés au cours de cette thèse, leur structure, numéro CAS, masse molaire, Log Kow. Le Log Kow permet d'évaluer le caractère lipophile d'une molécule ; plus le log Kow sera élevé plus la molécule aura un caractère lipophile et inversement, si le log Kow est supérieur à 3, les substances sont considérées hydrophobes et potentiellement bioaccumulables (Amiard, 2011).

Structure	Acronyme	Noms	Formule chimique	CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Log Kow
	CB-50	2,2',4,6'-Tétrachlorobiphényle	C12H6Cl4	62796-65-8	291,988	6,34
a c c c	CB-28	2,4,4'-Trichlorobiphényle	$C_{12}H_7Cl_3$	7012-37-5	257,543	5,62
	CB-52	2,2',5,5'-Tétrachlorobiphényle	$C_{12}H_6Cl_4$	35693-99-3	291,988	6,09
	CB-101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphényle	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	37680-73-2	326,433	6,80
	CB-118	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphényle	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	31508-00-6	326,433	7,12
	CB-153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	35065-27-1	360,878	7,75
	CB-138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphényle	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	35693-92-6	360,878	7,44
$\frac{2}{2}$ $+$ $\frac{2}{2}$ $+$ $\frac{2}{2}$ $+$ $\frac{2}{2}$	CB-180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphényle	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	35065-29-3	395,323	8,27

Tableau 17: Structure, formule chimique, numéro CAS, masse molaire et log Kow des composés étudiés. Sources : chemspider, Sverko et al.,2011 ; Bergman et al., 2012 ; Venkatesan and Halden, 2014 ; Haglund et al., 2016

Structure	Acronyme	Noms	Formule chimique	CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Log Kow
	НСВ	Hexachlorobenzène	C ₆ Cl ₆	118-74-1	284,782	5,73
	ү-НСН	(1R,2S,3r,4R,5S,6r)-1,2,3,4,5,6- Hexachlorocyclohexane	C ₆ H ₆ Cl ₆	58-89-9	290,830	4,14
	2,4'-DDT	1-Chloro-2-[2,2,2-trichloro-1-(4- chlorophényl)éthyl]benzène	C14H9Cl5	789-02-6	354,486	6,79
	4,4'-DDT	1,1'-(2,2,2-Trichloro-1,1-éthanediyl)bis(4- chlorobenzène)	C14H9Cl5	50-29-3	354,486	6,91
	2,4'-DDE	1-Chloro-2-[2,2-dichloro-1-(4- chlorophényl)vinyl]benzène	C14H8Cl4	3424-82-6	318,025	6,00
	4,4'-DDE	1,1'-(2,2-Dichloro-1,1-éthènediyl)bis(4- chlorobenzène)	C14H8Cl4	72-55-9	318,025	6,51
	2,4'-DDD	1-Chloro-2-[2,2-dichloro-1-(4- chlorophényl)éthyl]benzène	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	53-19-0	320,041	5,87
	4,4'-DDD	1,1'-(2,2-Dichloro-1,1-éthanediyl)bis(4- chlorobenzène)	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	72-54-8	320,041	6,02

Structure	Acronyme	Noms	Formule chimique	CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Log Kow
Br Br	BDE-28	2,4-Dibromo-1-(4-bromophénoxy)benzène 2,4,4'-TriBDE	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	41318-75-6	406,895	6,31
Br Br Br Br Br	BDE-47	1,1'-Oxybis(2,4-dibromobenzène) 2,2',4,4'-TetraBDE	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	5436-43-1	485,791	6,68
Br Br Br Br	BDE-49	1,4-Dibromo-2-(2,4-dibromophénoxy)benzène 2,2',4,5'-TetraBDE	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	243982-82-3	485,791	7,46
Br Br Br Br Br Br	BDE-99	1,2,4-Tribromo-5-(2,4-dibromophenoxy)benzene 2,2',4,4',5-PentaBDE	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	60348-60-9	564,688	7,31
Br Br Br Br Br	BDE-100	1,3,5-Tribromo-2-(2,4-dibromophénoxy)benzène 2,2',4,4',6-PentaBDE	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	189084-64-8	564,688	8,03
Br Br Br	BDE-153	1,1'-Oxybis(2,4,5-tribromobenzène) 2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	68631-49-2	643,584	7,93
Br Br Br Br Br Br	BDE-154	1,3,5-Tribromo-2-(2,4,5-tribromophénoxy)benzène 2,2',4,4',5,6'-HexaBDE	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	207122-15-4	643,584	8,83
Br Br Br Br	BDE-183	1,2,3,5-Tétrabromo-4-(2,4,5- tribromophénoxy)benzène 2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	207122-16-5	722,48	9,49
Br B	BDE-209	1,1'-Oxybis(pentabromobenzène) décaBDE	C ₁₂ Br ₁₀ O	1163-19-5	959,168	12,10

Structure	Acronyme	Noms	Formule chimique	CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Log Kow
Br B	α-HBCD	α-hexabromocyclododécane	$C_{12}H_{18}Br_6$	134237-50-6	641,70	7,74
Br Br Br	β-HBCD	β-hexabromocyclododécane	$C_{12}H_{18}Br_6$	134237-51-7	641.70	7.74
Br Br Br	γ-HBCD	γ-hexabromocyclododécane	$C_{12}H_{18}Br_6$	134237-52-8	641,70	7,74
	Acénaphthène	Acénaphthène	C ₁₂ H ₁₀	83-32-9	154,208	3,92
	Acénaphthylène	Acénaphthylène	C ₁₂ H ₈	208-96-8	152,192	3,94
	ANT	Anthracène	C ₁₄ H ₁₀	120-12-7	178,229	4,45
	BaA	Benzo(a)Anthracène	C ₁₈ H ₁₂	56-55-3	228,288	5,76
	BbF	Benzo(b)Fluoranthène	C ₂₀ H ₁₂	205-99-2	252,309	5,78
	BkF	Benzo(k)Fluoranthène	$C_{20}H_{12}$	207-08-9	252,309	6,11

Structure	Acronyme	Noms	Formule chimique	CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Log Kow
	BghiP	Benzo(ghi)Perylène	C ₂₂ H ₁₂	191-24-2	276,331	6,70
	BaP	Benzo(a)Pyrène	C ₂₀ H ₁₂	50-32-8	252,309	5,99
	BeP	Benzo(e)Pyrène	C20H12	192-97-2	252,309	6,44
	CHR	Chrysène	C ₁₈ H ₁₂	218-01-9	228,288	5,81
<u>gag</u>	DahA	Dibenzo(ah)Anthracène	C ₂₂ H ₁₄	53-70-3	278,347	6,54
80	FLA	Fluoranthène	C ₁₆ H ₁₀	206-44-0	202,251	5,16
	FL	Fluorène	C13H10	86-73-7	166,219	4,18
	IcdP	Indeno(123,cd)Pyrène	C ₂₂ H ₁₂	193-39-5	276,331	6,76
	NAPHT	Naphtalène	C10H8	91-20-3	128,171	3,30
	Per	Pérylène	C ₂₀ H ₁₂	198-55-0	252,309	6,25

Structure	Acronyme	Noms	Formule chimique	CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Log Kow
	PHE	Phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀	85-01-8	178,229	4,46
	PYR	Pyrène	C ₁₆ H ₁₀	129-00-0	202,251	4,88
	DBE-DBCH abTBECH	1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoéthyl)cyclohexane	$C_8H_{12}Br_4$	3322-93-8	427,797	4,82
Br Br Br Br Br	PBT	1,2,3,4,5-Pentabromo-6-méthylbenzène Pentabromotoluène	$C_7H_3Br_5$	87-83-2	486,619	6,25
Br Br Br Br Br	PBEB	1,2,3,4,5-Pentabromo-6-éthylbenzène	$C_8H_5Br_5$	85-22-3	500,65	6,76
Br Br Br	TBP-DBPE DPTE	1,3,5-Tribromo-2-(2,3-dibromopropoxy)benzène	C9H7Br5O	35109-60-5	530,671	5,82
Br CI CI CI	DBHCTD HCDBCO	5,6-Dibromo-1,10,11,12,13,13- hexachlorotricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]tridéc-11-ène	C ₁₃ H ₁₂ Br ₂ Cl ₆	51936-55-1	540,76	7,62

Structure	Acronyme	Noms	Formule chimique	CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Log Kow
Br Br	EH-TBB EHTBB	2,3,4,5-Tétrabromobenzoate de 2-éthylhexyle	C ₁₅ H ₁₈ Br ₄ O ₂	183658-27-7	549,918	7,73
$Br \\ Br \\$	HBB	Hexabromobenzène	C_6Br_6	87-82-1	551,488	6,11
	aCl10-DDC-CO aCl10DP	decachloropentacyclooctadecadiene	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₁₀	N/A	584,84	N/A
	DDC-DBF Dec-602	1,4,5,6,7,11,12,13,14,14,15,15-Dodécachloro-9- oxapentacyclo[9.2.1.1 ^{4,7} .0 ^{2,10} .0 ^{3,8}]pentadéca-5,12- diène Déchlorane-602	C ₁₄ H ₄ Cl ₁₂ O	31107-44-5	613,62	8,3
	aCl11-DDC-CO aCl11DP	undecachloropentacyclooctadecadiene	$C_{18}H_{13}Cl_{11}$	N/A	584,84	N/A
	DDC-Ant Dec-603	3,4,5,6,10,11,12,13,16,16,17,17- Dodécachlorohexacyclo[6.6.1.1 ^{3,6} .1 ^{10,13} .0 ^{2,7} .0 ^{9,14}]hept adéca-4,11-diène Déchlorane-603	C ₁₇ H ₈ Cl ₁₂	13560-92-4	637,68	9,14
	anti-DDC-CO anti-DP	anti-Déchlorane Plus	$C_{18}H_{12}Cl_{12}$	135821-74-8	653,73	9,03
	syn-DDC-CO syn-DP	syn-Déchlorane Plus	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₁₂	13521-03-3	653,73	9,03

Structure	Acronyme	Noms	Formule chimique	CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Log Kow
Br Br Br Br	BTBPE	1,1'-[1,2-Ethanediylbis(oxy)]bis(2,4,6- tribromobenzene) 1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane	C ₁₄ H ₈ Br ₆ O ₂	37853-59-1	687,64	8,31
	BEH-TEBP BEHTBP	bis(2-ethylhexyl) 3,4,5,6-tetrabromobenzene-1,2- dicarboxylate Bis(2-ethylhexyl) tétrabromophthalate	C ₂₄ H ₃₄ Br ₄ O ₄	26040-51-7	706,14	9,34
Br H ₃ C CH ₃ Br H ₃ C H ₃ Br H ₃ C H ₃ Br Br Br Br	OBTMPI OBIND	3,3,3a,4,4,5,6,7-octabromo-1,2,2-trimethyl-1- phenylindene	$C_{18}H_{12}Br_8$	155613-93-7	867,52	15,11
Br Br Br Br Br Br Br Br Br	DBDPE	2,3,4,5,6-Pentabromo-1-(2,3,4,5,6- pentabromophenoxy)benzene Décabromodiphenyl éthane	$C_{14}H_4Br_{10}$	84852-53-9	971,22	11,11

II. Description des sites d'études et échantillonnage

Dans le cadre de cette thèse les composés étudiés ont été recherchés dans le compartiment biotique (invertébrés, poissons) et dans le compartiment abiotique (sédiments, matières en suspensions (MES)). Les deux compartiments n'ont pas été simultanément échantillonnés sur chacun des sites d'études.

1. Compartiment abiotique

1.1. Sédiments

Les estuaires sont des zones de transition entre eaux douces et eaux marines. Ils jouent un rôle fondamental et représentent un lieu de vie, un secteur de nourricerie, un lieu de reproduction, d'alimentation ou une voie de migration notamment pour des espèces marines ou amphihalines. Situé dans le sud-ouest de la France, l'estuaire de la Gironde, avec une longueur de 76 km, une surface de 450 km² à marée basse et 635 km² à marée haute, est le plus grand estuaire de France et d'Europe Occidentale (Agence de l'Eau Adour Garonne, 1994). Cet estuaire qui naît de la confluence de la Dordogne et de la Garonne au niveau du Bec d'Ambès est caractérisé par une marée de type semi-diurne (période de 12h25). La marée dynamique se fait ressentir jusqu'aux environs de Casseuil sur la Garonne et Castillion-la-Bataille sur la Dordogne (Lobry, 2004). L'estuaire de la Gironde est caractérisé par une forte turbidité (1 – 5 g.L⁻¹ entre juillet et octobre 2005 (smeag.fr)); la Garonne et la Dordogne transportent à elles deux près de 2 millions de tonnes par an de matières en suspension, dont approximativement 70 % sédimentent dans l'estuaire (Cancino et Neves, 1999).

L'échantillonnage des sédiments a été fait principalement dans le cadre du projet région HALOGIR (Dynamique biogéochimique des contaminants organoHALOgénés dans l'estuaire de la GIRonde) adossée au projet « PFC-Gironde », financé depuis 2012 par l'INSU dans le cadre de l'action ECODYN (ECOtoxicologie, écoDYNamique des contaminants) de l'Initiative Structurante Ecosphère continentale et côtière (EC2CO) et rattaché au projet DYEZH (Trajectoires, Usages et Dynamiques de l'estuaire et des Zones Humides), cofinancé par le Conseil Régional d'Aquitaine. Le but de ce projet était d'établir une première cartographie de la contamination des sédiments de l'estuaire de la Gironde par des composés organohalogénés. Les échantillons ont été récoltés dans des barquettes d'aluminium de 250 mL grâce à une benne shipeck déployée sur le navire du Côtes de la Manche durant la campagne du 3 au 7 septembre 2014 (Figure 26a). Durant cette campagne 18 échantillons de sédiments répartis sur 7 transects ont été échantillonnés sur l'estuaire de la Gironde, et 3 échantillons répartis sur le transect 8 ont été prélevés en milieu marin dans le golfe de Gascogne (Figure 27). Les échantillons prélevés à bord du Côtes de la Manche ont été conservés dans des congélateurs à -20°C durant la mission, transportés dans des glacières à 5-8 °C lors du transit bateau laboratoire. Une fois arrivés au laboratoire les échantillons ont été congelés à -20 °C puis lyophilisés.



Figure 26: Prélèvement effectués grâce à la benne shipeck à bord du Cotes de la Manche (a), à un cône de Berthois à bord du zodiac (b)

Deux autres missions, ont permis d'échantillonner 13 zones intertidales de l'estuaire de la Gironde. Les vasières de la rive gauche (Neyran, Saint-Christoly-Médoc, Saint-Estephe, Pauillac, Lamarque et Macau) ont été échantillonnées le 22 septembre 2014 et les vasières de la rive droite (Talmont-sur-Gironde, Mortagne-sur-Gironde, Saint-Bonnet-sur-Gironde, Saint-Ciers-sur-Gironde, Androny, Blaye et Bayon-sur-Gironde) ont été échantillonnées le 24 septembre 2014 (Figure 27). Les vasières ont été échantillonnées à marée basse, le sédiment superficiel composite a été prélevé dans des barquettes aluminium de 250 mL simplement avec une cuillère en inox. Deux missions supplémentaires ont permis de récolter 10 échantillons pour réaliser un coup de sonde des niveaux de contamination dans le Lot et la Garonne. La première campagne s'est déroulée les 07 et 08 novembre 2015, les 7 sédiments ont été prélevés au niveau des sites Boisse-Penchot, Riou Mort, Bouillac, Pradines, Clairac, Thouars-sur-Garonne et Lagruère (Figure 27). Ces échantillons ont été récoltés depuis la berge grâce à une louche en inox fixée à une perche. La seconde campagne a été réalisée le 16 juin 2016, les 3 échantillons de sédiments ont été prélevés au niveau des sites de La Réole, Cadaujac et du Port Autonome de Bordeaux (Figure 27). Les sédiments ont été prélevés grâce à un cône de Berthois déployé à bord d'un zodiac puis stockés dans des barquettes d'aluminium de 250 mL (Figure 26b). L'ensemble des échantillons a été conservé dans des glacières (maintenues à une température de 5 – 8 °C), à l'arrivée au laboratoire les échantillons ont été congelés à -20 °C puis lyophilisés.



Figure 27: Sites d'échantillonnage des sédiments dans le continuum Lot, Garonne, Gironde

1.2. Matières en suspension (MES)

Le Lot est connu depuis le début des années 1970 pour subir une importante contamination par divers métaux lourds, dont le cadmium. L'origine essentielle de de cette contamination provient d'un petit affluent du Lot, le Riou Mort qui draine les eaux de ruissèlement de terrils du site métallurgique de la Vieille Montagne près de Decazeville (Cassadou et Jérôme, 2002 ; Blanc et al., 2006). La contamination en métaux lourds et notamment en cadmium est bien renseignée (Audry et al., 2004a, 2004b ; Blanc et al., 2006 ; Coynel et al., 2007), cependant la contamination en polluants organiques reste à documenter. Dans le cadre du projet ANR-11-IS56-003 Twin Rivers (Sustainable and integrated water resources management on watersheds facing industrial pollutions and urbanization: a comparative study between Lot River (France) and Danshui River (Taiwan)), réalisé de mars 2012 à 2016 ; des recherches ont été menées sur le bassin du Lot qui est soumis à des pollutions métalliques et organiques et pour lequel des actions de réhabilitation ont été menées pour limiter les niveaux de pollutions métalliques dans le Riou Mort.

Afin de faire un état des lieux de la contamination en polluants organiques, des MES ont été échantillonnées mensuellement (antérieurement au commencement de cette thèse) du 07/01/2013 au 06/03/2014 (**Tableau 18**). Ces MES ont été échantillonnées sur 3 points dans le Lot en amont de la confluence avec le Riou Mort sur le site de Livinhac (**point 5, Figure 28**), dans le ruisseau du Riou Mort (**point 3, Figure 28**) et dans le Lot en aval de la confluence avec le Riou Mort, proche de la confluence avec la Garonne sur le site de Temple sur Lot (**point 1, Figure 28**). Les MES ont été collectées dans 4 grands bidons en PVC de 20 L remplis soit grâce à une pompe péristaltique munie d'un tuyau en polypropylène, d'un flotteur et d'un lest soit à l'aide de seaux. Préalablement à l'échantillonnage, les récipients ont été rincés avec l'eau de la rivière échantillonnée. Le lendemain ou le surlendemain les 80 L d'eau ont été centrifugés (Coynel, 2005). Les MES récupérées ont ensuite été congelées à -20 °C puis lyophilisées.





Figure 28: Sites d'échantillonnage dans le bassin versant du Lot (source : www.valleedulot.com)

2. Compartiment biotique

2.1. Echantillonnage d'espèces d'intérêt majeur

a. Anguilles

Les anguilles sont des poissons migrateurs amphihalins thalassotoques. Ces espèces ont un mode de vie particulier, elles vivent en milieux continentaux mais se reproduisent une seule fois en mer des Sargasses ; ce sont donc des poissons sémelpares. Ces espèces passent par cinq stades (leptocéphale (larve), civelle transparente, civelle pigmentée, anguille jaune et argentée) et subissent deux phases de métamorphose.

Le projet ANR ANR-10-INTB-1704 IMMORTEEL (IMpacts of Metallic and ORganic contaminations of the Gironde and St Laurent systems on two Threatened species, the European and American EELs.) a débuté en 2010 pour une durée de 3 ans. Ce projet avait pour objectif de renseigner l'état des populations d'anguilles d'Europe et d'Amérique, leurs niveaux de contamination métallique et organique et comment ces contaminants affectent les populations aux différents stades de vie. Dans le cadre de cette thèse, la différence de contamination entre le stade des anguilles jaunes et des anguilles argentées, et la différence de contamination entre deux espèces d'anguilles *Anguilla anguilla* échantillonnées dans le système fluvio-estuarien de la Gironde et *Anguilla rostrata* échantillonnées dans le système fluvio-estuarien du Saint-Laurent ont été déterminés.

L'échantillonnage des anguilles est antérieur à cette thèse. Les pêches ont été effectuées par pêche électrique ou au filet, les anguilles d'une longueur de 300 à 500 mm ont été de préférence sélectionnées. Les anguilles ont été conservées dans un bassin d'eau jusqu'à ce qu'elles soient pesées et mesurées avant d'être sacrifiées. Les anguilles ont ensuite été disséquées sur place. Le muscle a été prélevé de façon standardisée (à 2 cm derrière l'anus au-dessus de la ligne latérale) (Caron et al., 2016). Les échantillons ont ensuite été congelés à -20 °C avant d'être lyophilisés.

Les pêches d'anguilles jaunes se sont déroulées aux printemps 2011 et 2012. Dans le système fluvio-estuarien du Saint-Laurent, 108 anguilles jaunes ont été échantillonnées sur 4 sites : 19 anguilles ont été pêchées dans la rivière Sud-Ouest (48°26'14.60"N, 68°43'56.71"O), 29 dans la rivière Saint-Jean (48°44'29.46"N, 64°17'6.03"O) et 30 respectivement dans les lacs fluviaux Saint-François (45°20'51.14"N, 73°50'22.15"O) et Saint-Pierre (46°13'3.77"N, 72°46'21.14"O). Dans le système fluvio-estuarien de la Gironde, 30 anguilles ont été échantillonnées sur chacun des 3 sites : la Garonne (44°42'7.30"N, 0°25'48.01"O), l'estuaire de la Gironde (45°11'42.41"N, 0°43'26.50"O), la Dordogne (44°53'56.01"N, 0°14'51.80"O). Sur le Bassin d'Arcachon 30 anguilles ont été échantillonnés sur le site de référence : le Domaine de Certes (44°41'37.30"N, 1° 2'41.51"O).

Durant l'hiver 2011-2012, 51 individus de *A. rostrata* (27 dans la rivière du Sud-Ouest et 24 dans le lac Saint-François) et 34 individus de *A. anguilla* (13 dans l'estuaire de la Gironde, 3 en Dordogne et 18 au Domaine de Certes) au stade anguille argentée ont été pêchés.

b. Esturgeons

Bien que strictement protégé par des conventions internationales (CITES (Convention sur le commerce international des espèces de faune et de flore sauvages menacées d'extinction), convention de Berne), convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du

Nord-Est (convention OSPAR) et directive européenne tel que la directive du Conseil des Communautés Européennes CEE/92/43 concernant la conservation des habitats naturels ainsi que de la faune et de la flore sauvages, et sur la liste rouge des espèces menacées de disparition de l'union internationale pour la conservation de la nature (UICN), l'esturgeon européen (*Acipenser sturio*) n'a cessé de décliner en France depuis 1982 et en Europe depuis 1998 (Ministère de l'environnement de l'énergie et de la mer, 2015). Le bassin Garonne, Dordogne, Gironde abrite la dernière population de cette espèce.



Figure 29: a) Pêche au chalut à bord de l'Esturial. b) Esturgeon relâché dans l'estuaire de la Gironde

Le projet ANR, ANR-13-CESA-0018 STURTOP (Vulnérabilité et adaptabilité de la dernière population d'e**Stur**geon européen (*Acipenser sturio*) aux facteurs de stress environnementaux : Température, Oxygène, Polluants) a débuté en mars 2013 pour une durée de 4 ans. Ce projet avait pour objectif d'étudier l'état de santé général des esturgeons par une approche multidisciplinaire grâce à des études réalisées en laboratoire et sur le terrain. 7 campagnes de prélèvements ont été organisées en 2014 sur l'estuaire de la Gironde. Les pêches ont été réalisées au chalut à bord de l'Esturial (**Figure 29a**). Au total 68 esturgeons ont été capturés (**Tableau 19**) mais seulement 50 esturgeons ont été analysés dans cette thèse. Les esturgeons étant protégés aucun sacrifice n'a été réalisé. Une fois pêché l'esturgeon a été pesé, mesuré et un prélèvements de section de rayon de la nageoire pectorale pour déterminer l'âge ont été réalisés avant que l'esturgeon soit relâché à l'endroit où il avait été pêché (**Figure 29b**). En parallèle le sang, après ajout d'héparine, a été centrifugé pendant 5 minutes ; le plasma a été récolté dans des eppendorfs et conservé à -20 °C. Dans le cadre de cette thèse, les niveaux de polluants organiques persistants ont été étudiés dans le plasma d'esturgeon.

1	
Campagnes	Nombre d'esturgeon
mars	10
avril	1
mai	4
juin	3
juillet	8
août	29
novembre	13

Tableau 19: Nombre d'esturgeons pêchés à bord de l'Esturial lors des campagnes de 2014

2.2. Echantillonnage de poissons dans le Lot et le Riou Mort

Dans le cadre de l'ANR Twin Rivers, des poissons ont été échantillonnés lors de deux missions. La première mission s'est déroulée à l'automne, les 29 et 30 octobre 2013 ; la seconde mission s'est déroulée au printemps du 04 au 08 juin 2014. Les poissons ont été échantillonnés sur 3 sites Boisse-Penchot en amont de la confluence avec le Lot (site 4, Figure 28, Figure 30a), au niveau du Riou Mort (site 3, Figure 28, Figure 30b) et en aval de la confluence entre le Lot et le Riou Mort au niveau de Bouillac (site 2, Figure 28, Figure 30c). Les poissons ont été pêchés par pêche électrique sur le site du Riou Mort. Les pêches ont été faites grâce à des filets sur les sites de Boisse-Penchot et Bouillac. Ces campagnes ont permis d'échantillonner des chevaines, des gardons, des barbeaux, des brèmes, des silures, qui ont été disséqués sur place, puis conservés au frais dans des glacières (maintenues à 5 - 8 °C) contenant de la glace. De retour au laboratoire les échantillons ont été congelés à - 20 °C puis lyophilisés. Les analyses de contaminants ont été effectuées sur le muscle.



Figure 30: Sites d'échantillonnage a) Riou Mort, b) Bouillac, c) Boisse-Penchot

Dans le cadre de cette thèse 56 poissons ont été analysés, le nombre d'individus en fonction de l'espèce, du site d'échantillonnage et de la saison est présenté **Tableau 20.** Le détail des paramètres biométrique de ces 56 individus est disponible en **Annexe 1 du chapitre II**.

	automne 2013			printemps 2014		
Espèces	Boisse-Penchot	Riou Mort	Bouillac	Boisse-Penchot	Riou Mort	Bouillac
Barbeau		1			3	2
Brème	3		3	3		3
Chevaine	3	3	3	3	3	3
Gardon	3	3	3	3		2
Silure			1	2		3

Tableau 20: Nombre de poissons pêchés en fonction de l'espèce, du site et de la saison

2.3. Echantillonnage de poissons et d'invertébrés

Des poissons et invertébrés ont été échantillonnés sur plusieurs sites d'études dans le cadre de différents projets afin de déterminer des facteurs d'amplification trophique.

a. Estuaire de la Gironde

De nouvelles problématiques touchent l'estuaire de la Gironde, ce milieu anthropisé subit le changement global. Un suivi biologique effectué par IRSTEA depuis 1979 montre une remontée progressive de l'eau de mer dans les terres, modifiant la composition des peuplements de poissons. Ainsi avant 1989 la communauté de poissons de l'estuaire était caractérisée par des espèces diadromes (aloses feinte, anguilles, flets ...), entre 1989 et 2002 on observe une période de marinisation, de 2002 à nos jours les structures des communautés de poissons apparaissent clairement avec une large proportion de migrateurs marins observée (soles, maigres, anchois, ...) ainsi qu'une relativement faible abondance d'espèces diadromes (Chevillot et al., 2016).

Un des axes du projet du CNRS PFC-Gironde (EC2CO-Ecodyn INSU) portait sur l'évaluation du transfert des PFAS (composés poly- et perfluoroalkylés) au sein du réseau trophique de l'estuaire. Ce projet a été traité dans la thèse de G. Munoz (2015) où 147 échantillons ont été échantillonnés de mai à octobre 2012. Comme souligné précédemment, une marinisation de l'estuaire de la Gironde est observable au travers des individus capturés où seulement une seule espèce diadrome a été échantillonnée (flet *Platichthys flesus* (n = 13)) contre 8 espèces marines (bar commun *Dicentrarchus labrax* (n = 9), bar moucheté *Dicentrarchus punctatus* (n = 28), mulet *Liza ramada* (n = 12), maigre *Argyrosomus regius* (n = 12), anchois *Engraulis encrasicolus* (n = 6), sprat *Sprattus sprattus* (n = 3) et gobie *Pomatoschistus spp.* (n = 3), sole commune *Solea solea* (n = 31)). Les pêches de poissons ont été réalisées par l'UR ADBX d'Irstea (Bordeaux-Cestas). Les pêches ont été réalisées au filet ou par chalutage de fond. Les poissons ont été identifiés, conservés dans la glace (à 5 – 8 °C) jusqu'à leur arrivé au laboratoire où ils ont été pesés, mesurés, puis disséqués (Munoz, 2015). Les échantillons ont ensuite été congelés à -20 °C puis lyophilisés.

Dans le cadre de cette thèse 52 échantillons ont été revisités (**Tableau 21**) pour évaluer le transfert des POP historiques et des contaminants d'intérêts émergents au sein du réseau trophique de l'estuaire de la Gironde. Ces 52 échantillons ont été choisis en prenant 5 poissons maximums par espèce, (10 pour les soles : 5 filets de soles et 5 soles entières éviscérées ; permettant d'évaluer un facteur de correction filet \rightarrow poisson entier) et l'ensemble des invertébrés dont la quantité de matrice étaient compatibles avec les analyses à effectuer.

Genre	E	Nombre	Fraction analysée	
	Mulet	Liza ramada	5	Filet
Poissons	Bar commun	Dicentrarchus labrax	5	Fliet
bentho-	Anchois	Engraulis encrasicolus	4	Deal
démersaux	Sprat	Sprattus sprattus	3	P00I d'individue
	Gobie	Pomatoschistus spp.	3	u maiviaus
Poissons benthiques	Sole commune	Solea solea	10	5 filets – 5 org. entier
	Crabes	Carcinus maenas	3	
	Crevette blanche	Palaemon longirostris	3	
Crustacés	Crevette grise	Crangon crangon	3	
	Gammare	Gammarus spp.	3	Pool
	Mysidacés	Mysidacea, ind	2	d'individus
Annélides	Néréis	Nereis diversicolor	3	
Divelues	Huitre	Crassostrea gigas	3	
Bivalves	Scrobiculaire	Scrobicularia plana	2	

Tableau 21: Nombre d'individus analysés en fonction de l'espèce et du genre

b. Bassin du Rhône et de la Loire

Un des principaux objectifs du projet ONEMA38 financé par l'Onema (Convention Irstea 2013 – 2015 Action 38 Accumulation de contaminants prioritaires et émergents par des invertébrés et des poissons d'eau douce) était de déterminer des facteurs d'amplification

trophique (TMF) pour différentes substances prioritaires (HBCD, PBDE) pour lesquelles des NQE-biote étaient d'ores et déjà établies.

Les sites ont été choisis sur la base de données préalables sur la contamination des poissons et sur les données de l'inventaire national (Botta et Dulio, 2014). L'accessibilité des sites a également été prise en compte. La majorité des sites de prélèvement a été choisie sur le bassin du Rhône hormis un situé sur le bassin de la Loire (site 3 Figure 31). Ainsi les prélèvements ont été effectués sur le Rhône au niveau de la Lône à l'île du Beurre (site 1 Figure 31), de la Bourbre à La Verpillière (site 2 Figure 31), du Furan à Andrézieux-Bouthéon (site 3 Figure 31), de la Luynes à Aix-en-Provence (site 4 Figure 31), de la Bourbre à Tignieu-Jameyzieu (site 5 Figure 31), de la Leysse au Bourget du Lac (site 6 Figure 31), de l'Ouche à Fleurey-sur-Ouche (site 7 Figure 31), de l'Ain à Saint-Maurice-de-Gourdans (site 8 Figure 31) et de la Reyssouze à Viriat (site 9 Figure 31). Les échantillons ont été collectés lors des pêches d'inventaires réalisées par l'Onema (office national de l'eau et des milieux aquatiques) ou Asconit (bureau d'études spécialisé dans l'expertise des milieux naturels et l'ingénierie environnementale) dans la plupart des cas ; pour le site 4, la pêche a été effectuée par Irstea.



Figure 31: Sites d'échantillonnage dans les bassins du Rhône et de la Loire (source : www.geoportail.gouv.fr)

L'échantillonnage a été réalisé sur 25 espèces d'invertébrés dont 12 appartenant à la classe des insectes (anisoptère, zygoptère, trichoptère, hydropsychidés, simulie, chironome, hétéroptère, baetidé, éphémère, éphéméroptère, corixidé, heptagéniidé), 5 à la classe des gastéropodes (physe, potamopyrgus, radix, limné, bithyniidae), 3 à la classe des crustacés (aselle, crevette,

gammare), 2 à celle des bivalves (corbicule, pisidiinae), 1 à celle des annélides (sangsue), un à la classe des oligochètes et un à l'embranchement des mollusques. Les invertébrés ont été collectés à l'aide d'un troubleau et de tamis de maille étagée de 2,5 mm à 500 µm, puis triés sur site par taxon, répartis dans des contenants en plastique à moitié remplis d'eau du site et ramenés au laboratoire Irstea dans des glacières réfrigérées à 4 °C. Après affinage du tri, les invertébrés ont été pesés, congelés à -20 °C puis lyophilisés par Irstea. La capture des poissons ciblés, à savoir des chevaines (*Squalius cephalus*) et des barbeaux (*Barbus barbus*), a été réalisée par pêche électrique. Les poissons ont été anesthésiés à l'eugénol, puis transportés au laboratoire Irstea de Lyon en glacière réfrigérée à 4°C. Dans les 24h suivant le prélèvement, les individus ont été mesurés, pesés, puis congelés à -20°C. Certains individus ont été disséqués préalablement et séparés en 3 fractions : foie, filet, et carcasse-viscères-peau (fraction incluant aussi le rein et une partie du sang, contenu dans la veine porte). L'ensemble des poissons après congélation a été lyophilisé.

III. Protocoles de préparation des échantillons

Les protocoles suivants sont expliqués de manière individuelle mais ils ont généralement été combinés pour gagner en efficacité, en temps et pour économiser des solvants notamment lors de l'étape d'extraction. Le schéma du protocole combiné HAP, PCB, OCP, PBDE utilisé pour déterminer les teneurs dans les sédiments et MES est donnée **Figure 33a**, le schéma du protocole PCB, OCP, PBDE, HBCD, RFA utilisé dans le cadre du projet PFC-Gironde est donnée **Figure 33b**.

1. Origine des consommables et préparation des phases

a. Origine des consommables

Pour avoir des résultats de qualité, il est important d'utiliser des consommables compatibles avec l'analyse ultra-traces. Le dichlorométhane (« ECD tested, for pesticide analysis ») a été fourni par Acros Organics (Noisy le Grand, France). Le pentane, le méthanol, le cyclohexane, tous trois de grade HPLC, et l'acide chlorhydrique (36,5 - 38,0 %; Baker instra-analyzed reagent, for ACS analysis) ont été obtenus auprès de JT Baker (Bruges, France), l'acide sulfurique Sharlau (95-98% extra pure) et l'isooctane Sharlau de grade HPLC ont été achetés chez ICS (Gradignan, France). Le gel de silice (0,063-0,2 mm, pour la chromatographie sur colonnes (70-230 mesh ASTM), Merck) et le sable de Fontainebleau « technical » ont été achetés auprès de VWR International (Strasbourg, France). L'oxyde d'aluminium 150 basique (Type T) 0,063 - 0,200 mm a été acheté auprès de Merck Millipore (Darmstadt, Allemagne). La laine en verre extra-fine auprès d'Atlantic Labo ICS (Bruges, France). Le cuivre en poudre (<425 µm, 99,5% trace metals basis) et le plasma de poulet sont obtenus auprès de Sigma Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France). Lors des reconcentrations, de l'azote 4,5 de Linde France (Saint Priest, France) est utilisé.

Les étalons isotopiques du NIST (National Institute of Standards and Technology) USG24 (carbon isotopes in graphite ; $\delta^{13}C = -16, 1 \pm 0, 2$ ‰) et IAEA-N2 (nitrogen isotopes in ammonium sulfate ; $\delta^{15}N = 20, 3 \pm 0, 2$ ‰) ont été achetés auprès de LGC standard. La matrice de référence high organic sediment ($\delta^{15}N = 4,42 \pm 0,29$ ‰, $\delta^{13}C = -26,27 \pm 0,15$ ‰) a été achetée auprès d'elemental microanalysis. Ces matrices certifiées ont été utilisées pour vérifier

la calibration de l'IRMS lors des analyses isotopiques du δ^{15} N et du δ^{13} C (plus de précisions dans la partie « Analyse des isotopes stables »).

Pour l'analyse des PCB, OCP et PBDE une matrice certifiée de sédiment marin, la matrice 1941b du NIST ainsi qu'une matrice certifiée de moule (*Mytilus edulis*) 2974a du NIST, ont été utilisées et achetées auprès de LGC standards.

Le fournisseur et la pureté (quand celle-ci était disponible) de chaque natif, étalon interne et solution seringue sont présentés **Annexe 2 du chapitre II**.

b. Conditionnement des phases

Préalablement à l'étape de préparation des échantillons, les phases doivent être conditionnées et testées pour s'assurer de l'absence de problème de contamination.

Laine de verre : pour s'assurer de la propreté de la laine de verre cette dernière est lavée avec du dichlorométhane aux ultrasons pendant 15 minutes ; ce lavage est répété trois fois. Après avoir séché sous hotte, la laine de verre est conservée dans un flacon fermé.

Silice : avant d'être acidifiée la silice est lavée avec du dichlorométhane aux ultrasons pendant 15 minutes ; cette procédure est réitérée 3 fois. Après avoir séché sous hotte, la silice est conservée dans une bouteille en verre et mise dans une étuve dédiée aux phases à 150 °C.

Alumine : cette phase subit le même protocole de lavage et de séchage que la silice. Elle est également conservée dans une bouteille en verre recouverte d'aluminium et placée dans une étuve à 150 °C.

Cuivre activé : le cuivre et de l'acide chlorhydrique dilué deux fois sont mélangés dans un bécher en verre, jusqu'à ce que le cuivre devienne bien rose ; l'acide est vidé dans un bécher poubelle et de l'eau osmosée est rajoutée jusqu'à neutralisation ; l'eau est vidée puis 5 rinçages à l'acétone sont effectués. L'acétone est ensuite vidée et le cuivre est rincé 5 fois avec du dichlorométhane. L'ensemble de ces étapes est effectué en prenant garde que le cuivre ne soit pas en contact avec l'air. Pour terminer, le cuivre activé est conservé dans du dichlorométhane dans un flacon ambré bien fermé.

Silice acidifiée : la silice acidifiée est préparée avec la silice nettoyée au dichlorométhane. Le gel de silice acidifié à 40 % est préparé en mélangeant 600 g de gel de silice et 400 g d'acide sulfurique (Muller et al., 2001). Le gel de silice acidifié à 10 % est préparé en mélangeant 900 g de gel de silice et 100 g d'acide sulfurique. Les gels de silice acidifiés à 40 % et 10 % sont chauffés pendant une nuit à 200 °C dans un four à Moufle (Nabertherm GmbH, Bahnhofstr, Allemagne). Ils sont ensuite conservés dans un dessiccateur.

2. Conditionnement des échantillons

Comme précisé précédemment, les analyses ont été effectuées sur des matrices lyophilisées. En ce qui concerne les matrices biologiques (poissons et invertébrés), la masse de l'échantillon a été mesurée avant et après lyophilisation afin de déterminer le pourcentage d'humidité de l'échantillon. Ceci permet par la suite de normaliser les concentrations par rapport au poids humide. L'avantage d'avoir les concentrations normalisées par rapport au poids sec ou au poids humide permet de comparer plus facilement avec la littérature ; de plus les concentrations dans la réglementation sanitaire sont exprimées en poids humide, unité exprimée également pour les denrées alimentaires. Après lyophilisation les matrices biologiques ont été broyées finement puis stockées dans des pots en verre ambrés, à température ambiante ≈ 20 °C, dans une pièce obscure, dans l'attente de l'analyse.

En ce qui concerne les sédiments, après lyophilisation les sédiments ont été tamisés à 2 mm puis également conservés dans des pots en verre ambrés, à température ambiante \approx 20 °C, dans une pièce obscure.

3. Détermination du taux de lipides

Dans les organismes, pour rendre compte de la lipophilie, de la bioaccumulation et de la bioamplification, il est intéressant d'exprimer les résultats normalisés par la teneur en lipides. Pour des raisons pratiques, deux méthodes différentes d'extraction ont été utilisées pour déterminer le taux de lipides :

- Une extraction assistée par micro-ondes utilisée pour la détermination du taux de lipides des échantillons d'anguilles de l'ANR IMMORTEEL et des échantillons de poissons de l'ANR Twin Rivers : cette extraction a consisté à extraire une quantité connue (≈ 0,1 g) d'échantillon avec 12 mL de dichlorométhane à 80 °C pendant 15 min sous champ micro-ondes (ETHOS START E) (Milestone SRL, Sorisole, Italy). L'extrait obtenu est filtré sur laine de verre et évaporé. La masse du résidu obtenu est ensuite pesée pour déterminer la teneur en lipides (le poids doit être constant pour s'assurer qu'il n'y a plus de solvants qui pourraient fausser la teneur en lipides).
- Une extraction accélérée par solvant pour la détermination du taux de lipides des échantillons de poissons et d'invertébrés issus de la Gironde (projet PFC-Gironde) et des bassins du Rhône et de la Loire (projet ONEMA 38) : cette extraction a été préférée pour ces projets afin de récupérer de manière aisée la matrice délipidée pour effectuer les analyses isotopiques. Ainsi environ 0,1 g (quand la quantité de matrice le permettait) d'échantillon a été pesé dans un filtre GFF de diamètre de pore 0,7 μm (Whatman) préalablement calciné à 450 °C puis extrait avec du dichlorométhane grâce à un Dionex ASE 350 (Voisins De Bretonneux, France) à 100 °C et 100 bar. L'extrait obtenu est ensuite évaporé à sec sous flux d'azote. La masse de résidu est ensuite pesée (poids constant).

La teneur en lipides est exprimée comme suit :

Teneur en lipides (%) = $\frac{\text{masse du résidu extrait (g) × 100}}{\text{masse de matière sèche (g)}}$

4. Polluants Organiques Persistants

4.1. PCB, OCP, PBDE

a. Tissus biologiques, sédiments ou MES

Pour déterminer les teneurs en PCB, OCP et PBDE dans les différentes matrices étudiées, la première étape consiste en l'extraction des contaminants de ces matrices solides.

La méthode d'extraction utilisée est l'extraction par solvant assistée par micro-onde. Elle induit un gain de temps important car les micro-ondes chauffent l'échantillon et le solvant d'extraction dans son ensemble et atteignent ainsi plus rapidement la température voulue ; par ailleurs jusqu'à 35 échantillons peuvent être traités simultanément. Ce mode d'extraction a également l'avantage d'être peu consommateur de solvant (Thompson et Budzinski, 2000).

Avant de débuter l'extraction, les cellules d'extraction micro-ondes doivent subir un cycle de lavage avec du dichlorométhane suivant le même programme que lors de l'étape d'extraction ; ceci est valable pour l'ensemble des protocoles d'extraction utilisant les micro-ondes. Les cellules micro-ondes sont ensuite vidées et sèchent sous la hotte. Une quantité de matrice homogénéisée est ensuite pesée et introduite dans les cellules. Cette quantité de matrice est variable en fonction des matrices à analyser et du milieu étudié (Tableau 22). Les étalons internes sont ajoutés par gravimétrie (2 à 3 ng d'étalons internes PCB et OCP selon les composés (2 ng pour les CB-30, -103, -198, 4,4'-DDT-d8 et 3 ng pour le CB-155) ainsi que 0,3 à 3 ng d'étalons internes PBDE selon les composés (0,3 ng pour le F-BDE-47, 0,6 ng pour le BDE-181 et 3 ng pour le BB-209)), puis 12 mL de dichlorométhane sont ajoutés avant que les cellules micro-ondes soient refermées avec un bouchon à soupape de régulation de pression. Les cellules ainsi qu'une cellule de référence munie d'une sonde de température sont ensuite placées sur le rotor de l'appareil. Les échantillons contenus dans les cellules subissent le programme suivant : pendant 5 minutes la température augmente jusqu'à 80 °C (température de consigne) avec une puissance de 800 W; la température est maintenue à 80 °C avec une puissance de 400 W pendant 5 minutes ; à la fin les cellules contenant les échantillons restent dans le système micro-ondes pendant 5 minutes afin que la température redescende. L'extrait obtenu est filtré sur une micro-colonne contenant de la laine de verre puis reconcentré sous flux d'azote. S'en suit une étape de purification où l'extrait est déposé sur une micro-colonne contenant un demi centimètre de laine de verre servant de bouchon, un demi centimètre de cuivre activé qui permet d'éliminer le soufre présent dans les échantillons (notamment les sédiments) et de la silice acidifiée à 40 % d'H₂SO₄ afin d'éliminer les lipides ainsi que les molécules les moins stables présentes dans l'extrait. Cette micro-colonne est conditionnée avec 5 mL de pentane, les composés sont élués avec trois fois 5 mL d'un mélange pentane/dichlorométhane (90/10 ; v/v). L'éluât est reconcentré sous flux d'azote, repris dans 50 $-100 \ \mu L$ d'isooctane et 1,5 à 1,7 ng de solution seringue OCN sont ajoutés (Tapie, 2006). La solution seringue permet de calculer le rendement d'extraction, ceci permet de vérifier si il y a eu des pertes lors de la manipulation (plus de détails dans la partie « Rendements d'extraction »).

Type de matrice	Quantité de matrice pesée (g)
Anguille (IMMORTEEL)	0,1
Poisson (Twin-Rivers)	0,4
Poisson et invertébrés (PFC-Grionde)	0,5
MES (Twin Rivers)	1 (quand possible)
Sédiments (HALOGIR)	1,5

Tableau 22: Quantité de matrice extraite en fonction du type de matrice

b. Plasma

Seule l'étape d'extraction est notablement modifiée pour le protocole de préparation des échantillons de plasma. Dans des flacons, $300 \ \mu$ L de plasma sont pesés et 1,4 à 1,6 ng d'étalons internes PCB et OCP selon les composés (1,4 ng pour le CB-103, -198, 4,4'-DDT-d8, 1,5 ng pour le CB-30 et 1,6 ng pour le CB-155) ainsi que 0,4 à 4 ng d'étalon interne de PBDE selon

les composés (0,4 ng pour le F-BDE-47, 0,6 ng pour le BDE-181 et 4 ng pour le BB-209) sont ajoutés par gravimétrie. 150 μ L d'acide sulfurique 36 N sont ajoutés ainsi que 3 mL de pentane/dichlorométhane (90/10 ; v/v). L'étape d'extraction consiste à vortexer le flacon refermé pendant 1 minute à 2000 tr/min puis à centrifuger l'échantillon pendant 2 minutes à 5000 tr/min. La phase organique est ensuite récupérée dans un flacon de 22 mL. L'étape d'extraction comprenant la récupération de la phase organique dans un flacon de 22 mL est réitérée trois fois. La phase organique récupérée dans un flacon de 22 mL est reconcentrée sous flux d'azote et reprise dans de l'isooctane. L'extrait est ensuite déposé sur une micro-colonne contenant du cuivre activé et de la silice acidifiée à 40 % d'H₂SO₄ préalablement conditionnée avec 5 mL de pentane. L'extrait est ensuite élué avec trois fois 5 mL de pentane/dichlorométhane (90/10 ; v/v). S'ensuit une étape de reconcentration de l'échantillon sous flux d'azote qui est ensuite repris dans de l'isooctane. Pour finir, 1,3 ng de solution seringue OCN est ajouté afin de pouvoir déterminer le rendement de la manipulation (plus de détails dans la partie « Rendements d'extraction »).

4.2. HBCD

Ce protocole est commun au protocole d'extraction des PCB, OCP, PBDE dans des tissus biologiques ou sédiments. Seul le solvant d'injection diffère. Ainsi, une quantité de 0,5 g de tissus (quand la quantité de matrice disponible le permet) homogénéisés est pesée, 2,8 à 3,6 ng d'étalon interne 13C- α -HBCD sont ajoutés avant que l'ensemble soit extrait avec 12 mL de dichlorométhane sous champ micro-ondes (START E) (80 °C, 15 min). L'extrait obtenu est filtré, puis reconcentré sous flux d'azote. S'en suit une étape de purification où l'extrait est déposé sur une micro-colonne contenant du cuivre activé et de la silice acidifiée (40 % H₂SO₄) (conditionnée avec 5 mL de pentane), puis élué avec trois fois 5 mL d'un mélange pentane/dichlorométhane (90/10 ; v/v). L'éluât est reconcentré sous flux d'azote et repris dans 50 - 100 μ L de méthanol.

4.3. HAP

Concernant le protocole d'extraction des HAP, 1 à 2 g de matrice homogénéisée sont pesés et 38 à 80 ng d'étalon interne de HAP selon les composés (38 ng pour l'anthracène d10, 50 - 55 ng pour le benzo[ghi]pérylène d12 et le chrysène d12, 56 - 60 ng pour le phénanthrène d10, le benzo[a]pyrène d12 et le benzo[e]pyrène d12, 75 ng pour le naphtalène d8 et 80 ng pour le fluoranthène d10) sont ajoutés par gravimétrie. Les échantillons sont ensuite extraits avec 12 mL de dichlorométhane sous champ micro-ondes. L'extrait est ensuite filtré pour éliminer les résidus de matrice puis reconcentré sous flux d'azote. Après reconcentration l'extrait est déposé sur une micro-colonne contenant du cuivre activé et de l'alumine conditionnée avec 5 mL de dichlorométhane puis élué avec trois fois 5 mL de dichlorométhane. L'extrait, après reconcentration sous flux d'azote, est repris dans de l'isooctane. L'extrait est ensuite déposé sur une micro-colonne contenant du cuivre activé et de la silice. Avant de déposer l'échantillon, la micro-colonne est conditionnée avec 5 mL de pentane, l'échantillon est ensuite déposé et 2 mL de pentane sont ajoutés, et élués très doucement à travers la micro-colonne (au maximum 5 bar sont appliqués) ; l'éluât n'est pas conservé ; cette étape permet d'éliminer les alcanes. Après avoir changé le flacon de récupération, l'élution de la fraction HAP est effectuée avec trois fois
5 mL de pentane/dichlorométhane (65/35 ; v/v). L'extrait est ensuite reconcentré sous flux d'azote et repris dans de l'isooctane. Après transfert dans un flacon d'injection, entre 45 et 65 ng de solution seringue HAP sont ajoutés afin de pouvoir calculer le rendement de manipulation (plus de détails dans la partie « Rendements d'extraction »).

5. Contaminants d'Intérêt Emergent

Concernant le protocole pour les contaminants d'intérêt émergent représentés par des retardateurs de flamme alternatifs (RFA), le but était d'obtenir un protocole permettant d'analyser simultanément les composés historiques (PCB, OCP, PBDE) et les RFA. Pour cela, des tests associant des blancs protocoles (n=3), et des tests sur tissus de soles (0,4 g de sole sans composés natifs (n=3) et 0,4 g de sole spikés à 20 ng.g⁻¹ (n=3)) ont été effectués.

Le protocole implique une extraction micro-ondes avec 12 mL de dichlorométhane, puis les résidus de l'extrait sont filtrés sur laine de verre, les extraits sont reconcentrés sous flux d'azote avec reprise dans l'isooctane. Pour l'étape de purification le protocole PCB, OCP, PBDE a été testé ; l'extrait est déposé sur une micro-colonne contenant du cuivre activé, de la silice acidifiée à 40 % d'H₂SO₄ conditionné avec 5 mL de pentane et éluée avec trois fois 5 mL de pentane/dichlorométhane (90/10 ; v/v). Pour terminer par une reconcentration sous flux d'azote et l'ajout d'étalons interne (0,7 ng de 13C-HBB, 13C-syn-DDC-CO et BDE-181 et 3 ng de BB-209) ; les étalons internes ont été mis après la purification pour calculer le rendement de l'étape de purification. Ce protocole permet d'avoir des bons rendements de quantification pour la majorité des composés compris entre 70 et 115 %. Cependant ce protocole ne permet pas de quantifier l'EH-TBB et le BEH-TEBP qui présentent des rendements respectivement de 14 et 0 %. On observe des rendements de 42 % pour le DBDPE (Figure 32a).

D'autres tests ont été effectués en modifiant les proportions des solvants d'élution, en dehors de ces paramètres le protocole reste le même. Dans la littérature, le mélange dichlorométhane/hexane (1/1; v/v) est beaucoup utilisé (Guerra et al., 2012; Houde et al., 2014; Sühring et al., 2014). Au laboratoire, l'hexane, très toxique avec des propriétés neurotoxiques périphérique très importantes, a été remplacé par du pentane. Ainsi la purification a été faite sur une micro-colonne contenant du cuivre activé, de la silice acidifiée à 40 % d'H₂SO₄ conditionnée avec 5 mL de pentane et éluée avec trois fois 5 mL de pentane/dichlorométhane (50/50; v/v). Cette purification a permis d'obtenir des meilleurs rendements notamment pour l'EH-TBB (58 %) mais le BEH-TEBP n'est toujours pas récupéré avec ce protocole (**Figure 32a**).

Une purification plus douce s'est avérée nécessaire pour pouvoir quantifier l'ensemble des composés. Le choix s'est porté sur une acidification moins importante de la silice. Ainsi l'extrait a été déposé sur une micro-colonne contenant du cuivre activé, de la silice acidifiée à 10 % d'H₂SO₄, conditionnée avec 15 mL de cyclohexane et éluée avec trois fois 5 mL de dichlorométhane. Cette purification a permis d'obtenir des bons rendements pour l'ensemble des composés compris entre 76 et 102 % avec un plus faible rendement pour le DBDPE (**Figure 32a**). Toutefois, avec une purification sur gel de silice acidifié à 10% (plus douce qu'une purification sur gel de silice acidifié à 40%), une étape supplémentaire était nécessaire pour éliminer les lipides. Pour l'étape de purification supplémentaire (mais positionnée en amont de la purification sur silice acidifiée), plusieurs tests ont été effectués :

- sur cartouche de florisil (Tomy et al., 2007 ; Cristale et Lacorte, 2013) avec comme solvant d'élution soit du cyclohexane, soit de l'éthyle acétate/cyclohexane (70/30 ; v/v),
- sur cartouche d'aminopropyle (Greaves et Letcher, 2014 ; Brandsma et al., 2015) avec pour solvant d'élution soit du dichlorométhane, soit du dichlorométhane/cyclohexane (20/80 ; v/v),
- sur alumine (Barón et al., 2012 ; Santín et al., 2013) avec pour solvant d'élution le dichlorométhane.

De meilleurs rendements ont été obtenus avec l'étape de purification sur alumine et une élution avec 15 mL de dichlorométhane (Figure 32b).



Gel de silice acidifié 10 % H2SO4 ; élution: dichlorométhane



Aminopropyle ; élution dichlorométhane
Aminopropyle ; élution: dichlorométhane-cyclohexane (20/80)
Alumine ; élution dichlorométhane

Figure 32: Rendement de récupération des composés en fonction du type de purification. a : purification sur silice acidifié. b : purification complémentaire

En conclusion le protocole PCB, OCP, PBDE peut être utilisé si seulement 15 des 17 RFA (liste des RFA sauf l'EH-TBB et le BEH-TEBP) ont besoin d'être dosés. Si les 17 RFA ont besoin d'être dosés alors le protocole consiste en une extraction aux micro-ondes START E de la matrice (sédiments HALOGIR 5 g, poissons et invertébrés PFC-Gironde 0,5 g) et des étalons internes ajoutés par gravimétrie (0,7 ng de 13C-HBB, 13C-syn-DDC-CO et BDE-181 et 3 ng de BB-209) par 12 mL de dichlorométhane. Les résidus d'extrait sont filtrés grâce à une micro-colonne contenant de la laine de verre ; l'extrait est rincé trois fois au dichlorométhane. L'échantillon est reconcentré sous flux d'azote et repris dans de l'isooctane. La purification consiste en deux étapes, la première purification est faite sur une micro-colonne comprenant successivement de la laine de verre, du cuivre activé et de l'alumine. Avant de déposer l'extrait, la micro-colonne est conditionnée avec 5 mL de dichlorométhane. L'extrait est ensuite déposé 109

et élué avec trois fois 5 mL de dichlorométhane. S'ensuit une étape de reconcentration sous flux d'azote avec reprise de l'échantillon dans l'isooctane. La seconde purification est faite sur une micro-colonne contenant successivement de la laine de verre, du cuivre activé ainsi que du gel de silice acidifié à 10 % d'H₂SO₄. Avant le dépôt de l'extrait, la micro-colonne est lavée avec trois fois 5 mL de dichlorométhane et conditionnée avec 5 mL de cyclohexane. Après dépôt de l'extrait à purifier sur la micro-colonne ce dernier est élué avec trois fois 5 mL de dichlorométhane. Les échantillons purifiés sont ensuite reconcentrés grâce à un flux d'azote et repris dans l'isooctane ; une fois transférés dans un vial d'injection, 1,2 ng de solution seringue d'OCN sont ajoutés afin de pouvoir déterminer le rendement de manipulation *a posteriori* (plus de détails dans la partie « Rendements d'extraction »).



Figure 33: Schéma du protocole combiné HAP, PCB, OCP, PBDE (a). Schéma du protocole PCB, OCP, PBDE, HBCD, RFA (b)

6. Isotopes stables δ13C, δ15N

6.1. Matrices biologiques

L'analyse isotopique sur des échantillons de poissons ou d'invertébrés nécessite de procéder au préalable à une délipidation des échantillons, pour prévenir tout effet matriciel qui pourrait biaiser les résultats. En effet, les lipides appauvris en δ^{13} C par rapport aux autres constituants biochimiques (Tieszen et al., 1983 ; Estrade, 2008) vont avoir une influence directe sur la valeur du δ^{13} C mesuré (Bodin et al., 2009), la quantité de lipides pouvant considérablement fluctuer selon la taxonomie, la saison, l'âge ou encore le sexe.

Pour effectuer la délipidation d'un échantillon, la matrice préalablement broyée au broyeur à billes est déposée sur un filtre GF/F diamètre de pores 0,7 μ m (Whatman) préalablement calciné à 450 °C durant 6 h puis extrait avec du dichlorométhane par extraction accélérée par solvant (ASE) (100 °C, 100 bar). La matrice est ensuite récupérée et stockée dans des eppendorf pour finalement être pesée dans des capsules en étain (universal soft tin containers OD : 5 mm, H : 8 mm, vol : 157 μ L, thermo scientific) à l'aide d'une microbalance de haute précision. La prise d'essai pour les échantillons de poissons et invertébrés est de 0,2 mg ± 0,1 mg pour le δ^{13} C et le δ^{15} N et peut être ajustée en fonction de la matrice à analyser.

6.2. Sédiments

L'analyse isotopique des sédiments s'est avérée plus compliquée. En effet les sédiments sont très pauvres en azote ; ceci a pour conséquences de donner des signaux très faibles même pour des prises d'essais importantes. De plus les sédiments peuvent contenir des quantités très variables de carbonates qui peuvent interférer avec la valeur en δ^{13} C. Les quantités nécessaires pour avoir un signal exploitable, ainsi que l'influence que peut avoir la décarbonatation du sédiment sur le signal δ^{15} N font qu'il est préférable de faire deux analyses une avec décarbonatation pour le δ^{13} C, l'autre sans décarbonatation et avec une prise d'essai plus importante pour le δ^{15} N.

Plusieurs protocoles de décarbonatation ont été testés (**Tableau 23**). Les niveaux de δ^{13} C obtenus avec le protocole 2 se sont révélés comparables aux valeurs de δ^{13} C obtenues pour les échantillons non décarbonatés, ce protocole n'a donc pas permis d'effectuer une bonne décarbonatation. Des résultats similaires ont été obtenus pour les protocoles 1 et 3 qui permettent une meilleure décarbonatation des sédiments que le protocole 2 (**Figure 34**). Cependant, le protocole 3 a été préféré car moins contraignant.

Ainsi en ce qui concerne l'analyse isotopique du δ^{15} N, 15 – 20 mg de matrice ont été pesés à l'aide d'une micro-balance haute précision. En raison de la forte prise d'essai des capsules d'étain d'un volume plus important ont été utilisées (tin containers for N/Protein and N-Brew Analysis OD : 10 mm, H : 10 mm, vol : 785 µL, thermo scientific). Pour les analyses isotopiques du δ^{13} C, environ 2 mg de sédiment ont été pesés à l'aide d'une micro-balance haute précision dans des capsules d'argent (silver containers OD : 5mm, H : 8 mm, vo l: 157 µL, thermo scientific), de l'acide chlorhydrique 2 N a ensuite été appliqué au goutte à goutte jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégazage. Les capsules en argent contenant les sédiments acidifiés ont séché toute une nuit sur une plaque chauffante disposée sous une hotte. Les capsules en argent sont disposées dans des capsules en étain (tin containers for N/Protein and N-Brew Analysis OD : 10 mm, H : 10 mm, vo l: 785 µL, thermo scientific) et sont ainsi prêtes à être analysées.

	Protocole décarbonatation 1	Protocole décarbonatation 2	Protocole décarbonatation 3	
Masse d'échantillon	80 mg	100 mg	Pesée nécessaire pour l'analyse isotopique dans une capsule d'argent	
Acidification	7 mL HCl 1N	1 mL HCl 0,1 N (ou 0,5 N si beaucoup de carbonates) puis 1 min aux ultrasons	HCl 2N appliqué au goutte à goutte	
Repos / Séchage	Repos pendant 6 h puis centrifugation à 4000 t/min pdt 10 min à 20 °C	Evaporation par flux d'azote sur plaque chauffé à 60 °C puis laisser sécher 1 nuit	séchage sur une plaque chauffante sous hotte pdt une nuit	
Rinçage	Retirer le surnageant, plusieurs rinçage à l'eau MQ pour atteindre un pH du surnageant à 4-5	1 mL d'eau pure + 1 min ultrasons		
Lyophilisation	Oui	Oui	Non	

Tableau 23: Descriptif des trois protocoles de décarbonatation des sédiments



Figure 34: Comparaison du δ^{I3} C relatifs aux différents protocoles de décarbonatation pour 4 échantillons de sédiments

IV. Analyse instrumentale et quantification

En raison des différences de propriétés physico-chimiques des molécules étudiées, toutes n'ont pu être analysées avec la même méthode et grâce au même instrument. En dehors de l'HBCD qui a été analysé par chromatographie en phase liquide ultra performance, l'ensemble des composés recherchés a été analysé par chromatographie en phase gazeuse. En dehors de l'analyse des retardateurs de flamme alternatifs, et de l'analyse de l'HBCD qui a seulement demandé des optimisations mineures pour améliorer la séparation des isomères, l'ensemble des méthodes d'analyses préexistait au laboratoire.

1. Analyse des Polluants Organiques Persistants (POP)

1.1. PCB, OCP

Depuis les années 1960, les POP sont détectés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électron. Cette technique a plusieurs avantages : son coût relativement faible, sa sensibilité compatible avec les teneurs environnementales ; cet instrument est d'ailleurs recommandé pour l'analyse de routine des OCP et PCB (Muir et

Sverko, 2006). Un des principaux désavantages de cette méthode est son manque de sélectivité, en effet les composés ne sont identifiés que grâce à leur temps de rétention.

Ainsi, les PCB et les OCP ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (6890N, Agilent Technologies, Massy, France) couplée à un détecteur à capture d'électron (GC-ECD). L'injection des extraits est réalisée en mode pulsed splitless avec une colonne J&W HP-5MS (5% Phényl – 95 % méthylpolysiloxane ; 60 m x 0,25 mm x 0,1 μ m). L'hélium est utilisé comme gaz vecteur à un débit de 1,3 mL.min⁻¹ et l'azote comme gaz auxiliaire à un débit de 60,0 mL.min⁻¹. La température de l'injecteur est fixée à 280 °C et la température du détecteur à 300 °C. Le programme de température du four est le suivant : 90 °C pendant 2 min, 15 °C.min⁻¹ jusqu'à 178 °C, 2 °C.min⁻¹ jusqu'à 230 °C, 30 °C.min⁻¹ jusqu'à 300 °C, 300 °C pendant 3,8 min. Le volume d'injection est de 1 μ L.

1.2. PBDE

Les PBDE ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS, Waters, Quatro micro GC) avec une colonne HP-5MS (5%-Phényl - 95 % méthylpolysiloxane ; 15 m x 0,25 mm x 0,1 µm) et de l'hélium comme gaz vecteur à 1,8 mL.min⁻¹. Le GC-MS a été utilisé en mode ionisation chimique négative (NCI) avec une énergie électronique de 50 eV ; la température de la source est de 250 °C ; le gaz réactant utilisé est le méthane. La température d'injection est de 270 °C et l'injection a été réalisée en mode splitless. Le programme de température est le suivant : 90 °C pendant 1 min, 25 °C.min⁻¹ jusqu'à 185 °C, 15 °C.min⁻¹ jusqu'à 275 °C, 35 °C.min⁻¹ jusqu'à 315 °C, 315 °C pendant 3.5 min. Le volume d'injection est de 1 µL.

La GC-NCI-MS est une technique très sensible et très largement utilisée pour la détermination de faibles quantités de PBDE dans divers échantillons. Les composés bromés présentent un modèle typique de distribution avec la formation des ions caractéristiques du brome, avec une répartition des isotopes ⁷⁹Br (50,5%) et ⁸¹Br (49,5%) (Covaci et al., 2003). Ainsi, étant donné que les PBDE répondent seulement aux ions 79 et 81 (m/z), les composés sont identifiés principalement grâce à leur temps de rétention. Cette technique est toutefois très sensible pour l'analyse des PBDE.

1.3. HAP

Les HAP ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse soit sur un GC 6890 couplé à un MS 5973 (Agilent Technologies, Waghaeusel, Germany) soit sur un GC 7890 couplé à un MS 5975 (Agilent Technologies, Little Falls, DE, USA) en fonction des disponibilités.

Les GC-MS ont été utilisés en mode impact électronique (EI) avec une énergie électronique de 70 eV. L'injection d'un volume de 1 μ L d'échantillon est réalisée en mode pulsed splitless avec une colonne HP5-MS (5%-Phényl- 95 % méthylpolysiloxane ; 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) et la température de l'injecteur était fixée à 280 °C. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur à un débit de 1,3 mL.min⁻¹. Le programme de température du four pour le GC/MS 5973 est le suivant : 50 °C pendant 2 min, 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 250 °C, puis 1 min à 250 °C, 2 °C.min⁻¹ jusqu'à 280 °C, puis 1 min à 280 °C, 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 310 °C, puis 310 °C pendant 10 min. Soit une durée d'acquisition de 52 min. La durée d'acquisition du GC/MS 5975 est moins

longue, 39 min, le programme de température du four est de 50 °C pendant 2 min, puis de 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 320 °C avec une température de 320 °C maintenue pendant 10 min.

1.4. HBCD

Bien que l'HBCD puisse être analysé par GC/MS, cette technique n'est pas à privilégier en raison de la difficulté (voir de l'impossibilité) de séparer les 3 isomères. Une meilleure alternative pour la détermination de l'HBCD est l'analyse par LC/MS/MS en mode d'ionisation électrospray qui permet une séparation des diastéréoisomères en utilisant une colonne C18 (Covaci et al., 2003).

Ainsi les isomères de l'HBCD ont été analysés grâce à un UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatography) Acquity couplé à un spectromètre de masse Quattro Premier XE triple quadrupole (Waters, Saint-Quentin en Yvelines, France). La séparation des analytes a été réalisée en utilisant une colonne C18 en phase inverse (1,7 μ m, 100 x 2,1 mm ; Acquity UPLC BEH C18). Le volume d'injection est de 5 μ L. La séparation a été effectuée à un débit de 0,3 ml.min⁻¹ dans des conditions de gradient d'élution utilisant un mélange méthanol / eau milliQ (70/30 ; v: v) en voie A et de l'acétonitrile en voie B. Les analyses ont été menées en ionisation négative. Le gradient d'élution était le suivant : 90 % A jusqu'à 0 % A en 4,75 min, 100 % de B pendant 1,25 min, 0 % A à 6 min jusqu'à 90 % A à 6,10 min, 90 % A pendant 2,90 min. Les paramètres de sources optimisés sont disponibles en **Annexe 3 du chapitre II**.

Pour chaque composé, une transition de quantification et une transition de confirmation sont utilisés pour leur identification. Dans le cas de l'HBCD les composés répondent à la même transition de quantification $640,5 \rightarrow 81,0$ et à la même transition de confirmation $640,5 \rightarrow 79,0$. Seul le temps de rétention permet de les différencier, c'est pourquoi il est primordial d'avoir une bonne séparation.

2. Analyse des Contaminants d'Intérêts Emergeants

Les retardateurs de flamme alternatifs ont été analysés en chromatographie en phase gazeuse couplée à spectromètre de masse hybride Quadrupole / Time Of Flight (GC-Q-ToF), en effet ces composés sont attendus à des concentrations plus faibles que les PCB ou encore les PBDE, c'est pourquoi une méthode plus sélective et plus sensible devait être utilisée.

Ainsi les analyses des retardateurs de flamme alternatifs ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse (GC, série 7890 B, Agilent technologies, Santa Clara, USA) couplée à un spectromètre de masse hybride Q-TOF (série 7200, Agilent technologies, Santa Clara, USA) avec une colonne inerte Rtx-1614 (5 % phényle 95% méthyle-siloxane ; 15 m x 0,25 mm x 0,1 μ m). Le GC-Q-ToF a été utilisé en mode ionisation chimique négative par capture d'électrons (ECNI). Un volume de 1 μ L d'échantillon est injecté en pulsed splitless et la température de l'injecteur est de 275°C, tandis que la température de l'interface est de 280 °C, de l'hélium est utilisé comme gaz vecteur à 1,8 mL.min⁻¹. La température de la source est de 175 °C, le courant d'émission est de 150 μ A, l'énergie électronique est de 200 eV et le gaz réactant utilisé est le méthane à un débit de 3 mL.min⁻¹. Le programme de température est le suivant : 90 °C pendant 1 min, 25 °C.min⁻¹ jusqu'à 185 °C, 5 °C.min⁻¹ jusqu'à 250 °C, 35 °C.min⁻¹ jusqu'à 310 °C, 310°C pendant 6 min. Pour chaque composé, un ion de quantification et un ion de confirmation sont utilisés pour leur identification, l'identification des molécules se fait également grâce au temps de rétention. Plus de détails sont présentés dans la **Publication n°1**: A multiresidue protocol for determination of alternative flame retardants in environmental samples using gas chromatography coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry.

3. Quantification par étalonnage interne

Durant ces travaux, l'étalonnage interne a été utilisé pour quantifier les composés recherchés. Le principe de l'étalonnage interne consiste en l'ajout d'un composé marqué isotopiquement ou absent des échantillons naturels, ce composé est appelé étalon. L'étalon doit être le plus proche possible du composé à doser et avoir le même comportement, l'étalon est ajouté en début de manipulation et suit donc toutes les étapes d'extraction, de purification, d'analyse. Ceci permet de s'affranchir des pertes d'analytes intervenant au cours des différents processus de préparation.

La quantification par étalonnage interne est possible grâce à la détermination d'un coefficient de réponse du composé par rapport à son étalon interne (Ki). En début, en fin et au cours de chaque analyse, une solution contenant les composés à analyser (natifs) et les étalons internes en concentration connue est analysée.

$$Ki = \frac{A_{EI} \times m_n}{A_n \times m_{EI}}$$

Où A_{EI} représente l'aire de l'étalon interne, A_n l'aire du composé natif, m_{EI} la masse de l'étalon interne et m_n la masse du composé natif.

Ainsi à partir de cette équation et de ce coefficient de réponse déterminé grâce à la solution de concentration connue, la masse du composé à analyser dans les échantillons est déterminée grâce à l'équation suivante.

$$m_n = Ki \times m_{EI} \times \frac{A_n}{A_{EI}}$$

Les étalons internes utilisés pour quantifier les composés recherchés sont répertoriés dans le **Tableau 24**.

Afin de vérifier la justesse de la quantification, une seconde solution contenant les composés natifs et les étalons internes est injectée en concentration connue également en début, fin et au cours des séquences d'analyses. Les composés natifs (de concentration connue) sont quantifiés de la même manière que des échantillons. Les quantités ainsi mesurées sont ensuite comparées aux quantités théoriques, les rendements obtenus doivent être au plus proche de 100 %, montrant ainsi la justesse de la quantification.

Composé	Etalon interne associé	Composé	Etalon interne associé
CB-28	CB-30	Benzo(b)Fluoranthene	Benzo[e]pyrène d12
CB-50	CB-30	Benzo(k)Fluoranthene	Benzo[e]pyrène d12
CB-52	CB-130	Benzo(ghi)Perylene	Benzo[ghi]pérylène d12
CB-101	CB-155	Benzo(a)Pyrene	Benzo[a]pyrène d12
CB-118	CB-198	Benzo(e)Pyrene	Benzo[e]pyrène d12
CB-153	CB-198	Chrysene	Chrysène d12
CB-138	CB-198	Dibenzo(ah)Anthracene	Benzo[ghi]pérylène d12
CB-180	CB-198	Fluoranthene	Fluoranthène d10
HCB	4,4'-DDT-d8	Fluorene	Phénanthrène d10
ү-НСН	4,4'-DDT-d8	Indeno(123,cd)Pyrene	Benzo[ghi]pérylène d12
2,4'-DDT	4,4'-DDT-d8	Naphtalene	Naphtalène d8
4,4'-DDT	4,4'-DDT-d8	Perylene	Benzo[e]pyrène d12
2,4'-DDE	4,4'-DDT-d8	Phenanthrene	Phénanthrène d10
4,4'-DDE	4,4'-DDT-d8	Pyrene	Fluoranthène d10
2,4'-DDD	4,4'-DDT-d8	DBE-DBCH	13C-HBB
4,4'-DDD	4,4'-DDT-d8	PBT	13C-HBB
BDE-28	F-BDE-47	PBEB	13C-HBB
BDE-47	F-BDE-47	TBP-DBPE	13C-HBB
BDE-49	F-BDE-47	HBB	13C-HBB
BDE-99	F-BDE-47	DDC-DBF	13C-syn-DDC-CO
BDE-100	F-BDE-47	DBHCTD	13C-syn-DDC-CO
BDE-153	F-BDE-47	EH-TBB	13C-HBB
BDE-154	F-BDE-47	DDC-Ant	13C-syn-DDC-CO
BDE-183	BDE-181	aCl10-DDC-CO	13C-syn-DDC-CO
BDE-209	BB-209	BTBPE	BDE-181
α-HBCD	13C-α-HBCD	syn-DDC-CO	13C-syn-DDC-CO
β-HBCD	13C-α-HBCD	BEH-TEBP	BDE-181
γ-HBCD	13C-α-HBCD	aCl-11-DDC-CO	13C-syn-DDC-CO
Acenaphthene	Phénanthrène d10	anti-DDC-CO	13C-syn-DDC-CO
Acenaphthylene	Phénanthrène d10	OBTMPI	BB-209
Anthracene	Anthracène d10	DBDPE	BB-209
Benzo(a)Anthracene	Chrysène d12		
Etalon interne	Solution seringue associée	Etalon interne	Solution seringue associée
CB-30	OCN	13C-syn-DDC-CO	OCN
CB-130	OCN	Phénanthrène d10	Pyrène d10
CB-155	OCN	Anthracène d10	Pyrène d10
CB-198	OCN	Chrysène d12	Benzo[b]fluoranthène d12
4,4'-DDT-d8	OCN	Benzo[e]pyrène d12	Benzo[b]fluoranthène d12
F-BDE-47	OCN	Benzo[ghi]pérylène d12	Benzo[b]fluoranthène d12
BDE-181	OCN	Benzo[a]pyrène d12	Benzo[b]fluoranthène d12
BB-209	OCN	Fluoranthène d10	Pyrène d10
13C-HBB	OCN	Naphtalène d8	Pyrène d10

Tableau 24: Composés et étalons internes associés ainsi qu'étalons internes et solutions seringues associées

4. Analyse des isotopes stables

Les rapports isotopiques de l'azote ($\delta^{15}N$) et du carbone ($\delta^{13}C$) ont été analysés grâce à un Thermo Finnigan Delta V Plus EA-IRMS (Elemental Analyzer – Isotope Ratio Mass Spectrometry) avec une interface Conflo IV (schématisé **Figure 35**).



Figure 35: Schéma de fonctionnement de l'EA-IRMS (adapté de Calderone, 2005)

Les échantillons contenus dans les capsules d'étain sont introduits dans l'analyseur élémentaire en tête de colonne de combustion; le carbone et l'azote organiques présents dans les échantillons sont brûlés en présence d'oxygène en excès par « flash pyrolyse » dans la colonne d'oxydation (oxyde de chrome et oxyde de cobalt argenté) à 1020°C et ainsi convertis en CO₂, H₂O et N₂ / NO_x. Ces gaz de combustion sont entraînés par un flux d'hélium à un débit de 100 mL.min⁻¹ vers la colonne de réduction (cuivre) à 650 °C. L'excès d'eau est piégé par du magnésium perchlorate. Les gaz restants CO₂ et N₂ passent ensuite dans une colonne de chromatographie à 45 °C où ils sont séparés, puis introduits dans le spectromètre de masse isotopique haute résolution de l'IRMS. Une mesure du rapport des ions de masse 46, 45 et 44 pour les valeurs du δ^{13} C et des ions de masse 30, 29 et 28 pour les valeurs du δ^{15} N est faite dans l'IRMS (Calderone, 2005). Ces mesures permettent d'obtenir les rapports isotopiques du carbone (Équation 1) et de l'azote (Équation 2). Pour les mesures de δ^{13} C, le 13C/12C_{étalon} est donné par du CO₂ en bouteille calibré par rapport à un étalon de référence l'USG24 ; à l'origine la référence internationale était le PDB (Pee Dee Belemnite) (Craig, 1953) mais ce carbonate est désormais épuisé (Calderone, 2005). Pour les mesures du $\delta^{15}N$, le $15N/14N_{etalon}$ est donné par l'azote atmosphérique (Mariotti, 1983) ; dans le cadre de ces mesures le N₂ en bouteille a été utilisé et calibré par rapport à l'étalon certifié IAEA-N₂.

$$\begin{split} & \acute{E}quation \ 1: \ Rapport \ isotopique \ du \ carbone \ (\delta^{13}C) \\ & \delta 13C = \left(\frac{\frac{13C}{12C} E chantillon}{\frac{13C}{12C} E talon} - 1\right) * \ 1000 \\ & \acute{E}quation \ 2: \ Rapport \ isotopique \ de \ l'azote \ (\delta^{15}N) \\ & \delta 15N = \left(\frac{\frac{15N}{14N} E chantillon}{\frac{15N}{14N} E talon} - 1\right) * \ 1000 \end{split}$$

Les analyses de poissons ou invertébrés ont été effectuées soit en méthode « Jump » permettant d'analyser simultanément le carbone et l'azote soit en méthode simple.

Les analyses des sédiments ont été plus compliquées à entreprendre ; il n'a pas été possible d'analyser simultanément le carbone et l'azote en raison d'une prise d'essai différente et en raison de l'acidification nécessaire pour éliminer les carbonates. De plus même avec des prises d'essai élevées, atteindre une amplitude suffisante pour analyser l'azote n'était pas aisé, rendant les résultats non exploitables. Plusieurs ajustements ont donc été menés ; les sédiments étant plus difficiles à bruler que de la matière organique, des ajustements sur le « sampling delay » ont été menés. Le « sampling delay » correspond au moment où l'échantillon est introduit dans le four ; c'est le temps optimal pour lancer la flash pyrolyse. Plusieurs tests ont été effectués de 18 à 25 secondes avec un pas de 1 seconde ; le « sampling delay » optimal a été déterminé à 22 secondes (Figure 36).



Figure 36: Optimisation du sampling delay : Amplitudes normalisées par la prise d'essai en fonction du sampling delay

En raison des faibles amplitudes obtenues lors de l'analyse du δ^{15} N, la linéarité a été vérifiée sur l'étalon IAEA-N₂ et non sur le sédiment certifié « High Organic Sediment », la linéarité a également été vérifiée sur l'étalon USG24 pour l'analyse du δ^{13} C (graphiques présentés en Annexe 4 du chapitre II). Ces deux étalons sont analysés en routine au laboratoire, leur prise d'essai habituelle est de 0,5 mg pour l'IAEA-N₂ et de 0,05 mg pour l'USG-24. Les linéarités ont été testées avec deux modes de dilution différents : 1) le mode de dilution fixe (ici 0 %); ce mode de dilution permet de vérifier si l'amplitude augmente linéairement en fonction de la prise d'essai mais également si la valeur isotopique varie en fonction de la prise d'essai ; 2) le mode de dilution dynamique ; la dilution est ajustée pour que l'intensité de l'échantillon soit au plus proche de la valeur cible qui est fixée (intensité cible fixée à 2000 mV pour l'azote et 6000 mV pour le carbone); ce mode de dilution permet de vérifier que la dilution de l'échantillon augmente bien en fonction de la prise d'essai et si la valeur isotopique varie en fonction de la prise d'essai. Ainsi avec le mode de dilution fixé à 0 %, une réponse linéaire des amplitudes a été observée que ce soit pour le δ^{15} N ou pour le δ^{13} C. Par ailleurs une dérive de la valeur isotopique du δ^{15} N est observée pour des fortes prises d'essai (supérieures à 1,15 mg, correspondant à des amplitudes supérieures à 12 000 mV); une dérive de la valeur isotopique du δ^{13} C est également observée pour des faibles prises d'essai (inférieures à 0,02 mg correspondant à des amplitudes inférieures à 3000 mV) et des fortes prises d'essai (supérieures à 0,15 mg, correspondant à des amplitudes supérieures à 21000 mV) (Annexe 4 du chapitre II). Les tests de linéarité effectués avec le mode de dilution dynamique ont montré que hormis pour les prises d'essai extrêmes, les amplitudes étaient proches des intensités cible fixées que ce soit pour l'azote ou pour le carbone. La valeur isotopique du δ^{15} N a dérivé ponctuellement (Annexe 4 du chapitre II) et la valeur isotopique du $\delta^{13}C$ a dérivé pour des faibles prises d'essai (inférieures à 0,03 mg) et pour des fortes prises d'essai (supérieures à 0,12 mg) ; la gamme de masse optimale pour l'USG-24 étant de 0,03 et 0,09 mg (Annexe 4 du chapitre II).

Les prises d'essai nécessaires à l'analyse du δ^{15} N dans les sédiments étant élevées (15 – 20 mg), des tests pour optimiser le débit d'O₂ ont été effectués. En effet, l'augmentation du débit d'O₂ est un paramètre bénéfique lorsque la prise d'essai est augmentée. Des tests pour optimiser ce paramètre ont d'abord été faits sur l'étalon « high organic sediment » (certifié pour un δ^{15} N de 4,42 ± 0,29 ‰) puis sur un sédiment réel où une prise d'essai importante était nécessaire pour son analyse (graphiques présentés en **Annexe 4 du chapitre II**). En ce qui concerne l'étalon « high organic sediment », 8 débits d'O₂ ont été testés de 180 à 250 mL.min⁻¹ avec un pas de 10 mL.min⁻¹. Les résultats montrent qu'une dérive de la valeur isotopique du δ^{15} N est observée à partir d'un débit de 210 mL.min⁻¹. Des tests de débit d'O₂ de 180, 190 et 200 mL.min⁻¹ ont donc été effectués sur une matrice de sédiment réelle avec une prise d'essai d'environ 17 mg. Aucune influence du débit d'O₂ n'a été observée mais les analyses ont été réalisées à un débit de 200 mL.min⁻¹ pour favoriser la combustion.

V. Contrôle qualité et performances

Pour éviter et limiter les contaminations des échantillons, des précautions de manipulation sont réalisées. La verrerie est dédiée de façon nominative et est nettoyée grâce à un lave-vaisselle automatique au détergent (TFD 7, Franklab, Montigny le Bretonneux, France), rincée à l'acide (Neutrax, Franklab, Montigny le Bretonneux, France). La vaisselle est ensuite calcinée à 450 °C pendant 6 heures. Par ailleurs, les pics d'évaporation utilisés lors des étapes de reconcentration sont dédiés et lavés avant et après chaque utilisation aux ultrasons pendant 15 minutes dans du dichlorométhane.

1. Polluants Organiques Persistants et Contaminants d'Intérêts Emergeants

1.1. Limites de détection et de quantification

Les limites de détection et de quantification sont déterminées à partir du rapport signal sur bruit (S/N) qui est calculé pour chaque composé, la limite de détection est donnée pour S/N = 3 et la limite de quantification pour S/N = 10. Les limites de détection et de quantification sont de deux types :

- Les limites de détection et de quantification instrumentales qui permettent de s'assurer que la sensibilité est en accord avec la sensibilité requise pour l'analyse d'échantillons environnementaux. Sur chaque machine utilisée (GC-ECD, GC-MS, UPLC-MS, GC-Q-ToF), une solution de référence contenant les composés à analyser en concentration connue est injectée. Ces vérifications sont consignées dans des cartes de contrôles et permettent de voir rapidement un éventuel problème sur les machines et si une maintenance est nécessaire avant de pouvoir injecter les échantillons réels.
- Les limites de détection et de quantification extrapolées à partir d'échantillons enrichis ou naturels permettent pour leur part de déterminer la plus basse concentration où le composé peut être détecté et quantifié de façon fiable sachant qu'il a subi toutes les étapes d'extraction et purification. Les limites de détection ou de quantification ont soit été déterminées sur des échantillons représentatifs ou soit sur des échantillons enrichis

(sole dopée, plasma de poulet dopé, sable de fontainebleau dopé) notamment quand les composés étaient absents des échantillons et des blancs protocoles. Les limites de détection ont été calculées pour chaque composé et sont reportées ci-après.

Les limites de détection ont été calculées pour l'ensemble des analyses sur les différents programmes. Les limites de détection des PCB et OCP pour l'ensemble des composés sont inférieures à 0,3 ng.g⁻¹ ps que ce soit dans les poissons, les invertébrés, les MES ou les sédiments. Les limites de détection sont plus élevées pour des matrices plus complexes comme du plasma d'esturgeon et les muscles et gonades d'anguilles (**Tableau 25**).

différentes matrices étudiées								
LD (ng.g ⁻¹ ps)	Invertébrés poissons	Sédiments et MES	Plasma	Anguilles				
CB 50	$0,\!04-0,\!27$	$0,\!04-0,\!10$	0,08 - 0,54	0.02 0.22				
CB 28	0,03 - 0,26	0,03 - 0,08	0,07 - 0,39	0,03 - 0,33				
CB 52	0,04 - 0,24	0,03 - 0,08	0,06 - 0,33	0,36 - 1,71				
CB 101	0,04 - 0,19	0,02-0,12	0,05 - 0,30	$0,\!54-2,\!37$				
CB 118	0,04 - 0,18	0,02 - 0,09	0,04 - 0,25	$0,\!51-3,\!15$				
CB 153	0,03 - 0,19	0,02-0,10	0,04 - 0,26	$0,\!15-1,\!53$				
CB 138	0,05 - 0,28	$0,\!01-0,\!08$	0,03 - 0,22	$0,\!33 - 1,\!08$				
CB 180	0,05 - 0,22	$0,\!01-0,\!08$	0,02 - 0,28	$0,\!03-0,\!09$				
HCB	$0,\!01-0,\!04$	0,01	0,02 - 0,16	0,03 - 0,12				
γ-HCH	0,01	$0,\!01-0,\!02$	0,02 - 0,19	0,03 - 0,12				
2,4' DDE	0,01 - 0,09	0,02-0,05	$0,\!04-0,\!27$	$0,\!09-0,\!42$				
4,4' DDE	0,02 - 0,05	$0,\!01-0,\!04$	0,03 - 0,21	0,03 - 0,21				
2,4' DDD	0,02 - 0,04	$0,\!01-0,\!03$	0,02-0,18	0,03 - 0,06				
4,4' DDD	0,03 - 0,08	0,02 - 0,06	0,04 - 0,36	0,06 - 0,12				
2,4' DDT	0,02 - 0,12	0,02 - 0,06	0,07 - 0,31	0,03 - 0,06				
4,4' DDT	0,05-0,19	$0,\!01-0,\!05$	0,06 - 0,28	0,06				

Tableau 25: Gamme des limites de détection des PCB et OCP exprimées en ng.g⁻¹ ps dans les différentes matrices étudiées

Les limites de détection des PBDE observées dans les invertébrés et poissons sont inférieures à 0,16 ng.g⁻¹ ps pour l'ensemble des composés sauf pour le BDE-209 dont la limite de détection est inférieure à 4,7 ng.g⁻¹ ps. Les limites de détection dans les sédiments et MES sont inférieures à 0,03 ng.g⁻¹ ps pour l'ensemble des PBDE excepté pour le BDE-209 dont la limite de détection est comprise entre 0,2 et 0,4 ng.g⁻¹ ps (**Tableau 26**).

Tableau	26:	Gamme	des	limites	de	détection	des	PBDE	exprimées	en	ng.g ⁻¹	ps	dans	les
				dif	fér	entes mati	rices	e étudié	es					

)	
LD (ng.g ⁻¹ ps)	Invertébrés poissons	Sédiments et MES
BDE-28	$0,\!04-0,\!05$	0,002 - 0,004
BDE-47	$0,\!07-0,\!16$	$0,\!006-0,\!010$
BDE-49	0,06 - 0,12	0,005 - 0,006
BDE-99	$0,\!07-0,\!10$	$0,\!007 - 0,\!010$
BDE-100	0,05 - 0,13	$0,\!006-0,\!010$
BDE-153	$0,\!04-0,\!07$	$0,\!010-0,\!018$
BDE-154	0,03 - 0,06	$0,\!010-0,\!012$
BDE-183	0,03 - 0,06	$0,\!010-0,\!025$
BDE-209	$0,\!62-4,\!70$	0,162 - 0,410

Les limites de détection des trois isomères de l'HBCD sont inférieures à 0,4 ng.g⁻¹ ps dans les différentes matrices (**Tableau 27**).

Tableau 27: Gamme des limites de détection des isomères de l'HBCD exprimées en ng.g⁻¹ ps dans les différentes matrices étudiées

LD (ng.g ⁻¹ ps)	Invertébrés poissons	Sédiments et MES					
α-HBCD	$0,\!09-0,\!40$	0,09					
β-HBCD	$0,\!10-0,\!11$	0,11					
γ-HBCD	0,08 - 0,13	0,05					

Les limites de détection des HAP sont comprises entre 0,02 et 0,7 ng.g⁻¹ ps dans les sédiments et les MES (**Tableau 28**).

LD (ng.g ⁻¹ ps)	Sédiments et MES
Naphtalène	0,07 - 0,32
Phénanthrène	$0,\!10-0,\!27$
Anthracène	0,13 - 0,30
Acénaphtylène	0,05 - 0,23
Acénaphtène	$0,\!17-0,\!35$
Fluorène	$0,\!14-0,\!20$
Fluoranthène	$0,\!04-0,\!12$
Pyrène	0,04 - 0,11
Benzo(a)anthracène ^b	$0,\!02-0,\!08$
Chrysène ^b +Triph	0,02 - 0,10
B(b,j,k)F	0,12 - 0,51
Benzo(e)pyrène	0,10-0,38
Benzo(a)pyrène ^b	$0,\!12-0,\!70$
Perylène	$0,\!10-0,\!42$
Indeno(1,2,3-cd)pyrène ^b	$0,\!11-0,\!33$
Dibenzo(ah,ac)anthracène ^b	$0,\!15-0,\!33$
Benzo(g,h,i)perylène	0,08 - 0,30

Tableau 28: Gamme des limites de détection des HAP exprimées en ng.g⁻¹ ps dans les différentes matrices étudiées

Des limites de détection très basses étaient nécessaires pour l'analyse des retardateurs de flamme alternatifs, ces composés n'étant pas attendus à des concentrations importantes dans l'environnement. Les limites de détection dans les poissons et invertébrés sont inférieures à 0,1 ng.g⁻¹ ps pour l'ensemble des composés, excepté pour le BEH-TEBP et le DBDPE dont les limites de détection sont inférieures à 1,2 ng.g⁻¹ ps. Les limites de détection dans les sédiments sont globalement équivalentes ou inférieures (**Tableau 29**).

en ng.g ¹ ps aans les aijjerentes matrices etualees									
LD (ng.g ⁻¹ ps)	Invertébrés poissons	Sédiments							
DBE-DBCH	$0,\!01-0,\!09$	0,003 - 0,01							
PBT	$0,\!05-0,\!1$	$0,\!001-0,\!1$							
PBEB	0,005 - 0,01	0,006 - 0,03							
TBP-DBPE	0,001 - 0,08	0,0001 - 0,2							
HBB	0,003	0,0002 - 0,01							
DDC-DBF	0,02 - 0,1	0,0002 - 0,1							
DBHCTD	$0,\!04-0,\!06$	$0,\!004-0,\!04$							
EH-TBB	$0,\!05-0,\!1$	$0,\!004-0,\!04$							
DDC-Ant	0,001 - 0,1	$0,\!001-0,\!07$							
aCl10-DDC-CO	0,03 - 0,05	0,002 - 0,1							
BTBPE	0,0001 - 0,1	0,0003 - 0,09							
syn-DDC-CO	0,001 - 0,1	0,0001 - 0,006							
BEH-TEBP	0,001 - 0,6	0,009 - 1,2							
aCl11-DDC-CO	0,002 - 0,1	0,0001 - 0,008							
anti-DDC-CO	0,0002 - 0,02	0,0001 - 0,006							
OBTMPI	0,03 - 0,05	0,02 - 0,1							
DBDPE	0, 1 - 1, 2	$0,\!007-0,\!9$							

Tableau 29: Gamme des limites de détection des retardateurs de flamme alternatifs exprimées en ng.g⁻¹ ps dans les différentes matrices étudiées

1.2. Blancs de manipulation

Lors d'analyses dans le domaine environnemental, les composés ciblés sont présents à l'état de traces, il est primordial de pouvoir dissocier les quantités réellement présentes d'un échantillon de celles pouvant être apportées par le milieu extérieur, lors de la manipulation d'un échantillon donné. C'est pourquoi, afin de vérifier l'absence de contamination ou tout au moins de quantifier cette dernière, des blancs protocoles sont réalisés lors de chaque manipulation. Ces blancs protocoles suivent toutes les étapes de préparation des échantillons. La quantité retrouvée dans les blancs est ensuite soustraite à la quantité déterminée dans les échantillons. Le niveau moyen pour la somme des PCB étudiés était de 1,6 ng sachant qu'ils n'ont pas excédé 4,2 ng. La somme des OCP dans les blancs était inférieure à 0,8 ng et était en moyenne de 0,2 ng. De manière générale l'ensemble des PBDE était absent des blancs et était en moyenne à 0,02 ng. Deux épisodes sont toutefois à noter, en janvier et février 2015 le BDE-209 était présent dans les blancs à des niveaux compris entre 0,02 et 0,15 ng, ceci est peut-être en lien avec les travaux de rénovation qui étaient effectuées au laboratoire. Les blancs des analyses de juin 2016 avaient des niveaux en BDE-49 compris entre 0,07 et 0,14 ng ; pour ces analyses un protocole combiné PCB, OCP, PBDE, HBCD et retardateurs de flamme alternatifs avait été effectué et a posteriori une contamination de la solution d'étalon interne d'HBCD a été découverte dont un interférant sortait au même temps de rétention que le BDE-49 et répondait également aux ions 79 et 81. En ce qui concerne l'HBCD, aucun isomère n'a été détecté dans les blancs. La contamination moyenne des blancs HAP était de 18 ng et était principalement liée aux composés naphtalène et phénanthrène. La contamination moyenne de la somme des retardateurs de flamme alternatifs était de 0,4 ng et n'excédait pas 2,9 ng.

1.3. Rendements de quantification

a. Carte de contrôle

En ce qui concerne les analyses réalisées sur le biote (poissons et invertébrés), une matrice fabriquée à partir de muscle d'anguille (MDC Loire) a été analysée lors de chaque manipulation tout au long de la thèse, afin de caractériser la répétabilité et la reproductibilité des manipulations. Son niveau de contamination est de l'ordre de 822 ± 90 ng.g⁻¹ de PCB (n= 29), de l'ordre de 122 ± 27 ng.g⁻¹ de OCP (n = 29), de l'ordre de 47 ± 11 ng.g⁻¹ de PBDE (n = 28), de l'ordre de 4,5 \pm 1,1 ng.g⁻¹ de RFA (n = 7) et de l'ordre de 5,9 \pm 1,1 ng.g⁻¹ pour l' α -HBCD (n = 8). Les résultats obtenus lors des différentes analyses de la MDC Loire sont présentés Figure 37 ; pour les PCB, hormis pour un échantillon les concentrations sont comprises dans l'écart de + ou -20 % par rapport à la moyenne de l'ensemble des échantillons ; pour les OCP il semble y avoir une baisse des concentrations peut-être en lien avec une dégradation des OCP présents dans la MDC Loire ; enfin peu de valeurs sont disponibles pour les RFA et l'a-HBCD analysés depuis peu. En regardant l'évolution des concentrations en PBDE trois échantillons semblent significativement moins contaminés et sont répétables (Figure 38). Ces trois échantillons ont été analysés en même temps que les échantillons PFC-Gironde; ces échantillons ont subi un protocole combiné où les PCB, OCP, PBDE, RFA et HBCD ont été analysés en même temps. C'est la seule fois où l'ensemble de ces composés a été analysé simultanément. En injectant les étalons internes RFA, HBCD et PBDE séparément, une coélution des étalons internes a été observée entre le F-BDE-47 et le 13C-HBB (Annexe 5 du chapitre II); avant pour conséquence une sous-estimation des BDE-28, -47, -49, -99, -100, -153 et -154 (quantifiés grâce à l'étalon interne F-BDE-47). Pour corriger ce biais de quantification, un facteur de correction a été calculé et appliqué. Pour ce faire, une solution 1 a été injectée contenant les natifs PBDE et les étalons internes PBDE et a permis de calculer les coefficients de réponse (Ki 1) ; une seconde solution a été injectée contenant les natifs PBDE ainsi que les étalons internes PBDE, RFA et HBCD et a permis de calculer les coefficients de réponse (Ki 2). Le facteur de correction a été obtenu en divisant le Ki 2 par le Ki 1 ; ce facteur de correction a ensuite été appliqué à l'ensemble des échantillons PFC-Gironde et aux trois échantillons de MDC Loire ; les concentrations de la MDC Loire avant et après correction sont données Figure 38.



Figure 37: Evolution des concentrations en PCB, OCP, α-HBCD et RFA dans la MDC Loire lors des différentes analyses. Un point correspond à une analyse



Figure 38: Evolution des concentrations en PBDE dans la MDC Loire avant et après application du facteur de correction. Un point correspond à une analyse.

b. Echantillons spikés et matrices de référence

Afin d'évaluer la justesse des manipulations, des matrices de référence certifiés pour certains composés sont utilisés. Si de telles matrices ne sont pas disponibles au laboratoire notamment pour des nouveaux composés tels que les RFA ou ne sont pas suffisamment représentatives de la matrice à analyser (comme le plasma) ; alors des échantillons peu contaminés sont dopés avec les composés natifs en début de manipulation, les concentrations obtenues sont comparées aux concentrations théoriques pour pouvoir évaluer la justesse. L'utilisation des échantillons spikés ou d'une matrice de référence sont donc dépendants de la matrice et des composés à analyser.

Matrices de référence

Afin d'évaluer la justesse des analyses, le SRM 1941b (sédiment marin) a été inclus lors des analyses réalisées sur des sédiments. Ce SRM 1941b est certifiée pour les HAP, PCB et OCP. La justesse moyenne est généralement comprise entre 70 et 120 %, cependant la justesse moyenne de certains composés est plus faible entre 30 et 58 % c'est le cas par exemple des OCP (HCB, 4,4' DDE, 4,4' DDD) ainsi que du CB-52 ceci pourrait être dû à la présence d'interférents soufrés qui pourrait interférer avec la quantification de ces composés (Figure 39). Bien que le SRM 1941b (très fortement soufrée) lors de l'étape de purification ait été en contact avec du cuivre activé permettant l'élimination du soufre, il est possible que des résidus de soufre soient encore présents.

Pour les analyses réalisées dans le biote la matrice 2974a (*Mytilus edulis*) a été incluse. La justesse pour les PCB (CB-28, -52, -101, -118, -153, -138 et -180) est généralement comprise entre 70 et 120 % ; pour les OCP (HCB, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD et 4,4'-DDT) elle est comprise entre 90 et 130 % sauf pour le 4,4'-DDT dont la justesse est de 55 %, et pour les PBDE (BDE-47, -28, -99, -100, -99, -153 et -154) elle est comprise entre 80 et 120 % (**Figure 39**).



Figure 39: Evaluation de la justesse de quantification des PCB, OCP et HAP dans la SRM1941b (n = 7) et de la justesse de quantification des PCB, OCP et PBDE dans la SRM 2974a (n=2). Les moyennes et les écart-types sont représentés.

Echantillons spikés

Pour les analyses sur du plasma dont aucune SRM était disponible au laboratoire, ou pour les analyses ou des RFA étaient ciblés, du plasma de poulet, du sable de Fontainebleau et du mulet issu de la Gironde ont été spikés.

Pour les analyses effectuées sur des matrices de type sédimentaire ou sur des matières en suspension, du sable de Fontainebleau a été dopé. Les rendements obtenus sont bons ; compris

entre 80 et 120 % pour les PCB, OCP, PBDE, HAP, RFA à l'exception de l'HCB, du perylène, du dibenzo(ah,ac)anthracène compris entre 60 et 70 % (Figure 40).

Pour évaluer la justesse des manipulations réalisées sur le plasma d'esturgeon, du plasma de poulet a été dopé à une quantité connue ; la justesse moyenne en PCB, OCP et PBDE est comprise entre 70 et 130 % (Figure 41).

Enfin, pour les analyses des RFA, du mulet issu de l'estuaire de la Gironde a été dopé en quantité connue et la justesse était bonne avec des rendements moyens compris entre 85 et 120 % selon les composés (**Figure 42**).



Figure 40: Evaluation de la justesse de quantification des PCB, OCP, PBDE, HAP et RFA grâce à du sable de Fontainebleau dopé. Les moyennes et les écart-types sont représentés (n = 6 pour les RFA, n = 13 pour les PCB, OCP, PBDE et HAP)



Figure 41 : Evaluation de la justesse de quantification des PCB, OCP et PBDE grâce à du plasma de poulet dopé. Les moyennes et les écart-types sont représentés pour n=5



Figure 42 : Evaluation de la justesse de quantification des RFA grâce à du mulet dopé. Les moyennes et les écart-types sont représentés pour les RFA (n=3)

1.4. Rendements d'extraction

Afin de s'assurer de la qualité des analyses, et repérer d'éventuelles pertes lors de la manipulation, un étalon de rendement (ou solution seringue) est ajouté en fin de manipulation afin de quantifier les étalons internes (mis au début de la manipulation) et ainsi calculer un rendement de récupération des étalons internes pour chaque échantillon. Ainsi pour contrôler les rendements de manipulation des analyses des PCB, OCP, PBDE et des retardateurs de flamme alternatifs, l'OCN (octachloronaphtalène) a été utilisé. Les rendements de récupération moyens des étalons internes des PCB, OCP, PBDE et retardateurs de flamme alternatifs calculés grâce à l'OCN sont compris entre 70 % et 120 %, ce qui atteste d'une bonne récupération des étalons internes. En ce qui concerne les HAP, deux étalons seringue, le pyrène d10 et le benzo[b]fluoranthène d12, ont été utilisés en fin de manipulation pour quantifier les étalons internes. Ces rendements étaient compris entre 65 et 95 %, les rendements des manipulations étaient donc acceptables.

2. Isotopes Stables

Un blanc capsule (capsule d'étain vide) a été injecté au début de chaque séquence pour s'assurer qu'il n'y ait pas de contamination. Toutes les 10 - 15 analyses, plusieurs standards de référence (USG24, IAEA-N₂ et un contrôle interne au laboratoire : une matrice de tissus de moules) ont été injectés pour vérifier qu'il n'y a pas de dérive analytique. Les valeurs de δ^{13} C et δ^{15} N sont ensuite corrigées par rapport aux standards de référence (USG24 : δ^{13} C = $-16,1 \pm 0,2 \%$ pour le carbone et IAEA-N₂ : δ^{15} N = 20,3 ± 0,2 ‰ pour l'azote). Une bonne répétabilité a été observée pour le δ^{13} C (USG 24 (n = 82) = $-16,1 \pm 0,2 \%$, moule (n = 64) = $-14,5 \pm 0,4 \%$) et pour le δ^{15} N (IAEA-N₂ (n = 76) = 20,3 ± 0,1 ‰, moule (n = 69) = 13,3 \pm 0,2 ‰).

Publication n°1: A multiresidue protocol for determination of alternative flame retardants in environmental samples using gas chromatography coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry

To be submitted to Journal of Mass Spectrometry

Lauzent M.¹, Labadie P.², Le Ménach K.², Budzinski H.²

¹: Bordeaux University, EPOC, UMR 5805, LPTC Research Group, F-33400 Talence, France ²: CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC Research Group F-33400 Talence, France

* Corresponding author. Contact: helene.budzinski@u-bordeaux.fr

Abstract

A multiresidue method based on gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GC-ToF-MS) was developed to analyse 10 new brominated flame retardants (DBE-DBCH, PBT, PBEB, TBP-DBPE, EH-TBB, HBB, BTBPE, BEH-TEBP, OBTMPI, DBDPE), 6 dechloranes (Dechlorane Plus (anti-DDC-CO, syn-DDC-CO), dechlorinated DP products (aCl10-DDC-CO and aCl11-DDC-CO), dechloranes (DDC-DBF and DDC-Ant), and 1 both brominated and chlorinated flame retardant (DBHCTD).

Different parameters such as for example source temperature, electron energy were optimized for two ionisation techniques (electron impact (EI) ionisation and electron capture negative ionisation (ECNI)). These two ionisation modes were compared; the instrumental limits of detection varied from 0.01 to 11 pg for the EI mode and from from 0.0003 to 1.5 pg for the ECNI mode. The ECNI mode was more sensitive and was applied to the analysis of sediments, invertebrates and fish from continuum Lot, Garonne, Gironde Rivers, and allowed detection of coumpounds 17 studied flame retardants. DBDPE 10 among the (1,2-Bis(pentabromophenyl)ethane) was the most abundant compound in sediments and invertebrates while BEH-TEBP (Bis(2-ethyl-1-hexyl)tetrabromophthalate) was the most abundant compound in fish.

Keywords

Alternative flame retardants, GC-ToF MS, electron impact ionisation (EI) mode, electron capture negative ionisation (ECNI) mode.

1. Introduction

Flame retardants are substances used in plastics, textiles, electronic circuits and other materials to reduce their flammability. Most of these substances are chlorinated or brominated and are persistent in the environment; they may bioaccumulate and have potential negative effects on human health and on the environment. In recent years, two groups of brominated flame retardants, polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecane (HBCD), have officially been listed in the Stockholm Convention and classified as persistent organic pollutants (POPs); they have been subjected to regulations and restrictions. This has paved the way for the use of alternative flame retardants which are increasingly being used. For example Penta-BDE mixture is replaced by EH-TBB (2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabromobenzoate) and BEH-TEBP (Bis(2-ethyl-1-hexyl)tetrabromophthalate), Octa-BDE is replaced by BTBPE (1,2-Bis(pentabromophenoxy)ethane), and Deca-BDE is replaced by DBDPE (1,2-Bis(pentabromophenyl)ethane) (Covaci et al., 2011). Concerning chlorinated flame retardant, Mirex is replaced by Dechlorane Plus (which is composed to syn-DDC-CO and anti-DDC-CO), DDC-DBF and DDC-Ant (Dechloranes 602 and 603, respectively) (Brasseur et al., 2014).

Due to their similar properties to legacy POP (Sapozhnikova et Lehotay, 2013), the alternative flame retardants are persistent and could be present in sediment and biota samples. In addition, alternative brominated and chlorinated flame retardant were already detected in many environmental samples such as sediments (Klosterhaus et al., 2012; Yang et al., 2012; Sühring et al., 2015), herring gull eggs (Su et al., 2015), ringed seals (Houde et al., 2017), delphinids (Barón et al., 2015) fish and invertebrates (Tomy et al., 2007; Santín et al., 2013; Houde et al., 2014; Munschy et al., 2015).

Alternative flame retardants may be present in the environment at low levels (for example syn-DDC-CO and anti-DDC-CO at respectively 1.5 and 2.4 pg.g⁻¹ wet weight in Baltic wild salmon (Rjabova et al., 2016)), a very sensitive analytical method such as mass spectrometry is necessary. Brominated and chlorinated compounds are usually analysed using gas chromatography (GC) coupled with electron capture negative chemical ionisation (ECNI) mass spectrometer (MS) (Covaci et al., 2003; Gauthier et al., 2007; Stapleton et al., 2008; Xian et al., 2011; X. Zhang et al., 2011; Cristale and Lacorte, 2013), this mode is very sensitive for brominated compounds and are largely used ; GC-MS with electron impact ionisation (EI) mode (Li et al., 2009; Tadeo et al., 2009; Eljarrat and Barceló, 2011) was also used, this mode is more selective but less sensitive. The use of high resolution MS (HRMS) could be a good alternative because it increases sensitivity and selectivity (Covaci et al., 2003).

Thus, the aim of this study was to develop a methodology for the analysis of 17 chlorinated and brominated flame retardants in sediment and biota samples by Gas Chromatography coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry (GC-ToF-MS) using electron impact (EI) ionisation mode and electron capture negative ionisation (ECNI) mode. In addition, method performance such as linearity, instrumental detection limit, recoveries were evaluated. Moreover, the optimized method was tested on environmental samples (sediments, fish and invertebrates) in order to check the applicability of the method.

2. Experimental

2.1. Chemicals and standards

The abbreviations of all studied compounds are shown in Table 1. Individual solutions of BTBPE (50 μ g.mL⁻¹ in nonane), DBDPE (25 μ g.mL⁻¹ in toluene), DBE-DBCH, PBT, PBEB, TBP-DBPE, HBB, DDC-DBF, DBHCTD, EH-TBB, DDC-Ant, aCl10-DDC-CO, syn-DDC-CO, BEH-TEBP, aCl11-DDC-CO, anti-DDC-CO, OBTMPI (50 μ g.mL⁻¹ in toluene), were acquired from Wellington Laboratories. The internal standard BDE-181 (50 μ g.mL⁻¹ in nonane), and 13C-HBB (50 μ g.mL⁻¹ in toluene) were provided by Wellington Laboratories (via BCP Instruments, Oullins, France), while 13C-syn-DDC-CO (100 μ g.mL⁻¹ in nonane) was supplied by Cambridge Isotope Laboratories. BB-209 purchased as solid was acquired from Ultra-Scientific (North Kingstown, USA). Each standard solid or liquid was weighed and dissolved in isooctane.

Dichloromethane (DCM) was provided by Accros Organics (Noisy le Grand, France). Cyclohexane was obtained from JT Baker (Atlantic Labo, Bruges, France), sulfuric acid Sharlau (95-98% extra pure) and isooctane were purchased from ICS (Gradignan, France). Silica gel (0.063-0.2 mm, Merck) and the Fontainebleau sand were purchased from VWR International (Strasbourg, France). The basic aluminum oxide 150 (Type T) 0.063 - 0.200 mm was purchased from Merck Millipore (Darmstadt, Germany). The copper powder (<425 µm, 99.5% trace metals basis) was obtained from Sigma Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France). Silica was cleaned-up with DCM prior the preparation of acidified silica gel, which was obtained by mixing 900 g of silica gel and 100 g of sulfuric acid and further activated overnight at 200 °C.

Compound name	Abbreviation	Formula	CAS number
Tetrabromoethylcyclohexane	DBE-DBCH	$C_8H_{12}Br_4$	3322-93-8
Pentabromotoluene	PBT	$C_7H_3Br_5$	87-83-2
Pentabromoethylbenzene	PBEB	$C_8H_5Br_5$	85-22-3
2,4,6-Tribromophenyl 2,3-dibromopropyl ether	TBP-DBPE	$C_9H_7Br_5O$	35109-60-5
Hexachloro cyclopentadienyl dibromooctane	DBHCTD	$C_{13}H_{12}Br_2Cl_6$	51936-55-1
2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabromobenzoate	EH-TBB	$C_{15}H_{18}Br_4O_2$	183658-27-7
Hexabromobezene	HBB	C_6Br_6	87-82-1
Cl10 Dechlorane Plus	aCl10-DDC-CO	$C_{18}H_{14}CI_{10}$	N/A
Dechlorane 602	DDC-DBF	$C_{14}H_4CI_{12}O$	31107-44-5
Cl11 Dechlorane Plus	aCl11-DDC-CO	$C_{18}H_{13}CI_{11}$	N/A
Dechlorane 603	DDC-Ant	$C_{17}H_8CI_{12}$	13560-92-4
anti -Dechlorane Plus	anti-DDC-CO	$C_{18}H_{12}CI_{12}$	135821-74-8
syn -Dechlorane Plus	syn-DDC-CO	$C_{18}H_{12}CI_{12}$	13521-03-3
1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane	BTBPE	$C_{14}H_8Br_6O_2$	37853-59-1
Bis(2-ethyl-1-hexyl)tetrabromophthalate	BEH-TEBP	$C_{24}H_{34}Br_4O_4$	26040-51-7
Octabromotrimethylphenyl indane	OBTMPI	$C_{18}H_{12}Br_8$	155613-93-7
1,2-Bis(pentabromophenyl)ethane	DBDPE	$C_{14}H_4Br_{10}$	84852-53-9
Internal standard			
2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether	BDE-181	$C_{12}H_3Br_7O$	189084-67-1
Decabromobiphenyl	BB-209	$C_{12}Br_{10}$	13654-09-6
Hexabromo[¹³ C ₆]benzene	¹³ C-HBB	${}^{13}C_6Br_6$	N/A
¹³ C ₁₀ -Dechlorane Plus syn	¹³ C-syn-DDC-CO	${}^{13}\text{C}_{10}\text{C}_8\text{H}_{12}\text{C}\text{I}_{12}$	135821-03-3

Table 1: Names, abbreviations of studied compounds.

2.2. Sample preparation

Sediment and biota samples were analysed following the same protocol, the only difference was the amounts of samples: 5 g for sediments and 0.4 g for invertebrates and fish samples extracted. Tissues or sediments were weighed in a glass vessel; 0.7 ng of 13C-HBB, 13C-syn-DDC-CO, BDE-181 and 3 ng of BB-209 were added prior microwave assisted extraction with 12 mL of dichloromethane (DCM) (Milestone SRL, Sorisole, Italy) at 80 °C during 15 min. Extracts were filtered on glass wool and concentrated under a gentle nitrogen flow at 40°C and solvent exchanged to isooctane. Clean-up was performed on columns containing activated copper and acidified silica gel (10% H₂SO₄ w/w) previously conditioned with 5 mL of DCM; after extract loading, flame retardants were eluted with three times 5 mL of DCM. The eluate was further concentrated under a nitrogen flow and solvent exchanged to isooctane. The second clean-up was performed on columns containing activated copper and activated alumina previously cleaned with three times 5 mL of DCM and conditioned with 5 mL of cyclohexane; after extract loading, flame retardants were eluted with three times 5 mL of DCM. Then the eluate was concentrated again under nitrogen flow and solvent exchanged to isooctane and taken to a final volume of 50 µL. Then, the syringe standard OCN was added (1.2 ng) before analysis.

2.3. Analytical optimisation

2.3.1. Optimisation of gas chromatography parameters

GC-ToF-MS electron impact ionisation (EI) mode and GC-ToF-MS electron capture negative ionisation (ECNI) mode analyses were performed on an Agilent 7890 B gas chromatography connected to an Agilent 7200 Q-ToF mass spectrometer (Santa Clara, USA). A Rtx-1614 inert capillary column (5 % phenyl 95% methyl-siloxane; 15 m x 0.25 mm x 0.1 μ m) was used with helium as the carrier gas at 1.8 mL.min⁻¹. The Rtx-1614 inert capillary column was used because it is more suitable for heavy brominated compounds such as DBDPE or OBTMPI which are difficult to analyse. Indeed, those compounds are characterized by relatively high molecular weight, and are prone to on-column thermal decomposition (Papachlimitzou et al., 2012). Therefore, the use of sufficiently deactivated column such as Rtx-1614 column leads to avoid the decomposition of heavy brominated compounds. It was operated under pulsed splitless injection mode with an injection volume of 1 μ L. Different parameters were tested in order to optimize the area of the extracted ion chromatogram (EIC) and the signal to noise ratio: injector temperature (250, 275 and 300 °C), interface temperature (280, 300 and 320 °C), initial and final temperature tested at 300, 310 and 320 °C). All tests were performed in triplicate.

2.3.2. GC-ToF-MS electron impact ionisation mode

Before, optimisation of different parameters, individual solutions were injected in full scan to obtain mass spectra. For the 17 selected compounds, two ions were chosen. To choose the two ions, the spectrum of each compound was extracted; the two most abundant ions were choosen and specific ions were favored whenever possible. The ions monitored for the 17 selected analyte are presented in Table 2.

Different EI parameters were studied in order to optimize the area of the EIC and the signal to noise ratio, including source temperature (250 and 300 °C) and electron energy (35 and 70 eV). To test these parameters, an experimental design was performed with two factors and two levels, in triplicate. This experimental design was elaborated with the statistical software Minitab 18.

Compounds	Rt	Ele	Electron impact ionisation			Electron capture negative ionisation			
compounds	(min)	lon 1		lon 2	2	lon 1		lon 2	
DBE-DBCH	5.1	M-(Br ₂)	266.9334	M-(Br ₂)	267.9280	M-(C ₈ H ₁₂ Br ₃)	78.9189	M-(C ₈ H ₁₂ Br ₃)	80.9168
РВТ	6.6	М	485.6105	M-(Br)	406.6922	M-(C7H₃Br₄)	485,6116	M-(C7H₃Br₄)	78.9189
PBEB	6.9	M-(CH₃)	484.6027	M	499.6262	M	499.6273	M-(C ₈ H₅Br₄)	78.9189
TBP-DBPE	7.9	M-(C ₃ H ₄ Br ₂)	329.7708	M	529.6368	M-(C9H7Br4O)	78.9189	M-(C9H7Br4O)	80.9168
НВВ	8.0	М	551.5034	M-(Br)	470.5871	M	549,5065	М	547,5085
DDC-DBF	11.2	M-(C9H4Cl6O)	271.8096	M-(C ₉ H ₄ Cl ₆ O)	273.8067	M	613.6443	$C_{14}H_5CI_{11}O$	577.6861
DBHCTD	11.5	$M-(C_8H_{12}Br_2CI)$	236.8408	M-(C₅C ₆ I)	267.9280	M	539.7392	$M-(C_{13}H_{12}BrCl_6)$	78.9189
EH-TBB	11.7	M-(C ₆ H ₁₇ O)	420.6715	M-(C ₈ H ₁₇ BrO)	341.7531	M-(C15H18Br3O2)	78.9189	M-(C15H18Br3O2)	80.9168
DDC-Ant	16.3	M-(C13H5Cl6)	262.8331	M-(C13H5Cl6)	264.8302	M	637.6807	M-(Cl)	601.7226
aCl10-DDC-CO	17.9	M-(C ₁₃ H ₁₂ Cl ₆)	201.8905	M-(C ₁₃ H ₁₂ Cl ₆)	203.8876	M	583.7918	M-(C ₃ H ₄ Cl ₄)	401.9110
BTBPE	18.1	M-(C ₆ H ₂ Br ₃ O)	356.7943	M	687.5559	M-(C ₁₄ H ₈ Br ₅ O ₂)	78.9189	M-(C ₁₄ H ₈ Br ₅ O ₂)	80.9168
syn-DDC-CO	18.9	$M-(C_{13}H_{12}CI_{12})$	271.8096	M-(C ₁₃ H ₁₂ Cl ₆)	273.8067	M	653.7120	M	655.7080
BEH-TEBP	19.1	M-(C ₁₆ H ₃₃ O)	464.6613	M-(C ₁₆ H ₁₈ O ₄)	112.1247	M-(C ₂₄ H ₃₄ Br ₃ O ₄)	78.9189	M-(C ₂₄ H ₃₄ Br ₃ O ₄)	80.9168
aCl11-DDC-CO	19.1	$M-(C_{13}H_{12}CI_6)$	237.8486	M-(C ₁₃ H ₁₂ Cl ₆)	239.8457	M	617.7539	M	619.7510
anti-DDC-CO	19.2	M-(C ₁₃ H ₁₂ Cl ₆)	271.8096	M-(C ₁₃ H ₁₂ Cl ₆)	273.8067	M	653.7120	М	655.7080
ΟΒΤΜΡΙ	21.5	M-(CH₃)	852.4085	M	867.4320	M-(C ₁₈ H ₁₂ Br ₇)	78.9189	M-(C ₁₈ H ₁₂ Br ₇)	80.9168
DBDPE	23.8	M-(C7H2Br5)	484.6027	М	971.2040	M-(C14H4Br9)	78.9189	M-(C14H4Br9)	80.9168

Table 2: Retention time (Rt) and ions selected for the 17 flame retardants by GC-ToF-MS used in EI and ECNI mode.

2.3.3. GC-ToF-MS electron capture negative ionisation mode

In the same way as for EI mode, individual solutions were injected in full scan and two ions were chosen. For the choice of these ions, molecular ion and specific ion (not ion Br) were preferred when it was possible. Table 2 lists the monitored ions for each selected analyte. Different ECNI parameters were studied in order to optimize the area of the EIC and the signal

to noise ratio, including source temperature (modifying its value from 175 to 250 °C), methane gas flow (1.5 and 3 mL.min⁻¹), electron energy (100 and 200 eV) and emission current (50 and 250 μ A). These tests were performed thanks to an experimental design (performed with the statistical software Minitab 18) with four factors and two or three levels, in triplicate.

2.4. Method validation

For each method a calibration curve was performed at six concentration levels from 0.01 to 1400 pg in triplicate.

The accuracy of the method was determined using spiked samples (sand of Fontainebleau (n = 6) and grey mullet muscle tissues (n = 3)) in the range of $0.7 - 3.7 \text{ ng.g}^{-1}$ dw basis depending on the compounds for sand of Fontainebleau and in the range of $1.0 - 4.4 \text{ ng.g}^{-1}$ dw basis depending on the compounds for grey mullet tissues. Grey mullet tissues without native compounds were also analysed in triplicate.

A standard reference material (SRM 1941b-NIST, for marine sediment) was also analysed in triplicate to measure if the 17 flame retardants are present. Procedural blanks were also extracted and analysed together with the samples (n = 7). Compounds were not detected in procedural blanks for the majority of targeted compounds, but sometimes syn- and anti-DDC-CO were detected in the range of 0.001 - 0.009 ng. DBDPE was detected in 2 blanks out of the 7 procedural blanks (in the range 0.082 - 2.9 ng), BEH-TEBP and TBP-DBPE were detected in only one procedural blank (0.075 and 0.035 ng respectively).

2.5. Analysed samples

To evaluate the feasibility of the method, sediments, fish and invertebrates were analysed. Five sediments were collected either with a Shipeck sediment grab sampler (for bottom sediment) or with a stainless steel ladle attached to a pole (from the bank) in the continuum Lot, Garonne, Gironde situated in the south-west of France. These sediments were collected between September 2014 and June 2016. Sediment samples were freeze-dried, homogenised and sieved (2 mm). Different characteristics of sediments such as organic carbon content and grain size are presented in Supporting Information (SI) (Table SI-1).

For biota sample: four samples of invertebrate (two oyster (*Crassostrea gigas*), one copepod (*Copepoda, ind.*) and one mysid (*Mysidacea, ind.*) samples and 3 samples of grey mullet (*Liza ramada*) were collected between May and November 2012 in the mesohaline zone of the Gironde estuary. Biota samples were freeze-dried and finely ground prior to further analysis. Lipid content of these samples are in Table SI-2.

3. Results and discussion

3.1. Gas chromatography parameters

Different parameters were tested in order to optimize the gas chromatography parameters. The selection of the optimal injector temperature, interface temperature and initial and final temperature of oven temperature program was carried out by comparing the area of the EIC and the signal to noise ratio for the 17 compounds.

The Figure 1 represents the results of different parameters tested for 3 representative compounds. This figure shows the area of the EIC for all tested combinations. The best responses, for most of compounds were obtained with an injector temperature at 275 °C for DBDPE there was a little difference between 250 and 275 °C, therefore, for other compounds such as DDC-Ant there was a gain at the area (Figure 1). For interface temperature, the best response was obtained at 300 °C for brominated characterized by low molecular weight. However, an interface temperature at 280 °C was choosen in order to favored heavy brominated compounds such as OBTMPI or DBDPE which are subject to thermal decomposition (Figure 1). For the initial and final temperature of oven temperature program, the best response for most of compounds were obtained with an initial temperature of oven at 90 °C and a final temperature at 310 °C (Figure 1).

The oven temperature program was as following: 90°C for 1 min, 25 °C.min⁻¹ to 185 °C, 5 °C.min⁻¹ to 250 °C, 35 °C.min⁻¹ to 310 °C, 310°C for 6 min. The total run time was 25.5 min.



For the optimisation in EI and ECNI modes, the gas chromatography parameters which maximised the signal were used.

Figure 1: Examples of results in terms of area obtained for the optimization of injector temperature, interface temperature and initial and final temperature of oven temperature program for HBB, DDC-Ant and DBDPE

3.2. GC-ToF-MS electron impact ionisation mode

Different parameters were studied in order to optimize the signal obtained by GC–ToF–MS EI. The selection of the optimal electron energy and source temperature was carried out by comparing the area of the EIC and the signal to noise ratio for the 17 compounds. The parameters were not tested individually but combined, in order to determine the optimum value for the two parameters and to observe if there are interactions between parameters. The four combinations were 250 °C and 35 eV, 250 °C and 70 eV, 300 °C and 35 eV and, 300 °C and 70 eV. The optimum values for the majority of compounds were established at 300 °C for the source temperature and 70 eV for the electron energy (Figure 2). These two parameters are interconnected which means best responses were obtained for a low temperature source and electron energy or for a high temperature source and electron energy; this interconnection was valid for 13 out of the 17 compounds (Table 3).



Figure 2: Examples of results in terms of area obtained for the optimization of electron energy and source temperature for HBB, DDC-Ant and DBDPE

Table 3: Summary for all compounds of interactions between source temperature (ST) and electron energy (EE). Positive interaction between parameters : p-value < 0.05 (in bold). The percentage of interaction is also presented.

p-value	ST vs EE
DBE-DBCH	0.001
PBT	0.001
PBEB	0.004
TBP-DBPE	0.000
HBB	0.002
DDC-DBF	0.002
DBHCTD	0.376
EH-TBB	0.003
DDC-Ant	0.005
aCl10-DDC-CO	0.000
BTBPE	0.035
BEH-TEBP	0.768
syn-DDC-CO	0.025
aCl11-DDC-CO	0.003
anti-DDC-CO	0.015
OBTMPI	0.121
DBDPE	0.375
Percentage of interaction (%)	76

3.3. GC-ToF-MS electron capture negative ionisation mode

For the optimisation of source temperature, methane gas flow, electron energy and emission current, 24 injections of 17 analytes all together were conducted in triplicate. The parameters were not tested individually but combined, in order to determine the optimum value for all parameters and to observe if there are interactions between parameters; these tests were performed thanks to an experimental design (Table SI-3). The selection of the optimal source temperature, gas flow, electron energy and emission current was carried out by comparing the area of the EIC and the signal to noise ratio for the 17 compounds.

The Figure 3 represents the results of different parameters tested for 3 representative compounds. This figure shows the area of the EIC for all tested combination. The combination 4 corresponds to an electron energy of 200 eV and an emission current of 150 μ A; for this combination the higher area is observed whatever the source temperature is fixed at 175 °C, 210 °C or 250 °C, and the gas flow is fixed at 1.5 or at 3 mL.min⁻¹. However, there is an

interdependency between these two parameters (Table 4); which means best responses were obtained for an emission current at 150 μ A and an electron energy at 200 eV, the response was low for a low emission current and a low electron energy, and there are no changes for a combined low emission current and high electron energy, the opposite is also verified (Figure 3). For other parameters, there is interconnection but this interconnection dependeds on various compounds (Table 4); there are interconnections between source temperature and gas flow for 18 % of compounds, between gas flow and emission current for 41 % of compounds, between source temperature and emission current for 59 % of compounds. Interconnections between source temperature and electron energy, and between gas flow and electron energy were higher 65 and 82 % respectively. A higher interconnection was always observed with the parameter: electron energy. The optimum values for the majority of compounds are a methane gas flow at 3 mL.min⁻¹, an electron energy at 200 eV, an emission current at 150 µA and a source temperature at 175 °C. For the DBDPE, the optimum values are obtained with a source temperature at 250 °C, however there is a little difference between 175 °C and 250 °C for this compound; but for HBB and DDC-Ant, the areas are largely lower (Figure 3). A source temperature relatively low allows less fragmentation than at high temperature. This is to be preferred in order to be able to try to observe the molecular ions and thus to be more selective.



Figure 3: Examples of results in terms of area obtained for the association of four parameters for HBB (a.), DDC-Ant (b.) and DBDPE (c.). * *optimum parameters for each analyte*

J	,,		(-//.			
parameters : p-value < 0.05 ((in bold).	The perce	ntage of i	nteractio	ns is also	presented.
p-value	ST <i>vs</i> GF	ST vs EE	ST vs EC	GF vs EE	GF vs EC	EE vs EC
DBE-DBCH	0.391	0.611	0.610	0.000	0.002	0.000
PBT	0.653	0.297	0.521	0.008	0.070	0.000
PBEB	0.678	0.263	0.464	0.007	0.066	0.000
TBP-DBPE	0.110	0.197	0.249	0.000	0.000	0.000
НВВ	0.347	0.000	0.002	0.006	0.067	0.001
DDC-DBF	0.283	0.000	0.000	0.308	0.605	0.024
DBHCTD	0.003	0.000	0.000	0.029	0.352	0.006
EH-TBB	0.012	0.004	0.010	0.000	0.000	0.000
DDC-Ant	0.225	0.000	0.000	0.150	0.495	0.006
aCl10-DDC-CO	0.404	0.000	0.000	0.036	0.274	0.001
BTBPE	0.473	0.641	0.705	0.000	0.002	0.000
BEH-TEBP	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
syn-DDC-CO	0.173	0.000	0.000	0.093	0.405	0.004
aCl11-DDC-CO	0.394	0.000	0.002	0.003	0.083	0.000
anti-DDC-CO	0.228	0.000	0.000	0.031	0.227	0.000
OBTMPI	0.083	0.244	0.535	0.001	0.000	0.000
DBDPE	0.878	0.040	0.090	0.000	0.000	0.000
Percentage of interaction (%)	18	65	59	82	41	100

Table 4: Summary of interactions between different parameters (source temperature (ST), gas flow (GF), electron energy (EE), emission current (EC)). Positive interaction between parameters : p-value < 0.05 (in bold). The percentage of interactions is also presented.

3.4. Instrumental detection limits, linearity

For the optimal method in EI and ECNI mode calibration curves were performed at six concentration levels from 0.01 to 1400 pg in triplicate (1/x weighted regression). The linearity range, correlation coefficient and the instrumental limit of detection (determined with confirmation ion; set at S/N = 3; peak-to-peak mode) for EI and ECNI modes are presented in Table 5. For both EI and ECNI modes, good correlations are obtained within the studied interval with correlation coefficient superior at 0.959. Linear response is observed for all compounds, except DBDPE for which a quadratic regression is used. The linearity range is wider for ECNI mode than for EI mode (Table 5). The instrumental limits of detection vary from 0.01 to 11 pg for the EI mode; these instrumental limits of detection are lower than those obtained in GC-EI-MS or in GC-EI-MS/MS in selected ion monitoring (SIM) mode by Cristale et al. (2012). In the work of Cristale et al. (2012), limits of detection were in the range 2 - 19 pg for PBT, PBEB, TBP-DBPE, HBB, DBHCTD, EH-TBB and 1000 pg for DBDPE in GC-EI-MS/SIM; and in the range 0.4 - 21 pg for PBT, PBEB, TBP-DBPE, HBB, DBHCTD, EH-TBB and 200 pg for DBDPE in GC-EI-MS/MS. In the ECNI mode, instrumental limits of detection vary from 0.0003 to 1.5 pg, which is consistent with previously reported data by Barón et al. (2012) who provided instrumental limits of detection in the range 0.005 - 0.096 pg (in GC-NCI-MS in SIM mode) and in the range of 0.017 - 0.075 pg (in GC-NCI-MS/MS in selective reaction monitoring (SRM) mode) for DDC-DBF, DDC-Ant, syn- and anti-DDC-CO, and better than in the work of Cristale et al. (2012) for their instrumental limits of detection (in GC-ECNI-MS/SIM) are higher and vary from 0.1 to 1.3 pg for PBT, PBEB, TBP-DBPE, HBB, DBHCTD, EH-TBB and 6 pg for DBDPE. The ECNI and EI modes have both their advantages and drawbacks. The ECNI mode is more sensitive but less selective, indeed, with this mode some compounds such as DBE-DBCH, TBP-DBPE, EH-TBB, BTBPE, BEH-TEBP, OBTMPI

and DBDPE are identified only with bromine ions (78.9189 and 80.9168). Whereas, the EI mode is less sensitive but more selective: molecular ion and specific ion (not ion Br) were monitored.

Thus, the ECNI mode provides the lowest instrumental limits of detection, this mode is more sensitive and has been used for further testing (with the entire protocol). However, the EI mode could be also interesting because it is more selective; indeed, this mode could be used to confirm results in ECNI, for compounds such as DBE-DBCH, TBP-DBPE, EH-TBB, BTBPE, BEH-TEBP, OBTMPI and DBDPE where only bromine ions were monitored.

Other wise.								
Compounds	Electror	n ionisatio	n	Electron capture negative ionisation				
	Linearity range	R ²	ilod	Linearity range	R ²	ilod		
DBE-DBCH	2 - 1307	0.977	3.0	0.16 - 1307	0.999	0.04		
РВТ	1 - 669	0.984	0.04	0.08 – 669	0.999	0.009		
PBEB	2 - 1156	0.978	0.01	0.01 – 1156	0.993	0.006		
TBP-DBPE	1 - 658	0.981	3.0	0.08 – 658	1.000	0.04		
HBB	1 - 674	0.979	0.06	0.08 – 674	0.991	0.03		
DDC-DBF	1 - 671	0.986	0.01	0.08 - 671	0.997	0.01		
DBHCTD	11 - 751	0.992	1.6	1.15 – 751	0.988	0.03		
EH-TBB	1 - 612	0.979	2.8	0.07 – 612	0.981	0.11		
DDC-Ant	1 - 664	0.983	0.03	0.08 – 664	0.997	0.03		
aCl10-DDC-CO	1 - 704	0.983	0.01	0.09 – 704	0.999	0.008		
BTBPE	8 - 566	0.984	2.1	0.07 – 566	0.991	0.03		
syn-DDC-CO	1 - 656	0.976	0.12	0.08 – 656	0.997	0.002		
BEH-TEBP	10 - 712	0.991	3.5	1.09 – 712	0.959	0.17		
aCl11-DDC-CO	1 - 629	0.972	0.08	0.01 – 629	0.994	0.0003		
anti-DDC-CO	1 - 662	0.968	0.20	0.01 – 662	0.994	0.001		
OBTMPI	10 - 664	0.984	1.6	1.01 - 664	0.976	0.28		
DBDPE*	19 - 1274	0.966	11	1.95 – 1274	0.959	1.5		

Table 5: Linearity range (pg), correlation coefficient, instrumental limits of detection (iLOD) in pg for EI and ECNI modes. 1/x weighted linear regressions were used, unless stated

* 1/x weighted quadratic regression

3.5. Method performance

The quantification of compounds in the various samples was performed by internal standard calibration; 13C-HBB was used to quantify DBE-DBCH, PBT, PBEB, TBP-DBPE, HBB and EH-TBB; 13C-syn-DDC-CO was used to quantify DDC-DBF, DBHCTD, DDC-Ant, aCl10-DDC-CO, aCl11-DDC-CO, syn- and anti-DDC-CO; BDE-181 was used to quantify BTBPE and BEH-TEBP; BB-209 was used to quantify OBTMPI and DBDPE. In order to ensure the quality of the analyzes, a syringe standard OCN was added at the end of the manipulation, in order to quantify the internal standards and thus calculate a raw extraction yields of internal standards for each sample; raw extraction yields are good, in the range of 79 to 112 %.

Limits of detection for sediment samples are in the range of 0.001 to 0.078 ng.g⁻¹ dry weight (dw) for the majority of compounds, limits of detection are higher for BEH-TEBP and DBDPE with 0.176 and 0.213 ng.g⁻¹ dw respectively (Table SI-4). For biota samples, limits of detection are in the range of 0.004 to 0.084 ng.g⁻¹ dw for the majority of compounds; limits of detection

are higher for BEH-TEBP and DBDPE with 0.200 and 0.402 ng.g⁻¹ dw respectively (Table SI-4).

The accuracy of the method was determined using spiked samples. The mean recoveries are in the range of 83 - 115 % for spiked sand of Fontainebleau and in the range of 85 - 117 % for spiked grey mullet muscle tissues (Table 6). The similar recoveries for targeted compounds obtained as well as for sand of Fontainebleau and for grey mullet tissues indicate that the method is robust and does not depend on the nature of samples.

A standard reference material marine sediment (SRM 1941b-NIST) was analysed to measure targeted compounds. Only 6 flame retardants out of the 17 analytes were detected in the marine certified sediment. These flame retardants were PBT (mean concentration \pm standard deviation: 0.18 \pm 0.04 ng.g⁻¹ dry weight (dw)), DDC-Ant (0.06 \pm 0.03 ng.g⁻¹ dw), BTBPE (0.16 \pm 0.03 ng.g⁻¹ dw), syn-DDC-CO (0.19 \pm 0.01 ng.g⁻¹ dw), aC111-DDC-CO (0.01 \pm 0.00 ng.g⁻¹ dw) and anti-DDC-CO (0.46 \pm 0.10 ng.g⁻¹ dw).

Targat compounds	% Recoveries					
	Sand of Fontainebleau	Grey mullet				
DBE-DBCH	83 ± 10	90 ± 3				
PBT	84 ± 10	89 ± 5				
PBEB	88 ± 7	94 ± 3				
TBP-DBPE	92 ± 11	111 ± 4				
НВВ	91 ± 10	95 ± 3				
DDC-DBF	90 ± 17	85 ± 4				
DBHCTD	97 ± 13	100 ± 7				
EH-TBB	115 ± 17	114 ± 1				
DDC-Ant	94 ± 9	97 ± 3				
aCl10-DDC-CO	91 ± 8	94 ± 3				
BTBPE	110 ± 15	115 ± 7				
syn-DDC-CO	103 ± 11	101 ± 1				
BEH-TEBP	98 ± 27	117 ± 25				
aCl11-DDC-CO	97 ± 9	103 ± 2				
anti-DDC-CO	95 ± 8	102 ± 3				
OBTMPI	114 ± 23	93 ± 2				
DBDPE	106 ± 33	112 ± 8				

Table 6: Spiked sample recoveries (mean concentration \pm standard deviation) obtained for sand of Fontainebleau (n = 6) and grey mullet muscle tissues (n = 3)

3.6. Application to real samples

The developed GC-ToF-MS ECNI analytical method was finally applied to the determination of the 17 alternative flame retardants in 5 sediments, 3 fish and 4 invertebrate samples from the continuum Lot, Garonne, Gironde Rivers.

Seven compounds (PBT, PBEB, HBB, DDC-DBF, DBHCTD, aCl10-DDC-CO, OBTMPI) were not detected in any sample.

In sediments, several compounds are not detected (DBE-DBCH, TBP-DBPE and BEH-TEBP) while DDC-Ant and DBDPE are detected in 80 % of samples and syn- and anti-DDC-CO in 100 % of samples. The highest concentrations are observed for DBDPE (median concentration at 0.51 ng.g⁻¹ dw) (Table 7). This value is consistent with DBDPE concentrations observed in

sediments of the Great Lakes (in the range of $0.11 - 2.8 \text{ ng.g}^{-1}$) (Yang et al., 2012) or in sediments from River Po (<10 ng.g⁻¹ dw) (Luigi et al., 2015). Moreover, DBDPE levels observed in this work are lower than those observed in Italian or Spain rivers respectively in the range of <LOD – 280 and 91 ng.g⁻¹ dw (for River Besòs) (Cristale et al., 2013; Poma et al., 2014b). Median concentrations of DDC-Ant and total Dechlorane Plus (DP) (syn-DDC-CO + anti-DDC-CO) are determined at 0.24 and 0.11 ng.g⁻¹ dw respectively (Table 7). This level in DP is consistent with those observed in Pearl River estuary (in the range of <0.03 – 2.13 ng.g⁻¹ dw) (Chen et al., 2013), but below the levels determined in Lake Ontario (in the range of 2.23 – 586 ng.g⁻¹ dw), downstream of the OxyChem plant (Sverko et al., 2008).

For the biota samples, the lipid contents range from 0.6 to 3.5 % (Table SI-2), the concentration levels in ng.g⁻¹ dry weight (dw) are presented in Table SI-5. In fish, DBE-DBCH, EH-TBB and DBDPE are not detected, while only EH-TBB is not detected in invertebrates. BEH-TEBP is the most abundant compound in fish (median concentration at 57.5 ng.g⁻¹ lipid weight (lw)) and one of the most abundant in invertebrates (median concentration at 26.5 ng.g⁻¹ lw). In invertebrates, the most abundant compound is DBDPE (median concentration at 119 ng.g⁻¹ lw) which is also present in sediments but absent in fish. It is possible that fish are able to metabolize DBDPE which is consistent with the result of Nakari and Huhtala (2009) who established that DBDPE metabolized in fish liver.

The isomer ratio of DP was commonly used to assess the fate and distribution of DP in the environment and biota (Wang et al., 2016). It was represented in the form of the fractional abundance of anti-DDC-CO (f_{anti}) in the total DP (Wang et al., 2016):

$$f_{anti} = \frac{anti-DDC-CO}{syn-DDC-CO + anti-DDC-CO}$$

The advantage of calculating this fractional abundance is to compare it with those of commercial mixtures in the range of 0.59 - 0.80 (Wang et al., 2010). Fractional abundances in sediment are in the range of 0.67 - 0.82 (Table 7) which is consistent with fractional abundance of commercial mixtures. DP seems to be not subjected to significant transformation in sediments, or at least to processes that do not change the isomer composition (Sühring et al., 2015). On the contrary, f_{anti} determined in invertebrates and fish (in the range of 0.00 - 0.57 and 0.34 - 0.40 respectively) are lower than f_{anti} of commercial mixtures. This indicates an enrichment of syn-DDC-CO which could be linked to the fact that syn-DDC-CO has a higher bioaccumulation capacity or that anti-DDC-CO degrades more easily (Tomy et al., 2008; Wang et al., 2012; Santín et al., 2013). This degradation may be the result of processes of photodegradation or stereospecific biodegradation (Wu et al., 2010b).

Compounds	Sediments			Fish			Invertebrates		
	Df	Median	Range	Df	Median	Range	Df	Median	Range
DBE-DBCH	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>25</td><td>10.3</td><td><lod 10.3<="" td="" –=""></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>25</td><td>10.3</td><td><lod 10.3<="" td="" –=""></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>25</td><td>10.3</td><td><lod 10.3<="" td="" –=""></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>25</td><td>10.3</td><td><lod 10.3<="" td="" –=""></lod></td></lod<>	25	10.3	<lod 10.3<="" td="" –=""></lod>
TBP-DBPE	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>33</td><td>4.64</td><td><lod 4.64<="" td="" –=""><td>75</td><td>10.8</td><td><lod 17.9<="" td="" –=""></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>33</td><td>4.64</td><td><lod 4.64<="" td="" –=""><td>75</td><td>10.8</td><td><lod 17.9<="" td="" –=""></lod></td></lod></td></lod<>	33	4.64	<lod 4.64<="" td="" –=""><td>75</td><td>10.8</td><td><lod 17.9<="" td="" –=""></lod></td></lod>	75	10.8	<lod 17.9<="" td="" –=""></lod>
EH-TBB	60	0,06	<lod-0.09< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod-0.09<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
DDC-Ant	80	0.24	<lod 0.58<="" td="" –=""><td>100</td><td>3.24</td><td>1.68 – 3.34</td><td>75</td><td>4.39</td><td><lod-6.24< td=""></lod-6.24<></td></lod>	100	3.24	1.68 – 3.34	75	4.39	<lod-6.24< td=""></lod-6.24<>
BTBPE	60	0.06	<lod-0.41< td=""><td>33</td><td>5.13</td><td><lod 5.13<="" td="" –=""><td>75</td><td>4.97</td><td><lod-8.16< td=""></lod-8.16<></td></lod></td></lod-0.41<>	33	5.13	<lod 5.13<="" td="" –=""><td>75</td><td>4.97</td><td><lod-8.16< td=""></lod-8.16<></td></lod>	75	4.97	<lod-8.16< td=""></lod-8.16<>
syn-DDC-CO	100	0.03	0.01 - 0.63	100	1.30	0.80 – 2.06	100	3.79	1.68 – 6.56
BEH-TEBP	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>100</td><td>57.5</td><td>10.3 – 124</td><td>50</td><td>26,5</td><td><lod 59.7<="" td="" –=""></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>100</td><td>57.5</td><td>10.3 – 124</td><td>50</td><td>26,5</td><td><lod 59.7<="" td="" –=""></lod></td></lod<>	100	57.5	10.3 – 124	50	26,5	<lod 59.7<="" td="" –=""></lod>
aCl11-DDC-CO	40	0.01	<lod-0.01< td=""><td>33</td><td>1.15</td><td><lod 1.15<="" td="" –=""><td>50</td><td>0.67</td><td><lod 1.60<="" td="" –=""></lod></td></lod></td></lod-0.01<>	33	1.15	<lod 1.15<="" td="" –=""><td>50</td><td>0.67</td><td><lod 1.60<="" td="" –=""></lod></td></lod>	50	0.67	<lod 1.60<="" td="" –=""></lod>
anti-DDC-CO	100	0.08	0.02 – 2.13	100	0.85	0.53 – 1.06	75	1.26	<lod 7.39<="" td="" –=""></lod>
DBDPE	80	0.51	<lod-1.00< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>100</td><td>119</td><td>77.5 – 201</td></lod<></td></lod<></td></lod-1.00<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>100</td><td>119</td><td>77.5 – 201</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>100</td><td>119</td><td>77.5 – 201</td></lod<>	100	119	77.5 – 201
Total DP	-	0.11	0.03 – 2.76	-	2.16	1.33 – 3.12	-	4.99	2.79 – 13.0
f_{anti}	—	0.73	0.67 – 0.82	-	0.40	0.34 - 0.40	-	0.41	0.00 – 0.57

Table 7: Detection frequency (Df) and concentration levels (median and range values) of alternative flame retardants in sediments (ng.g⁻¹ dw), fish and invertebrates (ng.g⁻¹ lipid weight (lw))

4. Conclusion

Two methods of quantification for the analysis of 17 flame retardant by GC-ToF-MS using EI and ECNI modes were developed. Instrumental parameters such as linearity and sensitivity have been determined. Better instrumental limits of detection were observed when using ECNI mode for which instrumental limits of detections are less than injected 0.3 pg for all brominated compounds except DBDPE (1.5 pg injected) and instrumental limits of detections are less than injected 0.03 pg for chlorinated compounds. In ECNI mode other parameters such as recovery, limit of detection were also calculated for environmental matrices. Mean recoveries were in the range of 83 – 117 % for spiked samples (sand of Fontainebleau and grey mullet muscle tissues). Concerning the limits of detection in sediment and biota samples, they were in the range of 0.001 - 0.08 ng.g⁻¹ dw for the majority of compounds, and were respectively below 0.2 and 0.4 ng.g⁻¹ dw for BEH-TEBP and DBDPE. Therefore, considering these low limits of detection, this method is adequate for the analysis of these compounds at low environmental levels. The feasibility of the method was demonstrated by analysing these 17 targeted compounds in sediments, fish and invertebrates from the continuum Lot, Garonne, Gironde Rivers, where 10 out of 17 compounds were detected at varying concentrations; the sum of 17 targeted compounds were in the range of 0.06 - 3.73 ng.g⁻¹ dw for sediment, in the range of 17 - 136ng.g⁻¹ lw for fish and in the range of 94 - 302 ng.g⁻¹ lw for invertebrates.

To further prospects, this method could be used in other more anthropized environment. Finally, to improve this method other surrogate standards could be added.

Acknowledgments

This study has been carried out in the frame of the Investments for the future Programme, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45). Aquitaine region is acknowledged for Phd grant funding. The authors also acknowledge funding from CNRS (EC2CO-Ecodyn INSU), as well as the CPER A2E (Aquitaine region and FEDER (Europe is moving in Aquitaine with the European Regional Development Fund (FEDER)) is acknowledged for financial support for instrumental acquisition.
Dans ce chapitre, la question des niveaux de contamination du compartiment abiotique sera plus particulièrement abordée.

La première partie s'intéressera à renseigner l'impact d'un affluent sous forte influence industrielle (le Riou Mort) sur le Lot. En effet, le Riou Mort est connu pour ses fortes concentrations en métaux dues à l'extraction du minerai de zinc. Bien qu'en cours de réhabilitation, de nombreux déchets miniers subsistent encore dans cette vallée. Ainsi, la dynamique spatio-temporelle de la contamination de ce système par les micropolluants organiques hydrophobes tels que les PCB ou les PBDE ayant très certainement été utilisés comme retardateurs de flammes dans les diverses installations de cette industrie, sera étudiée. Pour cela, des échantillons de matières en suspension ont été échantillonnés mensuellement en 2013 sur 3 sites : le Riou Mort ainsi que le Lot en amont et en aval de la confluence avec ce dernier. Les différences entre les niveaux d'imprégnation en PCB, OCP, PBDE et HAP de ces 3 sites seront abordées.

La seconde partie s'intéressera à renseigner la contamination des sédiments du Lot jusqu'à l'estuaire de la Gironde. Ceci permettra de distinguer d'éventuels points chauds et de cartographier la contamination sédimentaire en PCB, OCP, PBDE, HAP et retardateurs de flamme alternatifs (RFA) ; l'hypothèse du contrôle des niveaux par les caractéristiques physicochimiques du sédiment sera testée. Une évolution de la contamination en PCB, PBDE et HAP dans les sédiments sur quelques points entre 2011 et 2015 – 2016 sera également présentée.

I. Analyse de polluants organiques persistants dans les MES issues du Lot et d'un de ses affluents : le Riou Mort

1. Niveaux de contamination

Les niveaux de contamination en MES ont été étudiés sur trois sites d'études Livinhac et Temple sur Lot, situés dans la rivière du Lot, ainsi qu'un de ses affluents : le Riou Mort. Ces sites sont tous trois caractérisés par d'importants dépôts en MES. En effet, le Lot ayant subi de nombreux aménagements à des fins de navigation et de production d'électricité, plus de 50 retenues et barrages ont été construits entre la zone amont et la confluence avec la Garonne d'où un important stocks de sédiments (volume de sédiments : environ 9,5 millions m³) (Lapaquellerie et al. 1995 ; Coynel, 2005). Le Riou Mort est par ailleurs une rivière avec des taux d'érosion très importants et très contrastés (compris entre 57 et 360 t.km⁻².an⁻¹) dépendants des formations géologiques et pouvant être accentué par une pression anthropique (Coynel, 2005).

Les HAP et les PBDE ont fréquemment été détectés dans les MES (fréquence de détection comprise respectivement entre 79 et 100 % et 71 et 100 %). Certains OCP comme le 2,4'-DDE, l'HCB et le 2,4'-DDD ont été assez peu fréquemment détectés dans ces échantillons de MES (fréquence de détection de 2 %, 20 % et 34 % respectivement), tandis que la fréquence de détection des autres OCP variait de 71 à 100 %. Concernant les PCB, 2 congénères ont été peu détectés ; il s'agit des CB-28 et -50 (fréquence de détection de 39 et 59 % respectivement). Les autres congénères ont été détectés plus fréquemment (77 - 100 %).

Les MES des trois sites d'études étaient plus fortement impactées par les HAP (médiane de la Σ HAP : 1411 ng.g⁻¹ ps) que par les PCB ou les PBDE (médiane de Σ PCB et Σ PBDE respectivement de 66 et 18 ng.g⁻¹ ps) ; les OCP étaient présents à des teneurs encore plus faibles (médiane de la somme des teneurs en OCP de 3 ng.g⁻¹ ps).

La Figure 43 présente les teneurs observées dans les MES échantillonnées mensuellement en 2013 sur les 3 sites d'études. Hormis pour la \sum PCB, les MES issues du Riou Mort sont significativement plus contaminées que celles venant de Livinhac et Temple-sur-Lot.

Ainsi, aucune différence significative n'est observée concernant la \sum PCB dans les MES issues des sites de Livinhac, du Riou Mort et de Temple sur Lot (teneurs moyennes respectivement de 91 ± 102 ng.g⁻¹ ps, 97 ± 107 ng.g⁻¹ ps et 114 ± 129 ng.g⁻¹ ps). Les teneurs en PCB ont également été comparées à des teneurs dans des MES issues de l'estuaire de la Seine (Cailleaud et al. 2007). Ainsi les teneurs dans le bassin du Lot, bien que du même ordre de grandeur, tendent à être inférieures à celles retrouvées dans la Seine (moyenne \sum PCB¹ de 159 ng.g⁻¹ ps dans l'estuaire de Seine).

Pour la \sum PBDE, les MES venant du Riou Mort sont significativement plus contaminées ($162 \pm 146 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$) que celles issues de Livinhac ($21 \pm 26 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$) et de Temple sur Lot ($22 \pm 22 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$). Ces teneurs sont nettement inférieures à celles observées dans les MES de l'estuaire de l'Escaut occidental prélevées en 2005 : 1397 ng.g⁻¹ ps (López et al. 2011). Une autre étude, s'est intéressée aux MES dans les eaux de surfaces des Pays-Bas, l'échantillonnage a été effectué en 1999. Ainsi les teneurs médianes en BDE-47, -99, -153 et -209 étaient entre 2 et 12

¹ CB-52, -101, -118, -153, -138 et -180

Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde

fois plus importantes dans les MES des eaux de surface du Pays-Bas (De Boer et al. 2003) que dans les MES de cette étude.

Pour la \sum OCP, les MES prélevées au niveau du Riou Mort sont significativement plus contaminées en OCP (6 ± 3 ng.g⁻¹ ps) que celles prélevées au niveau de Livinhac ou de Temple sur Lot (4 ± 4 ng.g⁻¹ ps et 3 ± 2 ng.g⁻¹ ps respectivement). Ces teneurs sont du même ordre de grandeur que les teneurs d'OCP dans les MES, prélevées en 2008, au niveau de l'estuaire de Sarno (teneurs comprises entre 1,28 et 15,43 ng.g⁻¹ ps) (Montuori et al. 2014), ou encore celles prélevées en 2014 – 2015 au niveau du fleuve du Tibre (teneurs comprises entre 1,10 et 12,27 ng.g⁻¹ ps) (Montuori et al. 2016b) ; deux zones fortement peuplées avec de fortes activités anthropiques (industries, agriculture). Cependant, il est important de noter qu'un plus grand nombre d'OCP a été dosé dans les études de Montuori et al. (2014, 2016b), 19 contre seulement 8 dans cette étude.



Figure 43: Teneurs en $\sum PCB$ (a), en $\sum PBDE$ (b), en $\sum OCP$ (c) et $\sum HAP$ (d) au niveau des 3 sites d'études : Livinhac (n=20), Riou Mort (n=20) et Temple sur Lot (n=20). Lettre identique : aucune différence significative (test de Kruskal-Wallis)

Les teneurs moyennes en Σ HAP dans les MES observées au niveau du Riou Mort (5944 ± 10434 ng.g⁻¹ ps) sont près de trois fois supérieures à celles observées au niveau de Livinhac et Temple-sur-Lot (2158 ± 2849 ng.g⁻¹ ps et 1649 ± 1326 ng.g⁻¹ ps respectivement). Ces teneurs en HAP dans les MES ont été comparées à celles issues de l'estuaire de la Seine, considéré comme un point chaud de contamination en HAP au niveau national (Cailleaud et al. 2007).

149

Les teneurs en HAP dans les MES des sites de Livinhac et de Temple sur Lot sont environ deux fois moins élevées que celles observées dans l'estuaire de Seine², elles-mêmes deux fois plus faibles que celles observées dans les MES du Riou Mort (somme des moyennes des HAP de 2500 ng.g⁻¹ ps dans l'estuaire de Seine contre 1707, 4555 et 1303 ng.g⁻¹ ps dans les MES issues de Livinhac, du Riou Mort et de Temple sur Lot respectivement). La Σ HAP₁₆ a été étudiée dans plusieurs cours d'eau Italiens, le fleuve du Tibre, le canal de Fiumicino et la rivière de Fiumara Grande (Montuori et al. 2016) et les teneurs se sont révélées être du même ordre de grandeur que celles observées dans cette étude. Les niveaux sont globalement similaires même si des teneurs plus élevées peuvent être observées dans certains échantillons de MES de Livinhac (12064 ng.g⁻¹ ps) et du Riou Mort (26282 et 39257 ng.g⁻¹ ps).

Ainsi, les PBDE et OCP issus du Riou Mort semblent être une source non négligeable de micropolluants organiques arrivant dans le Lot, des réponses supplémentaires seront apportées grâce à l'étude de ces flux de micropolluants détaillés dans le paragraphe « Dynamique de la contamination ».

Le Système d'Evaluation de Qualité de l'eau (SEQ-eau) est un outil d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau. Il est en train d'être remplacé par les différents référentiels introduits par la DCE, mais il est encore très répandu car tous les éléments d'interprétation des données dans le cadre de la DCE ne sont pas encore disponibles (données sédiments, MES) (Lallée, 2009).

Classe de qualité	Très bonne	Bonne	Moyenne	Médiocre
PCB _{indicateurs} (ng.g ⁻¹ ps)	< 12	> 12 - < 120	> 120 - < 1300	> 1300
2,4'-DDD (ng.g ⁻¹ ps)	< 62	> 62 - < 620	> 620 - < 6200	> 6200
4,4'-DDD (ng.g ⁻¹ ps)	< 62	> 62 - < 620	> 620 - < 6200	> 6200
2,4'-DDE (ng.g ⁻¹ ps)	< 0,63	> 0,63 - < 6,3	> 6,3 - < 62	> 62
4,4'-DDE (ng.g ⁻¹ ps)	< 0,63	> 0,63 - < 6,3	> 6,3 - < 62	> 62
2,4'-DDT (ng.g ⁻¹ ps)	< 3,2	> 3,2 - < 32	> 32 - < 320	> 320
4,4'-DDT (ng.g ⁻¹ ps)	< 3,2	> 3,2 - < 32	> 32 - < 320	> 320
γ-HCH (ng.g ⁻¹ ps)	< 0,47	> 0,47 - < 4,7	> 4,7 - < 9,9	> 9,9
Σ HAP2 (ng.g ⁻¹ ps)	< 1	> 1 - < 10	> 10 - < 1500	> 1500
Σ HAP14 (ng.g ⁻¹ ps)	< 10	> 10 - < 100	> 100 - < 15000	> 15000

Tableau 30 : Classes de qualité des MES proposées par le SEQ-eau version 2 pour les PCB_{indicateurs}, OCP et HAP

 Σ HAP2 : benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène

 Σ HAP14 : Naphtalène, acénaphtylène, acénaphtène, fluorène, anthracène, fluoranthène, benzo(a)anthracène, chrysène, phénanthrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)perylène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, pyrène

Ainsi, les teneurs en PCB_{indicateurs}, OCP et HAP dans les MES ont été comparées avec les classes de qualité proposées par le SEQ-eau (MEDD & Agences de l'Eau, 2003) (**Tableau 30**).

 Pour les PCB_{indicateurs}, la majorité des échantillons tous sites confondus sont de classes de qualité « très bonne », bien qu'un certain nombre soient de qualité « moyenne » (Figure 44a).

² Somme des composés suivants : Phénanthrène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo(b)Fluoranthene et le Benzo(k)Fluoranthene, Benzo(e)pyrène, Benzo(a)pyrène, Indeno(1,2,3-cd)pyrène, Benzo(g,h,i)perylène

- En comparant la ΣHAP2 dans les MES avec les classes de qualité, il apparait que la majorité des échantillons sont de classe « moyenne ». Un seul échantillon issu du Riou Mort est de classe « médiocre » (2450 ng.g⁻¹ ps). Pour la ΣHAP14, la majorité des échantillons sont de classe « moyenne ». Deux échantillons venant du Riou Mort sont de classe « médiocre » (Figure 44b).
- Pour les OCP, l'ensemble des teneurs en 2,4'-DDD, 4,4'-DDD dans les MES tous sites confondus sont de qualité « très bonne » puisqu'elles n'excèdent pas 0,54 et 3,44 ng.g⁻¹ ps respectivement. Pour les teneurs en 2,4'-DDE, l'ensemble des échantillons issus du Riou Mort et de Livinhac et 95 % des échantillons venant de Temple sur Lot sont de qualité « très bonne ». Pour le 4,4'-DDT, les MES sont de qualité « très bonne » pour 89 à 100 % des échantillons, les pourcentages restants sont des MES de qualité « bonne ». Les teneurs en 4,4'-DDE dans les MES de Livinhac et Temple sur Lot sont majoritairement de qualité « très bonne », tandis que la majorité des MES issues du Riou Mort sont de qualité « très bonne » (Figure 44d). Pour les teneurs en γ-HCH dans les MES la majorité sont de qualité « très bonne » et « bonne » bien que certains échantillons issus de Livinhac et Temple sur Lot soient de qualité « moyenne » à « médiocre » (Figure 44c).



Figure 44 : Teneurs en PCB_{indicateurs} (a), en Σ HAP14 (b), γ -HCH (c) et 4,4'-DDE (d) dans les MES comparées avec les classes de qualité proposées par le SEQ-eau

En ce qui concerne les teneurs en PCB et OCP dans les MES, la majorité des échantillons des trois sites d'études est de qualité « bonne » à « très bonne » au regard du référentiel SEQ-Eau. Pour les HAP la majorité des échantillons de MES est de qualité « moyenne » au regard du référentiel SEQ-Eau. Du point de vue de ce référentiel le Riou Mort n'apparait pas être un point chaud (**Figure 44**).

2. Profil de contamination

Les profils de contamination des PCB, OCP, PBDE et HAP sont présentés **Figure 45**. Au vu des profils globaux de contamination, il est possible de constater que les profils observés à Livinhac et Temple sur Lot sont similaires, tandis que les profils de contamination au niveau du Riou Mort semblent différer notamment pour les PCB et OCP.



Figure 45: Profils de contamination des PCB (a), PBDE (b), OCP (c) et HAP (d) sur les trois sites d'études : Livinhac, Riou Mort et Temple sur Lot

Ainsi, pour le profil de contamination des PCB, il semble y avoir une domination des congénères CB-138 > CB-118 > CB-101 \approx CB-153 > CB-52 > CB-180 pour les MES issues de Livinhac et de Temple sur Lot dont les profils sont similaires (Tableau 31). Ceci est en accord avec le profil observé dans des MES issues de l'estuaire de Seine où le profil de contamination est dominé par les penta-CB (30 - 39 %) et hexa-CB (27 - 40 %), particulièrement par les CB-101, -153, -138 et -118 (Cailleaud et al. 2007). Le profil de contamination des MES du Riou Mort est quelque peu différent, le CB-180 est plus important (17 ± 10 %, contre : 5 ± 4 % et 5 ± 3 % à Livinhac et Temple sur Lot respectivement), au détriment des congénères -101 et -118 (Figure 45a; Tableau 31). Ces variations de profils de contamination suggèrent l'existence de différentes sources de PCB dans ce système. Le Riou Mort a été un bassin fortement industrialisé, notamment avec la présence de la mine de Decazeville ; or, dans le cadre des activités minières, les PCB pouvaient être utilisés dans les fluides hydrauliques. De même, Arias et al. (2013) ont mis en évidence la plus forte abondance relative du CB-180 à proximité de sites industriels peut-être en raison de la différence de mélange employé dans le cadre industriel; la forte abondance du CB-180 pourrait correspondre au mélange Clophen A60 ou au mélange Aroclor 1260 (Schulz et al., 1989).

Tableau 31 : Résultats des ANOVA (p-value) réalisées composé par composé pour déterminer si des différences d'abondance de congénères sont observées en fonction des différents sites (en gras : composés pour lesquels des différences entre sites sont observées).

(*** 8*****	1000							•
РСВ	CB-50	CB-28	CB-52	CB-101	CB-118	CB-153	CB-138	CB-180
3 sites	0,12	0,41	0,08	0,05	0,005	0,12	0,48	< 0,0001
Livinhac vs Temple	0,09	0,56	0,81	0,87	0,57	0,55	0,32	0,81
OCP	HCB	ү-НСН	2,4'-DDE	4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT
3 sites	0,43	0,01	0,37	0,01	0,11	0,24	0,15	< 0,0001
Livinhac vs Temple	0,36	0,45	0,32	0,78	0,12	0,94	0,64	0,50

Pour les PBDE, une domination très nette du BDE-209 dans les MES est observée (entre 88 et 95 % de \sum PBDE selon les sites **Figure 45b**), en accord avec la littérature. Ce composé est majoritairement retrouvé dans les compartiments abiotiques (Covaci et al. 2005; Drage et al. 2015), c'est d'ailleurs le composé majeur (> 96 %) du mélange technique Déca-BDE (Loganathan et Lam, 2011). La prédominance du BDE-209 n'est pas surprenante en raison de l'application plus longue et des quantités plus élevées de Déca-BDE utilisées par rapport aux mélanges techniques de Penta- et Octa-BDE (Sühring et al. 2015). En effet, le Penta- et Octa-BDE sont interdits dans le cadre de la Convention de Stockholm depuis le début des années 2000 (Sühring et al. 2015), alors que l'utilisation du Déca-BDE bien que soumise à restriction dans l'UE, est encore autorisée (ECHA, 2014).

Les OCP les plus importants dans les MES des sites de Livinhac et Temple sur Lot sont le 2,4'-DDT > 4,4'-DDD $\approx \gamma$ -HCH > 4,4'-DDT \approx 4,4'-DDE ; les profils sont similaires entre les sites (Tableau 31). Ils diffèrent de ceux du Riou Mort, dominés par le 4,4'-DDT et le 4,4'-DDE (Figure 45c). Ces différences d'abondances relatives laissent encore penser que les sources d'OCP diffèrent entre le bassin du Riou Mort et celui du Lot. L'importance de l'abondance relative du 4,4'-DDT par rapport à la somme des OCP dans les MES du Riou Mort $(30 \pm 13 \%)$ suggère la présence d'intrants de DDT plus récents que sur les 2 autres sites. Le DDT technique était composé de 80 - 85 % de 4,4'-DDT et de 15 - 20 % de 2,4'-DDT, qui peuvent être dégradés en 4,4'-DDE et 4,4'-DDD en conditions aérobie et anaérobie (Metcalf, 1973). Ainsi en l'absence d'intrants de DDT technique, le pourcentage de 4,4'-DDT diminue et le pourcentage de ces métabolites augmente. Le rapport entre 4,4'-DDT et \(\Sum DDT (4,4'-DDT, 4,4'-DDD et 4,4'-DDE) permet donc de mettre en évidence des apports récents de DDT (Lee et al. 2001). Ainsi, le rapport entre 4,4'-DDT et SDDT est significativement plus élevé dans les MES issues du Riou Mort $(0,40 \pm 0,14)$ que dans les MES issues de Livinhac et de Temple sur Lot $(0,24 \pm 0,28 \text{ et } 0,22 \pm 0,21)$, montrant qu'il y a eu des apports plus récents de DDT au niveau du Riou Mort.

Dans les MES, le benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène dominent, avec une abondance relative moyenne de 14 à 17 % de Σ HAP selon les sites (**Figure 45d**) ; ces résultats sont en bon accord avec Cailleaud et al. (2007) qui ont observé que le benzo(b+j+k)fluoranthène contribuait pour 20 % en moyenne des HAP totaux dans l'estuaire de la Seine. Par ailleurs, outre l'abondance relative des composés, les rapports d'isomères sont des indicateurs utiles pour tracer les sources de HAP. Ainsi, Tobiszewski et Namieśnik (2012) ont recensé les différents rapports utilisés pour obtenir des indications sur l'origine des HAP (**Tableau 32**). Différents rapports ont été ainsi calculés pour les trois sites (**Tableau 33**). Des profils similaires sont observés sur les trois sites et les HAP semblent être principalement d'origine pyrogénique

(pouvant être émis par les moteurs à combustion, par le chauffage et par l'activité industrielle (Auby et al., 2013)) et d'origine pétrogénique (existant à l'état naturel).

Tableau 32:Rapports utilisés pour déterminer l'origine des HAP issus de Tobiszewski et Namieśnik, 2012. Fluorene (FL), Pyrene (PYR), Anthracene (ANT), Phenanthrene (PHE), Fluoranthene (FLA), Benzo[a]anthracene (BaA), Chrysene (CHR), Benzo[a]pyrene (BaP), Benzo[e]pyrene (BeP), Indeno[1,2,3-c,d]pyrene (IcdP), Benzo[g,h,i]perylene (BghiP).

Rapports HAP	Gamme de valeurs	Sources	Références	
$\mathbf{E}\mathbf{I}/(\mathbf{E}\mathbf{I} \perp \mathbf{D}\mathbf{V}\mathbf{D})$	< 0.5	Emissions d'essence	Boyindro et al. 2008h	
$\Gamma L/(\Gamma L + \Gamma I K)$	> 0.5	Emissions de diesel	Kavindra et al. 20080	
$\Lambda NT/(\Lambda NT + DHE)$	< 0.1	Pétrogénique	Pies et al. 2008	
AINI/(AINI + FIIE)	> 0.1	Pyrogénique	r les et al. 2008	
	< 0.4	Pétrogénique		
$FI \Delta/(FI \Delta + PVR)$	0.4 - 0.5	Combustion d'énergies fossiles	De La Torre-Roche et al. 2009	
$\mathbf{ILA}(\mathbf{ILA} + \mathbf{IIK})$	> 0.5	Combustion d'herbe, de charbon,	De La Torre-Roene et al. 2007	
	> 0.5	de bois		
	0.2 - 0.35	Combustion de charbon	Akviiz et Cabuk 2010	
D = A / (D = A + CUD)	> 0.35	Emissions véhiculaires	AKyuz et Çabûk, 2010	
DaA/(DaA + CIIK)	< 0.2	Pétrogénique	Vunker et al. 2002	
	> 0.35	Combustion	I ulikel et al. 2002	
	~ 0.5	Nouvelles particules		
BaP/(BaP + BeP)	< 0.5	Photolyse (vieillissement des particules)	Oliveira et al. 2011	
	< 0.2	Pétrogénique		
$IadD/(IadD \perp DahiD)$	0.2 - 0.5	Combustion pétrolière	Vunker et al. 2002	
Icar/(Icar + Bgmr)	> 0.5	Combustion d'herbe, de bois et de	i ulikel et al. 2002	
	> 0.5	charbon		
ת ו ת	< 0.6	Émissions non liées au trafic	K (1 2007	
Bar/BghiP	> 0.6	Rejets dues à la circulation	Katsoyiannis et al. 2007	

Tableau 33: Détermination des rapports sur les trois sites d'études pour avoir des indications sur l'origine des HAP

		U		
	Livinhac	Riou Mort	Temple sur Lot	Source
FL/(FL+PYR)	$0,0\pm0,0$	$0,1 \pm 0,2$	$0,0\pm0,0$	Emissions d'essence
ANT/(ANT+PHE)	$0,2 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$0,\!2 \pm 0,\!1$	Pyrogénique
FLA/(FLA+PYR)	$0,5 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	Combustion d'énergies fossiles ou d'herbe, de charbon, de bois
BaA/(BaA+CHR)	$0,1\pm0,0$	$0,1 \pm 0,0$	$0,1\pm0,0$	Pétrogénique
BaP/(BaP+BeP)	$0,5 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$0,5\pm0,0$	Nouvelles particules
IcdP(IcdP+BghiP)	$0,\!4 \pm 0,\!1$	$0,\!4 \pm 0,\!1$	$0,\!4 \pm 0,\!1$	Combustion du pétrole
BaP/BghiP	$0,7 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,4$	Rejets dues à la circulation

3. Dynamique de la contamination

La Figure 46 et la Figure 47 présentent l'évolution des teneurs dans les MES sur les trois sites d'études.

En décembre 2013, on observe une plus forte teneur en PCB dans les MES issues de Livinhac. Ce site est censé être le point de référence ; or, des anomalies sont régulièrement observées lors des suivis de concentrations en métaux réalisés depuis de très nombreuses années sur ces sites (Coynel, comm. pers.). Bien qu'il y ait plusieurs hypothèses à ces anomalies (délocalisation de petits terrils, érosion éolienne, effets de berges, …), aucune de celles-ci n'a pu être vérifiées. Les MES venant du Riou Mort sont globalement plus contaminées en PBDE et OCP que celles échantillonnées dans le Lot (**Figure 46**). Or, dans un site minier il est possible que de nombreux retardateurs de flamme comme les PBDE aient pu être utilisés dans les matériaux de

constructions ou les appareils électriques ou électroniques. Par ailleurs, un plan de réhabilitation des déchets a été entrepris entre 2010 et 2015 (ce plan est toujours d'actualité en raison de retards) (DREAL, 2016). Dans le cadre de ce plan, des travaux d'aménagement (création d'un bassin de confinement et d'une usine de stabilisation) ont été entrepris afin d'excaver les différents déchets, de les stabiliser physico-chimiquement pour ensuite stocker les déchets stabilisés (DREAL, 2016). Or, durant ces processus de réhabilitation de nombreux rejets sauvages ont eu lieu ce qui pourrait éventuellement expliquer la présence de 4,4'-DDT à des teneurs plus élevées dans le Riou Mort suggérant des apports plus récents de DDT.

Des teneurs en HAP plus importantes dans les MES sont observables sur le site du Riou Mort en janvier et novembre 2013, (**Figure 46d**), celles-ci pourraient simplement être liées à des feux dans un jardin, à des vents violents pouvant transporter des cendres ou encore du charbon, des phénomènes d'érosion ou encore un évènement pluvieux. En effet, il existe un dépôt de déchets contenant des cendres et du charbon à proximité du Riou Mort (**Figure 48**) recouvert de terre puis revégétalisé bien que des terrassements restent à nu (Robin des Bois et Autorité de Sûreté Nucléaire, 2009). Les teneurs en HAP dans ce dépôt de déchets de cendres et de charbon n'ont malheureusement pas été mesurées, cependant, il a été constaté dans une étude que des cendres volantes provenant de la combustion bien contrôlée du charbon contiennent des teneurs en HAP allant jusqu'à 37000 ng.g⁻¹ ps (Reijnders, 2005).



Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde

Livinhac
Riou Mort
Temple sur Lot

Figure 46: Suivi mensuel de la somme des teneurs en PCB indicateurs (a), PBDE (b), OCP (c) et HAP (d) au cours de l'année 2013 sur les sites de Livinhac, du Riou Mort et de Temple sur Lot

Des teneurs plus élevées en PCB, PBDE et OCP sont observables sur la période estivale de juin à août, ainsi qu'en janvier 2013 pour les PCB et les PBDE (**Figure 46**). Or, sur ces périodes, les débits et les teneurs en MES sont relativement faibles et inférieurs à la moyenne annuelle. Dans ces conditions, il est probable que les particules transportées soient fines et ces dernières sont souvent plus contaminées en raison de leur plus grande surface spécifique (Abarnou, 1988).

La Figure 47 illustre les flux journaliers de PCB, PBDE, OCP et HAP associés aux MES. En s'intéressant aux flux, il apparait que les flux de HAP et PBDE sont significativement plus contaminés à Temple sur Lot que sur les deux autres sites. Pour les PCB et OCP, les flux sont significativement plus contaminés à Temple sur Lot que ceux de Livinhac, eux-mêmes significativement plus contaminés que ceux du Riou Mort. Certes, les teneurs en MES étaient très importantes au niveau du Riou Mort (teneurs moyennes calculées sur l'année de mesure sur le Riou Mort 180 \pm 358 mg.L⁻¹) par rapport à Livinhac ou à Temple sur Lot (5 \pm 7 et 16 \pm

Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde

15 mg.L⁻¹ respectivement) ; le Riou Mort est un système très turbide avec des taux d'érosions très importants. Mais cela est compensé par les débits très élevés dans le Lot (débits moyens calculés sur l'année de mesure à Livinhac 195 ± 141 m³.s⁻¹, à Temple sur Lot 154 ± 117 m³.s⁻¹) par rapport à ceux du Riou Mort (2 ± 2 m³.s⁻¹).



Figure 47: Suivi mensuel du flux de contamination en PCB indicateurs (a), $\sum PBDE$ (b), $\sum OCP$ (c) et $\sum HAP$ (d) dans les particules au cours de l'année 2013 sur les sites de Livinhac, du Riou Mort et de Temple sur Lot

Deux anomalies sont observables, que ce soit pour les flux de PCB, de PBDE, d'OCP ou de HAP, le 30/05/2013 et le 28/01/2014 dans une moindre mesure. Ces anomalies sont le résultat de crues. En effet, le 30/05/2013, le débit au niveau du Riou Mort était de 15 m³.s⁻¹ soit 7,5 fois plus important que le débit moyen de 2013. Les débits au niveau de Livinhac et Temple sur Lot étaient respectivement de 483 et 574 m³.s⁻¹ soit 2,5 à 3,7 fois plus importants que les débits moyens. L'augmentation des débits est moins importante sur les sites du Lot en raison des régulations qui sont effectuées (présence de barrages). Ces débits importants ont également

Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde

entrainé le transport d'importantes concentrations en MES (Riou Mort : 1761 mg.L⁻¹; Livinhac : 57 mg.L⁻¹; Temple sur Lot : 30 mg.L⁻¹). Les teneurs des différents contaminants dans les MES n'étaient pas élevées ce jour-là, mais bien en dessous de la moyenne (**Figure 46**). En effet, lors de crues, des particules grossières sont transportées, en raison de l'érosion des sols du bassin versant et de l'érosion des berges. Ces grosses particules, au contraire des particules fines, montrent généralement une plus petite surface disponible pour l'adsorption des contaminants permettant ainsi une moins bonne fixation des contaminants. Le 28/01/2014, les débits ont été multipliés par 6,5 au niveau du Riou Mort, par 3,5 à Temple sur Lot et par 2 à Livinhac, tandis que les teneurs en MES ont été multipliées par 5 au niveau du Riou Mort, par 4 à Temple sur Lot et par 3 à Livinhac. Les teneurs en PCB, OCP, PBDE et HAP sont là encore dans la limite basse de ce qui a pu être observé sur l'année 2013 (**Figure 46**).



Figure 48: Photo aérienne montrant la zone de dépôt de cendres et charbon ainsi que le site de prélèvement du Riou Mort (source : Google Maps)

L'étude de la dynamique, à l'échelle annuelle et avec un pas de temps mensuel, des teneurs en PCB, OCP, PBDE et HAP dans les MES sur trois sites du système Lot-Riou Mort, a mis en évidence le fait que les MES des trois sites d'études étaient plus fortement impactés par les HAP > PCB \approx PBDE > OCP. Hormis pour les PCB, les MES issues du Riou Mort sont significativement plus contaminées que celles venant de Livinhac et Temple sur Lot.

Durant ce suivi, il a été observé que les flux de HAP et POP était influencés par les conditions hydrologiques (2 crues ont eu lieu). Par ailleurs, il est apparu que le Riou Mort était une source significative de HAP et POP halogénés pour le Lot, en effet, les flux du Riou Mort étaient équivalents aux flux transportés par le Lot à l'amont de la confluence (Livinhac). Il est surprenant que le flux de Temple sur Lot soit plus faible que la somme des flux venant de Livinhac et du Riou Mort, ceci est peut-être dû à des phénomènes de sédimentation plausible en raison des nombreux barrages sur le secteur (23 entre la confluence du Riou Mort avec le Lot et Temple sur Lot (valleedulot.com)) ou peut-être à des masses d'eau différentes, les sites amont et aval étant éloignés de plus de 100 km.

Concernant les teneurs en PCB et OCP dans les MES, la majorité des échantillons des trois sites d'études sont de qualité « bonne » à « très bonne » au regard du référentiel SEQ-Eau. Pour les HAP la majorité des échantillons de MES sont de qualité « moyenne » au regard du référentiel SEQ-Eau.

II. Cartographie de la contamination en PCB, OCP, PBDE, HAP et RFA dans le continuum Lot – Garonne – Gironde

Les objectifs de cette étude sont de renseigner la contamination des sédiments prélevés dans le continuum Lot – Garonne – Gironde afin de distinguer d'éventuels points chauds et de cartographier la contamination sédimentaire en PCB, OCP, PBDE, HAP et RFA. Par ailleurs, l'influence des caractéristiques physico-chimiques du sédiment sur les teneurs en composés organiques halogénés sera testée. Une évolution de la contamination en PCB, PBDE et HAP dans les sédiments sur quelques points entre 2011 et 2015 – 2016 sera également présentée. Comme cela a été précisé dans le chapitre II, les échantillons de sédiments ont été prélevés lors de quatre campagnes (**Figure 49**) :

- Du 3 au 7 septembre 2014 pour les 21 échantillons prélevés à bord du Côtes de la Manche dans les zones subtidales de l'estuaire de la Gironde.
- Le 22 et 24 septembre 2014 pour les 13 échantillons prélevés dans les vasières de l'estuaire de la Gironde.
- Le 7 et 8 novembre 2014 pour 7 échantillons collectés dans le Lot et la Garonne.
- Le 16 juin 2016 pour 3 échantillons échantillonnés en Garonne.



Figure 49 : Sites d'échantillonnage des sédiments dans le continuum Lot – Garonne – Gironde

1. Niveaux et profils de contamination

1.1. PCB

a. Fréquence et niveaux de contamination

La fréquence de détection des CB-28 et -50 s'est avérée relativement faible (4 - 46 %), comparativement à celle des autres congénères, détectés dans 76 à 100 % des échantillons.

La Figure 50 illustre les teneurs totales en PCB exprimées en ng.g⁻¹ ps dans les échantillons de sédiments. Ces échantillons ont été regroupés spatialement en 4 groupes : sédiments de l'estuaire de la Gironde (zones subtidales et intertidales), ainsi que les échantillons de sédiments

Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde

du Lot et de la Garonne. Les échantillons de sédiments prélevés dans les zones intertidales de l'estuaire de la Gironde (teneur moyenne $\sum PCB : 3,9 \pm 0,6 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$) sont significativement plus contaminés que les échantillons des zones subtidales (teneurs moyennes : $2,2 \pm 1,6 \text{ ng.g}^{-1}$ ps). Les teneurs observées dans les sédiments de la Garonne et du Lot ne sont pas significativement différentes de celles observées en estuaire de la Gironde. Cependant, la gamme de concentration est plus étendue avec une teneur maximale de 9,5 ng.g⁻¹ ps pour un sédiment du Lot : Clairac, et une teneur maximale de 7,5 ng.g⁻¹ ps pour un sédiment de la Garonne : Port Autonome de Bordeaux.



Figure 50 : Teneurs totales en PCB (ng.g⁻¹ ps) dans les sédiments des zones subtidales et intertidales de l'estuaire de la Gironde, les échantillons de la Garonne et du Lot. Lettres identiques : aucune différence significative (test de Kruskal-Wallis)

Les teneurs mesurées dans le continuum Lot – Garonne – Gironde ont été comparées avec les classes de qualité des sédiments proposées par le SEQ-eau version 2 (MEDD & Agences de l'Eau, 2003) présenté **Tableau 34**. Ainsi, 95 % des échantillons de sédiments sont de très bonne qualité, et deux sédiments prélevés au niveau de Clairac et du Port Autonome de Bordeaux sont de bonne qualité (Σ PCBi < 10 ng.g⁻¹ ps).

Tableau 34 : Classes de qualité des sédiments proposées par le SEQ-eau version 2 pour les

PCB indicateurs						
Classe de qualité	Très bonne	Bonne	Moyenne	Médiocre		
PCB _{indicateurs} (ng.g ⁻¹ ps)	< 6	> 6 - < 60	> 60 - < 670	> 670		

En comparant les niveaux de contamination (en ng.g⁻¹ ps) observés dans le continuum Lot – Garonne – Gironde avec les valeurs obtenues dans la littérature (**Tableau 35**), il apparait que les niveaux observés dans cette étude tendent à être inférieurs aux niveaux observés en estuaires de Seine, de Mersey et de l'Escaut ou encore ceux de la rivière Lambro et du fleuve Po. Des niveaux similaires à ceux de cette étude sont observés dans les sédiments de la baie de Seine, l'estuaire de la rivière Brisbane (caractérisé par une récente urbanisation et industrialisation), la mer Baltique, la lagune de Bizerte bordée par plusieurs industries (des usines de fer et d'acier,

Période Contaminants Teneurs Lieux Références prélèvements Estuaire de la 0,01 - 4,702014 Cette étude Gironde 0,47 - 7,52 2015 - 2016Garonne Cette étude 0,79 - 9,53Lot 2015 Cette étude Estuaire de la <LD – 106,3 2003 Cachot et al. 2006 Seine 0,4 - 21,42003 Baie de Seine Cachot et al. 2006 Estuaire de la <LD – 97,4 2001 Cachot et al. 2006 ΣPCB_7 Seine <LD – 7,4 Baie de Seine 2001 Cachot et al. 2006 Estuaire de 12,8 - 14,42000 - 2002Mersey Vane et al. 2007 (Angleterre) Estuaire de la 0.09 - 192014 - 2015Anim et al. 2017 rivière Brisbane (Australie) 0,01-6,22001 - 2002Mer Baltique Pikkarainen, 2007 Estuaire de $\sum PCB_6$ 0,47 - 1362010 Van Ael et al. 2014 l'Escaut Estuaire de la <LD-1,57 2014 Cette étude Gironde 0,15 - 1,912015 - 2016 Garonne Cette étude 0,20-2,49Lot 2015 Cette étude CB-153 183 - 232Fleuve de l'Escaut 2000 Covaci et al. 2005 Rivière Lambro 2010 Luigi et al. 2015 63,2 (Italie) 6,58 - 18,5Fleuve Po (Italie) 2010 Luigi et al. 2015 Estuaire de la 0,01 - 1,062014 Cette étude Gironde 0,14 - 1,422015 - 2016Cette étude Garonne **CB-138** 0,21 - 2,45Lot 2015 Cette étude Rivière Lambro 2010 Luigi et al. 2015 51 (Italie) 7,35 - 17,7Fleuve Po (Italie) 2010 Luigi et al. 2015 Estuaire de la <LD - 0,88 2014 Cette étude Gironde 2015 - 20160,03 - 0,94Garonne Cette étude CB-180 $0,\!10-0,\!53$ Lot 2015 Cette étude Rivière Lambro 45 2010 Luigi et al. 2015 (Italie) 2010 Luigi et al. 2015 6,23 - 13,5 Fleuve Po (Italie) Estuaire de Seine ∑PCB 9,0-174,22009 Lesueur et al. 2015 (France) Lagune de Bizerte ∑PCB10 0,8 - 14,62011 Barhoumi et al. 2014b (Tunisie) Delta du Danube $\sum PCB_{23}$ <2 2001 Covaci et al. 2006 (Roumanie) Rivières zones $0,58 \pm 0.03 -$ Rabodonirina et al. $\sum PCB_{28}$ transfrontalière 2014 $7{,}34 \pm 0{,}26$ 2015 France-Belgique

Tableau 35 : Synthèse des teneurs en PCB observées dans les sédiments fluvio-estuariens (en ng.g⁻¹ ps)

de ciment, une raffinerie et un port naval) et les rivières transfrontalières entre la France et la

Belgique (fortement urbanisées et industrialisées).

Des analyses de PCB dans les sédiments ont été effectuées en 2011 dans le cadre de la thèse d'Iris Barjoux sur certains sites communs à ceux de cette étude (Figure 51). Les niveaux en PCB dans les sédiments de Boisse Penchot ont augmenté (notamment les CB-153, -138 et -180) entre 2011 et 2015, cependant, ils restent plus bas qu'au niveau des autres sites et proches des LQ d'où une plus importante variabilité. Sur les sites de Bouillac et du Port Autonome de Bordeaux, aucune évolution n'est observée, tandis qu'une baisse d'un facteur d'environ 4 est observée pour les sites du Riou Mort et de la Réole.



Figure 51: Evolution des teneurs en PCB dans les sédiments entre 2011 et 2015 – 2016 au niveau des sites de Boisse Penchot (a), du Riou Mort (b), de Bouillac (c), de La Réole (d) et du Port Autonome de Bordeaux (e)

Dans le cadre de la thèse de Christophe Pierard, les teneurs en PCB avaient été déterminées sur différents points de l'estuaire de la Gironde (Pierard, 1995). En comparant les teneurss en PCB observées en estuaire de la Gironde en 1993 et 2014 il est possible d'observer une baisse significative des teneurs d'un facteur d'environ 2 (Figure 52).



Figure 52 : Evolution des teneurs en $\sum PCB_{indicateurs}$ (ng.g⁻¹ ps) entre 1993 et 2014 dans des sédiments issus. Lettres identiques : aucune différence significative (test de Mann-Whitney)

b. Profils de contamination

Le profil de contamination des PCB est dominé par les CB-153 > CB-138 > CB-180 (respectivement 31 ± 8 , 26 ± 12 et 17 ± 8 %) (Figure 53). Ce profil est en adéquation avec la littérature (Covaci et al. 2005 ; Cachot et al. 2006 ; Pikkarainen, 2007 ; Barhoumi et al. 2014b ; Anim et al. 2017).



Figure 53 : Abondance relative des PCB dans les échantillons de sédiments du continuum fluvio-estuarien Lot, Garonne, Gironde

Il est intéressant de voir que le profil de contamination est caractérisé par une variabilité importante (coefficient de variation compris entre 26 et 467 % selon les congénères). Une analyse multivariée de type Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) (méthode de Ward) pour les PCB a été réalisée afin d'agréger les échantillons en groupes possédant des profils moléculaires voisins (**Figure 54**). Cette classification a permis de distinguer 5 groupes de sédiments. Les classes C3 et C4 ont des profils de contamination extrêmement différents des trois autres classes, dominés par les CB-138 et -180. Or, ces deux classes correspondent aux points 7/1 et 7/3 (secteur aval de l'estuaire de la Gironde) dont les niveaux en PCB étaient très faibles et dans lesquels seuls ces deux congénères ont pu être détectés, ceci est certainement lié à un effet seuil, lié au faible niveau de contamination et la proximité avec la LD (par exemple

pour l'échantillon 7/2 qui fait partie du même transect mais qui était plus contaminé, d'autres congénères ont été détectés). Les classes C1, C2 et C5 sont caractérisées par un profil de contamination dominé par le CB-153, CB-138 et CB-180. La classe C5, regroupant essentiellement des échantillons issus du Lot et de la Garonne situé en amont, est caractérisée par un pourcentage plus élevé de CB-118 et un pourcentage moins élevé en CB-180 par rapport aux groupes C1 et C2. Les classes C1 et C2 qui regroupent essentiellement les échantillons de l'estuaire de la Gironde sont caractérisées par des pourcentages plus élevés en CB-28 et CB-52 au détriment du CB-118. La classe C2 est également caractérisée par un pourcentage moins élevé en CB-180 par rapport à la classe C1. La différence entre la classe C5 et les classes C1 et C2 suggérerait une différence de sources entre les sites amont (C5) et les autres sites.



Figure 54 : Analyse par Classification Ascendante Hiérarchique du profil moléculaire des PCB (a). Représentation du profil moléculaire des PCB par site (échantillons regroupés par classe) (b).

1.2. OCP

a. Fréquence de détection et niveaux de contamination

Concernant les pesticides organochlorés, le 2,4'-DDE a été le moins fréquemment détecté (7 %), le HCB, le γ -HCH, et le 2,4'-DDT ont été détectés dans 25 à 52 % des échantillons, tandis que le 4,4'-DDE, le 2,4'-DDD, le 4,4'-DDD et le 4,4'-DDT ont plus fréquemment été détectés (82 – 95 %).

Les échantillons de sédiments prélevés dans les zones intertidales de l'estuaire de la Gironde et dans la Garonne ($0,86 \pm 0,38 \text{ ng.g}^{-1}$ ps et $0,96 \pm 0,65 \text{ ng.g}^{-1}$ ps, respectivement) sont significativement plus contaminés que les échantillons des zones subtidales de l'estuaire de la Gironde ($0,51 \pm 0,52 \text{ ng.g}^{-1}$ ps) (Figure 55). Les teneurs observées dans les sédiments du Lot ($0,78 \pm 0,54 \text{ ng.g}^{-1}$ ps) ne sont pas significativement différentes de celles observées en estuaire de la Gironde et en Garonne.



Figure 55 : Teneurs des OCP (ng.g⁻¹ ps) dans les sédiments des zones subtidales et intertidales de l'estuaire de la Gironde, de la Garonne et du Lot. Lettres identiques : aucune différence significative (test de Kruskal-Wallis)

Les teneurs déterminées dans le continuum Lot – Garonne – Gironde ont été comparées avec les classes de qualité des sédiments proposées par le SEQ-eau version 2 (MEDD & Agences de l'Eau, 2003) (**Tableau 36**). Il apparait que l'ensemble des sédiments sont de qualité « très bonne » par rapport aux 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT et 4,4'-DDT (teneurs maximales égales respectivement à 0,41, 0,71, 0,22, 0,53, 021 et 1,05 ng.g⁻¹ ps). La quasi-totalité des sédiments sont de qualité « très bonne » au regard du γ -HCH, un seul sédiment prélevé à St-Christoly étant de qualité « bonne » (0,96 ng.g⁻¹ ps).

Tableau 36 : Classes de qualité des sédiments proposées par le SEQ-eau version 2 pour les

OCP							
Classe de qualité	Très bonne	Bonne	Moyenne	Médiocre			
2,4'-DDD (ng.g ⁻¹ ps)	< 31	> 31 - < 310	> 310 - < 3100	> 3100			
4,4'-DDD (ng.g ⁻¹ ps)	< 31	> 31 - < 310	> 310 - < 3100	> 3100			

Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde

2,4'-DDE (ng.g ⁻¹ ps)	< 0,31	> 0,31 - < 3,1	> 3,1 - < 31	> 31	
4,4'-DDE (ng.g ⁻¹ ps)	< 0,31	> 0,31 - < 3,1	> 3,1 - < 31	> 31	
2,4'-DDT (ng.g ⁻¹ ps)	< 1,6	> 1,6 - < 16	> 16 - < 160	> 160	
4,4'-DDT (ng.g ⁻¹ ps)	< 1,6	> 1,6 - < 16	> 16 - < 160	> 160	
γ-HCH (ng.g ⁻¹ ps)	< 0,23	> 0,23 - < 2,3	> 2,3 - < 4,9	> 4,9	

Les niveaux de contamination observés dans le continuum Lot – Garonne – Gironde ont été comparés avec les niveaux observés dans la littérature (**Tableau 37**). Les niveaux de HCB déterminés dans cette étude sont comparables à ceux pouvant être observés dans les sédiments du delta du Danube ou la mer Baltique, mais inférieurs à ceux pouvant être observés au niveau du fleuve et de l'estuaire de l'Escaut sous forte pression urbaine et industrielle. Pour le γ -HCH, les niveaux sont comparables à ceux de la mer Baltique mais tendent à être inférieurs à ceux observés dans les sédiments des deltas du Danube et du fleuve Jaune. Les teneurs de $\sum DDT$ des sédiments du continuum Lot – Garonne – Gironde sont inférieures aux teneurs des sédiments collectés au niveau de la rivière Lambro, des fleuves l'Escaut et Po, des deltas du Danube et du fleuve Jaune, de la lagune de Bizerte et de l'estuaire de Seine. La contamination en OCP du continuum Lot – Garonne – Gironde apparait ainsi faible en comparaison à d'autres milieux.

Contaminants	Teneurs	Lieux	Période prélèvements	Références
	<ld 0,16<="" td="" –=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	<ld< td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld<>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
	<ld -="" 0,03<="" td=""><td>Lot</td><td>2015</td><td>Cette étude</td></ld>	Lot	2015	Cette étude
HCB	0,01 - 1,29	Estuaire de l'Escaut	2010	Van Ael et al. 2014
	0,7 - 0,8	Fleuve de l'Escaut	2000	Covaci et al. 2005
	<0,2	Delta du Danube (Roumanie)	2001	Covaci et al. 2006
	0,0022 - 0,36	Mer Baltique	2001 - 2002	Pikkarainen, 2007
	<ld -="" 0,96<="" td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	<ld -="" 0,05<="" td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
	<ld -="" 0,03<="" td=""><td>Lot</td><td>2015</td><td>Cette étude</td></ld>	Lot	2015	Cette étude
	0,04 - 0,27	Estuaire de l'Escaut	2010	Van Ael et al. 2014
y-nen	0,7-2,8	Delta du Danube (Roumanie)	2001	Covaci et al. 2006
	0,0025 - 0,24	Mer Baltique	2001 - 2002	Pikkarainen, 2007
	<ld 5,73<="" td="" –=""><td>Delta du fleuve Jaune</td><td>2013</td><td>Li et al. 2015</td></ld>	Delta du fleuve Jaune	2013	Li et al. 2015
	<ld -="" 0,03<="" td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
2 <i>4</i> ' DDE	<ld< td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld<>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
2,4 -DDE	<ld 0,22<="" td="" –=""><td>Lot</td><td>2015</td><td>Cette étude</td></ld>	Lot	2015	Cette étude
	0,01 - 1,46	Estuaire de l'Escaut	2010	Van Ael et al. 2014
	<ld -="" 0,40<="" td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	0,05 - 0,53	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
4,4'-DDE	$0,\!12-0,\!41$	Lot	2015	Cette étude
	$0,\!05-12,\!1$	Estuaire de l'Escaut	2010	Van Ael et al. 2014
	0,045 - 2,5	Mer Baltique	2001 - 2002	Pikkarainen, 2007
	<ld -="" 0,09<="" td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
2 4' חחח	<ld -="" 0,41<="" td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
2,4 -DDD	0,02-0,06	Lot	2015	Cette étude
	0,03 - 1,57	Estuaire de l'Escaut	2010	Van Ael et al. 2014
	<ld -="" 0,43<="" td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	$0,\!10-0,\!7\overline{1}$	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
4,4'-DDD	$0,12 - 0,5\overline{5}$	Lot	2015	Cette étude
	$0,04 - 6,3\overline{9}$	Estuaire de l'Escaut	2010	Van Ael et al. 2014
	0,063 - 2,1	Mer Baltique	2001 - 2002	Pikkarainen, 2007

Tableau 37 : Comparaisons des gammes de teneurs en OCP (en ng.g⁻¹ ps) avec la littérature

Chapitre III : Etude de la contamination	du compartiment	abiotique et de s	a dynamique dans
	le continuum	fluvio-estuarien	Garonne Gironde

	<ld 0,21<="" td="" –=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
2 4' DDT	<ld 0,21<="" td="" –=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
2,4 -DD1	0,04 - 0,11	Lot	2015	Cette étude
	0,01 - 0,34	Estuaire de l'Escaut	2010	Van Ael et al. 2014
	<ld 1,05<="" td="" –=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	0,02 - 0,21	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
4,4'-DDT	0,05 - 0,45	Lot	2015	Cette étude
	0,01 - 1,21	Estuaire de l'Escaut	2010	Van Ael et al. 2014
	0,012 - 0,62	Mer Baltique	2001 - 2002	Pikkarainen, 2007
	<ld 1,76<="" td="" –=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	0,22 - 1,80	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
VDDT	0,41 - 1,68	Lot	2015	Cette étude
	2,8 - 3,0	Fleuve de l'Escaut	2000	Covaci et al. 2005
	68,2	Rivière Lambro (Italie)	2010	Luigi et al. 2015
	7,5 - 10,3	Fleuve Po (Italie)	2010	Luigi et al. 2015
∑DDT (sans 2,4'- DDE)	0,9 – 17	Delta du Danube (Roumanie)	2001	Covaci et al. 2006
4,4'DDE + 4,4'DDD + 4,4'DDT	0,3 – 11,5	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2011	Barhoumi et al. 2014b
∑DDT (sans 2,4'- DDE et 2,4'-DDD)	<ld -="" 52,03<="" td=""><td>Delta du fleuve Jaune</td><td>2013</td><td>Li et al. 2015</td></ld>	Delta du fleuve Jaune	2013	Li et al. 2015
ΣΟϹΡ	1,0 – 17,9	Estuaire de Seine (France)	2009	Lesueur et al. 2015

b. Profils de contamination

Concernant l'abondance relative des OCP, les 4,4'DDD > 4,4'-DDE > 4,4'-DDT ($40 \pm 16, 26 \pm 10$ et 15 ± 15 % respectivement) sont les composés les plus abondants dans les échantillons de sédiments (**Figure 56**), en bon accord avec la littérature (Covaci et al. 2005, 2006 ; Pikkarainen, 2007 ; Van Ael et al. 2012). Par ailleurs, le rapport (4,4'-DDE + 4,4'-DDD) / Σ DDT est souvent utilisé pour caractériser la temporalité des usages du DDT. Ainsi, un rapport > 0,5 indique une dégradation sur le long terme, tandis qu'un rapport < 0,5 indique des récents usages de DDT (Tekin et Pazi, 2017). Ce rapport a été calculé pour l'ensemble des sédiments et une moyenne de 0,8 ± 0,2 a été observée, ce qui indique que les apports de DDT sont historiques et qu'une dégradation significative des isomères du DDT s'est produite dans le continuum Lot – Garonne – Gironde.



Figure 56 : Abondance relative des OCP dans les échantillons de sédiments du continuum fluvio-estuarien Lot – Garonne – Gironde

Afin d'appréhender les différences de profils de contamination entre les différents sites, une analyse par CAH a été réalisée (**Figure 57**). La classe C5 contient un seul échantillon de sédiment issu de St Christoly Médoc. Cet échantillon est caractérisé par un fort pourcentage (58 %) en γ -HCH (0,96 ng.g⁻¹ ps contre une médiane à 0,03 ng.g⁻¹ ps pour l'ensemble des sédiments), non lié à la faible abondance des autres OCP dans cet échantillon. Malgré l'interdiction de ce composé, il est possible qu'il ait pu être utilisé en tant que traitement de deuxième ligne. La classe C4, contenant l'échantillon de sédiment de Bouillac, est caractérisée par une abondance relative plus élevée en 2,4'-DDE. Les classes C1, C2 et C3 sont plus proches. La classe C3 est représentée par le profil classiquement vu dans la littérature (4,4'-DDD > 4,4'-DDE). Certains échantillons de la classe C2 (2/1 et 6/2) ont un pourcentage élevé en HCB et 4,4'-DDT. Les échantillons de la classe C1 sont caractérisés par des pourcentages plus élevés de 2,4'-DDT et 4,4'DDT, en lien avec des apports de DDT plus récents sur ces sites. Ceci est valable notamment pour les échantillons 4/1, 4/2 et Androny ; or, lorsque le rapport (4,4'-DDE + 4,4'-DDD) / Σ DDT est déterminé pour ces trois échantillons des rapports allant de 0,35 à 0,45 sont observés, indiquant des récents usages de DDT.



Figure 57 : Analyse par Classification Ascendante Hiérarchique du profil moléculaire des OCP (a). Représentation du profil moléculaire des OCP par site regroupés par classes (b).

1.3. PBDE

a. Fréquence de détection et niveaux de contamination

Les PBDE ont été détectés moins fréquemment que les PCB et OCP. La fréquence de détection des BDE-28, -100, -153, et -154 était en effet comprise entre 17 et 22 %, le BDE-183 n'a pas été détecté, tandis que la fréquence de détection des autres congénères (BDE-47, -49, -99, et -209) était plus élevée (63 - 83 %).

La **Figure 58** illustre les teneurs totales en PBDE exprimées en ng.g⁻¹ ps dans les échantillons de sédiments. Les échantillons de sédiments prélevés dans les zones intertidales de l'estuaire de la Gironde et dans la Garonne $(1,86 \pm 0,79 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps et } 2,06 \pm 1,47 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps, respectivement})$ sont significativement plus contaminés que les échantillons des zones subtidales de l'estuaire de la Gironde $(0,84 \pm 1,02 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps})$. Les teneurs observées dans les sédiments du Lot $(0,92 \pm 0,96 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps})$ ne sont pas significativement différentes de celles observées en estuaire de la Gironde et en Garonne.



Figure 58 : Teneurs des PBDE (ng.g⁻¹ ps) dans les sédiments des zones subtidales et intertidales de l'estuaire de la Gironde, de la Garonne et du Lot. Lettres identiques : aucune différence significative (test de Kruskal-Wallis)

Les niveaux de contamination en PBDE dans les sédiments sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans le delta du Danube, les rivières Elbe, Jade-Weser et Cinca ainsi que de la côte Frisonne (**Tableau 38**). Cependant, les niveaux en PBDE de cette étude sont bien inférieurs à ceux observés dans les sédiments de différents estuaires et cours d'eau sous forte influence anthropique.

Contaminants	Teneurs	Lieux	Période prélèvements	Références
∑PBDE	<ld -="" 3,76<="" td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	<ld -="" 3,93<="" td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
	0,02 - 2,39	Lot	2015	Cette étude
	4,87 - 263,59	Estuaire de l'Escaut occidental (Pays Bas)	2005	López et al. 2011

Tableau 38 : Comparaisons des gammes de teneurs en PBDE (en ng.g⁻¹ ps) avec la littérature

Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde

		ie commutant		
	<ld 3,75<="" td="" –=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	<ld 3,91<="" td="" –=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
	0,02 - 2,37	Lot	2015	Cette étude
\sum PBDE ₈ (sans BDE-49)	0,01 – 12	Estuaire de la rivière Brisbane (Australie)	2014 - 2015	Anim et al. 2017
	0,52 - 1200	Estuaire de l'Escaut	2010	Van Ael et al. 2014
	<ld-812< td=""><td>Fleuve Besòs (Espagne)</td><td>2012</td><td>Cristale et al. 2013</td></ld-812<>	Fleuve Besòs (Espagne)	2012	Cristale et al. 2013
	<ld 0,18<="" td="" –=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	<ld 0,12<="" td="" –=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
\sum PBDE ₇ (sans BDE-49	0,02 - 0,10	Lot	2015	Cette étude
et -209)	<0,1	Delta du Danube (Roumanie)	2001	Covaci et al. 2006
	22,1-67.5	Estuaire de Sidney (Australie)	2014	Drage et al. 2015
	<ld 3,71<="" td="" –=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	<ld -="" 3,82<="" td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
	<ld 2,29<="" td="" –=""><td>Lot</td><td>2015</td><td>Cette étude</td></ld>	Lot	2015	Cette étude
	<ld< td=""><td>Rivière Elbe (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld<>	Rivière Elbe (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015
	<ld -="" 2,43<="" td=""><td>Jade-Weser (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld>	Jade-Weser (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015
BDE-209	<ld< td=""><td>Côte Frisonne (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld<>	Côte Frisonne (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015
	2842 - 8413	Fleuve de l'Escaut	2000	Covaci et al. 2005
	0,87 – 106	Grands Lacs (Amérique du Nord)	2007	Yang et al. 2012
	2,1 - 39,9	Rivière Cinca (Espagne)	2002	Eljarrat et al. 2004
	3125	Rivière Lambro (Italie)	2010	Luigi et al. 2015
	48 - 366	Fleuve Po (Italie)	2010	Luigi et al. 2015
	<ld -="" 0,05<="" td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	<ld -="" 0,06<="" td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
BDE-47	0,01 - 0,03	Lot	2015	Cette étude
	0,1-0,2	Rivière Cinca (Espagne)	2002	Eljarrat et al. 2004
\sum PBDE ₅₀	2,1-8,0	Baie de San Francisco (USA)	2007	Klosterhaus et al. 2012
$\sum PBDE_{16}$	3,67 - 45,6	Estuaire de la rivière des perles (Chine)	2009 - 2010	Chen et al. 2013

Tout comme pour les PCB, des analyses de PBDE ont également été effectuées dans des sédiments prélevés en 2011 ; ces échantillons ont été collectés sur certains sites communs à cette étude (**Figure 59**). Seuls les BDE-47, -99 et -153 avaient été analysés à l'époque, c'est pourquoi les comparaisons ont été effectuées seulement sur ces trois congénères. En 2011, sur le site de Boisse Penchot, les teneurs en BDE-47, -99 et -153 étaient inférieures à la LD, cependant sur les analyses de 2015-2016 les résultats sont proches de la LD qui est comprise entre 0,005 et 0,009 ng.g⁻¹ ps. Il est possible que les performances analytiques de 2011 ne permettaient pas de voir ces niveaux. Concernant les autres sites d'étude, les apparentes augmentations du BDE-99 et -153 peuvent être liées à la différence de limite de détection. Sur les sites du Riou Mort, de Bouillac et du Port Autonome de Bordeaux, une diminution du BDE-47 semble observable entre 2011 et 2015-2016 : d'un facteur d'environ 4 au niveau du Riou Mort, d'un facteur 5 et 1,5 au niveau des sédiments collectés à Bouillac et au niveau du Port Autonome de Bordeaux, respectivement. Or, le BDE-47 était l'un des composants principal de la formulation commerciale Penta-BDE qui a largement été utilisé comme

retardateur de flamme, mais est maintenant interdite et inscrite dans l'annexe A de la Convention de Stockholm depuis 2009. Ainsi, la diminution de la teneur en BDE-47 pourrait résulter de l'interdiction du penta-BDE.



Figure 59: Evolution des teneurs en PBDE dans les sédiments entre 2011 et 2015 - 2016 au niveau des sites de Boisse Penchot (a), du Riou Mort (b), de Bouillac (c) et du Port Autonome de Bordeaux (d)

b. Profils de contamination

Concernant l'abondance relative des PBDE, le BDE-209 est largement majoritaire avec une abondance relative de 81 ± 36 % suivi par le BDE-47 et le BDE-99 (12 ± 27 et 5 ± 12 % respectivement) (**Figure 60**). La large domination du BDE-209 dans les sédiments est communément observée dans la littérature (Covaci et al. 2005 ; López et al. 2011 ; Klosterhaus et al. 2012 ; Van Ael et al. 2012 ; Chen et al. 2013 ; Drage et al. 2015 ; Luigi et al. 2015 ; Sühring et al. 2015 ; Anim et al. 2017). Ces teneurs plus élevées en BDE-209, composé majeur (> 96 %) du mélange technique Déca-BDE (Loganathan et Lam, 2011), étaient attendues en raison de l'application plus longue et des quantités plus élevées de Déca-BDE utilisées par rapport aux mélanges techniques Penta- et Octa-BDE (Sühring et al. 2015) ; ces deux dernières formulations ont été interdites dans le cadre de la convention de Stockholm dès le début des années 2000 (Sühring et al. 2015).



Figure 60 : Abondance relative des PBDE dans les échantillons de sédiments du continuum fluvio-estuarien Lot – Garonne – Gironde

Une analyse CAH a été réalisée pour grouper les échantillons de sédiments en fonction de leur profil moléculaire (**Figure 61**). Les classes C5, C1, C3 et C6 sont très proches et sont caractérisées par une large domination du BDE-209 pour l'ensemble des échantillons. Les classes C7, C4 et C2 sont caractérisées par des profils plus atypiques pour des sédiments, avec des pourcentages plus importants de BDE-47 et BDE-99. Or, sur les échantillons de ces trois classes, les niveaux étaient plus faibles que sur les autres sites : Σ PBDE comprise entre 0,01 et 0,10 ng.g⁻¹ ps alors que la médiane de l'ensemble des échantillons est de 1,26 ng.g⁻¹ ps ; le BDE-209 n'a donc pu être détecté dans ces échantillons car sa limite de détection est supérieure à celle des autres composés (BDE-209 : 0,41 ng.g⁻¹ ps *vs* 0,002 – 0,013 ng.g⁻¹ ps pour les autres composés). Ainsi, la dissimilarité des classes C2, C4 et C7 par rapport aux autres classes serait principalement liée à la différence des limites de détection entre le BDE-209 et les autres congénères.



Figure 61 : Analyse par Classification Ascendante Hiérarchique du profil moléculaire des PBDE (a). Représentation du profil moléculaire des PBDE par site regroupés par classes (b).

1.4. HAP

a. Fréquence de détection et niveaux de contamination

Les HAP se sont avérés ubiquistes, avec une fréquence de détection variant entre 93 et 100 %. La **Figure 62** illustre les teneurs totales en HAP exprimées en ng.g⁻¹ ps dans les échantillons de sédiments. Les échantillons de sédiments prélevés dans les zones intertidales de l'estuaire de la Gironde (716 ± 392 ng.g⁻¹ ps) sont significativement plus contaminés que les échantillons du Lot et des zones subtidales de l'estuaire de la Gironde (354 ± 239 ng.g⁻¹ ps et 361 ± 240 ng.g⁻¹ ps, respectivement). Les teneurs observées dans les sédiments de la Garonne (497 ± 522 ng.g⁻¹ ps) ne sont pas significativement différentes de celles observées en estuaire de la Gironde et dans le Lot.



Figure 62 : Teneurs des HAP (ng.g⁻¹ ps) dans les sédiments des zones subtidales et intertidales de l'estuaire de la Gironde, de la Garonne et du Lot. Lettres identiques : aucune différence significative (test de Kruskal-Wallis)

Les teneurs déterminées dans le continuum Lot – Garonne – Gironde ont été comparées avec les classes de qualité des sédiments proposées par le SEQ-eau version 2 (MEDD & Agences de l'Eau, 2003) (Tableau 39).

Ainsi en s'intéressant à la Σ HAP2, il apparait que la majeure partie des sédiments (84 %) sont de qualité « moyenne », sans toutefois excéder 172 ng.g⁻¹ ps. Cinq échantillons sont de qualité « bonne » (Riou Mort, La Réole, points estuariens 3/3, 5/1 et 7/2) et deux échantillons sont de qualité « très bonne ». Ces derniers sont situés dans la partie aval de l'estuaire de la Gironde (transect 7, **Figure 49**).

Pour la Σ HAP14, un seul point du transect 7 est de qualité « très bonne ». Cinq sédiments sont de qualité « bonne » ; sur cette base, par rapport à la Σ HAP2, seul le sédiment issu du Riou Mort a été déclassé en qualité « moyenne ». Les autres échantillons sont de qualité « moyenne » mais leur teneur en HAP n'excède pas 1384 ng.g⁻¹ ps.

Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde *Tableau 39 : Classes de qualité des sédiments proposées par le SEQ-eau version 2 pour les*

HAP				
Classe de qualité	Très bonne	Bonne	Moyenne	Médiocre
Σ HAP2 (ng.g ⁻¹ ps)	< 0,5	> 0,5 - < 5	> 5 - < 750	> 750
Σ HAP14 (ng.g ⁻¹ ps)	< 5	> 5 - < 50	> 50 - < 7500	> 7500

∑HAP2 : benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène

 $\overline{\Sigma}$ HAP14 : Naphtalène, acénaphtylène, acénaphtène, fluorène, anthracène, fluoranthène, benzo(a)anthracène, chrysène, phénanthrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)perylène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, pyrène

En comparant les niveaux de contamination observés dans le continuum Lot – Garonne – Gironde avec les valeurs obtenues dans la littérature (**Tableau 40**), il apparait que les niveaux observés dans cette étude tendent à être similaires aux niveaux observés en baie de Seine mais inférieurs aux niveaux observés en estuaire de Seine. Les teneurs en \sum HAP16 observées dans les sédiments du Lot, de la Gironde et de la Garonne sont comparables à celles des sédiments de la lagune de Bizerte ainsi que de plusieurs cours d'eau italiens et portugais. Cependant, ces teneurs sont nettement inférieures aux gammes de concentrations pouvant être observées dans les sédiments des rivières transfrontalières entre la France et la Belgique, sous forte pression anthropique et industrielle, et les sédiments issus de l'estuaire de Mersey. Des analyses avaient déjà été conduites dans l'estuaire de la Garonne demeurent au même niveau de contamination, tandis que ceux de l'estuaire de la Gironde tendent à être moins contaminés.

Contaminants	Teneurs	Lieux	Période prélèvements	Références
	6 - 1773	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
∑HAP ₂₁	8-1348	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
	108 - 665	Lot	2015	Cette étude
	<ld -="" 12492<="" td=""><td>Estuaire de la Seine</td><td>2003</td><td>Cachot et al. 2006</td></ld>	Estuaire de la Seine	2003	Cachot et al. 2006
	25 - 2457	Baie de Seine	2003	Cachot et al. 2006
	5 - 1557	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	7 - 1163	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
	104 - 597	Lot	2015	Cette étude
	$\begin{array}{c} 3750 \pm 190 - \\ 22300 \pm 1110 \end{array}$	Rivières transfrontalière France-Belgique	2014	Rabodonirina et al. 2015
	16,9 - 394,1	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2011	Barhoumi et al. 2014a
	3164 - 3207	Estuaire de Mersey (Angleterre)	2000 - 2002	Vane et al. 2007
	21 - 249	Estuaire de Lima (Portugal)	2009	Gonçalves et al. 2016
\sum HAP ₁₆	104	104 Estuaire de Cávado (Portugal)		Gonçalves et al. 2016
	480 - 1339	Estuaire de Douro (Portugal)	2004	Gonçalves et al. 2016
	117 - 500	Estuaire Sado (Portugal)	2006	Gonçalves et al. 2016
	57	Lagune Ria Formosa (Portugal)	2007	Gonçalves et al. 2016
	287,1 - 545,6	Fleuve du Tibre (Italie)	2015	Montuori et al. 2016
	47.7 – 297,6	Canal de Fiumicino (Italie)	2015	Montuori et al. 2016
	36,2 - 267,9	Rivière Fiumara Grande (Italie)	2015	Montuori et al. 2016
	4 - 1747	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
∑HAP*	8-1320	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
	91 - 631	Lot	2015	Cette étude
	18,5 - 4888	Estuaire de la Gironde	1993	Budzinski et al. 1997

Tableau 40 : Teneurs en HAP (en ng.g⁻¹ ps) dans les sédiments fluvio-estuariens et côtiers : synthèse de la littérature

Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde

	46 - 949	Garonne	1993	Budzinski et al. 1997
	882 - 1930	Dordogne	1993	Budzinski et al. 1997
∑HAP	1096 - 9613	Estuaire de Seine	2009	Lesueur et al. 2015

 Σ HAP16 : Naphtalène, acénaphtylène, acénaphtène, fluorène, anthracène, fluoranthène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène, phénanthrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)perylène, dibenzo(a,h)anthracène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, pyrène

 Σ HAP*: Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo(a)anthracène^b, Chrysène^b +Triph, B(b,j,k)F, Benzo(e)pyrène, Benzo(a)pyrène^b, Perylène, Indeno(1,2,3-cd)pyrène^b, Dibenzo(ah,ac)anthracène^b, Benzo(g,h,i)perylène

Des analyses de HAP dans les sédiments avaient déjà été conduites en 2011 dans le cadre de la thèse d'Iris Barjoux sur certains sites communs à ceux de cette étude (Figure 63). Ainsi les teneurs en HAP à Boisse Penchot ont augmenté entre 2011 et 2015 – 2016 bien qu'elles restent faibles en comparaison des autres sites. Il n'y a pas d'évolutions significatives des teneurs en HAP sur les sites de La Réole et du Port Autonome de Bordeaux. Tandis qu'une tendance à la baisse est observable sur le site de Bouillac. En ce qui concerne le site du Riou Mort, une baisse significative des teneurs est observable entre 2011 et 2015 – 2016 (échelle logarithmique). Cette baisse peut être liée à la réhabilitation du site minier de Decazeville qui a débuté en 2010 où des travaux d'aménagement (création d'un bassin de confinement et d'une usine de stabilisation) ont été entrepris afin d'excaver les différents déchets, de les stabiliser physicochimiquement pour ensuite stocker les déchets stabilisés (DREAL, 2016). Une autre hypothèse liée au lieu d'échantillonnage n'est pas à négliger. En effet, quelques mètres en aval du lieu où le prélèvement de 2015 – 2016 a été effectué, il y a un petit drain qui se jette dans le Riou Mort et qui draine les eaux venant directement d'un dépôt de déchets contenant des cendres et du charbon (Figure 48). Si le prélèvement a été effectué seulement quelques mètres en aval dans le Riou Mort, la baisse significative des concentrations en HAP peut en être le résultat.



Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde

Figure 63 : Evolution des teneurs en HAP dans les sédiments entre 2011 et 2015 – 2016 au niveau des sites de Boisse Penchot (a), du Riou Mort (b), de Bouillac (c), de La Réole (d) et du Port Autonome de Bordeaux (e)

b. Profils de contamination

Concernant l'abondance relative des HAP, le perylène, le benzo(b+j+k)fluoranthène, le fluoranthène et le pyrène sont les composés majoritaires dans les sédiments du continuum Lot – Garonne – Gironde ; ils représentent respectivement 14 ± 11 , 13 ± 3 , 11 ± 3 et 9 ± 2 % de Σ HAP (**Figure 64**). Dans la littérature, les composés benzo(b+j+k)fluoranthène, fluoranthène et pyrène sont souvent majoritaires (Cachot et al. 2006 ; Vane et al. 2007 ; Montuori et al. 2016). Une étude précédente portant sur les teneurs en HAP dans des sédiments de l'estuaire de la Gironde, avait montré que le perylène était majoritaire (entre 15 et 25 % de la somme des 17 HAP). Or, le perylène peut être formé ou préservé dans des environnements aquatiques à forte productivité biologique comme les lacs ou les estuaires (Budzinski et al. 1997).



Figure 64 : Profil de contamination des HAP dans les échantillons de sédiments du continuum fluvio-estuarien Lot – Garonne – Gironde

En étudiant plus précisément les différents rapports utilisés (**Tableau 41**), il apparait que des profils similaires sont observés sur l'ensemble des sites d'échantillonnage visibles grâce aux faibles écart-types des différents rapports. Dans le système étudié, les HAP semblent plutôt être d'origine pyrogénique (Auby et al. 2013).

Tableau 41: Détermination des rapports sur les sédiments de l'ensemble des sites d'étude	S
pour avoir des indications sur l'origine des HAP. En fonction des rapports utilisés pour	
déterminer l'origine des HAP issus de Tobiszewski et Namieśnik, 2012 (Tableau 32).	

	Sédiments	Source
FL/(FL+PYR)	$0,1 \pm 0,1$	Emissions d'essence
ANT/(ANT+PHE)	$0,2 \pm 0,1$	Pyrogénique
FLA/(FLA+PYR)	$0,6\pm0,05$	Combustion d'énergies fossiles ou d'herbe, de charbon, de bois
BaA/(BaA+CHR)	$0,5\pm0,03$	Rejets dues à la circulation, combustion
BaP/(BaP+BeP)	$0,5\pm0,04$	Nouvelles particules
IcdP(IcdP+BghiP)	$0,5\pm0,02$	Combustion d'herbe, de charbon, de bois
BaP/BghiP	$1,3 \pm 0,3$	Rejets dues à la circulation

Une analyse par CAH a été réalisée pour regrouper les échantillons de sédiments en fonction de leur profil moléculaire (Figure 65). Trois classes sont présentes : la classe C1 regroupant

presque la totalité des échantillons, la classe C2 avec un échantillon (point estuarien 7/3) et la classe C3 avec deux échantillons (Riou Mort et Bouillac). La classe C1 est caractérisée par le profil classique illustré par la **Figure 64**, tandis que les classes C2 et C3 sont respectivement représentées par des abondances plus importantes de naphtalène et de phénanthrène. L'échantillon 7/3, du même niveau de contamination que la moyenne des sédiments estuariens, est caractérisé par un pourcentage plus important de naphtalène par rapport aux autres échantillons. Ce site, tout comme d'autres sites en aval de l'estuaire (ex : 7/1, 7/2 et Neyran) sont les sites les plus impactés par le naphtalène, peut-être en raison d'une source locale qui pourrait être la zone portuaire du Verdon.



Figure 65 : Analyse par Classification Ascendante Hiérarchique du profil moléculaire des HAP (a). Représentation du profil moléculaire des HAP par site regroupés par classes (b).

1.5. RFA

a. Fréquence de détection et niveaux de contamination

Les niveaux de RFA étant beaucoup plus faibles que ceux des autres micropolluants recherchés dans les sédiments du continuum Lot – Garonne – Gironde, plusieurs composés n'ont pas été détectés dans les sédiments : DBE-DBCH, PBT, PBEB, TBP-DBPE, HBB, DDC-DBF,
Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde DBHCTD, aCl10-DDC-CO, BEH-TEBP, OBTMPI. L'EH-TBB, l'aCl11-DDC-CO et le BTBPE ont été détectés dans 4 à 46 % des échantillons, tandis que la fréquence de détection du DBDPE était de 67 %. Les syn- et anti-DDC-CO, isomères du Déchlorane Plus (DP), ont été détectés respectivement dans 93 et 98 % des échantillons. Un autre composé apparenté au Déchlorane, le DDC-Ant, présentait une fréquence de détection élevée (72 %).

La **Figure 66** illustre les teneurs totales en RFA exprimées en ng.g⁻¹ ps dans les échantillons de sédiments. Les échantillons de sédiments prélevés dans les zones intertidales de l'estuaire de la Gironde $(0,92 \pm 0,86 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps})$ sont significativement plus contaminés que les échantillons des zones subtidales de l'estuaire de la Gironde $(0,37 \pm 0,36 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps})$. Les teneurs observées dans les sédiments de la Garonne et du Lot $(0,74 \pm 0,62 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps})$ et $0,48 \pm 0,44 \text{ ng.g}^{-1}$ ps respectivement) ne sont pas significativement différentes de celles observées en estuaire de la Gironde.



Figure 66 : Teneurs des RFA (ng.g⁻¹ ps) dans les sédiments des zones subtidales et intertidales de l'estuaire de la Gironde, de la Garonne et du Lot. Lettres identiques : aucune différence significative (test de Kruskal-Wallis)

Les teneurs en RFA dans le continuum Lot – Garonne – Gironde ont été comparées avec les teneurs déterminées dans la littérature (**Tableau 42**). Ainsi, les teneurs en HBB, TBP-DBPE, DDC-DBF, DBHCTD tendent à être plus faibles que dans d'autres environnements. Les teneurs en BTBPE dans les sédiments retrouvées dans cette étude sont comparables à celles retrouvées dans la baie de San Francisco, des rivières italiennes et les estuaires de l'Escaut et de la rivière des Perles. Hormis dans les grands lacs et dans la rivière Boesio où les gammes de concentrations en BTBPE dans les sédiments sont plus étendues et plus élevées que dans le continuum Lot – Garonne – Gironde. Les teneurs en EH-TBB sont comparables à celles retrouvées dans les rivières allemandes mais inférieures à celles retrouvées dans les niveaux en DBDPE de cette étude sont comparables à ceux pouvant être observé dans les sédiments du fleuve Po ou dans les sédiments des grands Lacs. Cependant, les niveaux en DBDPE sont bien inférieures à ceux observés dans les rivières italiennes et espagnoles et dans la rivière des Perles. Les niveaux en aCl11-DDC-CO du continuum Lot –

Garonne – Gironde sont comparables aux niveaux observés dans les sédiments des rivières Elbe et Weser mais inférieurs aux niveaux observés dans les sédiments de la baie allemande. Les niveaux en DP (Déchlorane plus : syn- + anti-DDC-CO) dans les sédiments sont comparables à ceux observés dans la rivière des Perles mais inférieurs aux niveaux déterminés dans les lacs Erié et Ontario. Au contraire les niveaux en syn-DDC-CO et anti-DDC-CO dans les sédiments de cette étude sont comparables à supérieurs à ceux qui ont pu être observés dans les sédiments des rivières allemandes et de la baie de San Francisco.

Contaminants	Teneurs	Lieuv	Période Références	
Contaminants	Teneurs	Licux	prélèvements	References
	<ld< td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld<>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	<ld< td=""><td>Lot</td><td>2015</td><td>Cette étude</td></ld<>	Lot	2015	Cette étude
	<ld< td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld<>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
	<ld -="" 0,22<="" td=""><td>Rivière Boesio (Italie)</td><td>2011 - 2012</td><td>Poma et al. 2014</td></ld>	Rivière Boesio (Italie)	2011 - 2012	Poma et al. 2014
	<ld -="" 0,10<="" td=""><td>Rivière Toce (Italie)</td><td>2011 - 2012</td><td>Poma et al. 2014</td></ld>	Rivière Toce (Italie)	2011 - 2012	Poma et al. 2014
	<0,02	Baie de San Francisco (USA)	2007	Klosterhaus et al. 2012
HBB	<ld -="" 0,21<="" td=""><td>Rivière Bardello (Italie)</td><td>2011 - 2012</td><td>Poma et al. 2014</td></ld>	Rivière Bardello (Italie)	2011 - 2012	Poma et al. 2014
	<ld -="" 0,033<="" td=""><td>Rivière Elbe (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld>	Rivière Elbe (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015
	<ld -="" 0,010<="" td=""><td>Jade-Weser (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld>	Jade-Weser (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015
	<ld -="" 0,007<="" td=""><td>Côte Frisonne (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld>	Côte Frisonne (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015
	<ld -="" 0.033<="" td=""><td>Baie Allemande</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2016</td></ld>	Baie Allemande	2012 - 2013	Sühring et al. 2016
	0,0034 - 0,031	Rivières Elbe et Weser (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2016
	0.02 - 0.28	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	<ld< td=""><td>Lot</td><td>2015</td><td>Cette étude</td></ld<>	Lot	2015	Cette étude
	0.02 - 0.41	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
	0,02 0,11	Baje de San Francisco	2013 2010	
	<0,03 - 0,06	(USA) 2007		Klosterhaus et al. 2012
	<ld< td=""><td>Rivière Toce (Italie)</td><td>2011 - 2012</td><td>Poma et al. 2014</td></ld<>	Rivière Toce (Italie)	2011 - 2012	Poma et al. 2014
BTBPE	0,13 - 8,3	Grands Lacs (Amérique du Nord)	2007	Yang et al. 2012
	0,04 - 0,53	Estuaire de la rivière des perles (Chine)	2009 - 2010	Chen et al. 2013
	<ld-0,31< td=""><td>Estuaire de l'Escaut occidental (Pays Bas)</td><td>2005</td><td>López et al. 2011</td></ld-0,31<>	Estuaire de l'Escaut occidental (Pays Bas)	2005	López et al. 2011
	<ld -="" 0,53<="" td=""><td>Rivière Bardello (Italie)</td><td>2011 - 2012</td><td>Poma et al. 2014</td></ld>	Rivière Bardello (Italie)	2011 - 2012	Poma et al. 2014
	<ld -="" 2,26<="" td=""><td>Rivière Boesio (Italie)</td><td>2011 - 2012</td><td>Poma et al. 2014</td></ld>	Rivière Boesio (Italie)	2011 - 2012	Poma et al. 2014
	<ld< td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld<>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	<ld< td=""><td>Lot</td><td>2015</td><td>Cette étude</td></ld<>	Lot	2015	Cette étude
	<ld< td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld<>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
	<ld< td=""><td>Rivière Bardello (Italie)</td><td>2011 - 2012</td><td>Poma et al. 2014</td></ld<>	Rivière Bardello (Italie)	2011 - 2012	Poma et al. 2014
	<ld< td=""><td>Rivière Boesio (Italie)</td><td>2011 - 2012</td><td>Poma et al. 2014</td></ld<>	Rivière Boesio (Italie)	2011 - 2012	Poma et al. 2014
	<ld 0.2<="" td="" –=""><td>Rivière Toce (Italie)</td><td>2011 - 2012</td><td>Poma et al. 2014</td></ld>	Rivière Toce (Italie)	2011 - 2012	Poma et al. 2014
DDDD	<ld< td=""><td>Rivière Elbe (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld<>	Rivière Elbe (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015
PBEB	<ld -="" 0.055<="" td=""><td>Jade-Weser (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld>	Jade-Weser (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015
	<ld -="" 0.048<="" td=""><td>Côte Frisonne (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld>	Côte Frisonne (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015
	<0,03 - 0,1	Baie de San Francisco (USA)	2007	Klosterhaus et al. 2012
	<ld< td=""><td>Baie Allemande</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2016</td></ld<>	Baie Allemande	2012 - 2013	Sühring et al. 2016
	<ld -="" 0,017<="" td=""><td>Rivières Elbe et Weser (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2016</td></ld>	Rivières Elbe et Weser (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2016
	<ld< td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld<>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude
	<ld< td=""><td>Lot</td><td>2015</td><td>Cette étude</td></ld<>	Lot	2015	Cette étude
PBT	<ld< td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld<>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude
	0,01 - 0,24	01-0,24 Estuaire de l'Escaut occidental (Pays Bas)		López et al. 2011

Tableau 42 : Comparaisons des gammes de teneurs en RFA (en ng.g⁻¹ ps) avec la littérature

		ie continuu	III IIuvio-estu		
	<ld< td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld<>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude	
	0.04 - 0.06	Lot	2015	Cette étude	
		Caronna	2015 2016	Cotto ótudo	
			2013 - 2010		
	<ld 0,092<="" td="" –=""><td>Riviere Elbe (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Suhring et al. 2015</td></ld>	Riviere Elbe (Allemagne)	2012 - 2013	Suhring et al. 2015	
EH-TBB	<ld-0,035< td=""><td>Jade-Weser (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld-0,035<>	Jade-Weser (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015	
	<ld< td=""><td>Côte Frisonne (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld<>	Côte Frisonne (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015	
	<ld< td=""><td>Baie Allemande</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2016</td></ld<>	Baie Allemande	2012 - 2013	Sühring et al. 2016	
	ED	Diviènes Elles et Wesen	2012 2013	Suming et un 2010	
	0.023 - 0.258	Rivieres Elbe et weser	2012 - 2013	Sühring et al. 2016	
	-,,	(Allemagne)		8	
	<ld< td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld<>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude	
	<ld< td=""><td>Lot</td><td>2015</td><td>Cette étude</td></ld<>	Lot	2015	Cette étude	
	<ld< td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld<>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude	
	<id 0.050<="" td=""><td>Pivière Elbe (Allemagne)</td><td>2012 2013</td><td>Sübring et al. 2015</td></id>	Pivière Elbe (Allemagne)	2012 2013	Sübring et al. 2015	
	<LD = 0,030	Kivicić Eloc (Allemagne)	2012 - 2013	Stilling et al. 2015	
I BP-DBPE	<ld -="" 0,16="" <="" td=""><td>Jade-weser (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sunring et al. 2015</td></ld>	Jade-weser (Allemagne)	2012 - 2013	Sunring et al. 2015	
	<ld 0,050<="" td="" –=""><td>Côte Frisonne (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld>	Côte Frisonne (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015	
	<ld-0,267< td=""><td>Baie Allemande</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2016</td></ld-0,267<>	Baie Allemande	2012 - 2013	Sühring et al. 2016	
		Rivières Elbe et Weser			
	<ld 0,115<="" td="" –=""><td>(Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2016</td></ld>	(Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2016	
	0.00 0.00		2014	C	
	0,22 - 0,68	Estuaire de la Gironde	2014	Cette etude	
	$0,\!28-0,\!70$	Lot	2015	Cette étude	
	0,36 - 0,97	Garonne	2015 - 2016	Cette étude	
		Baie de San Francisco			
	<24		2007	Klosterhaus et al. 2012	
	\leq LD - 30.5	Estuaire de la riviere des	2009 - 2010	Chen et al. 2013	
	22 00,0	perles (Chine)	2009 2010		
	0.65 0.9	Estuaire de l'Escaut	2005	L (mag. et al. 2011	
DBDPE	0,65 - 9,8	occidental (Pays Bas)	2005	Lopez et al. 2011	
DDDIL	14 00 - 58 40	Rivière Bardello (Italie)	2011 - 2012	Poma et al. 2014	
	14,00 - 30,40		2011 - 2012		
	12,50 - 280,00	Riviere Boesio (Italie)	2011 - 2012	Poma et al. 2014	
	<ld 28,80<="" td="" –=""><td>Rivière Toce (Italie)</td><td>2011 - 2012</td><td>Poma et al. 2014</td></ld>	Rivière Toce (Italie)	2011 - 2012	Poma et al. 2014	
	<ld -="" 435<="" td=""><td>Fleuve Besòs (Espagne)</td><td>2012</td><td>Cristale et al. 2013</td></ld>	Fleuve Besòs (Espagne)	2012	Cristale et al. 2013	
		Grands Lacs (Amérique du			
	0,11 - 2,8	Nord)	2007	Yang et al. 2012	
	27	Disting Landau (Italia)	2010	Lecisis et al. 2015	
	27	Riviere Lambro (Italie)	2010	Luigi et al. 2015	
	<ld< td=""><td>Fleuve Po (Italie)</td><td>2010</td><td>Luigi et al. 2015</td></ld<>	Fleuve Po (Italie)	2010	Luigi et al. 2015	
	<ld< td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld<>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude	
	<ld< td=""><td>Lot</td><td>2015</td><td>Cette étude</td></ld<>	Lot	2015	Cette étude	
	<i d<="" td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></i>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude	
		Divière Elles (Alleres en a)	2013 2010	Sübring et al. 2015	
	<ld -="" 0,063<="" td=""><td>Riviere Elbe (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sunring et al. 2015</td></ld>	Riviere Elbe (Allemagne)	2012 - 2013	Sunring et al. 2015	
DDC-DBF	<ld 0,279<="" td="" –=""><td>Jade-Weser (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld>	Jade-Weser (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015	
	0,030 - 0,137	Côte Frisonne (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015	
	<ld 0,079<="" td="" –=""><td>Baie Allemande</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2016</td></ld>	Baie Allemande	2012 - 2013	Sühring et al. 2016	
	,	Rivières Elbe et Weser		8	
	<ld-0,244< td=""><td>(Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2016</td></ld-0,244<>	(Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2016	
	4 D		2014	C	
	<ld< td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette etude</td></ld<>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette etude	
	<ld< td=""><td>Lot</td><td>2015</td><td>Cette étude</td></ld<>	Lot	2015	Cette étude	
DBHCTD	<ld< td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld<>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude	
		Grands Lacs (Amérique du	.		
	0,21-2,3	Nord)	2007	Yang et al. 2012	
		Fatasias de la Cinem de	2014	Cotto (to la	
	<ld< td=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette etude</td></ld<>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette etude	
	<ld< td=""><td>Lot</td><td>2015</td><td>Cette étude</td></ld<>	Lot	2015	Cette étude	
	<ld< td=""><td>Garonne</td><td>2015 - 2016</td><td>Cette étude</td></ld<>	Garonne	2015 - 2016	Cette étude	
aciii-DDC-CO	0.015 - 0.045	Baie Allemande	2012 - 2013	Sühring et al. 2016	
			0.10		
		Rivières Elbe et Wecer			
	<ld< td=""><td>Rivières Elbe et Weser</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2016</td></ld<>	Rivières Elbe et Weser	2012 - 2013	Sühring et al. 2016	
	<ld< td=""><td>(Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2016</td></ld<>	(Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2016	
	<ld <ld -="" 0,63<="" td=""><td>(Allemagne) Estuaire de la Gironde</td><td>2012 - 2013 2014</td><td>Sühring et al. 2016 Cette étude</td></ld></ld 	(Allemagne) Estuaire de la Gironde	2012 - 2013 2014	Sühring et al. 2016 Cette étude	
	<ld <ld -="" 0,63<br="">0,003 - 0,02</ld></ld 	(Allemagne) Estuaire de la Gironde Lot	2012 - 2013 2014 2015	Sühring et al. 2016 Cette étude Cette étude	
syn-DDC-CO	<ld <ld -="" 0,63<br="">0,003 - 0,02 0,002 - 0.03</ld></ld 	Rivieres Elbe et Weser (Allemagne) Estuaire de la Gironde Lot Garonne	2012 - 2013 2014 2015 2015 - 2016	Sühring et al. 2016 Cette étude Cette étude Cette étude	
syn-DDC-CO	<ld <ld -="" 0,63<br="">0,003 - 0,02 0,002 - 0,03</ld></ld 	Rivières Elbe et Weser (Allemagne) Estuaire de la Gironde Lot Garonne Baie de San Francisco	2012 - 2013 2014 2015 2015 - 2016	Sühring et al. 2016 Cette étude Cette étude Cette étude	

Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde

	le continuum nuvio-estuarien Garonne Ononde						
	0,001 - 0,029	Rivière Elbe (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015			
	<ld-0,072< td=""><td>Jade-Weser (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld-0,072<>	Jade-Weser (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015			
	0,011 - 0,022	Côte Frisonne (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015			
	0,027 - 0,061	Baie Allemande	2012 - 2013	Sühring et al. 2016			
	0.0024 0.021	Rivières Elbe et Weser	2012 2012	Sübring at al. 2016			
	0,0034 - 0,031	(Allemagne)	2012 - 2013	Sulli ling et al. 2010			
	<ld 2,13<="" td="" –=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude			
	0,01 - 0,09	Lot	2015	Cette étude			
	0,004 - 0,07	Garonne	2015 - 2016	Cette étude			
	0.06 - 0.6	Baie de San Francisco	2007	Klosterhaus et al. 2012			
	0,00 - 0,0	(USA)	2007	Kiosternaus et al. 2012			
anti-DDC-CO	<ld -="" 0,050<="" td=""><td>Rivière Elbe (Allemagne)</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2015</td></ld>	Rivière Elbe (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015			
	0,001 - 0,240	Jade-Weser (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015			
	0,013 - 0,059	Côte Frisonne (Allemagne)	2012 - 2013	Sühring et al. 2015			
	<ld-0,116< td=""><td>Baie Allemande</td><td>2012 - 2013</td><td>Sühring et al. 2016</td></ld-0,116<>	Baie Allemande	2012 - 2013	Sühring et al. 2016			
	0,0047 - 0,054	Rivières Elbe et Weser	2012 2012	Sübring at al. 2016			
		(Allemagne)	2012 - 2013	Sulli ling et al. 2010			
	<ld 2,76<="" td="" –=""><td>Estuaire de la Gironde</td><td>2014</td><td>Cette étude</td></ld>	Estuaire de la Gironde	2014	Cette étude			
	0,01 - 0,11	Lot	2015	Cette étude			
	0,01 - 0,10	Garonne	2015 - 2016	Cette étude			
DP	<id 212<="" td=""><td>Estuaire de la rivière des</td><td>2000 2010</td><td>Chan at al. 2012</td></id>	Estuaire de la rivière des	2000 2010	Chan at al. 2012			
	<ld -="" 2,15<="" td=""><td>perles (Chine)</td><td>2009 - 2010</td><td>Chen et al. 2013</td></ld>	perles (Chine)	2009 - 2010	Chen et al. 2013			
	0.061 - 8.62	Lac Erié (Amérique du	1997 - 1998	Sverko et al. 2008			
	0,001 - 0,02	Nord)	1777 - 1998	5Verko et al. 2008			
	2 23 - 586	Lac Ontario (Amérique du	1998	Sverko et al. 2008			
	2,25 - 500	Nord)	1770	5 VCI KU CI al. 2000			

Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde

b. Profils de contamination

Le profil de contamination des RFA est dominé par le DBDPE, le DDC-Ant et l'anti-DDC-CO (**Figure 67**). L'abondance relative de l'isomère anti-DDC-CO est généralement supérieure à celle du syn-DDC-CO. Pour caractériser cette abondance, le rapport f_{anti} est fréquemment utilisé dans la littérature (Équation 3).

$$\acute{Equation 3}: f_{anti} = \frac{[anti-DDC-CO]}{[syn-DDC-CO]+[anti-DDC-CO]}$$

Ce rapport peut être calculé pour chaque échantillon et comparé avec ceux des mélanges commerciaux du Déchlorane Plus, dont le f_{anti} est compris entre 0,59 et 0,80 (Wang et al. 2016). Les f_{anti} moyens calculés dans le continuum Lot – Garonne – Gironde sont égaux à 0,66 ± 0,11, soit une valeur semblable aux f_{anti} des mélanges commerciaux. Le Déchlorane Plus ne semble donc pas être soumis à une transformation significative dans les sédiments, ou du moins à aucun processus qui modifie l'abondance relative des deux isomères (Sühring et al. 2015). Par ailleurs, ces valeurs de f_{anti} sont en accord avec la littérature (Klosterhaus et al. 2012 ; Chen et al. 2013 ; Sühring et al. 2015).



Figure 67 : Profil moléculaire des RFA dans les échantillons de sédiments du continuum fluvio-estuarien Lot – Garonne – Gironde

Une analyse par CAH a permis de regrouper les échantillons de sédiments en fonction de la similarité de leur profil moléculaire. Huit classes peuvent être distinguées par cette approche, avec un nombre d'échantillon très variable selon les classes (entre 1 et 24) (Figure 68). Ces classes ne correspondent pas à des secteurs géographiques du continuum fluvio-estuarien et les profils observés sont extrêmement variables d'un groupe à l'autre. Les classes C8, C4, C2 et C5 sont constituées d'échantillons avec des teneurs très faibles ($\Sigma RFA : 0.003 - 0.06 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$) par rapport aux autres échantillons (médiane de ΣRFA de l'ensemble des échantillons 0,56 ng.g⁻¹ ps); or, la limite de détection du DBDPE (0,21 ng.g⁻¹ ps) est plus élevée que pour les autres congénères, ce qui peut expliquer son absence de détection dans ces échantillons. La classe C8 est constituée du seul échantillon Pradines (Lot) caractérisé par un pourcentage élevé en EH-TBB (63 % \rightarrow 0,04 ng.g⁻¹ ps). Les classes C6, C4 et C2 présentent une proportion d'anti-DDC-CO supérieure au syn-DDC-CO. Les classes C3, C7, C1 et notamment la classe C5 sont caractérisées par la présence de BTBPE qui était absent des autres classes. Le DDC-Ant est majoritaire dans la classe C3, tandis que dans les classes C1 et C7, le DBDPE est largement majoritaire suivi du BTBPE pour la classe C7 et du DDC-Ant pour la classe C1. Pour les sites estuariens, la différence de profil de contamination ne semble pas liée à la localisation ; en effet, des profils très différents peuvent être observés sur un même transect.

184





Figure 68 : Analyse par Classification Ascendante Hiérarchique du profil moléculaire des RFA (a). Représentation du profil moléculaire des RFA par site regroupés par classes (b).

La diversité des profils moléculaires ne semble pas liée à la localisation des sédiments, mais plutôt aux faibles teneurs observées. Ces dernières ne permettent pas forcément de détecter l'ensemble des composés, ce qui explique certainement en grande partie la variabilité observée entre les différents groupes, même si l'existence de sources locales ne peut être exclue.

2. Influence des caractéristiques physico-chimiques du sédiment sur les teneurs en polluants organiques persistants

Les paramètres physico-chimiques du sédiment tels que la granulométrie, la teneur en carbone total (COT) et le black carbon (BC) peuvent influencer l'adsorption des composés organohalogénés. Par ailleurs, les paramètres physico-chimiques des sédiments sont primordiaux pour l'interprétation des résultats en raison de la forte hétérogénéité des sédiments (Barber II et al. 1992) qui peut induire des variations significatives des concentrations en contaminants organiques (Tronczynski et al. 2005). Par exemple, la teneur en carbone organique des sédiments est importante en raison de la forte affinité chimique des contaminants organiques hydrophobes. La capacité de sorption des composés d'intérêt de cette étude est

d'ailleurs normalement plus élevée pour des sédiments riches en carbones organiques (Tronczynski et al. 2005). Les particules fines montrent généralement des teneurs plus fortes en contaminants organiques en raison de leur plus grande surface spécifique et de l'augmentation de la surface disponible pour l'adsorption des contaminants qui en découle (Barber II et al. 1992 ; Kukkonen et Landrum, 1996 ; Tronczynski et al. 2005). Le black carbon c'est-à-dire la teneur en carbone élémentaire, la suie, peut également participer aux réactions de sorptions de ces composés (Cornelissen et al. 2005 ; Sigg et al. 2014). Le black carbon peut être un sorbant important pour des composés hydrophobes tels que les PCB. Cela peut être particulièrement vrai pour ces composés qui peuvent prendre une conformation planaire et ainsi maximiser leur contact avec les surfaces adsorbantes planes (Jonker et Smedes, 2000 ; Lohmann et al. 2005).

Le **Tableau 43** résume différentes caractéristiques physico-chimiques des sédiments du Lot, de la Garonne et de la Gironde (zones subtidales et intertidales). En ce qui concerne la granulométrie et plus particulièrement la fraction $< 20 \ \mu m$, les sédiments des zones intertidales de l'estuaire de la Gironde sont caractérisés par des grains significativement plus fins que ceux issus des zones subtidales eux-mêmes significativement plus fins que ceux du Lot. Pour les teneurs en COT dans les sédiments, elles sont significativement plus élevées dans les zones intertidales de l'estuaire de la Gironde que dans les zones subtidales et dans le Lot, il n'y a pas de différences significatives avec les teneurs en COT des sédiments de la Garonne. Les sédiments des zones subtidales de l'estuaire de la Gironde que la Gironde sont caractérisés par des sediments de la Garonne. Les sédiments des zones subtidales de l'estuaire de la Gironde sont caractérisés par des sediments de la Garonne. Les sédiments des zones subtidales de l'estuaire de la Gironde sont caractérisés par des teneurs en COT des sédiments de la Garonne. Les sédiments des zones subtidales de l'estuaire de la Gironde sont caractérisés par des teneurs en black carbon significativement inférieures à celles des autres sites.

Tableau 43 : Tableau récapitulatif des paramètres physico-chimiques des sédiments (granulométrie (fraction < 20 μm); carbone organique total (COT) ; black carbon (BC) : teneur en carbone élémentaire / suie) pour les différentes zones

Zamas	Fraction $< 20 \ \mu m$ (%)		COT (g.kg ⁻¹)		BC (g.kg ⁻¹)	
Zones	min – max	médiane	min – max	médiane	min – max	médiane
Lot	1,5 - 6,5	4,9	3,7 - 13,5	8,4	0,8 - 1,8	1,0
Garonne	3,6 - 84,6	34,5	1,3 – 19,7	10,4	0,7 - 1,6	1,4
Gironde subtidal	1,7 – 89,7	57,3	0,5 – 17,0	8,5	0,1 - 1,5	0,7
Gironde intertidal	40,6 - 90,5	81,2	8,2-15,5	14,3	0,6-2,6	1,2

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée afin d'établir les relations entre les teneurs en PCB, OCP, PBDE, HAP et RFA et les paramètres accompagnateurs des sédiments tels que la granulométrie (fraction $< 20 \ \mu m$), la teneur en carbone organique total (COT) et en black carbon (BC) (**Figure 69**).



Figure 69 : Cercle de corrélation résultant de l'analyse en composante principale (ACP) des teneurs dans les sédiments et des paramètres accompagnateurs

Le premier plan factoriel explique 72,36 % de la variabilité. La première composante (PC1) explique 61,97 % de l'inertie du nuage de points, tandis que la seconde composante (PC2) explique 10,39 %. Les PCB, OCP, PBDE sans BDE-209, BDE-209, HAP et DBDPE sont positivement corrélés entre eux (coefficient corrélation de Pearson entre 0,36 et 0,80), cependant les RFA sans DBDPE ne sont pas corrélés avec les PBDE sans BDE-209, les HAP et le DBDPE. Les PCB, OCP, PBDE sans BDE-209, BDE-209, HAP, RFA sans DBDPE et DBDPE sont positivement corrélés avec les paramètres accompagnateurs (corrélation de Pearson entre 0,34 et 0,78) (Tableau 44). Les teneurs en contaminants que ce soit en PCB, OCP, PBDE sans BDE-209, BDE-

				élémen	taire/suie	2	<i>,</i>			
	%				∑PBDE				RFA	
Variables	fraction	COT	BC	∑PCB	sans	BDE-209	∑HAP	∑OCP	sans	DBDPE
	<20µm				BDE-209				DBDPE	
% fraction <20µm	1									
COT	0,79	1								
BC	0,48	0,67	1							
∑PCB	0,50	0,78	0,56	1						
\sum PBDE sans BDE-209	0,35	0,61	0,64	0,63	1					
BDE-209	0,64	0,74	0,56	0,73	0,62	1				
∑HAP	0,38	0,54	0,34	0,63	0,45	0,38	1			
$\overline{\Sigma}$ OCP	0,41	0,65	0,42	0,80	0,56	0,58	0,50	1		
RFA sans DBDPE	0,32	0,37	0,46	0,41	0,13	0,36	0,18	0,50	1	
DBDPE	0,42	0,62	0,49	0,49	0,58	0,36	0,47	0,55	0,26	1

Tableau 44 : Matrice de corrélation de Pearson r entre les teneurs en PCB, PBDE, HAP, OCP et RFA dans les sédiments et les paramètres accompagnateurs: granulométrie (fraction < 20 µm); carbone organique total (COT) ; black carbon (BC) : teneur en carbone

Comme dans d'autres systèmes, la teneur en COT des sédiments apparait ainsi comme un facteur déterminant de teneurs en polluants hydrophobes dans les sédiments du continuum fluvio estuarien Lot – Garonne – Gironde. Par conséquent, ces teneurs ont été normalisées par la teneur en COT pour évaluer la répartition spatiale des teneurs en PCB, OCP, PBDE, HAP et RFA dans le bassin étudié.

2.1. PCB

La répartition spatiale des teneurs en PCB en ng.g⁻¹ de COT dans les sédiments est représentée par la **Figure 70**. Lorsque les teneurs sont normalisées par les teneurs en COT, il n'y a plus de différence significative entre les quatre groupes (teneurs moyennes : zones subtidales de la Gironde : 262 ± 167 ; zones intertidales de la Gironde : 289 ± 37 ; Garonne : 288 ± 98 ; Lot : 348 ± 212 ng.g⁻¹ de COT). Deux points apparaissent plus fortement contaminés que les autres : Clairac dans le Lot (722 ng.g⁻¹ COT) et le point 2/2 dans l'estuaire amont (731 ng.g⁻¹ COT). Plus on s'approche de l'exutoire du bassin et de l'océan, moins les teneurs en PCB_{indicateurs} sont élevées, cependant il n'y a pas de gradient de contaminantion amont aval.



*Figure 70 : Répartition spatiale des teneurs en PCB*_{indicateurs} (exprimées en ng.g⁻¹ COT) dans le continuum Lot – Garonne – Gironde

2.2. OCP

La répartition spatiale des teneurs en OCP en ng.g⁻¹ de COT dans les sédiments est représentée par la **Figure 71**. Tout comme cela a pu être observé pour les PCB, les teneurs en OCP sont plus faibles à proximité de l'embouchure de l'estuaire de la Gironde et au niveau de la vasière Ouest Gironde, site de dépôt d'une fraction importante des sédiments exportés par la Gironde (Lesueur et al. 2001). Dans le continuum Lot – Garonne – Gironde, des sédiments plus fortement contaminés par les OCP sont ponctuellement trouvés. A l'exception du sédiment prélevé à La Réole, ces échantillons étaient également caractérisés par des teneurs supérieures à la moyenne lorsqu'elles étaient exprimées en ng.g⁻¹ ps. Le point de la Réole est quant à lui caractérisé par 188

un des plus faibles taux de carbone organique (1,33 g.kg⁻¹). Ces plus fortes teneurs pourraient être liées à des apports plus récents, les points jaunes à rouges se trouvant dans les classes C1 et C5 identifiées par l'approche CAH (**Figure 57**). La classe C5 était caractérisée par une abondance relative importante du γ -HCH, bien plus présent que sur l'ensemble des autres échantillons. Les teneurs en 4,4'-DDT étaient prédominantes sur certains échantillons de la classe C1, traduisent des apports en DDT récents (rapports (4,4'-DDE + 4,4'-DDD) / Σ DDT compris entre 0,3 et 0,5 pour les échantillons 1, 4/1, 4/2 et Androny). Là encore, un gradient de contamination amont aval n'est pas observé.



Figure 71 : Répartition spatiale des teneurs en OCP (exprimées en ng.g⁻¹ COT) dans le continuum Lot – Garonne – Gironde

2.3. **PBDE**

La répartition spatiale des teneurs en PBDE en ng.g⁻¹ de COT dans les sédiments est représentée par la **Figure 72**. Des teneurs plus faibles sont observées sur les sédiments collectés à l'amont du bassin du Lot, ainsi qu'à l'aval de l'estuaire de la Gironde sur la vasière Ouest Gironde. On trouve ponctuellement dans la Garonne et dans la partie amont de l'estuaire de la Gironde, des sédiments plus fortement contaminés par les PBDE. Ces sédiments étaient également caractérisés par des teneurs plus élevées lorsqu'elles étaient exprimées sur la base du poids sec $(3,7 - 3,9 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps } vs \text{ médiane à } 1,2 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps})$. Pour les PBDE un gradient amont aval de contamination n'est pas clairement visible.

Chapitre III : Etude de la contamination du compartiment abiotique et de sa dynamique dans le continuum fluvio-estuarien Garonne Gironde



Figure 72 : Répartition spatiale des teneurs en PBDE (exprimées en ng.g⁻¹ de COT) dans le continuum Lot – Garonne – Gironde

2.4. HAP

La répartition spatiale des teneurs en HAP en ng.g⁻¹ de COT dans les sédiments est représentée **Figure 73**. Lorsque les teneurs sont normalisées par le taux de COT, aucune différence significative n'est observée entre les quatre groupes (teneurs moyennes : zones subtidales : 55924 ± 72458 ; zones intertidales : 57233 ± 50076 ; Garonne : 32499 ± 24163 ; Lot : 37047 ± 16270 ng.g⁻¹ de COT). Les niveaux sont globalement constants le long du continuum et seuls deux sites se distinguent au niveau de la partie amont de l'estuaire de la Gironde : le site de Macau est caractérisé par la teneur en HAP la plus importante de l'ensemble des échantillons (1772 ng.g⁻¹ ps), tandis que le site 2/2 n'est pas fortement impacté par les HAP lorsque les teneurs sont exprimées en ng.g⁻¹ ps mais est caractérisé par une teneur en COT faible (1,88 g.kg⁻¹ vs 12,05 g.kg⁻¹ pour la médiane). Là encore un gradient de contamination en HAP de l'amont vers l'aval n'est pas distinguable.



Figure 73 : Répartition spatiale des teneurs en HAP (exprimées en ng.g⁻¹ de COT) dans le continuum Lot – Garonne – Gironde

2.5. RFA

La répartition spatiale des teneurs en RFA en ng.g⁻¹ de COT dans les sédiments est représentée par la **Figure 74**.



Figure 74 : Répartition spatiale des teneurs en RFA (exprimées en ng.g⁻¹ de COT) dans le continuum Lot – Garonne – Gironde

Lorsque les teneurs sont normalisées par les teneurs en COT, aucune différence significative n'est observée entre les quatre groupes (teneurs moyennes : zones subtidales : 52 ± 81 ; zones intertidales : 66 ± 59 ; Garonne : 49 ± 29 ; Lot : 67 ± 82 ng.g⁻¹ de COT). Les niveaux sont

globalement constants le long du continuum, mais trois sites sont plus fortement impactés : le Riou Mort (affluent du Lot), Androny (vasière dans la partie amont de l'estuaire de la Gironde) et le point 7/3 à l'aval de l'estuaire de la Gironde. Les points 7/3 et Riou Mort sont caractérisés par des teneurs en carbone organique faibles en comparaison des autres échantillons (0,46 et 3,73 g.kg⁻¹ vs 12,05 g.kg⁻¹ pour la médiane de l'ensemble des échantillons). Le point Androny est quant à lui plus fortement impacté par les RFA que ce soit lorsqu'il est normalisé ou non par le taux de carbone organique (Σ RFA = 3,73 ng.g⁻¹ ps vs 0,55 ng.g⁻¹ ps pour la médiane de l'ensemble des échantillons).

Concernant la répartition spatiale des PCB, OCP, PBDE, HAP et RFA dans les sédiments du continuum Lot – Garonne – Gironde un phénomène est visible pour l'ensemble des composés : les points à l'embouchure de l'estuaire de la Gironde et dans l'océan Atlantique sont plus faiblement contaminés. Ce phénomène de diminution de la partie amont vers l'embouchure a déjà été observé pour la Seine (Cachot et al., 2006). Cette diminution pourrait être liée à une différence d'usage des sols (absence de source locale majeure, faible urbanisation) (Klosterhaus et al. 2012).

Cette étude a permis de dresser une première cartographie des niveaux de contamination par les PCB, OCP, PBDE, HAP et RFA dans les sédiments du continuum Lot – Garonne – Gironde.

Les teneurs dans les sédiments étudiés se sont révélées, pour la majorité des composés, relativement faibles en comparaison avec d'autres milieux aquatiques continentaux et estuariens. Les sédiments étaient plus fortement impactés par les HAP $(5,9 - 1772,5 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}) > \text{PCB} (0,01 - 9,53 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}) > \text{PBDE} (<\text{LD} - 3,82 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}) \approx \text{RFA} (<\text{LD} - 3,73 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}) \approx \text{OCP} (<\text{LD} - 1,9 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}).$

Concernant les teneurs en PCB et OCP dans les sédiments, la majorité des échantillons du continuum Lot – Garonne – Gironde sont de très bonne qualité au regard du référentiel SEQ-Eau. Pour les HAP, la majorité des échantillons de sédiments est de qualité moyenne au regard du référentiel SEQ-Eau.

La teneur en carbone organique des sédiments (fortement corrélée au pourcentage de particules fines (< 20 μ m, limons et argiles) et dans une moindre mesure au black carbon) est apparue comme le principal facteur de contrôle des teneurs en PCB, OCP, PBDE, HAP et RFA dans les sédiments.

Concernant la répartition spatiale des PCB, OCP, PBDE, HAP et RFA dans les sédiments du continuum Lot – Garonne – Gironde, aucun gradient n'est clairement visible. Cependant, un phénomène est visible pour l'ensemble des composés : les points à l'embouchure de l'estuaire de la Gironde et au niveau de la vasière Ouest Gironde sont faiblement contaminés. Cette étude a permis de déterminer que les teneurs en PBDE et RFA étaient du même ordre de grandeur, suggérant une évolution des usages des PBDE vers d'autres retardateurs de flamme, incluant les RFA.

Ce chapitre vise à renseigner les niveaux de contamination et les profils de contamination en PCB, OCP et PBDE chez des espèces sentinelles et des espèces d'intérêt majeur ou patrimonial.

Dans le premier axe de ce chapitre, les niveaux de contamination et les profils de contamination en PCB, OCP et PBDE sont renseignés pour des espèces sentinelles (comme les chevaines (*Squalius cephalus*) ou encore les gardons (*Rutilus rutilus*)). Ces espèces ont été pêchées dans un ruisseau sous forte influence industrielle, le Riou Mort et dans le Lot en amont et en aval de la confluence avec ce ruisseau.

Le second axe de ce chapitre s'intéresse aux niveaux et profils de contamination d'une espèce d'intérêt patrimoniale : l'esturgeon européen (*Acipenser sturio*). Des individus de cette espèce fortement menacée ont été pêchés dans l'estuaire de la Gironde et des prélèvements non létaux ont été effectués. Les relations potentielles entre les concentrations en POP dans les esturgeons et les paramètres biométriques ont été étudiées.

Le troisième axe s'intéresse à une espèce d'intérêt écologique et patrimonial majeur, à savoir l'anguille. Cette espèce, en déclin depuis les années 1980, a été échantillonnée dans le continuum fluvio-estuarien de la Gironde et du Saint Laurent (Québec, Canada). Ainsi, les niveaux et profils de contamination des anguilles européennes (*Anguilla anguilla*) et américaine (*Anguilla rostrata*) au stade jaune et argenté ont pu être comparés. Une analyse rétrospective de l'évolution de la contamination en PCB et PBDE des anguilles européennes au stade jaune a également été réalisée sur le système fluvio-estuarien de Gironde.

I. Contamination par les polluants organiques persistants historiques dans des poissons issus du Lot et d'un de ses affluents le Riou Mort

Comme cela a été évoqué dans le chapitre III, le Riou Mort est connu pour ses fortes concentrations en éléments traces métalliques dues à l'activité minière. La contamination métallique de cette zone est très bien renseignée (Audry et al., 2004a, 2004b ; Blanc et al., 2006; Coynel et al., 2007) au contraire de la contamination par les micropolluants organiques. Cependant, de nombreux POP comme les PCB ont certainement été utilisés dans des fluides hydrauliques pour prévenir des risques de feu lors des activités minières. C'est pourquoi, les niveaux de contamination en PCB, OCP et PBDE dans des espèces de poissons sentinelles vont être renseignés dans cette partie. L'objectif initial était de pêcher des anguilles, des brèmes, chevaines, perches et gardons fréquemment utilisés en biosurveillance et qui avaient un intérêt particulier en raison de leur mode de vie, ces poissons étant des individus benthiques. Dans le cadre des deux campagnes d'échantillonnage (octobre 2013 et juin 2014) des chevaines, des gardons, des barbeaux, des brèmes ainsi que des silures, ont été échantillonnés sur trois sites le Riou Mort et le Lot en amont et en aval avec la confluence du Riou Mort (Boisse-Penchot et Bouillac, respectivement). Seul les gardons (Rutilus rutilus) et les chevaines (Squalius *cephalus*) ont pu être échantillonnés sur les trois sites d'études, c'est pourquoi les paramètres biométriques et les niveaux de concentrations seront étudiés plus particulièrement pour ces deux espèces. Par ailleurs, ces deux espèces omnivores sont souvent utilisées en biosurveillance en raison de leur résistance aux environnements pollués (Corolla et al., 2016a ; Corolla et Kupfer, 2016).

1. Paramètres biométriques

Les paramètres biométriques des gardons et chevaines capturés en octobre 2013 et juin 2014 sont reportés **Figure 75**, en raison de faibles effectifs (\leq 3) l'effet saison n'a pas été étudié. Aucune différence significative n'a été observée, que ce soit pour le poids ou pour la taille des gardons issus des trois sites d'études. Pour les chevaines, ceux issus de Boisse Penchot sont significativement de taille et de poids moins élevés que ceux du Riou Mort et de Bouillac.



Figure 75 : Paramètres biométriques des gardons (a et b) et chevaines (c et d) (poids (a et c) longueur standard (b et d)). Lettre identique : aucune différence significative (test de Kruskal-Wallis)

2. Niveaux de contamination

Les niveaux de contamination en PCB, OCP et PBDE ont été déterminés dans le muscle pour l'ensemble des poissons (barbeaux, brèmes, chevaines, gardons, silures) et sont présentés en **Annexes 1, 2 et 3 du chapitre IV**. Pour effectuer les comparaisons des niveaux de contamination entre les sites, les gardons et les chevaines ont plus spécifiquement été étudiés, cependant l'effet saison n'a pas été étudié en raison de faibles effectifs (≤ 3 par espèce et par saison).

Les PCB et les OCP ont été très fréquemment détectés dans les gardons et les chevaines à hauteur de 100% pour les CB-28, -52, -118, -153, -138, -180, l'HCB, le 4,4'-DDE, et le 4,4'-DDD, à hauteur de 97 % pour les CB-50, -101 et le γ -HCH, à hauteur de 81 et 84 % pour le 2,4'-DDD et le 2,4'-DDT respectivement. Le 4,4'-DDT et le 2,4'-DDE ont été moins fréquemment détectés, dans 19 et 38 % des échantillons respectivement. Les PBDE ont généralement été moins bien détectés. Le BDE-183 n'a jamais été détecté dans les échantillons de gardons et de chevaines. Les BDE-209, -99, -49 et -153 ont été détectés entre 6 et 25%, les BDE-28, -154 et -100 entre 47 et 66 %. Le BDE-47 a été détecté à hauteur de 91 %.



Chapitre IV : Etude de la contamination d'espèces sentinelles et d'espèces d'intérêt majeur et patrimonial

Figure 76 : Teneurs totales des concentrations en PCB (a), OCP (b) et PBDE (c) exprimée en ng.g⁻¹ pf chez des gardons et chevaines collectés sur les sites de Boisse Penchot, Riou Mort et Bouillac en octobre 2013 et juin 2014. Lettre identique : aucune différence significative entre les gardons et chevaines issus des trois sites d'étude (test de Kruskal-Wallis)

Les niveaux de contamination par les PCB, OCP et PBDE ont été comparés pour les gardons et chevaines issus des trois sites d'études (Figure 76). La Figure 76a, illustre la comparaison des teneurs en PCB dans les gardons et chevaines issus des trois sites d'études ; les lettres utilisées pour illustrer la significativité s'appliquent donc à un seul graphique. Ainsi, les niveaux de contamination en PCB des chevaines et des gardons du Riou Mort (moyenne \pm écart type 101 \pm 176 ng.g⁻¹ pf et 23,6 \pm 9,8 ng.g⁻¹ pf respectivement) sont significativement plus élevés que les niveaux de contamination des gardons de Boisse Penchot et de Bouillac $(7,4 \pm 2,5 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pf})$ et 9.3 ± 4.6 ng.g⁻¹ pf respectivement); pour les chevaines, il n'y a pas de différence significative entre les trois sites d'études. Au regard de la réglementation, seulement une chevaine issue du Riou Mort (457 ng.g⁻¹ pf) dépasse la norme de 125 ng.g⁻¹ pf relative au muscule de poisson d'eau douce sauvage capturé (Règlement (UE) n°1259/2011). Les comparaisons avec la littérature ont été faites avec des poissons, de préférence les chevaines et les gardons pêchés dans des rivières et fleuves français (Tableau 45). Pour des tailles équivalentes, les teneurs en PCB observées dans les gardons sont à des niveaux comparables à deux fois plus faibles dans le lot amont et aval et le Riou Mort par rapport aux teneurs observées dans les gardons issus de l'Orge et de la Seine. Les gardons, chevaines et perches pêchées dans l'Orge ont des teneurs en PCB comprises entre les gardons et chevaines pêchées dans le Lot et ceux pêchés dans le Riou Mort. Enfin les teneurs en PCB observées dans des chevaines issus de la Garonne sont similaires à celles observées dans les chevaines capturés dans le Lot.

Pour les OCP, les chevaines et gardons issus du site de Bouillac (respectivement $1,2 \pm 0,6$ ng.g⁻¹ pf et $1,0 \pm 0,4$ ng.g⁻¹ pf) ainsi que les gardons de Boisse Penchot ($0,8 \pm 0,4$ ng.g⁻¹ pf) sont significativement moins contaminés que les gardons et chevaines pêchés dans le Riou Mort (respectivement $8,3 \pm 2,2$ ng.g⁻¹ pf et $10,1 \pm 14,6$ ng.g⁻¹ pf). Une NQE_{biote} de 10 ng.g⁻¹ pf existe pour le HCB (Directive n° 2013/39/U), l'ensemble des teneurs en HCB observées dans les chevaines et gardons est inférieur à cette valeur. En comparant les teneurs en OCP avec la littérature, il apparait que les chevaines du Rhône sont deux à trois fois plus contaminés que ceux capturés dans la Garonne en amont de Toulouse. Les teneurs en Σ DDT observées dans les poissons du Lot et du Riou Mort sont plus importantes que dans les poissons pêchés dans les affluents de la Moselle (**Tableau 45**).

Concernant les PBDE, les chevaines et gardons collectés au niveau du Riou Mort (respectivement 17 ± 25 ng.g⁻¹ pf et $21 \pm 9,6$ ng.g⁻¹ pf) sont significativement plus contaminés que ceux pêchés à Boisse Penchot, Lot en amont de la confluence avec le Riou Mort (niveaux dans les gardons $0,5 \pm 0,2$ ng.g⁻¹ pf, dans les chevaines $0,6 \pm 0,7$ ng.g⁻¹ pf). En comparant la somme des teneurs des BDE-28, -47, -99, -100, -153 et -154 à la NQE_{biote} (0,0085 ng.g-1 pf, Directive n° 2013/39/UE), il est observable que l'ensemble des gardons et des chevaines issus du Riou Mort, 83 % (soit 5 chevaines) des chevaines issus de Bouillac ainsi que 67 % (soit 4 chevaines) des chevaines venant de Boisse Penchot, dépassent le seuil de la NQE_{biote}. La comparaison des teneurs en Σ_7 PBDE dans les chevaines et gardons de cette étude avec les teneurs observées dans la littérature (**Tableau 45**) a permis de voir que les niveaux observés dans les poissons de l'Orge sont similaires à ceux observées dans le Lot. Les teneurs en BDE-47 définies dans les gardons issus de l'Orge et de la Seine sont comprises entre celles observées dans le Lot et celle définies dans le Riou Mort. Enfin, les teneurs en BDE-47 observées dans les chevaines issus du Rhône sont similaires à celles observées dans les chevaines dans les chevaines dans les chevaines issus de Riou Mort.

<i>Tableau 45: Synthèse des teneurs en POP observées dans des poissons pêchés dans des</i>	
rivières et fleuves Français (cases blanches teneurs exprimées en ng.g ⁻¹ ps ; cases grisées	
teneurs exprimées en ng.g ⁻¹ pf)	

Contaminant	Moyenne ± ET	Espèce	Lieu de pêche	Année	Référence	
	98 ± 37		Riou Mort			
	$33 \pm 9,6$	Gardons	Boisse Penchot]		
	42 ± 19		Bouillac	2012 2014	Cotto átudo	
	311 ± 591		Riou Mort	2013 - 2014	Celle elude	
	62 ± 78	Chevaines, gardons	Boisse Penchot			
Σ-DCD	58 ± 22		Bouillac			
ZTCD	nd –		Orga			
	188 ± 10	Gardons	Olge	2008 2000	Teil et al., 2014	
	$27 \pm 6,5 -$	Gardons	Saina	2008 - 2009		
	211 ± 55		Seme		<u> </u>	
	120 - 170	Gardons, chevaines, perches	Orge	2009 - 2010	Teil et al., 2012	
	101 ± 176		Riou Mort			
	19 ± 21		Boisse Penchot	2013 - 2014	Cette étude	
∑7PCB	$14 \pm 3,1$	Chevaines	Bouillac			
_	9,5 – 15		Garonne amont Toulouse	2010	Eau Eromaa	
	6,3 – 10		Garonne aval Toulouse	2010	Eau France	
UCD	$0,\!59 \pm 0,\!43$	Chavainas	Riou Mort	2012 2014	Cotto átudo	
псв	0.30 ± 0.10	Chevalnes	Boisse Penchot	2013 - 2014	Celle etude	

					L	
	$0,25 \pm 0,25$		Bouillac			
	$1,1 \pm 2,2$		Rhône	2008 - 2009	Miège et al., 2012	
	$0,14 \pm 0,11$		Riou Mort			
UCD	$0,07 \pm 0,02$	Chevaines	Boisse Penchot	2013 - 2014	Cette étude	
нсв	$0,05 \pm 0,05$		Bouillac			
	0,02 - 0,04		Garonne amont Toulouse	2010	Eau France	
	9,3 ± 12		Riou Mort			
	$1,4 \pm 1,6$	Chevaines, gardons	Boisse Penchot	2013 - 2014	Cette étude	
∑DDT	$1,0 \pm 0,48$		Bouillac			
	0,61	Perche commune	Affluente de la Magalla	2008	Thomas et al., 2012	
	0,71	Carpe commune	Affidents de la Moselle	2008		
	20 ± 24		Riou Mort			
	$0,\!60 \pm 0,\!51$	Chevaines, gardons	Boisse Penchot	2013 - 2014	Cette étude	
\sum_{7} PBDE	$1,4 \pm 1,0$		Bouillac			
	12 - 18	Gardons, chevaines,	Orge	2009 - 2010	Teil et al., 2012	
	10.00	perches			, -	
	$18 \pm 8,0$	-	Riou Mort	2013 - 2014		
	$0,52 \pm 0,15$		Boisse Penchot	2010 2011	Cette étude	
	$1,0 \pm 0,56$	Gardons	Bouillac			
	$3,2 \pm 0,8 -$	Guidolis	Orge			
BDE-47	$16 \pm 2,9$			2008 - 2009	Teiletal 2014	
DDL-4/	$0,86 \pm 0,37$		Seine	2000 - 2007	1 cm ct al., 2014	
	$-11 \pm 2,7$		Sellie			
	9,5 ± 12		Riou Mort			
	$0,63 \pm 0,46$	Chevaines	Boisse Penchot	2013 - 2014	Cette étude	
	$0,82 \pm 0,35$		Bouillac			
	$8,4 \pm 6,6$		Rhône	2008 - 2009	Miège et al., 2012	

Chapitre IV : Etude de la contamination d'espèces sentinelles et d'espèces d'intérêt majeur et patrimonial

∑₇PBDE : BDE-28,-47, -99, -100, -153, -154, -209

Deux analyses de covariance (ANCOVA) ont été réalisées : une concernant les gardons, la seconde concernant les chevaines. Ces ANCOVA avaient comme variables dépendantes : Σ PCB, Σ OCP, Σ PBDE, comme variables explicatives quantitatives : poids, longueur standard, taux de lipides et comme variables explicatives qualitative le site d'échantillonnage et la saison. Les résultats sont présentés dans le Tableau 46. Ainsi, le site d'échantillonnage, la saison et la longueur standard des gardons permettent d'expliquer entre 84 et 93 % de la variabilité des teneurs en OCP et PBDE. Pour les chevaines, c'est le poids et le taux de lipides des différents individus qui permettent d'expliquer entre 79 et 89 % de la variabilité des teneurs en PCB, OCP et PBDE. Dans l'étude de Lopes et al. (2011), aucune corrélation entre les teneurs en PCB et la taille, le poids, et le taux de lipides n'avait été observée pour l'ensemble des espèces (Abramis brama, Squalius cephalus, Barbus barbus). Ils signifiaient par ailleurs, que l'absence de corrélation entre les teneurs de lipides et de PCB chez les poissons indique des conditions de non-équilibre entre les individus et leur environnement. Comme cela a pu être observé grâce à l'ANCOVA, un certain nombre de paramètres biologiques peuvent influencer l'accumulation des composés organochlorés persistants (Borgå et al., 2004). Cependant, aucun de ces facteurs (poids, taille, taux de lipides, etc.) ne sont complètement indépendants, et ils peuvent être corrélés, dans une certaine mesure, selon les caractéristiques chimiques et les espèces (Borgå et al., 2004). A titre d'exemple, la taille d'un poisson peut fortement influencer sa teneur en composés organochlorés, en effet, pour un poisson ayant un échange direct avec l'eau, une augmentation de sa taille réduit l'élimination des composés organochlorés via un partitionnement direct de l'eau en raison d'une réduction du ratio surface sur volume et d'un plus faible taux de respiration (Borgå et al., 2004). Cependant, il existe un certain nombre de facteurs de variations déterminants, au sein même et entre les espèces, interagissant avec les

concentrations de PCB et l'importance de ces facteurs varie à la fois de manière temporelle et spatiale (Missildine et al., 2005 ; Lopes et al., 2011). En plus de la taille, le contenu lipidique ou le poids, d'autres facteurs non présentés ici comme le sexe, ou encore la position trophique sont des facteurs de contrôles importants des concentrations en POP dans les organismes aquatiques et sont utilisés dans de nombreuses études (Burreau et al., 2004 ; Missildine et al., 2005b).

	Chevaines			Gardons		
	∑PCB	∑OCP	∑PBDE	∑PCB	∑OCP	∑PBDE
\mathbb{R}^2	0,795	0,882	0,894	0,679	0,930	0,842
p-value	0,0003	0,0002	< 0,0001	0,131	0,001	0,015
Effet poids	0,002	0,001	0,001	0,940	0,126	0,233
Effet longueur standard (α)	0,870	0,529	0,264	0,149	0,006	0,040
Effet taux de lipides (α)	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,563	0,096	0,264
Effet site (α)	0,663	0,792	0,941	0,086	0,001	0,009
Effet saison (α)	0,134	0,116	0,094	0,067	0,002	0,030

Tableau 46 : Résultats des ANCOVA. Signification testée pour $\alpha = 0,05$

3. Profils de contamination

La Figure 77 illustre l'abondance relative en PCB, OCP et PBDE chez les gardons et les chevaines issus des sites de Boisse Penchot, du Riou Mort et de Bouillac. Que ce soit pour les gardons ou chevaines l'abondance relative des PCB est dominée par les congénères les plus chlorés le CB-153, -138 et -180, ce qui est en adéquation avec la littérature (Randak et al., 2009 ; Bodin et al., 2014 ; Huertas et al., 2015).

Pour les OCP, il y a une dominance classique du 4,4'-DDE (selon les sites : entre 73 et 90 % chez les chevaines et 55 à 78 % chez les gardons) en accord avec la littérature (Randak et al., 2009 ; Thomas et al., 2012 ; Lana et al., 2014). En effet, dans les organismes, le DDT tend à se transformer en DDE grâce à la perte d'une molécule d'HCl (Huertas et al., 2015).

Concernant les PBDE, le BDE-47 est majoritaire (selon les sites, entre 81 et 95 % chez les gardons et 51 à 68 % chez les chevaines), suivi par le BDE-100 (entre 3 et 10 % chez les gardons et 18 à 24 % chez les chevaines, selon les sites), ceci est en accord avec la littérature (Hale et al., 2001 ; Babut et al., 2011 ; Ilyas et al., 2013) puisque le BDE-47 est facilement absorbé et de nature bioaccumulative, sa valeur de log Kow (6,39 (Wania et Dugani, 2003)) se situe d'ailleurs dans le domaine optimal des composés considérés comme bioamplifiables (log Kow > 5) (Gobas et al., 1999). De plus, certains congénères de degré de bromation supérieur peuvent être biotransformés en BDE-47, selon les capacités métabolliques des poissons (Stapleton et al., 2004a, 2004b). Le BDE-209 est observé majoritairement dans un seul chevaine issu de Bouillac pêché en juin 2014 (abondance relative du BDE-209 : 76 %), d'où l'important écart-type (**Figure 77e**) ; il est possible que ce poisson ait récemment ingéré des invertébrés ayant absorbé du sédiment, le profil des PBDE dans le sédiment étant généralement dominé par le BDE-209.



Chapitre IV : Etude de la contamination d'espèces sentinelles et d'espèces d'intérêt majeur et patrimonial

Figure 77 : Abondance relative des PCB (a et b), OCP (c et d) et PBDE (e et f) dans les chevaines (a, c et e) et les gardons (b, d et f) issus des sites de Boisse Penchot, du Riou Mort et de Bouillac

Les gardons et chevaines issus des trois sites d'études se sont révélés faiblement contaminés en PCB et HCB au regard de la réglementation, tandis que les teneurs en PBDE dépassaient presque systématiquement la NQE_{biote}.

Par ailleurs, les gardons issus du Riou Mort se sont révélés être significativement plus contaminés en PCB, OCP et PBDE que ceux des autres sites, ce qui est en accord avec les teneurs observées dans les MES (chapitre III). Pour les chevaines, les différences de niveaux de contamination semblent plutôt résulter d'une différence de taux de lipides et de poids de ces poissons, ceci pourrait être lié à la présence de chevaines atypiques sur le site de Boisse Penchot (chevaines significativement de poids et de taille moins élevés qu'au niveau des autres sites). Ces conclusions sont toutefois à nuancer aux vues des faibles effectifs disponibles (6 chevaines par site et 4 à 6 gardons par site).

II. Détermination du niveau de contamination en polluants organiques persistants dans des plasmas d'esturgeons juvéniles issus de la Gironde

Les analyses effectuées sur des poissons dans le cadre de cette thèse ont été principalement faites sur du muscle de poisson ou sur les poissons entiers. En effet, dans le cadre de la biosurveillance, les analyses effectuées sur des poissons sont principalement réalisées dans le filet en raison de son intérêt sanitaire, ce tissu étant consommé par l'Homme. Cependant, en raison du caractère protégé des esturgeons, aucun sacrifice n'était possible ; un prélèvement de sang, non létal, a été réalisé, permettant par la suite d'extraire le plasma. La réalisation d'analyses dans le plasma est communément utilisée pour la surveillance d'espèces en voie de disparition ou menacées (Elliott et Shutt, 1993 ; Bernhoft et al., 1997 ; Bishop et Rouse, 2000 ; Keller et al., 2004 ; Gundersen et al., 2008 ; Simon et al., 2013). Bien que l'utilisation du plasma puisse fournir de nombreux avantages, cette matrice peut s'avérer difficile à analyser pour les composés organohalogénés, tels que les PCB, les OCP et PBDE, en raison de sa faible teneur en lipides, des faibles concentrations en contaminants organiques, de sa nature aqueuse et de fortes concentrations en protéines hydrophobes dans le plasma (Keller et al., 2009). Par ailleurs, les analyses effectuées sur le plasma ne sont pas aisées en raison des faibles prises d'essai et des teneurs faibles pouvant poser des problèmes de représentativité, les concentrations en composés organohalogénés obtenues dans le plasma étant généralement inférieures à celles retrouvées dans le muscle (Cravedi et Narbonne, 2002). Ainsi, l'objectif était de déterminer les niveaux de contamination en polluants organiques persistants et les liens avec les paramètres biométriques des esturgeons juvéniles pêchés en estuaire de Gironde. Dans un contexte plus large l'ANR SturTOP avait pour objectif de contribuer à l'évaluation de l'état de contamination et de santé des esturgeons juvéniles dans l'estuaire de la Gironde ; en identifiant les menaces qui pèsent sur la dernière population d'esturgeon européen et en évaluant les capacités d'adaptation de cette population aux fluctuations de la qualité de son milieu, et notamment aux facteurs température, oxygène dissous et pollution chimique.

1. Paramètres biométriques

Le régime alimentaire des esturgeons juvéniles (*Acipenser sturio*) est essentiellement composé d'organismes macro-invertébrés benthiques (Brosse et al., 2000), ces poissons nagent sur le fond qui est de préférence vaseux ou sableux (Corolla et al., 2016b). Les esturgeons de cette étude ont été capturés entre mars et novembre 2014 (n = 50), ont une taille et un poids moyen de 69 ± 23 cm et 1909 ± 3147 g. La majorité des esturgeons ont une taille et un poids compris entre 40 et 119 cm et entre 350 et 7200 g respectivement (**Figure 78**).

Chapitre IV : Etude de la contamination d'espèces sentinelles et d'espèces d'intérêt majeur et patrimonial



Figure 78 : Paramètres biométriques des esturgeons juvéniles, poids (a) et taille (b)

Un seul spécimen a un poids et une taille plus élevés (21200 g, 170 cm), cet individu avait été péché en juillet. Ce spécimen est par ailleurs certainement le plus âgé car il vient de la cohorte de 1995 ou 2004 (**Figure 79**), alors que la majorité des esturgeons (n = 28) est issue de la cohorte de 2012. La **Figure 79** montre l'existence d'une relation exponentielle du poids et de la taille ($R^2 = 0,997$), mais également une relation de la taille et du poids avec l'âge. Cependant, les esturgeons grandissent plus vite qu'ils ne grossissent, la relation étant exponentielle et non linéaire. Ainsi, plus les esturgeons sont âgés, plus ils sont grands et de masse élevée (bien que ce dernier paramètre évolue moins rapidement), ceci est cohérent avec l'étude de Acolas et al. (2012).



Figure 79: Poids en fonction de la taille selon l'année de cohorte

2. Fréquence de détection et niveaux de contamination

Les concentrations déterminées dans les plasmas d'esturgeons juvéniles sont relativement faibles (\approx ng g⁻¹ pour les PCB et < ng g⁻¹ pour les PBDE et les OCP), ce qui se traduit par les fréquences de détection et de quantification indiquées dans le **Tableau 47**. Ainsi, seuls les CB-153, CB-138 et CB-180 sont détectés à plus de 90 %, le BDE-47 est détecté à 80 % et le 4,4'-DDE est détecté à 72 %. Hormis les CB-101 et -118 détectés à plus de 50 %, les CB-28, -52, HCB, γ -HCH, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDT, les BDE-28, -100 et -154 ont une fréquence de détection comprise entre 2 et 46 %. Les composés CB-50, 2,4'-DDE, 4,4'-DDT, BDE-49, -99, -153, -183 et -209 n'ont pas été détectés. Il est important de noter qu'en dehors

des CB-153, -138 et -180 dont 76 à 90 % des concentrations sont supérieures à la LQ, la majorité des concentrations obtenues pour les autres composés sont comprises entre la LD et la LQ.

ees compris	FD	FQ	Entre LD et LQ
CB-50	0	0	0
CB-28	6	2	4
CB-52	12	2	10
CB-101	58	12	46
CB-118	56	4	52
CB-153	100	90	10
CB-138	100	90	10
CB-180	90	76	14
HCB	16	2	14
ү-НСН	2	0	2
2,4'-DDE	0	0	0
4,4'-DDE	72	10	62
2,4'-DDD	10	0	10
4,4'-DDD	46	16	30
2,4'-DDT	12	0	12
4,4'-DDT	0	0	0
BDE-28	6	0	6
BDE-47	80	24	56
BDE-49	0	0	0
BDE-99	0	0	0
BDE-100	14	0	14
BDE-153	0	0	0
BDE-154	2	0	2
BDE-183	0	0	0
BDE-209	0	0	0

Tableau 47: Pourcentage de fréquences de détection (FD), fréquences de quantification (FQ)et données comprises entre la LD et la LQ pour les PCB, OCPet PBDE

Les esturgeons sont caractérisés par des concentrations significativement plus élevées en PCB qu'en OCP, elles-mêmes significativement plus élevées que les concentrations en PBDE (Test de Kruskal-Wallis : *p-value* = < 0,0001) (**Figure 80**). La somme des concentrations moyennes en PCB est de 4,6 ± 3,4 ng.g⁻¹, celle des OCP de 0,5 ± 0,4 ng.g⁻¹ et des PBDE de 0,3 ± 0,3 ng.g⁻¹. Les concentrations maximales (PCB : 17 ng.g⁻¹, OCP : 1,9 ng.g⁻¹ et PBDE : 0,15 ng.g⁻¹) ont été retrouvées sur un même individu pêché en mars 2014 de poids et taille relativement faible (400 g et de 48 cm) (**Figure 79**).

Chapitre IV : Etude de la contamination d'espèces sentinelles et d'espèces d'intérêt majeur et patrimonial



Figure 80 : Boites à moustaches de la somme des concentrations en PCB (a), OCP (b) et PBDE (c) chez des esturgeons juvéniles

Seules quelques rares études ont déterminé les concentrations en PCB, OCP ou PBDE chez les esturgeons; ces travaux concernaient principalement différents organes comme le foie, le muscle ou encore les œufs (MacDonald et al., 1997; Kajiwara et al., 2003; Feist et al., 2005; Hosseini et al., 2008 ; Zhang et al., 2010 ; Buckler, 2011). Très peu d'études ont été faites sur les concentrations en contaminants halogénés dans le plasma d'esturgeons (Li et al., 2003 ; Valters et al., 2005). Li et al. (2003) ont dosé une somme de 40 congénères individuels ou coéluants (PCB-31, -28, -52, -49, -44, -42, -64, -74, -70, -66/-95, -60, -101, -99, -97, -110, -151, -149, -118, -146, -153, -105, -141, -179, -138, -158, -129/178, -187, -183, -128, -174, -177, -171/-202/-156, -200, -172, -180, -170/-190, -201, -203, -195, -194, et -206) dans le plasma d'un esturgeon (Acipenser fulvescens). Même si cette liste est différente de celle considérée dans ce travail, il est intéressant de confronter les niveaux, étant donné que les « PCB indicateurs » représentent près de 80 % des PCB totaux (INERIS, 2011a). Ainsi, un esturgeon jaune (Acipenser fulvescens) du lac St-Clair au Canada, de taille 116 cm et de masse 9150 g, comparable à certains esturgeons pêchés dans le cadre de cette étude, avait une concentration en Σ PCB comprise entre 9,6 et 11,3 ng.g⁻¹ poids frais dans le plasma (Li et al., 2003). La Σ DDT qui consistait en la somme du 4,4'-DDT, 4,4'-DDD et du 4,4'-DDE était comprise entre 1,93 et 2,21 ng.g-1 poids frais dans le plasma (Li et al., 2003). Les concentrations observées en PCB et DDT sont supérieures chez l'esturgeon du Lac St-Clair mais elles restent dans la même gamme que ce qui a pu être observé dans les esturgeons de Gironde. Valters et al. (2005) ont déterminé les concentrations plasmatiques en PBDE chez un esturgeon (Acipenser fulvescens) issu du lac St-Clair. Ainsi, les concentrations dans le plasma d'esturgeon du Lac St-Clair en BDE-47 : 0,094 ng.g⁻¹, BDE-99 : 0,037 ng.g⁻¹ et BDE-100 : 0,024 ng.g⁻¹ sont du même ordre Chapitre IV : Etude de la contamination d'espèces sentinelles et d'espèces d'intérêt majeur et patrimonial de grandeur que les concentrations retrouvées dans les esturgeons de l'estuaire de la Gironde (BDE-47 : <0,01 – 0,079 ng.g⁻¹, BDE-99 : < 0,01, BDE-100 : <0,01 – 0,043 ng.g⁻¹).

3. Profil de contamination

Les profils de contamination sont présentés par la **Figure 81**. Le profil de contamination des PCB est dominé par le CB-153 (42 ± 11 %), le CB-138 (30 ± 7 %) et le CB-180 (18 ± 8 %). Dans la littérature, le CB-153 est considéré comme le moins métabolisé et représente généralement le composé majoritaire (Li et al., 2003). En ce qui concerne les OCP, le 4,4'-DDE, le 4,4'-DDD et le 2,4'-DDT sont majoritaires avec une abondance relative de 52 ± 41 %, 32 ± 38 % et de 11 ± 30 % respectivement, ceci est en accord avec les profils vus dans la littérature. Gundersen et al. (2008) par exemple ont rapporté que les niveaux de 4,4'-DDE dans du plasma d'esturgeon étaient toujours supérieurs à ceux du 4,4'-DDD, eux-mêmes supérieurs à ceux du 4,4'-DDT. Pour les PBDE, le BDE-47 est largement majoritaire chez les individus de Gironde avec une abondance relative de 94 ± 13 %. Les BDE-100 et -28 ont une contribution mineure, respectivement de 5 ± 11 % et 1 ± 4 %. De même, dans l'étude de Valters et al. (2005), le BDE-47 est majoritaire mais les BDE-99 et -100 sont également bien présents.



Figure 81 : Abondance relative des PCB (a), OCP (b) et PBDE (c) dans les plasmas d'esturgeons

4. Relation entre les concentrations en POP dans les esturgeons et les paramètres biométriques

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée afin d'établir les éventuelles relations entre les concentrations en PCB, OCP, PBDE et les paramètres biométriques des esturgeons juvéniles (**Figure 82**). Le premier plan factoriel explique 83,27 % de la variabilité. La première composante (PC1) explique 52,90 % de l'inertie du nuage de points, la seconde composante (PC2) explique 30,37 %. Les PCB, OCP et PBDE sont positivement corrélés entre eux (corrélation de Pearson entre 0,440 et 0,653), la longueur et le poids sont également positivement corrélés (0,908). Les concentrations en POP semblent corrélées négativement avec les paramètres biométriques (entre -0,021 – -0,421). Cette corrélation négative laisse entendre qu'on assiste à une bio-dilution ou peut-être à une modification du régime alimentaire. La représentation graphique des concentrations en PCB, PBDE et OCP en fonction des paramètres biométriques permet d'illustrer cette hypothèse (**Figure 83**).



Figure 82 : Cercle de corrélation résultant de l'analyse en composante principale (ACP) des esturgeons juvéniles

Ainsi grâce aux représentations graphiques des concentrations en fonction de la taille ou du poids (**Figure 83**), il apparait que les esturgeons sont contaminés en OCP indépendamment de leur taille et de leur poids. Par ailleurs, certains esturgeons juvéniles de taille et de poids importants sont faiblement contaminés en PCB et PBDE, inversement, des esturgeons de petite taille et de plus faible poids sont fortement impactés par les PCB et PBDE. Plusieurs hypothèses peuvent permettre d'expliquer cela. Il est possible qu'au cours du développement des juvéniles, les PCB et PBDE contenus dans le plasma soient plutôt transférés vers d'autres organes ; les composés halogénés étant très insolubles, ils sont facilement transportés par le sang et rapidement transférés du sang vers d'autres tissus (Matthews et al., 1984). Comme pour les anguilles, il est possible que lors de la remobilisation des réserves lipidiques où les lipides sont oxydés entrainant une libération des composés halogénés, les niveaux de ces composés halogénés dans le plasma sanguin puissent alors augmenter jusqu'à des niveaux toxiques (Geeraerts et Belpaire, 2010). Par ailleurs, les teneurs plasmatiques au contraire des teneurs tissulaires peuvent refléter d'une exposition plus récente (Gupta, 2014 ; World Health

Organization, 2016), c'est un fluide variable dans le temps et directement dépendant de l'état de santé de l'organisme considéré.



Figure 83 : Somme des concentrations en PCB, PBDE, OCP en fonction du poids (a, c, e) et de la taille (b, d, f)

Les niveaux de contamination observés dans le plasma de juvéniles d'esturgeon européen issus de l'Estuaire de la Gironde sont comparables à ceux observés dans d'autres études réalisées sur des individus d'esturgeon. Les profils de contamination sont classiquement dominés par les CB-153, -138 et -180 pour les PCB, le 4,4'-DDE et le 4,4'DDD pour les OCP et le BDE-47 pour les PBDE. Par ailleurs, il semble y avoir des concentrations en PCB et PBDE moins importantes dans le plasma lorsque les esturgeons sont de taille et de poids plus élevé, peut-être en lien avec un changement de régime alimentaire.

Publication n°2 : Contamination d'*Anguilla anguilla* et *Anguilla rostrata* par les polluants organiques persistants : comparaison des systèmes fluvioestuariens de la Gironde et du Saint-Laurent

Lauzent M.¹, Labadie P.², Peluhet L.², Le Ménach K.², Couture P.³, Baudrimont M.¹, Budzinski H.²

¹: Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, LPTC, 351 Cours de la Libération, F-33400 Talence, France.

²: CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC, 351 Cours de la Libération, F-33400 Talence, France

³: INRS, Centre Eau Terre Environnement, Québec (Québec), Canada

Contact : helene.budzinski@u-bordeaux.fr

Résumé

Depuis 1980, les anguilles souffrent d'un fort déclin de leur population. De nombreuses causes sont évoquées, tant d'origines anthropiques que naturelles. Toutefois, les anguilles de par leur mode de vie apparaissent particulièrement vulnérables aux polluants organiques persistants (POP).

Dans le cadre de ce travail, une étude comparative des niveaux de POP dans des anguilles d'Amérique (*Anguilla rostrata*) et des anguilles d'Europe (*Anguilla anguilla*) a été réalisée. Les niveaux de contamination en éthers de biphényles polybromés (PBDE), polychlorobiphényles (PCB), pesticides organochlorés (OCP) ont été déterminés dans 208 échantillons de muscle d'anguille jaune et 85 échantillons de muscle d'anguille argentée collectés dans l'estuaire du Saint-Laurent (Québec, Canada) et le continuum fluvio-estuarien de la Gironde (France).

Les anguilles du système fluvio-estuarien de la Gironde étaient significativement plus contaminées en PCB et OCP que les anguilles du système fluvio-estuarien du Saint-Laurent. En ce qui concerne les concentrations en PBDE, les anguilles argentées de l'estuaire du Saint-Laurent semblent plus impactées par les PBDE. Cette étude a également souligné le fait que la différence de contamination entre les anguilles jaunes et argentées était principalement due aux importantes réserves lipidiques des anguilles argentées qui favorisent l'accumulation de contaminants lipophiles tels que les PCB, OCP et PBDE.

Mots clefs

Ethers de biphényles polybromés, polychlorobiphényles, pesticides organochlorés, *Anguilla anguilla*, *Anguilla rostrata*, bioaccumulation

I. Introduction

Les anguilles Européennes *Anguilla anguilla* et Américaines *Anguilla rostrata* sont des poissons migrateurs amphihalins thalassotoques. Ces espèces ont un mode de vie particulier : elles vivent en milieu continental mais se reproduisent une seule fois en mer des Sargasses, ce sont donc des poissons sémelpares. Ces espèces passent par cinq stades : leptocéphale (larve), civelle transparente, civelle pigmentée, anguille jaune et argentée et subissent deux phases de métamorphose.

Ces espèces de poissons sont importantes d'un point de vue économique, écologique et patrimonial. Cependant, depuis 1980, elles souffrent d'un fort déclin de leur population (Stone, 2003). Les causes évoquées sont tant d'origine naturelles (changement climatique, pathogènes...) qu'anthropiques (surpêche, dégradation de leurs habitats, obstacles à leur migration, pollutions...). Toutefois, ce déclin n'est certainement pas le résultat d'une seule cause, mais d'effets synergiques. Lors de la longue phase de croissance des anguilles (stade anguille jaune), les anguilles adoptent un mode de vie benthique et constituent des réserves de lipides pour faire face à la migration transocéanique durant laquelle elles vivront sur leurs réserves (stade anguilles argentées). Elles sont alors exposées aux polluants de façon directe par l'eau et les sédiments, mais aussi de façon indirecte en ingérant des proies contaminées. Ainsi, ce mode de vie benthique, leur haut niveau trophique, leur longue durée de vie et leur forte charge lipidique font qu'elles peuvent être particulièrement exposées aux polluants organiques persistants (Robinet et Feunteun, 2002; Palstra et al., 2006; Ashley et al., 2007; Belpaire et Goemans, 2007 ; Belpaire et al., 2009 ; de Boer et al., 2010 ; McHugh et al., 2010), tels que les polychlorobiphényles (PCB) (Tapie et al., 2011 ; Blanchet-Letrouvé et al., 2014 ; Byer et al., 2015; Couderc et al., 2015), les éthers de biphényles polybromés (PBDE) (Labadie et al., 2010 ; Tapie et al., 2011 ; Sühring et al., 2013, 2014) ou encore les pesticides organochlorés (OCP) (Macgregor et al., 2010; de Boer et al., 2010, 2013).

Les PCB furent longtemps utilisés pour leur stabilité chimique et leur ininflammabilité, et ne sont plus autorisés à l'importation, la fabrication et la vente depuis 1977 au Canada (Environnement Canada, 2014). En France le décret n°87-59 du 2 février 1987 relatif à la mise sur le marché, à l'utilisation et à l'élimination des PCB interdit la vente, l'acquisition ou la mise sur le marché d'appareils contenant des PCB ou des produits en refermant à plus de 0,005 % en poids (transformateurs et condensateurs) (INERIS, 2011d). Les PBDE, largement utilisés en tant que retardateurs de flamme, présentent des propriétés toxiques similaires aux PCB (de Wit, 2002). C'est pourquoi, depuis 2008, la production des congénères de PBDE (Tétra-BDE, Penta-BDE, Hexa-BDE, Hepta-BDE, Octa-BDE, Nona-BDE et Déca-BDE, y compris les mélanges, les polymères et les résines qui en contiennent) sont interdits au Canada. Ce règlement interdit également la vente, la mise en vente et l'importation de ces PBDE (Environnement Canada, 2013a). En France, le décret n° 2004-1227 stipule que le Penta-BDE et l'Octa-BDE ne peuvent être mis sur le marché ou utilisés en tant que substances, composants de substances ou préparations à des concentrations supérieures à 0,1 % en masse. Il est également interdit de mettre sur le marché des produits manufacturés ou éléments de produits manufacturés agissants comme retardateurs de flamme contenant ces substances à des concentrations supérieures à 0,1 % en masse (INERIS, 2012). Depuis juillet 2006, conformément à la directive 2002/95/CE, tous les nouveaux équipements électriques et électroniques ne peuvent plus contenir de PBB et de PBDE quelles que soient leurs

concentrations. En 2008, un troisième mélange de PBDE, nommé Déca-BDE, initialement exempté de limitations, a également été interdit par la Cour de justice (Journal officiel de l'UE, 2008). Concernant les OCP, le lindane (γ -HCH) utilisé comme pesticide est interdit en France depuis juillet 1998 (INRS, 2014) et au Canada depuis décembre 2004 (Gouvernement du Canada, 2007). Au Canada, son usage comme ingrédient de produit pharmaceutique est réglementé, tandis qu'en France ces produits pharmaceutiques ont été retirés de la vente depuis décembre 2008 (INRS, 2014). Le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) en tant qu'insecticide a été interdit pour l'agriculture dans les pays de la CEE en 1988. Au Canada, le DDT a été retiré du marché en 1985 (FAO et PNUE, 1991). L'hexachlorobenzène (HCB) employé principalement comme fongicide est interdit en France depuis 1988 (INERIS, 2005a) et n'est plus utilisé à des fins commerciales au Canada depuis 1972 (Environnement Canada, 2013b). Dans ce contexte, une étude comparative a été réalisée pour déterminer les niveaux de contamination de A. Anguilla et A. rostrata aux stades jaunes et argentées par différents groupes de POP : polychlorobiphényles, pesticides organochlorés et éthers de biphényles polybromés. L'échantillonnage de ces anguilles a été réalisé sur deux estuaires d'intérêt majeur, les estuaires de la Gironde (Sud-Ouest de la France) et du Saint-Laurent (Québec, Canada). Par ailleurs, une étude rétrospective a également été faite sur les niveaux de contamination en PCB et PBDE des anguilles du système fluvio-estuarien de la Gironde.

II. Matériels et méthodes

1. Echantillonnage

Le choix des sites d'échantillonnage a été fait en fonction de données de contamination tant métallique qu'organique rapportées dans la littérature pour le système fluvio-estuarien du Saint-Laurent (Desrosiers et al., 2008 ; Byer et al., 2013a, 2013b) et de la Gironde (Pierron et al., 2008 ; Tapie et al., 2011). Ainsi, au Canada, les rivières Sud-Ouest et Saint-Jean ont été considérées comme des sites de référence tandis que les lacs Saint-Pierre et Saint-François ont été considérées comme contaminés. En France, la Gironde, la Garonne et la Dordogne sont considérées comme contaminées tandis que le Domaine de Certes est considéré comme site de référence.

a. Anguilles jaunes

Les pêches d'anguilles jaunes se sont déroulées aux printemps 2011 et 2012. Dans le système fluvio-estuarien du Saint-Laurent, 108 anguilles jaunes ont été échantillonnées sur 4 sites : 19 anguilles ont été pêchées dans la rivière Sud-Ouest (S-O), 29 dans la rivière Saint-Jean (St-J.) et 30 respectivement dans les lacs fluviaux Saint-François (St-F.) et Saint-Pierre (St-P.) (Figure 1).

Dans le système fluvio-estuarien de la Gironde, 30 anguilles ont été échantillonnées sur chacun des 4 sites : la Garonne (Ga.), l'estuaire de la Gironde (Est.), la Dordogne (Do.) et le Domaine de Certes (Cer.) (Figure 1).



Figure 1 : Points d'échantillonnage des systèmes fluvio-estuariens de la Gironde et du Saint-Laurent (Google Earth)

Une analyse rétrospective de l'évolution de la contamination en PCB et PBDE des anguilles européennes au stade jaune a également été réalisée sur le système fluvio-estuarien de Gironde. Cette analyse s'appuie sur des données acquises précédemment sur la période 2004 – 2012.

b. Anguilles argentées

Durant l'hiver 2011 - 2012, 51 individus de *A. rostrata* (27 dans la rivière du Sud-Ouest et 24 dans le lac Saint-François) et 34 individus de *A. anguilla* (13 dans l'estuaire de la Gironde, 3 en Dordogne et 18 au Domaine de Certes) au stade anguille argentée ont été pêchés (Figure 1). Les anguilles argentées pêchées dans la Dordogne n'ont pas été incluses dans le traitement statistique en raison d'un effectif trop réduit (n = 3).

2. Analyses a. Produits chimiques

Le dichlorométhane de qualité « analyse de pesticides » a été fourni par Accros Organics (Noisy le Grand, France). Le pentane de grade HPLC a été obtenu auprès de JT Baker (Bruges, France), l'acide sulfurique Sharlau (95-98% extra pure) et l'isooctane Sharlau de grade HPLC ont été achetés chez ICS (Gradignan, France). Le gel de silice (0,063-0,2 mm, Merck) a été acheté auprès de VWR International (Strasbourg, France). La silice a été nettoyée avec du dichlorométhane avant la préparation de gel de silice acide. Le gel de silice acide a été préparé en mélangeant 600 g de gel de silice et 400 g d'acide sulfurique, avant séchage pendant une nuit à 200 °C (Muller et al., 2001).

Les CB-30, -103, -155 et -198 ont été utilisés comme étalons internes pour quantifier les PCB, tandis que le 4,4'-DDT-d8 a été utilisé pour quantifier les pesticides. Le F-BDE-47, le BDE-181 et le BB-209 ont été utilisés comme étalons internes pour quantifier les PBDE. L'ensemble de ces étalons a été fourni par le Dr Ehrenstorfer GmbH, Cambridge Isotope Laboratory (via Cluzeau Info Labo, Sainte-Foy-La-Grande, France) ou Wellington Laboratories (via BCP Instruments, Oullins, France). L'octachloronaphthalene (OCN) a été utilisé comme composé seringue et acheté auprès d'Ultra scientific (North Kingstown, USA, pureté 95 %). L'ensemble des solutions de travail a été préparé dans de l'isooctane à des concentrations de l'ordre de 70 à 90 ng.g⁻¹ pour les CB-30, -103, -155 et -198 et le 4,4'-DDT-d8, 30-35 ng.g⁻¹ pour le F-BDE-47 et le BDE-181 et 170 ng.g⁻¹ pour le BB-209, 80 à 85 ng.g⁻¹ pour l'OCN. Ces solutions étaient conservées à -20 °C.

Lors des analyses, sept PCB, huit OCP et neuf PBDE ont été recherchés ; les CB-50+28 ont été quantifiés grâce à l'étalon interne CB-30, le CB-52 a été quantifié grâce au CB-103, le CB-101 grâce au CB-155, et les CB-118, -153, -138 et -180 ont été quantifiés avec l'étalon interne CB-198, les OCP (HCB, γ -HCH, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD) ont été quantifiés par le 4,4'-DDT-d8, les BDE-28, -47, -49, -99, -100, -153, -154 ont été quantifiés grâce à l'étalon F-BDE-47, le BDE-183 grâce à l'étalon interne BDE-181 et le BDE-209 avec l'étalon interne BB-209.

b. Teneurs lipidiques

Une extraction assistée par micro-ondes a été réalisée pour déterminer la teneur en lipides de chaque échantillon. 0,1 g d'échantillon préalablement lyophilisé a été pesé et extrait avec 12 mL de dichlorométhane à 80 °C pendant 15 min sous champ micro-ondes (START E) (Milestone SRL, Sorisole, Italy). L'extrait obtenu est filtré sur coton de fibre de verre et évaporé. La masse du résidu obtenu est ensuite pesée afin d'estimer la teneur en lipides (Tapie et al., 2011).

c. Préparation des échantillons

Une quantité de 0,1 g de tissus préalablement lyophilisés et broyés est pesée, 2,5 à 3 ng d'étalons internes PCB et OCP ainsi que 0,4 à 2 ng d'étalons internes PBDE sont ajoutés avant d'être extraits avec 12 mL de dichlorométhane sous champ micro-ondes (START E) (80 °C, 15 min). L'extrait obtenu est filtré, puis reconcentré grâce à un évaporateur à température et à vide modulable (Rapidvap Labconco, Kansas city, MO, USA). S'en suit une étape de purification où l'extrait est déposé sur une microcolonne contenant du cuivre activé et de la silice acidifiée (40% H₂SO₄) (conditionnée avec 5 mL de pentane), puis élué avec trois fois 5 mL d'un mélange pentane/dichlorométhane (90/10, v/v). L'éluât est reconcentré sous flux d'argon, repris dans 100 μ L d'isooctane et une quantité de 1,5 à 1,7 ng d'OCN est ajoutée (Tapie, 2006).

d. Analyses instrumentales

Les PCB et les OCP ont été analysés en chromatographie en phase gazeuse (6890N, Agilent Technologies, Massy, France) couplée à un détecteur à capture d'électron (GC-ECD). L'injection des extraits est réalisée en mode « pulsed splitless » avec une colonne J&W
HP-5MS (60 m x 0,25 mm x 0,1 µm). L'hélium est utilisé comme gaz vecteur à un débit de 1,3 mL.min⁻¹ et l'azote comme gaz auxiliaire à un débit de 60,0 mL.min⁻¹. La température de l'injecteur était fixée à 280 °C et la température du détecteur à 300 °C. Le programme de température du four était le suivant : 90 °C pendant 2 min, 15 °C.min⁻¹ jusqu'à 178 °C, 2 °C.min⁻¹ jusqu'à 230 °C, 30 °C.min⁻¹ jusqu'à 300 °C, 300 °C pendant 3,8 min.

Les PBDE ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS, Waters, Quatro micro GC) avec une colonne HP-5MS (15 m x 0,25 mm x 0,1 μ m) et de l'hélium comme gaz vecteur à 1,8 mL.min⁻¹. Le GC-MS a été utilisé en mode ionisation chimique négative (NCI) avec une énergie électronique de 50 eV, la température de la source était de 250 °C, le gaz réactant utilisé était le méthane. La température d'injection était de 270 °C et l'injection a été réalisée en mode splitless. Le programme de température était le suivant : 90 °C pendant 1 min, 25 °C.min⁻¹ jusqu'à 185 °C, 15 °C.min⁻¹ jusqu'à 275 °C, 35 °C.min⁻¹ jusqu'à 315 °C, 315 °C pendant 3,5 min.

e. Contrôle qualité

Dans le cadre du contrôle qualité, des blancs de protocole ont régulièrement été effectués au cours du processus d'extraction.

Lorsque les analytes ont été trouvés dans les blancs de protocole, la limite de détection (LOD) a été calculée à partir de la quantité d'analyte présente dans le blanc divisée par la masse moyenne de matrice pesée lors de l'extraction des échantillons. Dans le cas contraire, la limite de détection a été classiquement dérivée du rapport signal-sur-bruit (S/N) (LOD = $3 \times C_{échantillon}$ / S/N_{échantillon}) observé dans la matrice de contrôle interne ou dans des échantillons faiblement contaminés.

Les limites de détection étaient comprises entre 0,1 et 2,6 ng.g⁻¹ poids sec (ps) pour les PCB, entre 0,1 et 0,5 ng.g⁻¹ ps pour les OCP et entre 0,04 et 4,7 ng.g⁻¹ ps pour les PBDE (Information supplémentaire 1).

Par ailleurs, une matrice de contrôle interne (muscle d'anguille) a régulièrement été analysée (n=21 pour les PCB et OCP et n=14 pour les PBDE). Une répétabilité de 9 à 13 % a été observée pour les CB-118, -153, -138 et -180, une répétabilité de 18 – 19 % pour les CB-50+28, -52 et -101. Une répétabilité de 11 à 15 % a été notée pour l'HCB, le γ -HCH, le 4,4'-DDE, le 4,4'-DDD et le 4,4'-DDT, et de 23 % pour le 2,4'-DDE. Une répétabilité de 10 à 13 % a été constatée pour les BDE-47, -49 et -100 et de 22 à 27 % pour les BDE-153 et -154. Par ailleurs, les rendements de récupération moyens des étalons internes des PCB, OCP et PBDE calculés grâce à l'OCN étaient compris entre 70 % et 120 %. Des blancs d'injections d'isooctane ont été injectés entre chaque échantillon pour minimiser les contaminations croisées durant les analyses par GC/ECD.

3. Traitement statistique

Pour le traitement statistique les valeurs inférieures à la limite de détection ont été remplacées par la limite de détection de l'analyte divisée par deux.

La normalité a été évaluée avec le test de Shapiro-Wilk. La normalité des distributions n'ayant pas été pbtenue, deux tests non paramétriques, Kruskal-Wallis (k>2) et Mann-Whitney (k=2)

ont été utilisés pour déterminer la significativité des différences inter-groupes ; le seuil de significativité a été fixé à 0,05. Ces tests ont été effectués avec le logiciel GraphPad Prism 5.

Les analyses en composante principale, les tests de Spearman, les boites à moustaches et les analyses par ascendance hiérarchique ont été réalisés avec le logiciel XLstat 2014. Pour l'obtention des dendrogrammes, le jeu de données étant conséquent les données ont été classées grâce à la fonction « classification k-means » ; le nombre de classe à créer a été fixé à 25 et le nombre de répétitions à 50 pour améliorer la stabilité et la qualité des résultats. Ces analyses par ascendance hiérarchique ont été réalisées avec la méthode de Ward comme méthode d'agrégation, les données ont également été centrées et réduites.

III. Résultats et discussion

1. Paramètres biométriques d'Anguilla anguilla et Anguilla rostrata

Les caractéristiques biométriques d'*Anguilla anguilla* et *Anguilla rostrata* ont été évaluées, (informations détaillée en Information supplémentaire 2). Ainsi, les anguilles jaunes américaines sont significativement plus grandes ($655 \pm 198 \text{ mm } vs$ anguilles européennes $451 \pm 100 \text{ mm}$), plus lourdes ($692 \pm 518 \text{ g } vs$ anguilles européennes $178 \pm 137 \text{ g}$) et plus âgées (12 ± 6 an vs anguilles européennes 6 ± 3 an) que les anguilles européennes. Au contraire, les teneurs lipidiques sont significativement plus importantes chez les anguilles européennes ($35 \pm 18 \% vs$ anguilles américaines $21 \pm 13 \%$). Les différences entre les anguilles européennes et américaines ont été évaluées pour les anguilles jaunes et argentées séparemment et ces caractéristiques sont valables aussi bien pour les anguilles jaunes que pour les anguilles argentées.

2. Niveaux en PCB, OCP et PBDE chez les anguilles jaunes dans les deux systèmes fluvio-estuariens

L'ensemble des concentrations en PCB, OCP et PBDE exprimées en ng.g-1 poids sec ainsi que les taux d'humidité et lipidique sont disponibles en Information supplémentaire 3. Les niveaux en PCB des anguilles jaunes sont significativement supérieurs dans le système fluvio-estuarien de Gironde (niveau moyen \pm écart-type : 246 \pm 298 ng.g⁻¹ poids frais (pf)) par rapport au St Laurent (22 ± 20 ng.g⁻¹ pf). De la même manière, les concentrations les plus élevées en OCP ont été déterminées dans l'estuaire de la Gironde : 34 ± 35 ng.g⁻¹ pf vs 10 ± 11 ng.g⁻¹ pf dans l'estuaire du Saint-Laurent. Les niveaux en PBDE en ng.g⁻¹ pf des deux systèmes fluvio-estuariens ne sont pas significativement différents. Cependant, il est intéressant de noter que les niveaux de concentration en PBDE exprimés en ng.g⁻¹ poids sec (ps) dans les anguilles jaunes sont significativement supérieurs dans le système fluvio-estuarien du Saint-Laurent. Cette différence pourrait être liée au poids, à la taille et à l'âge plus élevés des anguilles canadiennes par rapport aux anguilles européennes (cf. III.1.). En effet, les concentrations en polluants organiques persistants augmentent avec l'âge (Borgmann et Whittle, 1991; Byer et al., 2015). Les niveaux de PBDE (ng.g⁻¹ ps) (Information supplémentaire 3) significativement supérieurs dans le système fluvio-estuarien du Saint-Laurent peuvent également refléter l'utilisation historique plus importante des PBDE en Amérique du Nord par rapport à l'Union Européenne (Law et al., 2006).

3. Comparaison des niveaux de contamination des anguilles jaunes par site

Les niveaux de concentration en PCB dans les anguilles jaunes ne sont pas significativement différents entre les trois sites du continuum fluvio-estuarien de la Gironde (Est. : 510 ± 283 ng.g⁻¹ pf, Ga. : 279 ± 349 ng.g⁻¹ pf et Do. : 179 ± 173 ng.g⁻¹ pf). Cependant, ces dernières sont significativement plus contaminées que les anguilles jaunes échantillonnées au site de référence français (Cer. : 17 ± 8 ng.g⁻¹ pf) et dans les rivières (S-O : 5 ± 2 ng.g⁻¹ pf, St-J. : 7 ± 3 ng.g⁻¹ pf) et lacs canadiens (St-F. : 37 ± 17 ng.g⁻¹ pf, St-P. : 32 ± 19 ng.g⁻¹ pf) (Figure 2a). Au niveau national, la teneur maximale admissible en PCB dans la chair musculaire d'anguille est de 300 ng.g⁻¹ pf (Directive n°1259/2011), si les teneurs moyennes sont considérées, seules les anguilles issues de l'estuaire de la Gironde dépassent la teneur maximale admissible (510 ± 283 ng.g⁻¹ pf).

Comme pour les PCB, les niveaux de contamination en OCP les plus élevés sont observés dans les anguilles jaunes du système fluvio-estuarien de la Gironde (Est. : $63 \pm 37 \text{ ng.g}^{-1}$ pf, Ga. : 49 $\pm 31 \text{ ng.g}^{-1}$ pf et Do. : $23 \pm 19 \text{ ng.g}^{-1}$ pf). Les anguilles pêchées au niveau des lacs St-Pierre (20 $\pm 16 \text{ ng.g}^{-1}$ pf) et St-François ($12 \pm 5 \text{ ng.g}^{-1}$ pf) présentent des niveaux plus élevés que ceux observés chez les anguilles prélevées dans les affluents du fleuve St Laurent (rivières St-Jean 4 $\pm 3 \text{ ng.g}^{-1}$ pf et du Sud-Ouest $2 \pm 2 \text{ ng.g}^{-1}$ pf) (Figure 2b).



Figure 2 : Comparaison des niveaux de contamination (moyenne ± erreur type) des anguilles jaunes, en PCB (a), OCP (b) et PBDE (c), par site. Lettre identique : aucune différence significative du niveau de contamination des anguilles jaunes entre les sites

Les niveaux de concentration en PBDE des anguilles échantillonnées dans les rivières St-Jean $(1 \pm 0.5 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pf})$ et Sud-Ouest $(1 \pm 0.7 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pf})$ s'avèrent significativement inférieurs à ceux observés sur tous les autres sites, à l'exception du site de référence français (Cer. : $1 \pm 0.3 \text{ ng.g}^{-1}$ pf). Aucune différence significative n'est observée entre les autres sites (Figure 2c). En comparant les concentrations moyennes observées dans les anguilles jaunes à la norme de qualité environnementale biote (NQE_{biote}) concernant les PBDE de 0,0085 ng.g⁻¹ pf (Directive 2013/39/UE), l'ensemble des anguilles, tous sites confondus, excède cette NQE_{biote}.

Globalement, les anguilles des rivières canadiennes sont moins contaminées par les polluants organiques persistants. Ces rivières, situées en aval du système fluvio-estuarien du Saint-Laurent sont moins touchées que les lacs fluviaux en termes de pollution agricole, industrielle et urbaine (Environnement Canada, 2008 ; Byer et al., 2013a).

Le Domaine de Certes est également moins impacté par les polluants organiques persistants, en effet, ce site ne constitue pas le réceptacle de la pollution de l'estuaire de la Gironde mais celui d'un petit fleuve côtier, la Leyre, dont le bassin, bien qu'agricole, est faiblement anthropisé (Roubeix et al., 2012).

Les niveaux de concentration en PCB et PBDE déterminés dans le continuum fluvio estuarien de Gironde (PCB : $1238 \pm 553 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$; PBDE : $13 \pm 5 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$) sont comparables à ceux

observés sur la période 2004 – 2005 (Tapie et al., 2011) : PCB entre 615 ± 397 et 1262 ng.g⁻¹ ps en fonction de la taille; PBDE compris entre 25 ± 18 et 40 ng.g⁻¹ ps. Les niveaux dans l'estuaire de la Gironde sont peu différents des niveaux présents en Dordogne ((PCB : $583 \pm 509 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$; PBDE : $11 \pm 9 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$) (cette étude) *vs* (PCB compris entre 326 ± 226 et 714 $\pm 866 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$; PBDE compris entre 15 ± 7 et $37 \pm 36 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$) (Tapie et al., 2011)) et Garonne ((PCB : $818 \pm 943 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$; PBDE : $18 \pm 10 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$) (cette étude) *vs* (PCB compris entre 203 ± 181 et $847 \pm 404 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$; PBDE compris entre 12 ± 8 et $64 \pm 40 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$) (Tapie et al., 2011)).

Byer et al. (2013a) ont déterminé les concentrations en POP dans le système fluvio-estuarien du Saint-Laurent. Plusieurs points de prélèvements avaient été choisis du Lac Ontario jusqu'à la rivière Sud-Ouest à l'Est (site également présent dans cette étude). Byer et al. (2013a) ont également observé une tendance décroissante des niveaux de PCB de l'amont à l'aval, les niveaux étant du même ordre de grandeur que ceux observés dans cette étude (ex. : 7 ± 5 ng.g⁻¹ pf vs 5 ± 2 ng.g⁻¹ pf sur le site de la rivière Sud-Ouest. Ces tendances traduisent des sources locales de contamination, 11 zones actives sont présentes autour du Lac Ontario et du bassin du Saint-Laurent et largement responsables des apports historiques de POP dans ce bassin versant (Environnement Canada, 2008 ; Byer et al., 2013a). De même, en bon accord avec les résultats obtenus dans notre étude, Byer et al. (2013a) ont observé une diminution des niveaux d'OCP et de PBDE d'un facteur 9 et 5, respectivement, entre le Lac Ontario et la rivière Sud-Ouest.

4. Empreinte de contamination des anguilles jaunes et argentées

Les empreintes de contamination en PCB des anguilles jaunes et argentées montrent que les profils sont dominés par les composés CB-153 (35 ± 9 % pour les anguilles jaunes, 29 ± 5 % pour les anguilles argentées tous sites confondus), CB-138 (24 ± 3 % pour les anguilles jaunes, 25 ± 2 % pour les anguilles argentées tous sites confondus) et CB-180 (13 ± 4 % pour les anguilles jaunes, 17 ± 4 % pour les anguilles argentées tous sites confondus) (Information supplémentaire 4). Ceci correspond au profil de contamination classique mis en évidence dans la littérature (Monosson et al., 2003 ; Ferreira et al., 2004 ; de Boer et al., 2010 ; Byer et al., 2013b).

Les empreintes de contamination en OCP des anguilles jaunes et argentées sont dominées par le 4,4'-DDE (69 ± 10 % pour les anguilles jaunes, 58 ± 14 % pour les anguilles argentées tous sites confondus) (Information supplémentaire 4), métabolite du DDT en accord avec des travaux antérieurs (McHugh et al., 2010 et Byer et al., 2013b). Le DDE contrairement au DDD est assez stable et facilement retenu dans les tissus graisseux des poissons (Dórea, 2008).

Les profils de contamination en PBDE des anguilles jaunes et argentées sont dominés par les composés BDE-47 (53 ± 15 % pour les anguilles jaunes, 70 ± 18 % pour les anguilles argentées tous sites confondus) puis BDE-100 (22 ± 9 % pour les anguilles jaunes, 16 ± 11 % pour les anguilles argentées tous sites confondus) (Information supplémentaire 4). Ceci est en bon accord avec des résultats trouvés dans la littérature où le profil des congénères suit généralement la distribution suivante en termes d'abondance BDE-47 > BDE-100 (Ashley et al., 2007 ; Xia et al., 2008 ; McHugh et al., 2010 ; Byer et al., 2013b). En effet, le BDE-47 est considéré comme le congénère le plus abondant dans les poissons avec un facteur de bioconcentration élevé par rapport aux autres congénères de PBDE (Labadie et al., 2010 ; Roosens et al., 2010) ; ceci

s'explique par un fort taux d'absorption et de bioamplification apparente du BDE-47, en lien avec la débromation *in vivo* de congénères de degré de bromation supérieur (Belpaire, 2008 ; Ilyas et al., 2013 ; Sühring et al., 2013).

Des dendrogrammes représentant la dissimilarité des anguilles jaunes et argentées en fonction du profil moléculaire de PCB, OCP et PBDE sont disponibles en Information supplémentaire 5. Il n'y a pas de tendances claires qui en ressortent (telles qu'une différence « sites de référence » vs « sites considérés contaminés », ou une différence entre les sites canadiens vs les sites français). Les différences de profil de contamination pourraient résulter d'une différence de régime alimentaire ou d'une différence dans les capacités de métabolisation des anguilles.

5. Relation entre les concentrations en POP dans les anguilles jaunes et les paramètres biométriques d'*A. anguilla* et *A. rostrata*

L'analyse en composantes principales (ACP) (Figure 3a) a permis de distinguer deux groupes correspondants aux deux espèces d'anguilles. Le premier plan factoriel explique 76,5 % de l'inertie totale du jeu de données ; cela signifie que 76,5 % de la variabilité totale du nuage des individus est représentée dans ce plan. La première composante (PC1) explique 42,6 % de l'inertie du nuage de points et les PBDE sont fortement corrélés (0,67) avec PC1, de même que les différents paramètres biométriques (âge (0,74), taille (0,86) et poids (0,82)). La seconde composante (PC2) explique 33,9 % de la variabilité et les PCB, les OCP et le taux lipidique sont fortement corrélés avec PC2 (PCB : 0,89, OCP : 0,80, taux lipidique : 0,64).

La projection des individus dans le plan formé par PC1 et PC2 (Figure 3b) met en évidence différents sous-groupes correspondant aux différents sites d'étude. Les anguilles américaines des lacs St-François et St-Pierre, de taille et masse plus importante (III.1 et Figure 3a), sont plutôt caractérisées par des niveaux de PBDE élevés, tandis que les anguilles européennes de la Garonne et de l'estuaire de la Gironde se distinguent par des niveaux de PCB et des taux de lipides plus élevés.

Deux analyses en composantes principales supplémentaires ont été réalisées pour différencier les deux espèces d'anguilles *A. anguilla* et *A. rostrata*.

Le premier plan factoriel de l'ACP appliqué à l'espèce *A. anguilla* (Figure 3c) explique 77,1 % de l'inertie totale du jeu de données. La première composante (PC1) explique 58,2 % de l'inertie du nuage de points. Les PCB, OCP et PBDE sont positivement corrélés entre eux (corrélation de Pearson entre 0,59 et 0,79) mais également avec les teneurs lipidiques (0,46–0,65). La taille, le poids et l'âge des anguilles jaunes sont fortement corrélés entre eux (0,59–0,95), mais il n'y a pas de fortes corrélations entre ces paramètres biométriques et les niveaux de concentrations en PCB (0,35 et 0,47), OCP (0,47 et 0,55) et PBDE (entre 0,28 et 0,37), en bon accord avec des résultats antérieurs (Blanchet-Letrouvé et al., 2014). La projection des individus dans le plan formé par PC1 et PC2 (Figure 3d) montre que le site du Domaine de Certes se distingue des autres sites, en raison de sa faible contamination (III.3).

Le premier plan factoriel de l'ACP appliqué à l'espèce *A. rostrata* (Figure 3e) explique 79,0 % de l'inertie totale du jeu de données. La première composante (PC1) explique 67,5 % de l'inertie du nuage de points. La taille, le poids, l'âge et la teneur lipidiques des anguilles jaunes sont corrélés entre eux mais aussi avec les niveaux en PCB et OCP (0,41–0,77), une plus faible corrélation est observée entre les paramètres biométriques et les niveaux en PBDE (0,30–0,60), en bon accord avec des résultats antérieurs (Caron et al., 2016). La projection des individus

dans le plan formé par PC1 et PC2 (Figure 3f) montre que les rivières Sud-Ouest et St-Jean se distinguent des autres sites, en raison de leur contamination moins élevée (cf. III.3).



Figure 3 : Cercle de corrélation et projections des individus résultant de l'analyse en composante principale (ACP) des anguilles jaunes : anguilles américaines et européennes (a et b), anguilles européennes (c et d), anguilles américaines (e et f)

6. Comparaison des niveaux de contamination des anguilles jaunes et argentées

L'ensemble des données de niveau de contamination (exprimées en poids sec) des anguilles jaunes et argentées, ainsi que les taux d'humidité et lipidiques sont disponible en Information supplémentaire 3.



Figure 4 : Comparaison des niveaux de contamination (moyenne ± erreur type) des anguilles jaunes et argentées en PCB (a. concentration exprimée en ng.g⁻¹ pf, b. concentration exprimée en ng.g⁻¹ pl), OCP (c. en ng.g⁻¹ pf, d. en ng.g⁻¹ pl), PBDE (e. en ng.g⁻¹ pf, f. en ng.g⁻¹ pl). Lettre identique : aucune différence significative du niveau de contamination entre anguilles jaunes et argentées d'un même site.

Les niveaux de contamination (ng.g⁻¹ pf) en PCB et OCP des anguilles argentées sont supérieurs à ceux des anguilles jaunes sur l'ensemble des sites hormis dans le cas des PCB pour les individus de l'estuaire de la Gironde (Est. : anguilles jaunes : 510 ± 283 ng.g⁻¹ pf; anguilles argentées : 572 ± 253 ng.g⁻¹ pf) (Figure 4a et 4c). En ce qui concerne les niveaux de PBDE, ils sont significativement supérieurs dans les anguilles argentées pour l'ensemble des sites sauf pour le Domaine de Certes (Cer. : anguilles jaunes : $1 \pm 0,2$ ng.g⁻¹ pf ; anguilles argentées : $1 \pm 0,1$ ng.g⁻¹ pf) (Figure 4e).

En normalisant les niveaux de contamination en PCB, OCP et PBDE par rapport au taux de lipides, nous n'observons aucune différence significative entre anguilles jaunes et argentées d'un même site (Figure 4b, 4d et 4f), à l'exception du Lac St François (PCB : anguilles jaunes

: 390 ± 147 ng.g⁻¹ pl ; anguilles argentées : 639 ± 507 ng.g⁻¹ pl et OCP: anguilles jaunes : 132 ± 53 ng.g⁻¹ pl; anguilles argentées : 182 ± 116 ng.g⁻¹ pl) ; ceci est en accord avec des études antérieures où les concentrations exprimées en ng.g⁻¹ pl n'étaient pas supérieures dans les anguilles argentées par rapport aux anguilles jaunes (Labadie et al., 2010 ; Blanchet-Letrouvé et al., 2014). Blanchet-Letrouvé et al. (2014) soulignaient que ces différences pourraient être liées aux modifications physiologiques (augmentation de la masse graisseuse notamment) qui se produisent lors de l'argenture de l'anguille.

Ainsi, la normalisation des concentrations en polluants par le taux de lipides confirme que les importantes réserves lipidiques des anguilles argentées sont un des facteurs explicatifs (en plus de leur âge plus avancé) de l'accumulation des polluants lipophiles comme les PCB, OCP et PBDE (Belpaire, 2008).



7. Evolution temporelle des niveaux de PCB et PBDE dans le système fluvio-estuarien de la Gironde entre 2004 et 2012



La Figure 5 permet de distinguer l'évolution temporelle de la contamination en PCB et PBDE des anguilles européennes au stade jaune. Ainsi, sur les quatre sites d'étude, les niveaux de contamination en PCB n'ont pas significativement évolué entre 2004 – 2005 et 2011 – 2012. *A contrario*, les niveaux de contamination des anguilles jaunes en PBDE ont significativement diminué sur l'ensemble des sites d'échantillonnage (Figure 5b). La diminution de la concentration en PBDE résulte principalement de la baisse de la concentration en BDE-47. Le BDE-47 est l'un des composants principal de la formulation commerciale Penta-BDE qui était largement utilisé comme retardateur de flamme (INERIS, 2012). Cependant, depuis l'interdiction du Penta-BDE dans de nombreux pays, dont la France, de nombreuses alternatives à ce produit ont été développées, ce qui pourrait expliquer la diminution significative de la concentration en BDE-47 sur l'ensemble des sites d'échantillonnage.

IV. Conclusion

Cette étude a permis de comparer les niveaux de contamination en PCB, OCP, et PBDE entre les estuaires de la Gironde et du Saint-Laurent. Les anguilles issues de l'estuaire de la Gironde apparaissent significativement plus contaminées par les PCB et OCP que celles issues de l'estuaire du Saint-Laurent. Inversement, des concentrations plus élevées en PBDE sont observées dans les anguilles du Saint-Laurent, de tailles et masses plus importantes. Les teneurs en PCB, OCP et PBDE chez *A. anguilla* étaient positivement corrélées entre elles mais également avec les teneurs lipidiques, tandis que la taille, le poids et l'âge n'étaient pas fortement corrélés avec les niveaux de contamination. Pour *A. rostrata*, la taille, le poids, l'âge et la teneur lipidiques de ces anguilles jaunes étaient corrélés entre eux mais aussi avec les niveaux en PCB et OCP, tandis qu'une plus faible corrélation était observée entre les paramètres biométriques et les niveaux en PBDE. Il a également été confirmé que la différence de contamination entre les anguilles jaunes et argentées était due aux importantes réserves lipidiques des anguilles argentées qui favorisent l'accumulation de contaminants lipophiles tels que les PCB, OCP et PBDE.

Une baisse significative des concentrations en PBDE a pu être observée dans les anguilles pêchées sur les sites d'étude français entre 2004 et 2012. La tendance apparaît moins claire lorsque l'évolution des niveaux de concentrations en PCB dans les anguilles jaunes est considérée, puisque des tendances contradictoires entre les sites d'étude sont observées, probablement en lien avec l'évolution de la contamination des écosystèmes considérés. Des travaux complémentaires s'avèrent ainsi nécessaires pour mieux comprendre la dynamique actuelle de ces composés au sein des hydrosystèmes et du bassin Garonne/Dordogne en particulier.

Remerciements

Cette étude a été réalisée avec le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du programme Investissements pour l'avenir, au sein du Cluster d'Excellence COTE (ANR-10-LABX-45). La région Aquitaine, les ANR IMMORTEEL, SMIDEST et EELSCOP sont remerciés pour leur soutien financier. Les équipements ont été financés par le CPER A2E (Région Aquitaine et FEDER).

Ce chapitre vise à renseigner les niveaux et profils de contamination ainsi que la bioamplification des composés ciblés dans divers systèmes fluviaux et estuariens en France. Dans le premier axe de ce chapitre, les niveaux et profils de contamination en PCB, OCP, PBDE, HBCD et RFA chez des invertébrés et poissons issus de l'estuaire de la Gironde ont été renseignés. Par ailleurs, des facteurs de bioamplification (BMF) et des facteurs d'amplification trophique (TMF) ont pu être déterminés sur des POP historiques et certains RFA, afin de comparer le potentiel de bioamplification de ces composés.

Le but du second axe était d'étudier la bioamplification des POP dans des écosystèmes fluviatiles, avec un focus sur deux substances prioritaires pour lesquelles des NQE_{biote} ont été définies dans le cadre de la DCE : le HBCD traité dans la **Publication n°3** et les PBDE traité dans la **Publication n°4**. Pour ces substances, des dosages ont été effectués dans des poissons et invertébrés benthiques, et dans des sédiments pour les PBDE, issus de cinq cours d'eau situés dans le Sud-Est de la France. Cette démarche a permis de calculer des TMF pour différents cours d'eau et d'étudier leur variabilité spatiale.

Comparaison des niveaux de contamination et de la bioamplification de polluants organiques persistants et de contaminants d'intérêt émergent chez des organismes issus d'un système macrotidal

Comme cela a été précisé dans le Chapitre II, les échantillons ont été prélevés de mai à octobre 2012 dans l'estuaire de la Gironde. 14 taxons ont été collectés répartis sur deux sous-réseaux trophiques, le réseau bentho-démersal et le réseau benthique. La distinction entre ces deux réseaux est difficile à établir, ces réseaux étant interconnectés (Pasquaud et al., 2010). Le réseau bentho-démersal comprenait des mulets, bars communs, anchois, sprats, gobies, huitres, gammares, mysidacés, ainsi que de crevettes blanches et grises. Le réseau benthique était composé de soles, de crustacés (crabes), d'annélides (néréis) et de bivalves (scrobiculaires).

1. Niveaux et profils de contamination

1.1. PCB

a. Fréquence de détection

Les PCB, sont les composés qui ont été les plus fréquemment détectés lors de cette étude. La fréquence de détection a varié entre 42 et 80 % pour le CB-52, le CB-28 et le CB-101 tandis que les autres congénères ont systématiquement été détectés.

b. Niveaux de contamination

Les analyses ont été conduites dans les poissons ou invertébrés entiers, à l'exception des bars communs, mulets et soles dont les analyses ont été effectuées dans le filet. Néanmoins, dans le cas des soles, les analyses ont été réalisées à la fois dans le filet et l'organisme entier, ce qui a permis de calculer un facteur de correction pour exprimer l'ensemble des teneurs dans les poissons entiers (Chapitre V I.3.1). Pour les comparaisons des niveaux de contamination avec la littérature, le facteur de correction n'a pas été utilisé, les analyses étant majoritairement faites dans le filet de poisson. Par ailleurs, il n'a pas été possible de faire de tests statistiques pour déterminer si les niveaux entre espèces étaient significativement différents en raison d'un faible effectif (entre 2 et 5) par taxon ; il ne s'agissait d'ailleurs pas d'un objectif central de ce travail qui visait plutôt à estimer la bioamplification de ces composés dans un réseau trophique estuarien.

Il apparaît que les individus issus du réseau bentho-démersal, notamment les gobies $(32,4 \pm 6,4 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pf})$, sprat $(21,5 \pm 8,1 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pf})$, bar commun $(19,2 \pm 11,1 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pf})$, anchois $(17,5 \pm 9,3 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pf})$ et huitres $(17,7 \pm 8,3 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pf})$ semblent plus contaminés en PCB totaux que les autres individus (**Figure 84a**). Les organismes qui semblent le moins contaminés sont les crevettes grises, mysidacés et néréis (moyenne \sum PCB comprise entre en 3,3 et 3,9 ng.g⁻¹ pf). Concernant les soles, des analyses ont été réalisées à la fois dans le muscle et dans le poisson entier. Les teneurs déterminées dans les organismes entiers apparaissent 2 à 3 fois plus contaminées que celles déterminées dans les filets : $13,0 \pm 5,2 \text{ ng.g}^{-1}$ pf contre $4,6 \pm 3,7 \text{ ng.g}^{-1}$ pf. Il sera ainsi nécessaire d'appliquer un facteur de conversion muscle \rightarrow organisme entier pour minimiser le biais lié à l'estimation de la bioamplification (Borgå et al., 2012b).

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens La somme des PCB_{indicateurs} (CB-28, -52, -101, -118, -138, -153, -180) trouvés chez les poissons et les invertébrés était systématiquement inférieure à la teneur maximale admissible définie pour la chair musculaire de poisson d'eau douce sauvage capturé (125 ng.g⁻¹ pf, règlement (UE) n° 1259/2011).



Figure 84 : Niveaux de contamination (moyenne ± écart-type) en PCB (a) et abondance relative (b) dans les différents poissons et invertébrés

Le **Tableau 48** présente une comparaison des teneurs en PCB dans certains organismes avec les teneurs issues de la littérature. Dans la mesure du possible, les comparaisons des teneurs avec la littérature ont été faites sur des espèces identiques, en privilégiant les estuaires et le continent européen.

En comparant les teneurs en $\Sigma PCB_{indicateurs}$ dans les mêmes espèces que celles pêchées dans l'estuaire Mondego au Portugal en 2009 (Baptista et al., 2013), il apparait que les individus de l'estuaire de la Gironde sont bien plus contaminés que ceux de l'estuaire Mondego. Les teneurs moyennes des niveaux en $\Sigma PCB_{indicateurs}$ dans les bars communs issus des estuaires de la Loire, de la Charente, de la Seine et de l'Escaut (Schnitzler et al., 2011) sont inférieures à celles issues de cette étude. Cependant, il est important de noter que les gammes de concentrations sont beaucoup plus étendues que celles observées dans cette étude. Les teneurs en $\Sigma PCB_{indicateurs}$ obtenues dans les filets de soles, les crevettes grises et les crabes prélevés dans l'estuaire de l'Escaut (Van Ael et al., 2012) sont du même ordre de grandeur pour les soles et les crevettes grises voire bien supérieures (notamment pour les crabes) à celles obtenues dans l'estuaire de la Gironde. Les concentrations en CB-138, -153 et -180 dans les mulets et soles issus de la lagune de Bizerte (Ben Ameur et al., 2013b), ainsi que les crabes de la lagune de Venise (Ricciardi et al., 2010) sont inférieures à celles observées dans l'estuaire de la Gironde.

En s'intéressant uniquement à l'évolution des teneurs en estuaire de la Gironde entre 2003 et 2012, il est possible de voir une baisse des teneurs chez les bars communs, soles, mulets,

mysidacés, gammares, crevettes blanches et grises et chez les huitres (Tapie, 2006 ; Bodin et al., 2014), liée aux restrictions d'utilisation des PCB.

Malgré les restrictions d'utilisation des PCB, les teneurs, bien qu'inférieures à la teneur maximale admissible, restent encore élevées en estuaire de Gironde par rapport à d'autres environnements.

Tableau 48 : Comparaison des teneurs en PCB (en $ng.g^{-1}$ ps, $ng.g^{-1}$ pf et $ng.g^{-1}$ pl) avec la littérature (le nom commun est indiqué mais l'espèce est précisée seulement si elle est différente de cette étude : f = filet)

	Contaminant	Moyenne ± ET ; gamme	Espèce	Lieu de pêche	Année	Référence
		$22,5 \pm 17,8;$ 9,7-53,1		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		3,03	Sole f	Estuaire Mondego, Portugal	2009	Baptista et al., 2013
		48 ± 39		Estuaire de la Gironde	2005	Bodin et al., 2014
		$\begin{array}{c} 29,0\pm 19,5 \ ; \\ 7,2-56,8 \end{array}$		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		10,11	Mulet f	Estuaire Mondego, Portugal	2009	Baptista et al., 2013
		108 ± 60		Estuaire de la Gironde	2005	Bodin et al., 2014
		$85,0 \pm 48,2;$ 45,2 - 167,8		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		7,78	Bar Commun f	Estuaire Mondego, Portugal	2009	Baptista et al., 2013
		192 ± 159		Estuaire de la Gironde	2005	Bodin et al., 2014
	$\Sigma PCB_{indicateurs}$	$162,1 \pm 32,2;$ 126,3 - 188,6	Gobie	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		6,9 - 11,8		Estuaire Mondego, Portugal	2009	Baptista et al., 2013
S		13,3	Gobie Gobius niger	Estuaire Mondego, Portugal	2009	Baptista et al., 2013
		$\begin{array}{c} 48,9\pm 29,1 \ ; \\ 28,4-82,2 \end{array}$	Gammare	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
- p		158 ± 45		Estuaire de la Gironde	2003	Tapie, 2006
ng.g		$62,9\pm 4,1;$ 58,7-67,0	Crevettes	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		118 ± 56	blanches	Estuaire de la Gironde	2003	Tapie, 2006
		$\begin{array}{c} 13,5\pm 8,4 \ ; \\ 7,6-23,2 \end{array}$	Crevettes grises	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		68 ± 16	C C	Estuaire de la Gironde	2003	Tapie, 2006
		$\begin{array}{c} 19,7\pm 15,3 \ ; \\ 8,9-20,0 \end{array}$	Mysidacés	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		95 ± 56	•	Estuaire de la Gironde	2003	Tapie, 2006
		$\begin{array}{c} 42,8\pm 3,2 ;\\ 39,2-45,1 \end{array}$		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	CB-153	86,8	Huitres	Estuaire de la Gironde	2003 - 2007	Résultats réseau surveillance ROCCH http://envlit.ifremer.fr
	CD 129	$5,5\pm 2,4\ ;\ 4,0-8,2$		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	CB-138	7,1 – 38,2		Estuaire de la Vilaine (France)	2004 - 2005	Bocquené and Abarnou, 2013
	CD 152	$8,5 \pm 3,8;$ 6,2 - 12,9	Mulet f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	CB-133	13,9 - 58,0		Estuaire de la Vilaine (France)	2004 - 2005	Bocquené and Abarnou, 2013
	CB-180	$\begin{array}{c} 4,7\pm 1,9 \ ; \\ 3,5-6,9 \end{array}$		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

		7,2 – 22,4		Estuaire de la Vilaine	2004 -	Bocquené and
		$4,6 \pm 3,7$		Estuaire de la Gironde	2003	Cette étude
		3,71 – 97,3	Sole f	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2010	Van Ael et al., 2012
of	∑PCB _{indicateurs}	$\begin{array}{c} 10,5\pm 6,3 ; \\ 7,0-17,8 \end{array}$	Crehe	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
g.g. ¹ p		5,29 – 112	Crabe	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2010	Van Ael et al., 2012
n		$3,3\pm 2,5;\ 1,5-6,1$	Crevette grise	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		1,09 – 17,6	Crevence grise	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2010	Van Ael et al., 2012
		$\begin{array}{r} 4713 \pm 1538 \ ; \\ 3076 - 6983 \end{array}$		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$\begin{array}{r} 879 \pm 1062 \ ; \\ 133 - 5765 \end{array}$		Estuaire de la Gironde	2007	Schnitzler et al., 2011
	NDCD	$\begin{array}{c} 1361 \pm 1129 \ ; \\ 661 - 4382 \end{array}$	Bar commun f	Estuaire de la Charente (France)	2007	Schnitzler et al., 2011
		$\begin{array}{r} 1374\pm 550\ ;\\ 579-5229 \end{array}$	Dur commun r	Estuaire de la Loire (France)	2007	Schnitzler et al., 2011
		$\begin{array}{c} 2543 \pm 1550 \ ; \\ 616 - 10478 \end{array}$		Estuaire de la Seine (France)	2007	Schnitzler et al., 2011
		$\begin{array}{c} 2628 \pm 1239 \ ; \\ 1407 - 5379 \end{array}$		Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2007	Schnitzler et al., 2011
		$575 \pm 392;$ 206 - 1235	Salaf	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$98\pm 64; \\24-235$	Sole I	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013a
	CB-138	$317 \pm 202;$ 109 - 531	Mulet f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$\begin{array}{c} 45\pm 29\ ;\\ 13-97 \end{array}$	Mulet f <i>Mugil cephalus</i>	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013b
		$\begin{array}{c} 1234\pm 434 \ ; \\ 784-1884 \end{array}$	- Bar commun f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
-1 pl		$46 \pm 14;$ 26-75		Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013b
ng.g		$745 \pm 132 ; \\ 621 - 883$	Crabe	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$\begin{array}{c} 95\pm11-\\ 608\pm21 \end{array}$	Crabe Carcinus aestuarii	Lagune de Venise (Italie)	2007	Ricciardi et al., 2010
		$858 \pm 669;$ 273 - 2003	Sala f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$211 \pm 57;$ 132 - 317	Sole I	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013a
		$\begin{array}{c} 487\pm 339 \ ; \\ 156-880 \end{array}$	Mulet f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$\begin{array}{c} 59\pm 12 \ ; \\ 47-93 \end{array}$	Mulet f Mugil cephalus	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013b
	CB-153	1978 ± 714 ; 1090 - 2957	D	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$\begin{array}{c} 156\pm23\ ;\\ 111-190 \end{array}$	Bar commun f	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013b
		$\begin{array}{l} 1166\pm 217 \ ; \\ 958-1390, \end{array}$	Crabe	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$\begin{array}{c} 180 \pm 14 \ ; \\ 1392 \pm 45 \end{array}$	Crabe Carcinus aestuarii	Lagune de Venise (Italie)	2007	Ricciardi et al., 2010
	CB-180	$\begin{array}{c} 817\pm 599\ ;\\ 337-1823 \end{array}$	Sole f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude

	d'interet emergent dans des systemes fluviaux et estuariens							
		$\begin{array}{c} 170\pm 91 \ ; \\ 50-285 \end{array}$		Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013a		
		$\begin{array}{c} 263\pm 188\ ;\\ 78-517 \end{array}$	Mulet f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude		
		$61 \pm 18; \\ 35 - 103$	Mulet filet Mugil cephalus	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013b		
		$\begin{array}{c} 847\pm 236 \ ; \\ 540-1177 \end{array}$	Bar commun f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude		
	CB-180	$\begin{array}{c} 107\pm 27,7 \ ; \\ 90,0-183 \end{array}$		Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013b		
		$\begin{array}{c} 652\pm 111 \ ; \\ 561-776 \end{array}$	Crabe	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude		
		$\begin{array}{c} 39\pm13 \ ; \\ 268\pm2 \end{array}$	Crabe Carcinus aestuarii	Lagune de Venise (Italie)	2007	Ricciardi et al., 2010		

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

c. Profils de contamination

Pour les PCB, tous individus confondus, l'abondance relative moyenne du CB-153 s'élève à $35,2 \pm 9,7$ %, celle du CB-138 à $22,5 \pm 5,7$ % et celle du CB-180 à $21,9 \pm 9,1$ %. Ces profils sont classiquement vus dans le biote et sont en accord avec la littérature (Van Ael et al., 2012 ; Bodin et al., 2014 ; Couderc et al., 2015). Pour certains invertébrés tels que les crabes, gammares ou néréis, le CB-118 est présent dans une proportion plus importante (respectivement 29,1 ± 0,7 %, 22,4 ± 17,7 %, 29,0 ± 10,5 %) au détriment des CB-153, CB-138 et CB-180 (**Figure 84b**). Or, ces individus étant des invertébrés, ils ont théoriquement une plus faible activité métabolique que les poissons, par ailleurs, l'exposition via la nourriture diffère (Borgå et al., 2001). Pour les crevettes grises, le CB-180 domine largement (46,0 ± 10,1 %) en bon accord avec la littérature (Van Ael et al., 2012). Voorspoels et al. (2004) suggéraient que cela pourrait être lié au métabolisme et à l'excrétion des PCB chez les crevettes grises, qui pourraient éliminer plus rapidement certains PCB que certaines espèces de poissons. En effet, Goerke et Weber (2001) ont montré que la crevette blanche (*Palaemon longirostris*) éliminait tous les PCB (PCB le plus chloré testé : CB-153) plus rapidement que le flet (*Platichthys flesus*).

1.2. OCP

a. Fréquence de détection

Concernant les OCP, le γ -HCH et le HCB ont été détectés à hauteur de 5 et 13 %, respectivement, tandis que le 2,4'-DDE et le 4,4'-DDT ont été détectés entre 24 et 29 %. La fréquence de détection du 2,4'-DDD, 4,4'-DDD et 2,4'-DDT était comprise entre 91 et 96% et seul le 4,4'-DDE a systématiquement pu être dosé.

b. Niveaux de contamination

Les teneurs en \sum OCP les plus élevées ont été observées dans les individus issus du réseau bentho-démersal (sprats : $1,7 \pm 0,3$ ng.g⁻¹ pf ; gobies : $1,6 \pm 0,4$ ng.g⁻¹ pf ; anchois : $1,3 \pm 0,4$ ng.g⁻¹ pf ; bars communs : $1,2 \pm 0$, ng.g⁻¹ pf et mulets : $0,8 \pm 0,6$ ng.g⁻¹ pf) et les huitres ($1,7 \pm 0,3$ ng.g⁻¹ pf) (**Figure 85a**). Les niveaux les plus faibles ont été observés dans les soles (filet) et les crevettes grises ($0,3 \pm 0,2$ ng.g⁻¹ pf et $0,2 \pm 0,2$ ng.g⁻¹ pf).

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens



Figure 85 : Niveaux de contamination (moyenne ± écart-type) en OCP (a) et abondance relative (b) dans les différents poissons et invertébrés

Le **Tableau 49** présente une comparaison des teneurs en OCP dans certains organismes échantillonnés dans la Gironde avec les teneurs issues de la littérature.

Des dosages d'OCP ont été effectués dans les soles, crevettes grises et crabes issus de l'estuaire de l'Escaut (Van Ael et al., 2012), mais aussi dans des mulets pêchés dans l'estuaire de la Vilaine (Bocquené et Abarnou, 2013), ainsi que dans des crabes de la Lagune de Venise (Ricciardi et al., 2010). Les teneurs observées sur ces trois sites d'études sont supérieures à celles observées en estuaire de la Gironde.

Des soles ont été capturées dans une lagune au Nord de la Tunisie (Ben Ameur et al., 2013a), les teneurs en γ -HCH et \sum DDT étaient supérieures à celles observées dans l'estuaire de la Gironde. Pour les mulets et bars communs également collectés dans cette lagune, les teneurs en \sum DDT dans les bars communs et mulets étaient bien inférieures dans la lagune de Bizerte à celles observées dans la Gironde (entre 2 et 12 fois respectivement) (Ben Ameur et al., 2013b). Il est cependant important de signifier que pour les mulets, ce sont deux espèces différentes (*Mugil cephalus* échantillonnées dans la lagune de Bizerte et *Liza ramada* échantillonnés en estuaire de la Gironde). Les mulets sont des poissons brouteurs omnivores, les deux espèces précitées n'ont pas exactement le même mode de vie. L'espèce *Liza ramada* montre une adaptation particulière aux petites particules comme la vase tandis que *Mugil cephalus* préfère les substrats sableux et les particules plus grossières (Boglione et al., 2006).

Les gammes de concentrations en Σ 4,4'-DDT dans les bars communs issus des estuaires de Gironde, de la Loire, de la Charente, de la Seine et de l'Escaut (Schnitzler et al., 2011) sont supérieures à celles issues de cette étude. Les estuaires de la Seine, de la Loire et de l'Escaut apparaissent plus fortement contaminés que ceux de la Charente ou de la Gironde.

Ainsi, les teneurs en OCP observés dans la Gironde sont globalement faibles en comparaison à d'autres milieux.

Tableau 49 : Comparaisons des teneurs en OCP (en $ng.g^{-1}$ ps, $ng.g^{-1}$ pf et $ng.g^{-1}$ pl) avec la littérature (le nom commun est indiqué mais l'espèce est précisée seulement si elle est différente de cette étude ; f = filet)

	Contaminant	Moyenne ± ET ; gamme	Espèce	Lieu de pêche	Année	Référence
		$1,92 \pm 1,39;$ 0.59 - 3.75		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	4,4'-DDE	2,4 - 17,2		Estuaire de la Vilaine (France)	2004 - 2005	Bocquené and Abarnou, 2013
g ⁻¹ ps		$\begin{array}{c} 1,13\pm 0,79\ ;\\ 0,42-2,31 \end{array}$	Mulet f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
ng.	4,4°-DDD	<1,0-3,3		Estuaire de la Vilaine (France)	2004 - 2005	Bocquené and Abarnou, 2013
		< 0,007	-	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	ү-НСН	<1,0-4,8		Estuaire de la Vilaine (France)	2004 - 2005	Bocquené and Abarnou, 2013
		$0,12 \pm 0,11$;		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		0,19 - 4,08	Sole f	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2010	Van Ael et al., 2012
		$0,43\pm 0,23\ ;\ 0,26-0,70$	~ .	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	4,4 ² -DDE	0,20 - 6,66	Crabe	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2010	Van Ael et al., 2012
	$\begin{array}{c} 0,06 \pm 0,06\\ 0,01 - 0,12\\ 0,08 - 1,02\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,06\pm 0,06\ ;\\ 0.01-0.13 \end{array}$	G	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
-1 pf		0,08 - 1,03	Crevette grise	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2010	Van Ael et al., 2012
ng.g		$\begin{array}{r} 0,11\pm \ 0,05\ ;\\ 0.05-0.19 \end{array}$		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	4,4'-DDD	0,09 - 1,63	Sole f	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2010	Van Ael et al., 2012
		$0,08 \pm 0,01$; 0.06 - 0.09	~ .	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		0,02 - 0,18	Crabe	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2010	Van Ael et al., 2012
		$\begin{array}{c} 0,02\pm 0,03 \ ; \\ <\!0,017-0,04 \end{array}$	Crevette grise	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		0,02-0,20		Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2010	Van Ael et al., 2012
		$167 \pm 73;$ 92 - 285	Cala f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$\begin{array}{c} 199\pm 126 \ ; \\ 54-512 \end{array}$	Sole I	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013a
		$195 \pm 63; \\ 130 - 277$	Mulet filet	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	SDDT	$95 \pm 30;$ 47 - 138	Mulet f Mugil cephalus	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013b
l pl	∑'DD1'	$297 \pm 55;$ 202 - 333		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
ng.g		$ \begin{array}{r} 173 \pm 21; \\ 156 - 227 \end{array} $	Bar commun f	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013b
		$334 \pm 133;$ 226 - 483	Crabe	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$559 \pm 11 -$ 3392 + 265	Crabe Carcinus	Lagune de Venise	2007	Ricciardi et al., 2010
		220 ± 45 :	ucsinurii			
	$\Sigma 4 4' DDT$	141 - 251	Bar commun f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	∑4,4'-DDT	$\begin{array}{c} 91\pm 101 \ ; \\ 18-374 \end{array}$		Estuaire de la Gironde (France)	2007	Schnitzler et al., 2011

			noigoint duils des syste		vidan et estaditells
	$92 \pm 123;$ 44 - 561		Estuaire de la Charente (France)	2007	Schnitzler et al., 2011
	144 ± 176 ; 1 - 691		Estuaire de la Loire (France)	2007	Schnitzler et al., 2011
	$\begin{array}{c} 130\pm 113\ ;\\ 28-534 \end{array}$		Estuaire de la Seine (France)	2007	Schnitzler et al., 2011
	$\begin{array}{c} 395\pm 324 \ ; \\ 131-1219 \end{array}$		Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2007	Schnitzler et al., 2011
	<1,46		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	58 ± 54	Sole f	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013a
	<1,46	Mulet f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
HCB	$6,21 \pm 4,58$; 1,27 - 15,1	Mulet f Mugil cephalus	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013b
	$1,31 \pm 2,93;$ <1,46 - 6,55	Bar commun f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	$\begin{array}{c} 10,5\pm 8,32\ ;\\ 1,62-28,5 \end{array}$		Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013b
	<1,16		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	$\begin{array}{c} 10,8\pm 11,6\ ;\\ <\!\! LD-30,3 \end{array}$	Sole f	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013a
	<1,16	Mulet filet	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
ү-НСН	$5,11 \pm 4,58; \\ < LD - 15,0$	Mulet f Mugil cephalus	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013b
	<1,16		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	$\begin{array}{c} 14,9\pm 10,3 \ ; \\ 2,69-30,5 \end{array}$	Bar commun f	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013b

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

c. Profils de contamination

Concernant les OCP, une domination du 4,4'-DDE et du 4,'4-DDD est observée avec une abondance relative moyenne de 45,5 \pm 13,8 % et de 24,4 \pm 12,4 % respectivement (**Figure 85b**). Ces profils sont tout à fait classiques et cohérents avec la littérature (Naso et al., 2005 ; Covaci et al., 2006b ; Davodi et al., 2011 ; Ben Ameur et al., 2013b). Les niveaux plus élevés en 4,4'-DDE qu'en 4,4'-DDD suggèrent une transformation aérobie du DDT *in vivo* (Zhou et al., 2008). En effet, le DDT est dégradé en DDD en conditions anaérobies et en DDE en conditions aérobies (Hitch et Day, 1992 ; Ben Ameur et al., 2013b). Le rapport (4,4'-DDE + 4,4'-DDD) / Σ DDT est souvent utilisé pour caractériser l'évolution du DDT. Ainsi, un ratio > 0,5 indique une dégradation sur le long terme tandis qu'un rapport < 0,5 indique des récents usages de DDT (Tekin et Pazi, 2017). Ce rapport a été calculé pour l'ensemble des organismes et une moyenne de 0,7 \pm 0,1 a été observée, ce qui indique que les apports de DDT sont anciens et qu'une dégradation significative s'est produite dans le système Garonne-Gironde.

1.3. **PBDE**

a. Fréquence de détection

Les PBDE ont moins souvent été détectés que les PCB et OCP : la fréquence de détection des BDE-28, -153, 183 et -209 était comprise entre 5 et 22% alors que celle des autres congénères était plus élevée (53 à 85%).

b. Niveaux de contamination

Les niveaux de PBDE les plus élevés ont été observés chez les gobies $(0,26 \pm 0,05 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pf})$ et les huîtres $(0,26 \pm 0,10 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pf})$ (**Figure 86a**). La norme de qualité environnementale (NQE_{biote}) fixée à 0,0085 ng.g⁻¹ pf et s'appliquant à la somme des congénères suivants : BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154 (Directive 2013/39/UE) a systématiquement été dépassée. Ceci est fréquemment observé en raison de la faible valeur de cette NQE de l'ordre du pg.g⁻¹ pf.



Figure 86 : Niveaux de contamination (moyenne ± écart-type) en PBDE (a) et abondance relative (b) dans les différents poissons et invertébrés

Les teneurs observées dans différents organismes de l'estuaire de la Gironde sont inférieures à celles observées dans les organismes aquatiques de l'estuaire de l'Escaut (Van Ael et al., 2012), de l'estuaire de la Vilaine (Bocquené et Abarnou, 2013) ou encore de la lagune de Bizerte (Ben Ameur et al., 2013a, 2011) (**Tableau 50**).

Les teneurs en PBDE observés dans des soles (Munschy et al., 2011), des moules et huitres échantillonnées sur les côtes françaises (Munschy et al., 2015), ainsi que dans des crabes collectés dans la lagune de Venise (Ricciardi et al., 2010) apparaissent tout à fait comparables à ceux observés en estuaire de la Gironde.

Des gammares, mysidacés, crevettes blanches et grises avaient déjà été analysés en 2003 dans l'estuaire de la Gironde (Tapie, 2006) ; il est possible d'observer une baisse des teneurs en BDE-47, -99 et -153 chez ces espèces entre 2003 et 2012, en lien avec les restrictions d'utilisation des PBDE.

Les teneurs en PBDE observées en estuaire de Gironde sont inférieures à comparables à celles retrouvées dans différents estuaires ou lagunes européennes, ce qui indique que cet écosystème n'est pas un point chaud de contamination pour ces composés au niveau européen.

Tableau 50 : Comparaisons des teneurs en PBDE (en $ng.g^{-1}$ ps, $ng.g^{-1}$ pf et $ng.g^{-1}$ pl) avec la littérature (le nom commun est indiqué mais l'espèce est précisée seulement si elle est différente de cette étude ; f = filet)

				10 0 /		
	Contaminant	Moyenne ± ET ; gamme	Espèce	Lieu de pêche	Année	Référence
		$\begin{array}{c} 0,31\pm 0,35 \ ; \\ <\!0,06-0.82 \end{array}$		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	BDE-4/	<1,0-10,1	Mulet filet	Estuaire de la Vilaine (France)	2004 - 2005	Bocquené and Abarnou, 2013
		$1,25 \pm 1,37;$ 0,21 - 2,80	Gammare	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
s		11 ± 4	Guiminare	Estuaire de la Gironde	2003	Tapie, 2006
5.g ⁻¹ p		$\begin{array}{c} 0,43\pm 0,09 \ ; \\ 0.35-0.53 \end{array}$	Crevettes	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
ů	∑BDE-47,	5 ± 3	blanches	Estuaire de la Gironde	2003	Tapie, 2006
	-99, -153	<0,06		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		2 ± 1	Crevettes grises	Estuaire de la Gironde	2003	Tapie, 2006
		$0,32 \pm 0,36$; 0,06 - 0,57	Mysidacés	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		3 ± 3	11195144005	Estuaire de la Gironde	2003	Tapie, 2006
		$\begin{array}{c} 0,02\pm 0,03;\\ <\!0,008-0,06\end{array}$	a 1 a	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		0,17 – 1,53	Sole f	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2010	Van Ael et al., 2012
	∑PBDE sans BDE-49	$\begin{array}{c} 0,06\pm 0,02 \ ; \\ 0,04-0,08 \end{array}$	Cucha	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
<u>د</u>		0,14 - 0,96	Crabe	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2010	Van Ael et al., 2012
		<0,01		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$0,\!05-0,\!47$	Crevette grise	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2010	Van Ael et al., 2012
.g ⁻¹ pl		$\begin{array}{c} 0,01\pm 0,01 \ ; \\ <\!0,008-0,02 \end{array}$	Sole f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
ng		0,01 - 0,05	Soles juvéniles f	Cotes de la Manche (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
		0,002 - 0,01	Soles juvéniles f	Cotes Atlantique (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
	BDE-47	$\begin{array}{c} 0{,}08\pm 0{,}003\ ;\\ 0{,}08- 0{,}08 \end{array}$	Huitres	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		0,01-0,45		Côtes Méditerranéenne (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		0,03 - 0,30	Moules et Huitres	Cotes de la Manche (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		0,02-0,26		Côtes Atlantique (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		$18,1\pm7,3;\ 10,9-28,3$	Dar commun f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$\begin{array}{c} 96,2\pm 48,1 ; \\ 37,3-218 \end{array}$	Bar commun 1	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2009	Ben Ameur et al., 2011
1	$\sum PBDE_{DCE} +$	$\begin{array}{c} 12,6\pm14,1\ ;\\ <1,35-32,01 \end{array}$	Solo f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
8.8 ⁻¹ p	BDE-183	171 ± 104 ; 51,2 - 354	Sole I	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2010	Ben Ameur et al., 2013a
ü		$\begin{array}{c} 14,2\pm 16,8\ ;\\ <1,35-41,1 \end{array}$	Mulet f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$\begin{array}{c} 45,3\pm 31,1 \ ; \\ 8,0-98,8 \end{array}$	Mulet f <i>Mugil</i> cephalus	Lagune de Bizerte (Tunisie)	2009	Ben Ameur et al., 2011
	BDE-47	$9,9 \pm 3,3;$ 7,1 - 13,5	Crabe	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

			ieigenit danib deb bybte	11100 110	
	$2,5 \pm 0,3 -$	Crabe Carcinus	Lagune de Venise	2007	Ricciardi et al 2010
	$13,5 \pm 1,7$	aestuarii	(Italie)	2007	Rectardi et al., 2010

c. Profils de contamination

Concernant les PBDE, on observe pour la plupart des organismes une domination du BDE-47 avec une abondance relative moyenne de $45,3 \pm 21,6$ % de \sum PBDE (Figure 86b), en bon accord avec la littérature (Santín et al., 2013 ; Lana et al., 2014 ; Teil et al., 2014). La domination du BDE-47 peut être le résultat d'un taux d'absorption élevé de ce congénère mais aussi de la débromation in vivo du BDE-99 (Stapleton et al., 2004a). Les soles sont caractérisées par un profil moléculaire différent, avec une domination du BDE-154 > BDE-47 \approx BDE-100 (respectivement 41,0 \pm 9,6 %, 24,1 \pm 12,1 %, 23,5 \pm 7,3 %); la prédominance du BDE-154 n'est pas courante mais a déjà été observée chez deux espèces de poissons Megalops cyprinoides et Chanos chanos pêchés dans l'estuaire Erh-Jen à Taiwan (Peng et al., 2007). Il est toutefois important de noter que les teneurs en BDE-154 et BDE-47 ne sont pas significativement différentes $(0.11 \pm 0.06 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps pour le BDE-154 contre } 0.08 \pm 0.02 \text{ ng.g}^{-1}$ ps pour le BDE-47). Les teneurs étant très proches de la LD, il est possible qu'il y ait un effet seuil, la LD du BDE-154 (0,03 ng.g⁻¹ ps) étant inférieure à la LD du BDE-47 (0,04 ng.g⁻¹ ps) et qu'en conséquence le profil de contamination des soles ne soit pas différent du profil global. Le profil de contamination en PBDE des crevettes grises n'a pas été représenté car la somme des PBDE était < LD pour toutes les crevettes grises.

1.4. HBCD

a. Fréquence de détection

Les isomères du HBCD (α -, β - et γ -HBCD) ont rarement été détectés (5 – 22 %). Ces fréquences de détection étaient faibles, notamment pour l' α -HBCD retrouvé fréquemment dans les poissons et invertébrés. Ces faibles fréquences de détection sont représentatives des faibles niveaux de contamination observés en estuaire de Gironde.

b. Niveaux de contamination

Les teneurs en Σ HBCD étaient comprises entre <LD et 0,09 ng.g⁻¹ pf (**Figure 87a**). La Σ HBCD était inférieure à la Norme de Qualité Environnementale pour le biote se référant à la somme des trois isomères (NQE_{biote} = 167 ng.g⁻¹ pf (Directive 2013/39/UE)).



Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

Figure 87 : Niveaux de contamination (moyenne ± écart-type) en HBCD (a) et abondance relative (b) dans les différents poissons et invertébrés

Le **Tableau 51** présente une comparaison des teneurs en HBCD observées dans certains organismes échantillonnés dans la Gironde avec celles issues de la littérature. Le HBCD étant encore peu étudié en comparaison aux PCB, PBDE ou OCP, les comparaisons avec la littérature ont été conduites préférentiellement sur le continent européen mais pas nécessairement sur les mêmes espèces.

Ainsi, les teneurs retrouvées dans les moules et huitres issues de l'Atlantique sont à des niveaux similaires (Munschy et al., 2013) à supérieures (Munschy et al., 2015) à celles des huitres de l'estuaire de la Gironde. Mais de manière générale, les teneurs retrouvées en estuaire de Gironde sont faibles en comparaisons à d'autres environnements comme l'estuaire de l'Escaut, le bassin du Rhône, les côtes Méditerranéenne, de la Manche (**Tableau 51**).

Tableau 51 : Comparaisons des teneurs en HBCD (en $ng.g^{-1}$ ps, $ng.g^{-1}$ pf et $ng.g^{-1}$ pl) avec la littérature (le nom commun est indiqué mais l'espèce est précisée seulement si elle est différente de cette étude ; f = filet)

	Contaminant	Moyenne ± ET ; gamme	Espèce	Lieu de pêche	Année	Référence
	∑HBCD	<0,09	Poissons f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
ng.g ⁻¹ ps		$\begin{array}{c} 25,1\pm 28,2 \ ; \\ 2,1-101,4 \end{array}$		Le Rhône à l'île du Beurre (France)	2013	Publication n°3
		$0,5\pm 0,3\ ;\ 0,2-0,9$		La Luynes à Aix en Provence (France)	2014	Chapitre V. II
ng.g ⁻¹ ps	∑HBCD	$\begin{array}{c} 0{,}02\pm 0{,}01\ ;\\ {<}0{,}09- 0{,}5\end{array}$	Invertébrés	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		$4,3 \pm 3,5 ; \ 0,5 - 10,0$		Le Rhône à l'île du Beurre (France)	2013	Publication n°3

		$7,5\pm 6,1\ ;\ 1,4-18,8$		La Luynes à Aix en Provence (France)	2014	Publication n°3
		$\begin{array}{c} 0,03\pm 0,03\ ;\\ <0.016-0,05\end{array}$	Huitres	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		0,07-0,41		Côtes Méditerranéenne (France)	2008 et 2010	Munschy et al., 2013
ng.g ⁻¹ pf		0,31 - 0,41		Estuaire de Seine (France)	2008 et 2010	Munschy et al., 2013
	∑HBCD	0,01 - 0,06	Moules et Huitres	Côtes Atlantique (France)	2008 et 2010	Munschy et al., 2013
		0,06 - 0,25		Côtes Méditerranéenne (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		0,04 - 0,26		Manche (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		0,03 - 0,39		Côtes Atlantique (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		<3		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		110 - 1100	Sole f	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2001	Janak et al., 2005
	а-пьср	<3		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
⁻¹ pl		28 - 38	Crevette grise	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2001	Janak et al., 2005
- 00 - 00		<4		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
šù		6-17	Sole f	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2001	Janak et al., 2005
	ү-пьсл	<4		Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		<2-18	Crevette grise	Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas – Belgique)	2001	Janak et al., 2005

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

c. Profils de contamination

Concernant l'abondance relative des isomères du HBCD, elle n'a pu être représentée que pour les sprats, gobies, gammares, néréis, huitres et scrobiculaires, en raison des faibles fréquences de détection (**Figure 87b**). Pour les sprats, gobies, gammares et les huitres, il y a une prédominance nette de l'isomère α -HBCD (100 %). Ceci est largement retrouvé dans la littérature, bien que le γ -HBCD soit majoritaire dans les mélanges commerciaux (75 – 89 % de γ -HBCD contre 10 – 13 % d' α -HBCD et 1 – 12 % de β -HBCD), il est métabolisé préférentiellement en α -HBCD (Covaci et al., 2006a ; Tomy et al., 2008 ; Zhao et al., 2010 ; Koch et al., 2015). Les profils observés pour les scrobiculaires, et néréis sont plus proches de ceux des mélanges commerciaux, ce qui suggère que ces organismes ont une capacité limitée à métaboliser le γ -HBCD.

1.5. RFA

a. Fréquence de détection

Pour les RFA, plusieurs composés n'ont pas été détectés comme le PBT, le PBEB, le HBB, le DCC-DBF, le DBHCTD, l'EH-TBB, l'aCl10-DDC-CO et l'OBTMPI. Le aCl11-DDC-CO, le DBDPE, le BTBPE et le BEH-TEBP ont été détectés dans 15 à 27 % des échantillons et le TBP-DBPE a été détecté dans 42 % des échantillons. Les isomères syn- et anti-DDC-CO, constitutifs du Déchlorane Plus (DP), ont été détecté respectivement dans 100 et 96 % des

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens échantillons. Un autre composé apparenté aux Déchloranes, le DDC-Ant, a présenté une fréquence de détection de 75 %.

b. Niveaux de contamination

En considérant la somme des RFA, les teneurs les plus élevées ont été observées chez les mulets, huitres et sprats (**Figure 88**). Pour la majorité des organismes, les RFA bromés représentent une part plus importante de \sum RFA (entre 52 et 98 %). Pour les soles, crabes, crevettes blanches, néréis, les RFA chlorés sont majoritaires (pourcentage de RFA chlorés compris entre 67 et 100 %), ce sont également les individus pour lesquels les teneurs sont les plus basses. La prédominance des RFA chlorés est peut-être seulement le résultat d'un effet seuil, les LD étant plus faibles pour le syn-DDC-CO, l'anti-DDC-CO ou le DDC-Ant présents dans ces organismes que pour les RFA bromés.



Figure 88 : Niveaux de contamination (moyenne ± écart-type) en RFA bromés et chlorés dans les différents poissons et invertébrés

Le **Tableau 52** présente une comparaison des teneurs en RFA déterminées dans certains organismes de la Gironde avec la littérature. Les RFA étant étudiés depuis moins longtemps, les comparaisons des teneurs n'ont pas obligatoirement été faites sur les mêmes espèces ou avec des sites localisés sur le continent européen.

Les teneurs en RFA (HBB, BTBPE et DBDPE) dans l'estuaire de la Gironde (**Tableau 52**) sont comparables à celles mesurées dans les soles ou huîtres issues des côtes françaises (Munschy et al., 2011, 2015). Les teneurs en ∑DP sont dans l'estuaire de la Gironde supérieures à celles observées dans des rivières rurales de Corée du Sud, des bassins fluviaux espagnols (Llobregat, Ebre, Júcar et Guadalquivir) ou encore dans les Grands Lacs (lacs Supérieur, Michigan, Huron, Erie, Winnipeg et Ontario). Ces teneurs sont néanmoins inférieures à celles observées dans un lac de barrage à proximité d'ateliers de recyclage de déchets électroniques en Chine ou près de sites urbains de Corée du Sud. Les teneurs en anti-, syn-DDC-CO et DDC-Ant observées en estuaire de Gironde sont également supérieures à celles observées dans des saumons de deux

fleuves de Lettonie. Les teneurs en DDC-Ant, DDC-DBF et DBDPE en estuaire de Gironde sont du même ordre de grandeur que celles observées dans quatre systèmes fluviaux espagnols. Globalement, les niveaux de contamination des organismes échantillonnés dans la Gironde restent toutefois faibles (inférieurs au $ng.g^{-1}$ ps) pour la majorité des RFA. Deux principales hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette observation : *i*) la transition dans le changement d'usage des PBDE vers les RFA n'a pas encore eu lieu en France, en particulier dans le système Garonne-Dordogne-Gironde ou *ii*) cette transition s'est faite vers d'autres retardateurs de flamme alternatifs tels les esters organophosphorés.

Tableau 52 : Comparaisons des teneurs en RFA (en $ng.g^{-1}$ ps, $ng.g^{-1}$ pf et $ng.g^{-1}$ pl) avec la littérature (le nom commun est indiqué mais l'espèce est précisée seulement si elle est différente de cette étude : f = filet)

	Contaminant	Gamme	Espèce	Lieu de pêche	Année	Référence
		<0,0006	Sole f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		<ld -="" 0,002<="" td=""><td></td><td>Baie de Seine (France)</td><td>2007 - 2009</td><td>Munschy et al., 2011</td></ld>		Baie de Seine (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
		0,0007 - 0,005	Calas inversionilas f	Baie de la Vilaine (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
		0,002 - 0,004	Soles juveniles i	Pertuis d'Antioche (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
	HBB	0,001 - 0,003		Pertuis Breton (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
		<0,0005	Huitres	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		0,0001 - 0,002		Côtes Méditerranéenne (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		0,0002 - 0,002	Moules et Huitres	Cotes de la Manche (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		0,0001 - 0,002		Côtes Atlantique (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		<0,0052	Sole f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		<ld -="" 0,0012<="" td=""><td></td><td>Baie de Seine (France)</td><td>2007 - 2009</td><td>Munschy et al., 2011</td></ld>		Baie de Seine (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
Ļ		0,0001 - 0,0006	Galas intra ínilas f	Baie de la Vilaine (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
g.g ⁻¹ pf	BTBPE	<ld -="" 0,001<="" td=""><td rowspan="2">Soles juveniles i</td><td>Pertuis d'Antioche (France)</td><td>2007 - 2009</td><td>Munschy et al., 2011</td></ld>	Soles juveniles i	Pertuis d'Antioche (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
ů		<ld -="" 0,001<="" td=""><td>Pertuis Breton (France)</td><td>2007 - 2009</td><td>Munschy et al., 2011</td></ld>		Pertuis Breton (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
		<0,0042-0,026	Huitres	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		0,0007 - 0,005		Côtes Méditerranéenne (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		0,002 - 0,04	Moules et Huitres	Cotes de la Manche (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		0,001 - 0,01		Côtes Atlantique (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		<0,084	Sole f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		<ld -="" 0,004<="" td=""><td></td><td>Baie de Seine (France)</td><td>2007 - 2009</td><td>Munschy et al., 2011</td></ld>		Baie de Seine (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
		<ld -="" 0,003<="" td=""><td>Galas intra ínilas f</td><td>Baie de la Vilaine (France)</td><td>2007 - 2009</td><td>Munschy et al., 2011</td></ld>	Galas intra ínilas f	Baie de la Vilaine (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
	DBDPE	<ld -="" 0,001<="" td=""><td>Soles juvéniles f</td><td>Pertuis d'Antioche (France)</td><td>2007 - 2009</td><td>Munschy et al., 2011</td></ld>	Soles juvéniles f	Pertuis d'Antioche (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
		<ld -="" 0,002<="" td=""><td></td><td>Pertuis Breton (France)</td><td>2007 - 2009</td><td>Munschy et al., 2011</td></ld>		Pertuis Breton (France)	2007 - 2009	Munschy et al., 2011
		<0,067-0,6	Huitres	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		<ld-0,01< td=""><td>Moules et Huitres</td><td>Côtes Méditerranéenne (France)</td><td>2011 - 2012</td><td>Munschy et al., 2015</td></ld-0,01<>	Moules et Huitres	Côtes Méditerranéenne (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015

		<ld -="" 0,008<="" th=""><th></th><th>Cotes de la Manche (France)</th><th>2011 - 2012</th><th>Munschy et al., 2015</th></ld>		Cotes de la Manche (France)	2011 - 2012	Munschy et al., 2015
		<ld-0,02< td=""><td>-</td><td>Côtes Atlantique</td><td>2012</td><td>Munschy et al., 2015</td></ld-0,02<>	-	Côtes Atlantique	2012	Munschy et al., 2015
		1.3 – 17	Mulets, Bars	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		2.0 - 126	communs, Soles f	15 sites urbains (Corée	2008	Kang et al 2010
		0.6 2.6	Poissons f	du Sud) 7 sites ruraux (Corée	2000	Kang et al., 2010
		0,0 - 3,0		du Sud)	2008	Kang et al., 2010
		0,3 – 17	Mulets, Bars communs, Soles, Sprats, Gobies, Anchois	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	∑DP	<ld 4,9<="" et="" td=""><td>Poissons entiers</td><td>Llobregat, Ebre, Júcar et Guadalquivir (Espagne)</td><td>2010</td><td>Santín et al., 2013</td></ld>	Poissons entiers	Llobregat, Ebre, Júcar et Guadalquivir (Espagne)	2010	Santín et al., 2013
		0,1 – 1,0	Truite et Doré jaune	Grands Lacs (lacs Supérieur, Michigan, Huron, Erie et Ontario)	2010	Guo et al., 2017
		0,3 - 29	-	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		19 – 9630	Organismes	lac de barrage à proximité d'ateliers de recyclage de déchets électroniques (Chine)	2006	Wu et al., 2010
		0,04 - 0,8	aquatiques	lac Winnipeg	2000 - 2003	Tomy et al., 2007
pl		0,02 – 4,4		Lac Ontario	2000 - 2003	Tomy et al., 2007
	syn-DDC-CO	0,8-9,5	Mulets, Bars communs, Soles f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
ng.g ⁻¹		<ld-0,6< td=""><td>Saumons sauvages filets</td><td>Fleuves Dauvaga et Venta (Lettonie)</td><td>2012</td><td>Rjabova et al., 2016</td></ld-0,6<>	Saumons sauvages filets	Fleuves Dauvaga et Venta (Lettonie)	2012	Rjabova et al., 2016
	anti DDC CO	0,5 - 10	Mulets, Bars communs, Soles f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	anti-DDC-CO	<ld-0,8< td=""><td>Saumons sauvages filets</td><td>Fleuves Dauvaga et Venta (Lettonie)</td><td>2012</td><td>Rjabova et al., 2016</td></ld-0,8<>	Saumons sauvages filets	Fleuves Dauvaga et Venta (Lettonie)	2012	Rjabova et al., 2016
	DDC-Ant	<0,97-9,7	Mulets, Bars communs, Soles f	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
	DDC-Alit	<ld-0,04< td=""><td>Saumons sauvages filets</td><td>Fleuves Dauvaga et Venta (Lettonie)</td><td>2012</td><td>Rjabova et al., 2016</td></ld-0,04<>	Saumons sauvages filets	Fleuves Dauvaga et Venta (Lettonie)	2012	Rjabova et al., 2016
	DDC-Ant	<0,97 – 14	Mulets, Bars communs, Soles, Sprats, Gobies, Anchois	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		<ld 12<="" et="" td=""><td>Poissons entiers</td><td>Llobregat, Ebre, Júcar et Guadalquivir (Espagne)</td><td>2010</td><td>Santín et al., 2013</td></ld>	Poissons entiers	Llobregat, Ebre, Júcar et Guadalquivir (Espagne)	2010	Santín et al., 2013
	DDC-DBF	<2,71	Mulets, Bars communs, Soles, Sprats, Gobies, Anchois	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude
		<ld 174<="" et="" td=""><td>Poissons entiers</td><td>Llobregat, Ebre, Júcar et Guadalquivir (Espagne)</td><td>2010</td><td>Santín et al., 2013</td></ld>	Poissons entiers	Llobregat, Ebre, Júcar et Guadalquivir (Espagne)	2010	Santín et al., 2013
	DBDPE	<13* sauf : - sprat : 3, - sole : 30	Mulets, Bars communs, Soles, Sprats, Gobies, Anchois	Estuaire de la Gironde	2012	Cette étude

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

		<ld 130<="" et="" th=""><th>Poissons entiers</th><th>Llobregat, Ebre, Júcar et Guadalquivir (Espagne)</th><th>2010</th><th>Santín et al., 2013</th></ld>	Poissons entiers	Llobregat, Ebre, Júcar et Guadalquivir (Espagne)	2010	Santín et al., 2013
--	--	--	------------------	--	------	---------------------

*<13 pour un taux lipidique moyen, sprat taux lipidique compris entre 2,4 et 16 %

c. Profils de contamination

La **Figure 89a** illustre l'abondance relative des RFA bromés détectés pour chaque taxon. Ainsi, le BEH-TEBP est majoritaire chez les mulets, gobies et sprats, tandis que le DBDPE est largement majoritaires dans les soles, crevettes grises et mysidacés ; le TBP-DBPE est majoritaire dans les bars communs, crevettes blanches et gammares. La variabilité des profils de contamination est certainement due à un effet seuil résultant de niveaux très faibles. En effet, les niveaux sont très proches de la LQ, voire compris entre la LD et la LQ pour de nombreux échantillons. De plus, la LD peut être très variable d'un composé à l'autre (ex : DBDPE = 0,40 ng.g⁻¹ ps, TBP-DBPE = 0,03 ng.g⁻¹ ps).



Figure 89 : Abondance relative des RFA bromés (a) et RFA chlorés (b) dans les différents poissons et invertébrés collectés dans la Gironde

La Figure 89b illustre l'abondance relative des RFA chlorés : les composés retrouvés majoritairement dans les poissons et invertébrés sont le DDC-Ant ainsi que le syn- et anti-DDC-CO. Le DDC-Ant est majoritaire chez les anchois, gobies, soles, huitres et scrobiculaires. Le syn-DDC-CO est majoritaire chez les crabes, crevettes blanches et grises, gammares, mysidacés, néréis ; ce composé est, en outre, à des niveaux supérieurs à ceux de l'anti-DDC-CO dans la quasi-totalité des échantillons. Un rapport noté f_{anti} est d'ailleurs calculé dans de nombreuses études pour estimer l'abondance relative de ces deux isomères (Équation 4).

$$Équation 4: f_{anti} = \frac{[anti-DDC-CO]}{[syn-DDC-CO]+[anti-DDC-CO]}$$

L'intérêt du calcul de ce rapport est de le comparer avec ceux des mélanges commerciaux (f_{anti} compris entre 0,59 et 0,80 (Wang et al., 2016)) mais aussi de déterminer si les deux isomères

ont les mêmes capacités de bioaccumulation ou de bioamplification (Santín et al., 2013). Ainsi, les f_{anti} calculés dans cette étude (**Figure 90**), compris entre $0,19 \pm 0,27$ dans les mysidacés et $0,47 \pm 0,10$ dans les sprats, sont inférieurs aux f_{anti} des mélanges commerciaux qui étaient comparables aux f_{anti} observés dans les sédiments (cf. p 182) ; ceci indique un enrichissement en syn-DDC-CO qui pourrait être lié au fait que le syn-DDC-CO a une capacité de bioaccumulation plus élevée ou que l'anti-DDC-CO se dégrade plus facilement (Tomy et al., 2008 ; Wang et al., 2012 ; Santín et al., 2013). Cette dégradation, pourrait être le résultat de processus de photodégradation ou de biodégradation stéréospécifique, (Wu et al., 2010b). Par ailleurs, le fait que les valeurs de f_{anti} varient au sein et en fonction des espèces (**Figure 90**) est en accord avec plusieurs publications et pourrait être lié aux capacités métaboliques des différents organismes (Wang et al., 2016 ; Na et al., 2017).



Figure 90 : Distribution des valeurs de f_{anti} dans les organismes aquatiques de l'estuaire de la Gironde

1.6. Teneurs et taux de lipides

En ce qui concerne les lipides, les sprats avaient les plus fortes teneurs en lipides $(10,3 \pm 7,1 \%)$ au contraire des soles (que ce soit dans le muscle ou la sole entière) dont les teneurs en lipides étaient les plus faibles $(1,0 \pm 0,4 \%)$.

Une analyse de covariance (ANCOVA) a été réalisée. Cette ANCOVA avait comme variables dépendantes : $\sum PCB$, $\sum OCP$, $\sum PBDE$, $\sum RFA$, DDC-Ant, syn- et anti-DDC-CO; comme variables explicatives quantitatives : le taux de lipides et comme variable explicative qualitative l'espèce. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 53**. Le taux de lipides et l'espèce permettent d'expliquer entre 66 et 75 % de la variabilité des teneurs en $\sum PCB$, $\sum OCP$ et $\sum PBDE$. Ainsi des espèces avec des teneurs en lipides plus importantes ont tendance à plus accumuler les PCB, OCP, PBDE. Concernant la variabilité des teneurs en $\sum RFA$ (uniquement les RFA les plus détectés (> 75 %) ont été considérés : DDC-Ant, syn-DDC-CO et anti-DDC-CO), le taux de lipides et l'espèce permettent d'expliquer seulement 26 à 54 % de la variabilité. Hormis l'effet espèce pour le DDC-Ant, l'effet espèce et taux de lipides ne sont pas significatifs. Ainsi, les espèces avec les teneurs en lipides les plus élevées n'accumulent pas

forcément plus ces RFA et d'autres facteurs de contrôles doivent être envisagés (ex : position trophique, source de carbone, ...).

Tableau 53 Analyse ANCOVA. Significativite testee au seuil $\alpha = 0.05$						
Composés R ²		p-value	Effet taux de lipides (α)	Effet espèce (α)		
∑PCB	0,683	< 0,0001	0,003	< 0,0001		
ΣΟСΡ	0,754	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001		
∑PBDE	0,661	< 0,0001	< 0,0001	0,013		
∑RFA	0,263	0,524	0,525	0,484		
DDC-Ant	0,536	0,003	0,487	0,002		
syn-DDC-CO	0,334	0,241	0,701	0,200		
anti-DDC-CO	0,329	0,257	0,116	0,321		

. - A 4 . ^ 0.05

2. Composition isotopique et niveaux trophiques

La composition isotopique et les niveaux trophiques de ces échantillons ont été déterminés préalablement dans le cadre de la thèse de G. Munoz (2015). Comme observé précédemment par Pasquaud et al. (2010), l'estuaire de la Gironde est caractérisé par deux réseaux trophiques entrelacés : un réseau benthique et un réseau bentho-démersal. La Figure 91 représente le δ^{15} N en fonction du δ^{13} C et nous apporte des informations sur les interactions entre les organismes en termes de ressources utilisées et de niveau trophique. Ainsi les valeurs isotopiques en δ^{15} N des poissons sont dominées par les bars communs \sim soles > mulets \sim sprats \sim gobies > anchois en bon accord avec Pasquaud et al. (2010).

Les huitres et les scrobiculaires ont été sélectionnés comme organismes à la base de la chaîne trophique. Ce choix a été fait en fonction des données isotopiques (Figure 91) et en fonction de l'écologie des espèces puisque les huitres et les scrobiculaires sont tous deux des bivalves filtreurs. Leurs régimes alimentaires les placent à la base de la chaine alimentaire puisque les huitres se nourrissent de phytoplancton en filtrant plusieurs litres d'eau par heure (Didierlaurent et Noël, 2014), tandis que les scrobiculaires ont un double régime alimentaire : ce sont des dépositivores à marée basse, qui fouillent la surface de la vase pour en retenir et aspirer les micro-organismes et des suspensivores qui filtrent le plancton à marée haute (Scouppe et al., 2016).



Figure 91 : Signature isotopique des poissons et invertébrés

Le niveau trophique (TL) d'un organisme donné a été calculé grâce à l'Équation 5 :

 $\acute{Equation 5}: TL = \lambda + \frac{\delta^{15}N - (\alpha \, \delta^{15}N_{base1} + (1-\alpha) \, \delta^{15}N_{base})}{4\pi}$

où λ correspond à la position trophique à la base du réseau et est fixé à 2 pour les consommateurs primaires, $\delta^{15}N_{base1}$ et $\delta^{15}N_{base2}$ correspondent au $\delta^{15}N$ moyen des organismes à la base de la chaine trophique (ici : huîtres (benthique) et scrobiculaires (pélagique)), $\delta^{15}N_{prédateur}$ correspond au $\delta^{15}N$ de l'organisme considéré. Δn correspond au facteur moyen d'enrichissement trophique, généralement compris entre 3 et 4 ‰ (Post, 2002) ; Jardine et al. (2006) et Borgå et al. (2012) recommandent d'utiliser une valeur de 3,4 ‰ en l'absence de connaissance spécifique des chaînes trophiques étudiées. α correspond au coefficient utilisé pour ajuster l'importance relative de chaque source d'alimentation pour un consommateur donné (**Tableau 54**).

	α	1 – a		
Invertébrés				
Huitres	-	-		
Scrobiculaires	-	-		
Crabes	1	0		
Néréis	1	0		
Mysidacés	0	1		
Gammares	0	1		
Crevettes blanches	0	1		
Crevettes grises	0	1		
Poissons				
Gobies	0,05	0,95		
Anchois	0	1		
Sprats	0	1		
Mulets	0,96	0,04		
Soles	0,67	0,33		
Bars communs	0,13	0,87		

Tableau 54 : Valeurs des coefficients α (benthiques) et 1-α (pélagiques) utilisés pour le calcul des niveaux trophiques (Pasquaud et al., 2010; Munoz, 2015)

Les niveaux trophiques les plus hauts sont observés pour les soles et les bars communs (**Tableau 55**). Les mysidacés sont caractérisés par un niveau trophique moyen relativement élevé par rapport aux autres invertébrés et surtout un important écart-type, ceci peut être lié à la variabilité de la composition spécifique de la population de mysidacés, deux espèces différentes étant couramment observées en estuaire de Gironde (*Neomysis integer* et *Mesopodopsis slabberi*.) (David et al., 2005). Par ailleurs, les échantillons analysés ayant été prélevés en mai et octobre, il peut également y avoir une différence de niveau trophique liée à leur cycle de vie.

par espece					
Echantillons	Moyenne ± écart-type	Min - Max			
Huitres	$2,\!00\pm0,\!00$	2,00 - 2,00			
Scrobiculaires	$2,00 \pm 0,00$	2,00 - 2,00			
Crabes	$2,36 \pm 0,30$	2,08 - 2,67			
Néréis	$2,77 \pm 0,13$	2,68 - 2,92			
Mysidacés	$2,92 \pm 1,08$	2,16 - 3,68			
Gammares	$2,38 \pm 0,11$	2,26 - 2,47			
Crevettes blanches	$2,88 \pm 0,28$	2,58 - 3,13			
Crevettes grises	$3,53 \pm 0,28$	3,22 - 3,75			
Gobies	$3,18 \pm 0,10$	3,08 - 3,27			
Anchois	$3,17 \pm 0,17$	3,01 - 3,35			
Sprats	$3,19 \pm 0,09$	3,09 - 3,27			
Mulets	$3,08 \pm 0,54$	2,29 - 3,74			
Soles	$3,74 \pm 0,23$	3,39 - 4,15			
Bars communs	$3,98 \pm 0,20$	3,72 - 4,18			

Tableau 55 : Moyenne \pm écart-type et valeurs minimales et maximales des niveaux trophiques

3. Détermination des facteurs de bioamplification et d'amplification trophique

3.1. Préparation des données

Les facteurs de bioamplification (BMF) ainsi que les facteurs d'amplification trophique (TMF) n'ont pas pu être calculés pour l'ensemble des composés. En effet, certains n'étaient pas ou peu fréquemment détectés. Or, Helsel (2012) recommande d'utiliser un modèle prenant en compte les données censurées seulement si la fréquence de détection dépasse 20 à 50 % ; ceci est valable lorsque l'on dispose de plus de 50 observations. Dans cette étude, 52 échantillons ont été analysés, les modèles GLMM (Generalized Linear Mixed Model) et Cenken (régression linéaire incluant des valeurs censurées) utilisés pour déterminer les TMF (présentés plus en détail dans la section V. I.3.3), ont été appliqués lorsque la fréquence de détection était d'au moins 30 % pour avoir au minimum 16 valeurs (**Figure 92**). Néanmoins, même si le TBP-DBPE et le BDE-99 ont été détectés dans respectivement 42 et 53 % des échantillons, les TMF n'ont pas été calculés car seulement 2 à 3 poissons présentaient des teneurs supérieures à la LD, la régression aurait alors été faite essentiellement sur les invertébrés.



Figure 92 : Fréquence de détection des différents composés dans les poissons et les invertébrés

Afin de calculer des BMF ou TMF, la teneur en contaminant dans l'organisme entier est nécessaire (Borgå et al., 2001) afin d'éviter un biais méthodologique majeur rencontré dans de nombreuses études de transferts trophiques de contaminants organohalogénés. Dans cette étude, les analyses des tissus de poissons ont généralement été effectuées sur le filet, à l'exception des sprats, anchois et gobies. Il a donc été nécessaire d'appliquer un facteur de correction pour convertir les teneurs déterminées dans le filet chez les autres taxons en teneurs dans l'organisme entier. Ce facteur de correction a été calculé grâce aux résultats obtenus sur un lot de soles d'une même classe de taille (n = 10) pour lesquelles des dosages ont été réalisés dans le filet (n = 5) et dans l'organisme entier (n = 5) (Équation 6) ; ces soles avaient été prélevées au même moment. Un facteur de correction a été calculé pour corriger les teneurs en pf et en pl ; les soles entières étaient caractérisées par un taux de lipides de 1,1 ± 0,5 % et un taux d'humidité de 78,6 ± 1,0 %, tandis que les muscles de soles étaient caractérisés par un taux de lipides de 0,8 ± 0,2 % et un taux d'humidité de 79,8 ± 0,4 %. Ce facteur de correction a ensuite été appliqué aux filets de mulets, de soles et de bars communs, en posant l'hypothèse que la distribution tissulaire était similaire pour ces différentes espèces ; les taux de lipides des mulets et bar communs

étaient de 1,9 \pm 1,1 % et de 1,7 \pm 0,4 % respectivement, tandis que les taux d'humidité des mulets et bars communs étaient de 79,2 \pm 1,4 % et de 77,5 \pm 0,5 % respectivement.

 \acute{E} quation 6 : Facteur correction = $\frac{m\acute{e}diane [soles entières]}{m\acute{e}diane [filets de soles]}$

Ainsi un facteur de correction a été calculé pour les PCB : CB-28, -52, -101, -118, -153, -138, -180, pour les OCP : 4,4'-DDE, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, pour les PBDE : BDE-47, -49+71, -100, -154, pour les RFA : DDC-Ant, syn- et anti-DDC-CO. Dans l'idéal, les facteurs de corrections ont été calculés quand les teneurs étaient supérieures à la LD pour les 5 soles entières et les 5 filets de soles. Cependant, certains composés n'étaient pas détectés dans les 10 individus (**Tableau 56**). Malgré tout, quand les composés étaient détectés dans 3 ou 4 individus sur 5, le facteur de correction a été calculé (**Tableau 57**).

Tableau 56 : Composés non détectés dans l'ensemble des filets et organismes entiers de soles

Composés	Nombre filets > LD	Nombres organismes entiers > LD		
CB-28	4	5		
CB-52	1	2		
CB-101	4	5		
2,4'-DDT	3	5		
BDE-47	2	5		
BDE-49+71	3	4		
BDE-100	3	5		
BDE-154	3	5		

Tableau 57 : Facteurs de correction utilisés pour corriger les teneurs en pf et en pl

Facteur correction	Poids frais	Poids lipidique
CB-28	1,02	0,83
CB-101	4,33	3,33
CB-118	2,93	2,24
CB-153	2,94	3,42
CB-138	2,84	3,31
CB-180	2,44	2,09
4,4'-DDE	2,80	2,93
2,4'-DDD	2,38	2,70
4,4'-DDD	1,52	1,09
2,4'-DDT	1,84	1,50
DDC-Ant	1,62	1,23
syn-DDC-CO	1,10	0,53
anti-DDC-CO	0,80	0,82
BDE-49+71	2,34	1,89
BDE-100	1,35	1,09
BDE-154	1,92	1,61

Pour le CB-52 et le BDE-47 un facteur de correction n'a pas pu être calculé par cette approche car un à deux individus seulement présentaient des niveaux supérieurs à la LD dans les filets de soles. Pour ces composés, plusieurs facteurs ont été utilisés.

Ainsi, pour le CB-52, les valeurs suivantes ont été testées :

- médiane des facteurs de correction pour les PCB (2,88 (pf), 2,77 (pl)),
- facteurs « extrêmes » de correction pour les PCB (correspondant au CB-28 (1,02) et CB-101 (4,33) pour les facteurs de correction appliqués aux teneurs exprimées sur la

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens base du pf et au CB-28 (0,83) et CB-153 (3,42) pour les facteurs de corrections appliqués aux teneurs exprimées sur la base du pl).

Pour le BDE-47, les valeurs suivantes ont été utilisées :

- médiane des facteurs de correction pour les PBDE (1,92 (pf), 1,61 (pl)),
- facteurs « extrêmes » de correction pour les PBDE (correspondant au BDE-100 (1,35) et BDE-49+71 (2,34) pour les facteurs de corrections appliqués aux teneurs sur la base du pf et au BDE-100 (1,09) et BDE-49+71 (1,89) pour les facteurs de correction appliqués aux teneurs exprimées sur la base du pl).

L'ensemble de ces tests a permis de discuter l'influence du facteur de correction sur la valeur du TMF pour le CB-52 et le BDE-47.

3.2. Détermination des facteurs de bioamplification

La bioamplification est le processus par lequel le prédateur concentre une substance à un niveau supérieur à celui auquel il se trouve dans sa proie. Les facteurs de bioamplification (BMF) ont été calculés en divisant la teneur en polluants dans le prédateur par la teneur moyenne dans la proie. Des facteurs de bioamplification normalisés par le niveau trophique (BMF_{TL}) ont également été calculés grâce à l'Équation 7, le BMF_{TL} est ensuite dérivé de cette équation : $BMF_{TL} = 10^{BMF_{TL}}$ (Conder et al., 2012). Il existe plusieurs méthodes pour calculer les BMF normalisés par le niveau trophique mais cette dernière a été préférée car les valeurs de BMF peuvent être ensuite directement comparées avec les valeurs de TMF (Annexe 1 du chapitre V). Les BMF et BMF_{TL} ont été calculés successivement, grâce à des teneurs exprimées en ng.g⁻¹ pl et en ng.g⁻¹ pf. En effet, les teneurs notamment pour les RFA n'étaient pas corrélées avec le taux de lipides (chapitre V. 0.1.6). Ces facteurs de bioamplification ont été calculés que lorsqu'il y avait une fréquence de détection de 100 % sur le couple prédateur proie.

$$Equation 7: log_{10} BMF_{TL} = log_{10} (C_{prédateur}/C_{proie}) / (TL_{prédateur} - TL_{proie})$$

Les valeurs de BMF et BMF_{TL} calculées pour les PCB sont indiquées dans le **Tableau 58** et le **Tableau 59**, respectivement. Seules les valeurs en gras représentent les BMF supérieurs ou égales à 1, suggérant une bioamplification. On notera qu'un nombre plus élevé de valeurs de BMF et BMF_{TL} supérieures ou égales à 1 est observé lorsque les teneurs sont exprimées en pl. De même, un plus grand nombre de valeurs de BMF supérieures à 1 est observé quand ces derniers ne sont pas normalisés par la différence de niveau trophique.

La comparaison des BMF avec la littérature n'est pas aisée, car ce ne sont pas forcément les mêmes couples prédateur / proie qui sont étudiés. Or, même sur les quelques couples considérés dans cette étude, les valeurs de BMF peuvent énormément varier pour un même composé (ex : BMF_{CB-180} (pl) sole / néréis = 2,3 ± 0,4 ; bar commun / sprat = 13,0 ± 3,2). Conder et al. (2012) ont répertorié différentes valeurs de BMF_{TL} issues de la littérature ; ainsi, la médiane des 71 BMF_{TL} pour le CB-153 est de 3,6, et les valeurs de BMF_{TL} sont comprises entre 0,6 et 20,5. La valeur médiane est proche des BMF_{TL} exprimés en pl de cette étude. Des couples prédateur / proie ont été prélevés dans la polynie des eaux du nord du Canada (cabillaud arctique / *Themisto libellula* / copépode *Calanus hyperboreus*), les valeurs de BMF_{TL} sont comprises entre 0,5 et 12,8 pour le CB-101, entre 1,0 et 10,0 pour le CB-118, entre 1,2 et 10,5

pour le CB-153, entre 1,5 et 8,7 pour le CB-138 et entre 2,7 et 4,7 pour le CB-180 (Fisk et al., 2001). Ces valeurs sont dans la même gamme que celles observées dans cette étude pour les PCB.

Tableau 58 : Résumé des facteurs de bioamplification (moyenne \pm intervalle de confiance) pour les PCB avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont indiauées en gras : (NA= non applicable)

inalquees en gras, (111 non application)						
	CB-101	CB-118	CB-153	CB-138	CB-180	
Sole / Gammare	NA	$0,4\pm0,1$	1,8 ± 0,8	$1,7 \pm 0,7$	2,7 ± 1,0	
Sole / Néréis	NA	$0,7\pm0,2$	4,8 ± 2,0	$4,5 \pm 1,7$	4,8 ± 1,9	
Sole / Scorbiculaire	NA	$0,6\pm0,2$	$1,2\pm0,5$	$1,2\pm0,5$	$2,2 \pm 0,9$	
Bar commun / Crevette blanche	12,1 ± 5,6	3,1 ± 1,9	$4,4 \pm 2,3$	$3,5 \pm 1,9$	$2,4 \pm 1,1$	
Bar commun / Sprat	3,0 ± 1,4	3,1 ± 1,9	$2,5 \pm 1,3$	$2,2 \pm 1,2$	$2,9 \pm 1,3$	
Bar commun / Anchois	2,8 ± 1,3	4,8 ± 2,9	3,2 ± 1,7	3,4 ± 1,8	$2,7 \pm 1,2$	
Bar commun / Gobie	$1,6 \pm 0,7$	2,6 ± 1,6	$1{,}7\pm0{,}9$	$1{,}7\pm0{,}9$	$1{,}5\pm0{,}7$	
Sole / Gammare	NA	$0,\!4 \pm 0,\!1$	2,7 ± 1,1	2,5 ± 0,9	3,1 ± 1,0	
Sole / Néréis	NA	$0,4\pm0,1$	2,9 ± 0,4	$2,7 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,4$	
Sole / Scorbiculaire	NA	$0{,}8\pm0{,}3$	$2,1 \pm 0,8$	$2,2 \pm 0,8$	$3,0 \pm 1,0$	
Bar commun / Crevette blanche	10,8 ± 3,3	$2,6\pm0,9$	5,3 ± 1,7	$4,4 \pm 1,4$	$2,2 \pm 0,5$	
Bar commun / Sprat	14,1 ± 4,3	13,9 ± 5,1	$16,7\pm5,3$	$14,4 \pm 4,5$	13,0 ± 3,2	
Bar commun / Anchois	$2,3 \pm 0,7$	3,8 ± 1,4	3,9 ± 1,2	4,6 ± 1,4	$2,4\pm0,6$	
Bar commun / Gobie	$2,3 \pm 0,7$	3,6 ± 1,3	$3,7 \pm 1,2$	3,6 ± 1,1	$2,\!4\pm0,\!6$	
	Sole / Gammare Sole / Néréis Sole / Scorbiculaire Bar commun / Crevette blanche Bar commun / Anchois Bar commun / Anchois Bar commun / Gobie Sole / Gammare Sole / Néréis Sole / Scorbiculaire Bar commun / Crevette blanche Bar commun / Sprat Bar commun / Anchois Bar commun / Gobie	Sole / GammareNASole / GammareNASole / NéréisNABar commun / Crevette blanche $12,1 \pm 5,6$ Bar commun / Sprat $3,0 \pm 1,4$ Bar commun / Anchois $2,8 \pm 1,3$ Bar commun / Gobie $1,6 \pm 0,7$ Sole / GammareNASole / ScorbiculaireNABar commun / Crevette blanche $10,8 \pm 3,3$ Bar commun / Crevette blanche $10,8 \pm 3,3$ Bar commun / Crevette blanche $12,1 \pm 5,6$ Bar commun / Crevette blanche $12,1 \pm 5,6$ Bar commun / Crevette blanche $14,1 \pm 4,3$ Bar commun / Sprat $14,1 \pm 4,3$ Bar commun / Anchois $2,3 \pm 0,7$ Bar commun / Gobie $2,3 \pm 0,7$	CB-101CB-118Sole / GammareNA $0,4 \pm 0,1$ Sole / NéréisNA $0,7 \pm 0,2$ Sole / ScorbiculaireNA $0,6 \pm 0,2$ Bar commun / Crevette blanche $12,1 \pm 5,6$ $3,1 \pm 1,9$ Bar commun / Sprat $3,0 \pm 1,4$ $3,1 \pm 1,9$ Bar commun / Anchois $2,8 \pm 1,3$ $4,8 \pm 2,9$ Bar commun / Gobie $1,6 \pm 0,7$ $2,6 \pm 1,6$ Sole / GammareNA $0,4 \pm 0,1$ Sole / ScorbiculaireNA $0,4 \pm 0,1$ Sole / ScorbiculaireIO,8 $\pm 3,3$ $2,6 \pm 0,9$ Bar commun / Crevette blanche $10,8 \pm 3,3$ $2,6 \pm 0,9$ Bar commun / Sprat $14,1 \pm 4,3$ $13,9 \pm 5,1$ Bar commun / Sprat $14,1 \pm 4,3$ $13,9 \pm 5,1$ Bar commun / Gobie $2,3 \pm 0,7$ $3,6 \pm 1,3$	Nample bindiquees on grass (111 - 1601 apple bindipCB-101CB-118CB-153Sole / GammareNA $0,4 \pm 0,1$ $1,8 \pm 0,8$ Sole / NéréisNA $0,7 \pm 0,2$ $4,8 \pm 2,0$ Sole / ScorbiculaireNA $0,6 \pm 0,2$ $1,2 \pm 0,5$ Bar commun / Crevette blanche $12,1 \pm 5,6$ $3,1 \pm 1,9$ $4,4 \pm 2,3$ Bar commun / Sprat $3,0 \pm 1,4$ $3,1 \pm 1,9$ $2,5 \pm 1,3$ Bar commun / Anchois $2,8 \pm 1,3$ $4,8 \pm 2,9$ $3,2 \pm 1,7$ Bar commun / Gobie $1,6 \pm 0,7$ $2,6 \pm 1,6$ $1,7 \pm 0,9$ Sole / GammareNA $0,4 \pm 0,1$ $2,7 \pm 1,1$ Sole / ScorbiculaireNA $0,8 \pm 0,3$ $2,1 \pm 0,8$ Bar commun / Crevette blanche $10,8 \pm 3,3$ $2,6 \pm 0,9$ $5,3 \pm 1,7$ Bar commun / Sprat $14,1 \pm 4,3$ $13,9 \pm 5,1$ $16,7 \pm 5,3$ Bar commun / Sprat $2,3 \pm 0,7$ $3,8 \pm 1,4$ $3,9 \pm 1,2$ Bar commun / Gobie $2,3 \pm 0,7$ $3,6 \pm 1,3$ $3,7 \pm 1,2$	CB-101CB-118CB-138CB-101CB-118CB-153CB-138Sole / GammareNA $0,4 \pm 0,1$ $1,8 \pm 0,8$ $1,7 \pm 0,7$ Sole / NéréisNA $0,7 \pm 0,2$ $4,8 \pm 2,0$ $4,5 \pm 1,7$ Sole / ScorbiculaireNA $0,6 \pm 0,2$ $1,2 \pm 0,5$ $1,2 \pm 0,5$ Bar commun / Crevette blanche $12,1 \pm 5,6$ $3,1 \pm 1,9$ $4,4 \pm 2,3$ $3,5 \pm 1,9$ Bar commun / Sprat $3,0 \pm 1,4$ $3,1 \pm 1,9$ $2,5 \pm 1,3$ $2,2 \pm 1,2$ Bar commun / Anchois $2,8 \pm 1,3$ $4,8 \pm 2,9$ $3,2 \pm 1,7$ $3,4 \pm 1,8$ Bar commun / GobieNA $0,4 \pm 0,1$ $2,7 \pm 1,1$ $2,5 \pm 0,9$ Sole / GammareNA $0,4 \pm 0,1$ $2,7 \pm 1,1$ $2,5 \pm 0,9$ Sole / ScorbiculaireNA $0,8 \pm 0,3$ $2,1 \pm 0,8$ $2,2 \pm 0,8$ Bar commun / Crevette blanche $10,8 \pm 3,3$ $2,6 \pm 0,9$ $5,3 \pm 1,7$ $4,4 \pm 1,4$ Bar commun / Sprat $14,1 \pm 4,3$ $13,9 \pm 5,1$ $16,7 \pm 5,3$ $14,4 \pm 4,5$ Bar commun / Sprat $2,3 \pm 0,7$ $3,8 \pm 1,4$ $3,9 \pm 1,2$ $4,6 \pm 1,4$ Bar commun / Gobie $2,3 \pm 0,7$ $3,6 \pm 1,3$ $3,7 \pm 1,2$ $3,6 \pm 1,1$	

Tableau 59 : Résumé des facteurs de bioamplification normalisés par le niveau trophique (moyenne \pm intervalle de confiance) pour les PCB avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) : les valeurs de BMF >1 sont indiquées en gras : (NA= non applicable)

	pi (0), ics vaicais ac bin	· I som marquees en gras, (1111		non applicable)		
		CB-101	CB-118	CB-153	CB-138	CB-180
a	Sole / Gammare	NA	$0,5 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,4$	1,9 ± 0,6
	Sole / Néréis	NA	$0,7\pm0,2$	5,3 ± 1,1	4,9 ± 0,8	5,0 ± 0,8
	Sole / Scorbiculaire	NA	$0,7\pm0,1$	$1,0\pm0,3$	$1,1\pm0,2$	$1,5 \pm 0,4$
	Bar commun / Crevette blanche	11,9 ± 7,9	$3,1 \pm 2,2$	4,5 ± 2,9	3,6 ± 2,3	2,4 ± 1,3
	Bar commun / Sprat	$5,5 \pm 4,5$	$6{,}5\pm{6{,}9}$	$\textbf{4,7} \pm \textbf{4,2}$	$3,\!8\pm3,\!5$	$5,6 \pm 4,6$
	Bar commun / Anchois	4,6 ± 3,6	$11,\!2\pm11,\!8$	$6{,}1\pm5{,}5$	$6{,}5\pm{6{,}1}$	$4{,}7\pm3{,}8$
	Bar commun / Gobie	$2,1 \pm 1,5$	$4{,}9\pm5{,}0$	$2,6\pm2,2$	$2,5\pm2,2$	$2,0\pm1,5$
b	Sole / Gammare	NA	$0,5 \pm 0,1$	2,1 ± 0,3	2,0 ± 0,3	2,3 ± 0,3
	Sole / Néréis	NA	$0,\!4 \pm 0,\!1$	3,5 ± 1,8	3,2 ± 1,5	$2,5 \pm 1,0$
	Sole / Scorbiculaire	NA	$0,9\pm0,2$	1,5 ± 0,3	$1,5 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,4$
	Bar commun / Crevette blanche	$10,1 \pm 4,8$	$2,5 \pm 1,1$	$5,2 \pm 2,5$	4,3 ± 1,9	$2,2 \pm 0,7$
	Bar commun / Sprat	53,0 ± 45,0	59,9 ± 56,5	$86{,}5\pm87{,}8$	62,2 ± 57,9	$56{,}6\pm55{,}9$
	Bar commun / Anchois	3,2 ± 1,4	$7,1 \pm 5,2$	7,6 ± 5,2	8,8 ± 6,1	$3,7 \pm 2,0$
	Bar commun / Gobie	3,3 ± 1,5	$6,9 \pm 5,0$	7,4 ± 5,1	6,7 ± 4,5	3,6 ± 2,0

Pour les OCP, les BMF et BMF_{TL} moyens sont indiqués respectivement dans le **Tableau 60** et le **Tableau 61**. Les valeurs de BMF ou BMF_{TL} sont supérieures quand les teneurs sont exprimées en pl. Les BMF et BMF_{TL} sont majoritairement < 1 pour le 4,4'-DDD suggérant qu'il n'y a pas de bioamplification pour ce composé dans l'estuaire de la Gironde. Pour le 4,4'-DDE, le 2,4'-DDD et le 2,4'-DDT, il y a bioamplification systématique lorsque le couple prédateur –
proie est constitué du bar commun comme prédateur, ce qui suggère une bioamplification plus importante dans le réseau bentho-démersal.

La comparaison avec la littérature n'est pas évidente, en raison des différents couples prédateur / proie étudié comme précisé précédemment, mais également en raison de la manière d'exprimer les résultats (Σ DDT *vs* congénère individuel dans cette étude ; différentes formules utilisées pour calculer les BMF_{TL} ; proies considérées).

Plusieurs BMF ont été reportés pour des couples prédateur / proie (*Cynoscion guatucupa* (mâles) / contenu du tube digestif) prélevés dans l'estuaire Bahía Blanca (4,4'-DDE = 3,9 ; 4,4'DDD = 6,4 ; 4,4'-DDT = 1,0) (Lanfranchi et al., 2006), les valeurs de BMF apparaissent relativement compatibles avec celles de cette étude. Des couples prédateur / proie ont été prélevés dans la polynie des eaux du nord au Canada (cabillaud arctique / *Themisto libellula* – *Themisto libellula* / copépode *Calanus hyperboreus*), les valeurs de BMF_{TL} sont comprises entre 3,1 et 16,2 pour le 4,4'-DDE, entre 1,8 et 27,7 pour le 4,4'-DDD, et entre 1,8 et 22,0 pour le 4,4'-DDT (Fisk et al., 2001). Ces valeurs sont dans la même gamme que celles observées dans cette étude hormis pour le 4,4'-DDD, dont les valeurs de BMF sont plus faibles dans la Gironde.

Tableau 60 : Résumé des facteurs de bioamplification (moyenne ± intervalle de confiance) pour les OCP avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont indiquées en gras ; (NA= non applicable)

	1		1 1	/	
		4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT
а	Sole / Gammare	$1,2 \pm 0,5$	NA	$1,0\pm0,3$	NA
	Sole / Néréis	3,6 ± 1,5	$1,1\pm0,4$	$1,0\pm0,3$	NA
	Sole / Scorbiculaire	$0,8\pm0,3$	$0,8\pm0,3$	$0,7\pm0,2$	NA
	Bar commun / Crevette blanche	$3,2 \pm 1,1$	$10,2 \pm 3,8$	NA	$2,1 \pm 0,5$
	Bar commun / Sprat	$2,9 \pm 1,0$	$2,8 \pm 1,0$	$0,5\pm0,2$	$1,4 \pm 0,3$
	Bar commun / Anchois	$3,2 \pm 1,1$	$2,2 \pm 0,8$	$0,9\pm0,3$	$2,1 \pm 0,5$
	Bar commun / Gobie	$2,3 \pm 0,8$	1,7 ± 0,6	$0,8\pm0,3$	2,0 ± 0,4
b	Sole / Gammare	1,7 ± 0,6	NA	$1,1 \pm 0,2$	NA
	Sole / Néréis	$2,0 \pm 0,3$	$0,7\pm0,1$	$0,4\pm0,1$	NA
	Sole / Scorbiculaire	$1,3 \pm 0,5$	$1,4\pm0,5$	$0,8\pm0,1$	NA
	Bar commun / Crevette blanche	$3,8 \pm 0,8$	$10,8 \pm 3,4$	NA	$1,9 \pm 0,2$
	Bar commun / Sprat	$20,2 \pm 4,2$	$19,7 \pm 6,3$	$2,2 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,8$
	Bar commun / Anchois	$3,6 \pm 0,8$	$2,7 \pm 0,9$	$0,7\pm0,1$	$1,9 \pm 0,2$
	Bar commun / Gobie	4,6 ± 1,0	$3,8 \pm 1,2$	$1,1 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,3$

Tableau 61 : Résumé des facteurs de bioamplification normalisés par le niveau trophique (moyenne \pm intervalle de confiance) pour les OCP avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont indiquées en gras ; (NA= non applicable)

	E (())				
		4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT
a	Sole / Gammare	$1,1 \pm 0,4$	NA	$1,0\pm0,2$	NA
	Sole / Néréis	$3,7 \pm 0,7$	$1,0\pm0,3$	$0{,}9\pm0{,}2$	NA
	Sole / Scorbiculaire	$0,8 \pm 0,2$	$0,9\pm0,2$	$0,8\pm0,1$	NA
	Bar commun / Crevette blanche	$3,2 \pm 1,4$	$11,0 \pm 7,4$	NA	$2,1 \pm 0,6$
	Bar commun / Sprat	5,3 ± 3,4	$5,4 \pm 4,1$	$0,4\pm0,2$	$1,7 \pm 0,7$
	Bar commun / Anchois	$5,6 \pm 3,6$	$3,6 \pm 2,4$	$1,0\pm0,4$	$2,9 \pm 1,4$
	Bar commun / Gobie	3,5 ± 2,1	2,6 ± 1,6	$0,8 \pm 0,3$	2,7 ± 1,2
b	Sole / Gammare	$1,5 \pm 0,2$	NA	1,1 ± 0,1	NA

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

		2	
$2,2 \pm 1,0$	$0,7\pm0,3$	$0,4\pm0,1$	NA
$1,1 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$0{,}9\pm0{,}1$	NA
3,7 ± 1,2	11,2 ± 7,8	NA	$1,\!8\pm0,\!2$
$108,4 \pm 119,9$	$145,3\pm203,3$	3,4 ± 1,9	17,0 ± 11,8
$6,1 \pm 3,4$	$4,7 \pm 3,6$	$0,7\pm0,1$	$2,\!3\pm0,\!5$
$9,4 \pm 6,0$	8,4 ± 7,6	$1,2\pm0,3$	4,7 ± 1,8
	$2,2 \pm 1,0$ $1,1 \pm 0,2$ $3,7 \pm 1,2$ $108,4 \pm 119,9$ $6,1 \pm 3,4$ $9,4 \pm 6,0$	$2,2 \pm 1,0$ $0,7 \pm 0,3$ $1,1 \pm 0,2$ $1,2 \pm 0,2$ $3,7 \pm 1,2$ $11,2 \pm 7,8$ $108,4 \pm 119,9$ $145,3 \pm 203,3$ $6,1 \pm 3,4$ $4,7 \pm 3,6$ $9,4 \pm 6,0$ $8,4 \pm 7,6$	$2,2 \pm 1,0$ $0,7 \pm 0,3$ $0,4 \pm 0,1$ $1,1 \pm 0,2$ $1,2 \pm 0,2$ $0,9 \pm 0,1$ $3,7 \pm 1,2$ $11,2 \pm 7,8$ NA $108,4 \pm 119,9$ $145,3 \pm 203,3$ $3,4 \pm 1,9$ $6,1 \pm 3,4$ $4,7 \pm 3,6$ $0,7 \pm 0,1$ $9,4 \pm 6,0$ $8,4 \pm 7,6$ $1,2 \pm 0,3$

Concernant les PBDE, les BMF et BMF_{TL} moyens sont représentés **Tableau 62** et **Tableau 63**, respectivement. Un nombre plus important de BMF et de BMF_{TL} supérieurs à 1 est observé lorsque les teneurs sont exprimées en pl. Les BMF et BMF_{TL} n'ont pas pu être calculé pour les couples avec des soles comme prédateur car il n'y avait pas un taux de détection de 100 %. Le BDE-47 apparait bioamplifié pour les couples bar commun / crevette blanche, bar commun / sprat, bar commun / anchois. Les valeurs de BMF et BMF_{TL} sont plus élevées pour les BDE-49+71 par rapport au BDE-47 uniquement pour les couples bar commun / crevette blanche et bar commun / sprat. Le BDE-100 sujet à débromation est peu bioamplifiable excepté pour le couple bar commun / sprat.

Dans l'article de Conder et al. (2012), différentes valeurs de BMF_{TL} issues de plusieurs publications ont été répertoriées, ainsi la médiane des 9 BMF_{TL} pour le BDE-47 est de 5,4, et les valeurs de BMF_{TL} sont comprises entre 1,0 et 2172. Des valeurs de BMF_{TL} allant de 1,4 à 2,4 ont été répertoriées pour des couples poissons / zooplancton issus du lac Maggiore en Italie (Poma et al., 2014c). Ainsi les BMF_{TL} sont extrêmement variables comme cela est visible dans une moindre mesure dans cette étude. Au vue de cette variabilité, il apparait difficile d'utiliser les BMF ou BMF_{TL} pour caractériser la bioamplification de ces composés. Cependant, Conder et al. (2012) soulignaient que les valeurs de BMF_{TL} pouvaient être une approche de substitution appropriée lorsque les données de TMF ne sont pas disponibles, bien que les valeurs de BMF_{TL} aient tendance à surestimer les TMF.

		BDE-47	BDE-49+71	BDE-100
а	Sole / Gammare	NA	NA	NA
	Sole / Néréis	NA	NA	NA
	Sole / Scorbiculaire	NA	NA	NA
	Bar commun / Crevette blanche	$2,0 \pm 1,1$	4,4 ± 1,8	$1,7 \pm 1,0$
	Bar commun / Sprat	$1,\!4 \pm 0,\!8$	$2,7 \pm 1,1$	$0,9\pm0,5$
	Bar commun / Anchois	$1,8 \pm 1,0$	$1,5\pm0,6$	$0,7\pm0,4$
	Bar commun / Gobie	$0,8\pm0,4$	$1,5\pm0,6$	$0,\!3\pm0,\!2$
b	Sole / Gammare	NA	NA	NA
	Sole / Néréis	NA	NA	NA
	Sole / Scorbiculaire	NA	NA	NA
	Bar commun / Crevette blanche	$1,9 \pm 0,6$	$3,9 \pm 1,5$	$1,\!4 \pm 0,\!5$
	Bar commun / Sprat	6,2 ± 2,1	$12,2 \pm 4,5$	3,5 ± 1,3
	Bar commun / Anchois	1,6 ± 0,5	$1,\!4 \pm 0,\!5$	$0,6\pm0,2$
	Bar commun / Gobie	$1,2 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,9$	$0,5 \pm 0,2$

Tableau 62 : Résumé des facteurs de bioamplification (moyenne \pm intervalle de confiance) pour les PBDE avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont indiquées en gras ; (NA= non applicable)

Tableau 63 : Résumé des facteurs de bioamplification normalisés par le niveau trophique (moyenne ± intervalle de confiance) pour les PBDE avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont indiquées en gras ; (NA= non applicable)

		BDE-47	BDE-49+71	BDE-100
a	Sole / Gammare	NA	NA	NA
	Sole / Néréis	NA	NA	NA
	Sole / Scorbiculaire	NA	NA	NA
	Bar commun / Crevette blanche	$2,1 \pm 1,3$	$4,2 \pm 2,0$	$1,7 \pm 1,1$
	Bar commun / Sprat	$2,0 \pm 1,6$	$4,3 \pm 2,7$	$1,0\pm0,9$
	Bar commun / Anchois	$2,8 \pm 2,3$	$1,9\pm1,0$	$0,7\pm0,6$
	Bar commun / Gobie	$0,9\pm0,6$	$1,8\pm1,0$	$0,\!2 \pm 0,\!2$
b	Sole / Gammare	NA	NA	NA
	Sole / Néréis	NA	NA	NA
	Sole / Scorbiculaire	NA	NA	NA
	Bar commun / Crevette blanche	$1,9 \pm 0,8$	$3,6 \pm 1,2$	$1,\!4 \pm 0,\!5$
	Bar commun / Sprat	19,0 ± 17,0	38,9 ± 32,9	$6,6 \pm 4,7$
	Bar commun / Anchois	2,1 ± 1,1	$1,5 \pm 0,5$	$0,5\pm0,3$
	Bar commun / Gobie	$1,5 \pm 0,7$	$3,5 \pm 1,4$	$0,\!4 \pm 0,\!2$

Pour les RFA, les BMF et BMF_{TL} moyens sont représentés **Tableau 64** et **Tableau 65**, respectivement. Peu de BMF ou BMF_{TL} sont supérieurs à 1 en comparaison aux autres familles. Contrairement aux PCB, OCP et PBDE, les valeurs de BMF et BMF_{TL} de l'anti-DDC-CO sont supérieures quand elles sont exprimées en pf. Les valeurs des BMF et BMF_{TL} du syn-DDC-CO exprimées en pl pour le couple sole / gammare sont comparables aux valeurs de BMF et BMF_{TL} de BMF et BMF_{TL} de BMF et BMF_{TL} de SCB-153, -138 et -180.

Pour le syn-DDC-CO des valeurs de BMF_{TL} comprises entre <0,1 et 0,6 sont observées pour des couples poisson / poisson issu du lac Winnipeg, les BMF_{TL} tendent à être supérieurs dans le lac Ontario (0,1 - 12) (Tomy et al., 2007). Pour l'anti-DDC-CO les valeurs de BMF_{TL} s'étendent de 0,8 à 11 dans le lac Winnipeg et de 0,1 à 11 dans le lac Ontario (Tomy et al., 2007). En dehors des BMF_{TL} supérieurs à 10 observés sur des couples truite / éperlan et doré jaune / poisson blanc, les BMF_{TL} observés sont compatibles avec les valeurs déterminées dans cette étude.

	1 0		11 /	
		DDC-Ant	anti-DDC-CO	syn-DDC-CO
a	Sole / Gammare	NA	$1,0\pm0,3$	$1,5 \pm 0,7$
	Sole / Néréis	NA	$0,7\pm0,2$	$0,9\pm0,4$
	Sole / Scorbiculaire	$1,0\pm0,2$	$1,1 \pm 0,3$	$0,9\pm0,4$
	Bar commun / Crevette blanche	NA	$1,3 \pm 0,1$	$0,7\pm0,1$
	Bar commun / Sprat	NA	$0,8\pm0,04$	$0{,}2\pm0{,}02$
	Bar commun / Anchois	NA	$1,7 \pm 0,1$	$0,8\pm0,1$
	Bar commun / Gobie	NA	$1,7 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
b	Sole / Gammare	NA	$0,9 \pm 0,2$	1,9 ± 0,9
	Sole / Néréis	NA	$0,\!3\pm0,\!1$	$0,6\pm0,3$

Tableau 64 : Résumé des facteurs de bioamplification (moyenne ± intervalle de confiance) pour les RFA avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont indiquées en gras ; (NA= non applicable)

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

Sole / Scorbiculaire	$1,3 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,7$
Bar commun / Crevette blanche	NA	$0,5 \pm 0,1$	$0,8\pm0,2$
Bar commun / Sprat	NA	$1,9 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,2$
Bar commun / Anchois	NA	$0,\!6 \pm 0,\!1$	$0,9\pm0,2$
Bar commun / Gobie	NA	$1,1 \pm 0,2$	1,4 ± 0,3

Tableau 65 : Résumé des facteurs de bioamplification normalisés par le niveau trophique (moyenne ± intervalle de confiance) pour les RFA avec des teneurs exprimées en pf (a) et en pl (b) ; les valeurs de BMF >1 sont indiquées en gras ; (NA= non applicable)

		DDC-Ant	anti-DDC-CO	syn-DDC-CO
а	Sole / Gammare	NA	$1,0 \pm 0,2$	$1,3\pm0,4$
	Sole / Néréis	NA	$0,8\pm0,3$	$0,9\pm0,4$
	Sole / Scorbiculaire	$1,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$	$0,9\pm0,2$
	Bar commun / Crevette blanche	NA	$1,3 \pm 0,1$	$0,7\pm0,04$
	Bar commun / Sprat	NA	$0,7\pm0,1$	$0,\!1\pm0,\!04$
	Bar commun / Anchois	NA	$2,0 \pm 0,3$	$0,8\pm0,1$
	Bar commun / Gobie	NA	1,9 ± 0,3	$0,\!6\pm0,\!05$
b	Sole / Gammare	NA	$1,0 \pm 0,2$	1,6 ± 0,5
	Sole / Néréis	NA	$0,3\pm0,1$	$0,5\pm0,2$
	Sole / Scorbiculaire	$1,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,3$
	Bar commun / Crevette blanche	NA	$0,5 \pm 0,1$	$0,8\pm0,2$
	Bar commun / Sprat	NA	$2,3 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,5$
	Bar commun / Anchois	NA	$0,5\pm0,2$	$0,9\pm0,2$
	Bar commun / Gobie	NA	$1,1 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,5$

Ainsi, un nombre plus important de BMF et BMF_{TL} sont supérieurs à 1 lorsque les teneurs sont exprimées en pl, hormis pour l'anti-DDC-CO. De même, un nombre plus important de valeurs de BMF ou BMF_{TL} sont supérieures à 1 lorsqu'un bar commun est considéré comme prédateur, suggérant ainsi une bioamplification plus importante dans le réseau bentho-démersal. Plus de valeurs de BMF et BMF_{TL} sont supérieures à 1 pour les PCB, suivi par les OCP, les PBDE et enfin les RFA. Ainsi, si l'on s'intéresse aux seuls BMF et BMF_{TL} , les RFA (DDC-Ant, syn- et anti-DDC-CO) sembleraient peu bioamplifiables. Cependant, le modèle des BMF et BMF_{TL} peut apparaître trop réducteur dans la mesure où un prédateur ne consomme pas qu'une seule proie ; le calcul d'un BMF composite prenant en compte la diversité du régime alimentaire permet de pallier ce biais. Une métrique plus intégrative telle que le facteur d'amplification trophique permet de considérer l'augmentation moyenne du niveau de contamination entre niveaux trophique.

3.3. Détermination des facteurs d'amplification trophique

Les facteurs d'amplification trophique (TMF), au contraire des facteurs de bioamplification (BMF), ont l'avantage de ne pas considérer un seul couple proie-prédateur mais l'ensemble du réseau trophique, ce qui parait plus pertinent (Gobas et al., 2009). Les TMF sont classiquement déterminés par régression linéaire des teneurs log-transformées en fonction du niveau trophique (Tomy et al., 2004 ; Haukås et al., 2010 ; Borgå et al., 2012b). Le TMF est ensuite dérivé de la pente de la droite de régression : TMF = 10^{pente} . Dans cette étude, étant donné que les teneurs

en RFA n'étaient pas corrélées avec le taux de lipides, l'ensemble des TMF a été déterminé à la fois sur la base des teneurs normalisées par le taux d'humidité et par le taux lipidique (chapitre V. I.1.6).

Les facteurs d'amplification trophique (TMF) ont été déterminés grâce à trois modèles :

- La régression linéaire réalisée avec XLstat. Ce modèle peut être utilisé seulement s'il y a une fréquence de détection de 100 %. Cependant, il possède certains avantages, il renvoie un R², une *p*-value et une erreur sur la valeur du TMF.
- La régression censurée a été réalisée sous R grâce à la fonction Cenken dans le package Nada (Non-detects And Data Analysis). Ce modèle permet la prise en compte des données censurées et renvoie une *p-value*. L'inconvénient est qu'il n'est pas possible de calculer une erreur sur la pente de la droite de régression, et par conséquent, sur le TMF.
- Le modèle GLMM réalisé avec la fonction LMEC (Linear Mixed-Effects Models with Censored Responses) dans le package R. Ce modèle possède l'avantage de prendre en compte les données censurées et l'hétérogénéité du nombre d'individu par taxon. Il ne renvoie pas de *p-value* mais permet de calculer l'erreur sur la pente de la droite de régression.



Figure 93 : TMF estimé sur la base des teneurs ajustées au pf et au pl pour les 3 modèles (les barres d'erreur représentent l'intervalle de confiance à 95 % pour la régression linéaire et le modèle GLMM) ; l'absence de valeurs pour les 3 modèles traduit de la non significativité de la pente

La Figure 93 représente les TMF déterminés grâce aux 3 modèles en pf et pl. La régression linéaire n'a pu être appliquée que pour les CB-101,-118, -153, -138, -180, 4,4'-DDE et le syn-DDC-CO ; la *p-value* était < 0,05 seulement pour les CB-138 et CB-180 (en pf et pl), et seuls les TMF de ces composés sont reportés sur la figure. Le modèle Cenken avec prise en compte des données censurées n'a permis de calculer des TMF (*p-value* < 0,05) que pour les CB-138, -180 en pf et en pl et seulement pour CB-153 en pl. Il est important de remarquer que les TMF déterminés avec la régression linéaire (en pf et pl) et les modèles Cenken (pf et pl) et GLMM (pf) ne sont pas significativement différents. Il semble toutefois préférable d'utiliser le modèle GLMM qui permet de calculer le plus grand nombre de TMF et qui a l'avantage de prendre en compte les données censurées et l'hétérogénéité du nombre de taxons. Il est notable

que les TMF déterminés avec le modèle GLMM sont presque toujours supérieurs (à l'exception du CB-52 où la différence n'est pas significative) lorsqu'ils sont exprimés en pf par rapport au pl. Malheureusement, ce résultat ne peut pas être comparé avec la littérature, puisque les TMF des POP sont le plus souvent obtenus avec des teneurs en pl. En dehors des TMF calculés pour le HBCD (Haukås et al., 2010), les TMF_{pl} et TMF_{pf} ne sont généralement pas indiqués dans les mêmes publications pour les PCB, OCP, PBDE. Dans la publication de Haukås et al. (2010), un TMF plus important était observé quand le TMF était calculé à partir de teneurs en pf (α -HBCD : TMF_{pf} = 9,1 ; TMF_{pl} = 2,6), ceci est en accord avec les résultats de cette étude. Pour essayer de comprendre ce phénomène, un test de corrélation a été fait entre le δ^{15} N et le taux de lipides des 52 échantillons de cette étude (test de Pearson : coefficient de détermination = 0.001; *p-value* = 0.865), et aucune corrélation n'est visible entre ces paramètres. Ainsi, le taux de lipides n'est pas forcément plus important quand le $\delta^{15}N$ (proxy du niveau trophique) est élevé. Ceci pourrait expliquer pourquoi les TMF_{pl} sont moins importants que les TMF_{pf}, en effet, des organismes gras comme les sprats avec un taux lipidiques compris entre 5,7 et 16 % en étant exprimés en pl auront une teneur minimisée par rapport à leur position trophique (exemple avec le CB-153 en pl et pf en Figure 94) ce qui aura tendance à minimiser la pente et donc la valeur du TMF.



Figure 94 : Log de la teneur du CB-153 en pl (a) et pf (b) en fonction du niveau trophique. Position des sprats en fonction de la normalisation des teneurs en pl ou pf

Dans la partie I.3.1 de ce chapitre, une attention particulière avait été portée sur les facteurs de correction utilisés pour convertir les teneurs dans le filet de poisson en teneurs dans l'organisme entier, notamment pour le CB-52 et le BDE-47. Le **Tableau 66** et le **Tableau 67** présentent les différentes valeurs de TMF_{pf} et TMF_{pl} respectivement avec les différents facteurs de corrections. Le modèle GLMM, apparaissant plus fiable et permettant de calculer un plus grand nombre de TMF, a été le seul modèle utilisé pour calculer ces TMF. Il apparait que, quel que soit le facteur de correction utilisé, il n'y a pas de différence significative entre les valeurs de TMF. Ceci est potentiellement dû au faible nombre de poissons concernés par l'application de ce facteur de correction : 15 poissons (5 soles, 5 mulets et 5 bars communs) sur 52 individus.

Tableau 66 : TMF_{pf} des CB-52 et BDE-47 déterminés pour les différents facteurs de correction (FC) avec le modèle GLMM (IC : intervalle de confiance)

Composé	Description facteur de correction (FC)	Valeur FC	TMF	bornes de IC à 95%
	Médiane FC PCB	2,88	1,08	0,58 - 1,59
CB-52	CB-28	1,02	0,90	0,48 - 1,31
	CB-101	4,33	1,17	0,61 - 1,73
	Médiane FC PBDE	1,92	0,95	0,85 - 1,04
BDE-47	BDE-49+71	2,34	0,96	0,86 - 1,06
	BDE-100	1,35	0,92	0,82 - 1,01

Tableau 67 : TMF_{pl} des CB-52 et BDE-47 déterminés pour les différents facteurs de correction (FC) avec le modèle GLMM (IC : intervalle de confiance)

Composé	Description facteur de correction (FC)	Valeur FC	TMF	bornes de IC à 95%
	Médiane FC PCB	2,77	0,78	0,51 - 1,06
CB-52	CB-28	0,83	0,64	0,43 - 0,85
	CB-153	3,42	0,81	0,52 - 1,11
	Médiane FC PBDE	1,61	0,63	0,59 - 0,67
BDE-47	BDE-49+71	1,89	0,67	$0,\!64-0,\!70$
	BDE-100	1,09	0,60	0,57 - 0,63

La Figure 95 synthétise les TMF déterminés exclusivement avec le modèle GLMM. Les différentes valeurs de TMF des POP historiques et des RFA déterminées dans un réseau trophique macrotidal sont ainsi répertoriées sur un même graphique et vont pouvoir être comparées. Comme observé précédemment, les valeurs de TMF sont plus élevées lorsque les TMF sont exprimés en pf. Les CB-52, CB-118, BDE-47, BDE-49+71 et BDE-100 sont les seuls composés dont le TMF n'est pas significativement supérieur à 1, que ce soit en pf ou pl, suggérant une bio-dilution le long de la chaine trophique. Peu de valeurs de TMF_{pl} sont supérieures ou égales à 1 : CB-101, CB-138, 2,4'-DDT, BDE-154, anti-DDC-CO. D'après ces données, le CB-153 utilisé comme référence positive d'amplification trophique (Borgå et al., 2012b) afin de valider notre stratégie expérimentale, apparaitrait semblablement bioamplifiable aux CB-138, -180, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT, BDE-154 et à l'anti-DDC-CO. Les OCP, notamment le 2,4'-DDD ou le 4,4'-DDD ont des valeurs de TMF comparables à celles de l'anti-DDC-CO. Les PBDE en dehors du BDE-154 semblent moins bioamplifiables que les autres familles avec des valeurs de TMF inférieures à celles observées pour le DDC-Ant et l'anti-DDC-CO. Concernant les PCB, le CB-101 a une valeur de TMF plus élevée que les autres congénères dans cette étude. Ceci peut apparaitre un peu surprenant dans la mesure où Kelly et al. (2008) ont observé que les TMF des CB-101, -138, -153, et -180 étaient équivalentes (9,8 – 11) tandis que dans l'étude de Hallanger et al. (2011) les TMF du CB-101 (1,7 - 2,5) étaient bien inférieures au TMF du CB-153 (7, 2 - 32).



Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

Figure 95 : TMF déterminés avec le modèle GLMM en pf et pl

La Figure 96 représente les valeurs de TMF en fonction du log Kow, que ce soit pour les PCB, OCP, PBDE ou RFA, aucune relation significative (test de Pearson ; p-value > 0,05) entre les valeurs de TMF et le log de Kow n'est observée. Cependant, il est à noter que tous les composés pour lesquels une valeur de TMF a pu être calculée ont un log Kow > 5; il s'agit donc de composés qui sont généralement considérés comme bioamplifiables (Gobas et al., 1999). En effet, les composés avec un log Kow < 5 ne montrent généralement pas une tendance à se bioamplifier, car les organismes aquatiques éliminent ces composés par les surfaces respiratoires et évitent les processus d'absorption gastro-intestinale. Cependant, à mesure que l'hydrophobicité augmente (log Kow> 5), l'élimination par les voies respiratoires ralentit et l'absorption gastro-intestinale devient significative, ce qui entraîne une bioamplification à moins que les composés soient métabolisés à un taux significatif (Gobas et al., 1999).



Figure 96 : TMF en pf (a) et pl (b) en fonction du log de Kow pour les PCB, OCP, PBDE et RFA

Les TMF observés dans la littérature apparaissent très variables. Les comparaisons qui suivent ont été faites avec des TMF calculés sur la base de teneurs normalisées par le taux de lipides Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens car les TMF des PCB, OCP, PBDE et RFA sont majoritairement déterminés de cette façon dans la littérature (Figure 97).

Pour la comparaison des PCB avec la littérature, le CB-153 a été choisi car ce composé est majoritaire dans les organismes, et il est utilisé comme témoin positif d'amplification trophique. Les valeurs de TMF du CB-153 sont très variables (**Figure 97a**). Cependant, les valeurs de TMF du CB-153 sont comparables aux valeurs relativement basses observées en estuaire de l'Escaut ou en mer d'Ariake.

Pour les OCP, le 4,4'-DDE a été sélectionné pour être comparé à la littérature, car il est majoritaire dans les échantillons et ce composé était détecté dans 100% des échantillons. La valeur du TMF déterminée dans cette étude est inférieure bien que peu différente de celle déterminée dans l'estuaire de l'Escaut. Elle est cependant bien inférieure aux valeurs de TMF déterminées dans le lac Taihu, dans un lac du plateau tibétain ou encore dans la mer Jaune (**Figure 97b**).

Concernant les PBDE, le BDE-47, composé le plus abondant dans les échantillons, est caractérisé par un TMF < 1 dans cette étude alors que les TMF pour ce composé sont généralement supérieurs à 1 (estuaire de l'Escaut Occidental, Arctique, Baie de Liaodong en Chine, bassin du Rhône) (**Figure 97c**).

Pour les RFA, les valeurs de TMF retrouvées dans la littérature sont extrêmement variables. Pour le DDC-Ant, une valeur de TMF de $0,78 \pm 0,07$ est déterminée dans cette étude, ceci est en accord avec la valeur de TMF déterminée dans le grand canal de Pékin-Hangzhou (non significativement supérieur à 1) (Wang et al., 2015). Pour le syn-DDC-CO et l'anti-DDC-CO les valeurs de TMF trouvées dans la littérature sont élevées dans le réseau d'eau douce très contaminé du Sud de la Chine (Wu et al., 2010) (**Figure 97d**). Tandis que la valeur de TMF pour le syn-DDC-CO déterminée dans le lac Winnipeg (Tomy et al., 2007) est en accord avec celle déterminée dans cette étude. De même, les valeurs de TMF en anti-DDC-CO déterminées dans le Lac Winnipeg et dans le grand canal de Pékin-Hangzhou (Tomy et al., 2007 ; Wang et al., 2015) sont proches de celles observées dans cette étude (**Figure 97d**).

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens



Figure 97 : Comparaison des TMF du CB-153 (a), du 4,4'-DDE (b), du BDE-47 (c) et de l'anti- et syn-DDC-CO (d) de l'Estuaire de la Gironde (en bleu) avec les valeurs issues de la littérature (Tomy et al., 2007 ; Tomy et al., 2008 ; Wu et al., 2010 ; Wang et al., 2012 ; Byun et al., 2013 ; Ma et al., 2013 ; Van Ael et al., 2013 ; Brandsma et al., 2015 ; Kobayashi et al., 2015 ; Wang et al., 2015 ; Ren et al., 2017) et de la publication 4 pour le bassin du Rhône

Ainsi, peu de TMF_{pl} étaient supérieures à 1. Ceci peut être expliqué par les teneurs plus élevées de certains taxons benthiques, situés à la base de la chaîne trophique (ex : scrobiculaires). Cependant, même si les valeurs de TMF étaient faibles, certains RFA étaient autant voire plus bioamplifiables que certains POP historiques. C'est le cas, par exemple, de l'anti-DDC-CO qui était autant bioamplifiable que le CB-153, le 2,4'-DDD ou encore le 4,4'-DDD et plus bioamplifiable que le BDE-47. Il a également été observé une grande variabilité des TMF pour un même composé entre la littérature et cette étude. Cette variabilité peut résulter de différents facteurs comme le nombre d'échantillons, le traitement des échantillons (filets *vs* organismes entiers), les propriétés intrinsèques des différents organismes, les différences entre les réseaux trophiques et les caractéristiques des écosystèmes (lac, estuaire ou zone marine). Mais aussi, les variations spatiales ou saisonnières de la contamination du milieu, ou encore les variations temporelles des signatures isotopiques des organismes étudiés. Une variabilité supplémentaire peut également découler des différentes stratégies de traitement de données (par exemple, la régression linéaire *vs* le modèle GLMM) (Borgå et al., 2012b).

Les teneurs en estuaire de Gironde, se sont révélés, pour la majorité des composés, relativement faibles en comparaison avec d'autres milieux. Les PCB étaient présents à des teneurs de l'ordre de la dizaine de ng.g⁻¹ pf, tandis que les OCP étaient présents à des teneurs de l'ordre du ng.g⁻¹ pf, les PBDE et les RFA à des niveaux plus faibles de l'ordre de 0,1 ng.g⁻¹ pf. Les isomères du HBCD ont été très peu détectés.

Les BMF et BMF_{TL} déterminés dans cette étude étaient plus fréquemment supérieurs à 1 lorsque le prédateur était un bar commun, suggérant ainsi une bioamplification plus importante dans le réseau bentho-démersal. Aux vues des variabilités observées entre les différents couples, il apparait difficile d'utiliser les BMF et BMF_{TL} pour caractériser la bioamplification. Une métrique plus intégrative telle que le TMF considérant l'augmentation moyenne du niveau de contamination entre niveaux trophiques parait plus adaptée.

Les TMF déterminés dans le cadre de cette étude, se sont révélés globalement assez faibles. Ceci pourrait être lié à la structure du réseau trophique, en effet des organismes benthiques filtreurs tels que les scrobiculaires et les huitres, situés à la base de la chaine trophique, étaient caractérisés par des teneurs élevées en PCB, OCP, PBDE, HBCD, RFA. Ceci est peut-être le résultat de l'exposition accrue de ces organismes en raison de la forte turbidité de l'estuaire de la Gironde. Du fait des teneurs élevées chez les organismes situés à la base de la chaine trophique, les écarts entre les organismes à la base et en haut du réseau trophique étaient réduits conduisant à des valeurs de TMF faibles.

D'autre part, en raison d'une trop faible fréquence de détection, peu de TMF ont pu être déterminés pour les RFA. Néanmoins, il a été possible de mettre en évidence le fait que certains RFA étaient autant voire plus bioamplifiables que certains POP historiques.

Publication n°3: Biomagnification study of hexabromocyclododecane (HBCD) diastereoisomers in five river ecosystems

Mathilde Lauzent¹, Hélène Budzinski², Sylvie Augagneur², Karyn Le Menach², Gabriel Munoz¹, Caroline Simonnet-Laprade¹, Benoît Ferrari³, Marc Babut⁴, Olivier Perceval⁵, Pierre Labadie^{2,*}

¹: University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805, LPTC Research Group, F-33400 Talence, France

²: CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC Research Group F-33400 Talence, France

³: Centre Ecotox Eawag/EPFL ENAC IIE-GE, Station 2, CH-1015 Lausanne, Switzerland

⁴: IRSTEA, UR MALY, F- 69626 Villeurbanne, France

⁵: French Agency for Biodiversity/DREC, F-94300 Vincennes, France

* Corresponding author. Contact: pierre.labadie@u-bordeaux.fr

To be submitted to Chemosphere

Highlights

- Biomagnification of HBCD investigated in five riverine food webs
- Trophic magnification factors determined with three different models
- GLMM was found more appropriate to determine TMF
- TMF calculated for Σ -HBCD, α -HBCD and γ -HBCD and > 1 in most cases

Abstract

Hexabromocyclododecane (HBCD) is an additive brominated flame retardant (BFR), used in various domains and ubiquitous in the environment. The present study examined the trophodynamics of HBCD in various rivers and streams in France. HBCD diastereoisomers (α , β and γ) were analysed in fish and benthic invertebrates. Samples were collected from five sites representing different river conditions (e.g. catchment size and anthropogenic pressure). The sum of HBCD isomers (Σ -HBCD: α -, β - and γ -HBCD) concentrations in fish and invertebrates were systematically below the Environmental Quality Standard for biota (EQS_{biota} = 167 ng.g⁻¹ wet weight (ww)) and the molecular pattern was classically dominated by α -HBCD. Trophic magnification factors (TMFs) were determined using three different models (linear regression, left-censored regression and Generalized Linear Mixed Model - GLMM). The GLMM model was found more appropriate because it considers both censored values and the heterogeneity in sample sizes per taxon. TMFs could be calculated for Σ -HBCD, α -HBCD and γ -HBCD, while no TMF was derived for β -HBCD due to low detection rates. TMFs for Σ -HBCD and α -HBCD were consistently > 1, except for one site. TMFs for γ -HBCD were > 1 for one site. To our knowledge, this study provides the first HBCD TMF values for river ecosystems.

Keywords

Hexabromocyclododecane (HBCD); trophic magnification factor (TMF); riverine ecosystems

1. Introduction

Brominated flame retardants (BFRs) are widely used in commercial products to prevent and reduce fire propagation. BFRs are divided into three groups according to their mode of incorporation into the materials: reactive and polymeric groups, relatively stable, and additive BFRs. The latter are simply mixed together with the other components of the polymers, thus, they can more easily be released into the environment (Eljarrat and Barceló, 2011). Hexabromocyclododecane (HBCD) is an additive BFR, used especially in the building sector (e.g. for thermal insulation or molded foam packing) and in textiles (e.g. household furniture and appliances) where it is added to expanded (EPS) and extruded (XPS) polystyrene foams (Jeannerat et al., 2016). Commercial HBCD corresponds to a mixture of the three main isomers γ -HBCD (75 to 89%), α -HBCD (10 to 13%) and β -HBCD (1 to 12%) (Covaci et al., 2006a). In the European Economic Area, HBCD is manufactured and / or imported in the range of 10 000 and 100 000 tons per year (ECHA, 2016).

HBCD is ubiquitous in the global environment; its occurrence has been reported in fish and invertebrates (Miège et al., 2012; Son et al., 2015), in breast milk (Thomsen et al., 2010; Carignan et al., 2012) or in abiotic environment compartments such as sediments (Poma et al., 2014; Drage et al., 2015). It is even found in the Arctic environment (de Wit et al., 2010) which indicates its long-range transport potential. Therefore, HBCD began to be regulated. Since 2011, HBCD is subject to authorization (regulation n°143/2011 UE) and considered as persistent, bioaccumulative and toxic (PBT). In 2013, HBCD was included in the Annex A of the Stockholm Convention, and it became a priority substance in the European Water Framework Directive (directive 2013/39/EU of the European parliament and of the council). HBCD is very toxic to aquatic life with long lasting effects and may cause harm to breast-fed children (ECHA, 2016); moreover, this compound is suspected of damaging fertility or the unborn child (ECHA, 2016). As a consequence, an Environmental Quality Standard (EQS) was set for biota which was considered as the most sensitive comportment, this EQSbiota took into account the sum of α -, β - and γ -HBCD (167 ng.g⁻¹ ww, target biota, i.e. fish) (directive 2013/39/EU of the council).

Recent technical workgroups have concluded that field-derived trophic magnification factors (TMFs) are useful in characterizing the bioaccumulation potential of a chemical (Conder et al., 2012). Unlike the biomagnification factor, which represent individual species biomagnification metrics which may be highly variable from one predator–prey combination to another (Wang et al., 2015), TMF have the advantage to represent the average prey to predator transfer of a chemical through food webs (Gobas et al., 2009). TMF is determined empirically, using field measures of both log-transformed contaminant concentrations and relative trophic level in food webs (Fisk et al., 2001; Jardine et al., 2006; Borgå et al., 2012b). For TMF > 1, biomagnification is significant, which mean that dietary absorption occurs faster than elimination: conversely, TMF < 1 is indicative of trophic dilution (Borgå et al., 2012b). Following the adoption of directive 2013/39/EU, the application of TMF in the predictive way has been suggested, in the context of freshwater bodies monitoring (European Commission, 2014), although their use in the regulatory remains controversial (Mackay et al., 2016). This application would allow predicting EQS_{biota} exceedance while using surrogate taxa such as invertebrates or fish at a lower trophic level (TL) than the TL corresponding to the EQS_{biota}, i.e. TL = 4.

The biomagnification potential of HBCD has been mainly studied in lake (Tomy et al., 2004; Wu et al., 2010a; Zhang et al., 2013) or marine (Tomy et al., 2008; Zhang et al., 2013) food 265

webs. In contrast, to our knowledge, the biomagnification potential of HBCD in river ecosystems has not been documented yet. The present study aimed at analysing HBCD isomers (α , β and γ) in fish and benthic invertebrates from five study sites, located in south-eastern France, representing different river conditions (e.g. catchment size and anthropogenic pressure). Trophic magnification factor for HBCD were derived from these field data and the spatial variability of TMF was also investigated, in order to determine whether it may be used as a robust predictive tool.

2. Materials and methods

2.1. Study sites and sample collection

Samples were collected from five sites in south-eastern France: the river Rhone at "Lône : île du Beurre" (site 1) (45° 28' 35.00" N, 4° 46' 55.46" E), the canal Catelan at La Verpillière (site 2) (45° 38' 43.01" N, 5° 09' 52.36" E), the river Le Furan at Andrezieux (site 3) (45° 31' 24.92" N, 4° 15' 23.50" E), the river La Luynes at Aix-en-Provence (site 4) (43° 28' 48.27" N, 5°25' 23.76" E), the river La Bourbre at Tignieu-Jameyzieu (site 5) (45° 43' 28.68" N, 5° 09' 16.30" E).

Two campaigns were organized at each site in summer and autumn, in 2013 for sites 1 and 2 and in 2014 for sites 3, 4 and 5 (see Table SI-1 in the Supporting Information (SI) for further details on sampling). Benthic invertebrates were collected from the river bed with a surber net and sorted on site with sieves of decreasing mesh (2.5 mm to 500 µm), by family or genus. Samples were placed in plastic boxes filled with water from the collection site and transferred to the laboratory in cool boxes. Invertebrate samples were then weighed, frozen and freeze-dried. Two fish species were also sampled by electric fishing, namely barbel (*Barbus barbus*) and chub (*Squalius cephalus*); in addition, overnight fishing with nets was also performed at site 1 in order to get larger specimens. Fish were anesthetized with eugenol and transported to the laboratory in a refrigerated cooler at 4 °C. Within 24 hours of collection, fish were measured, weighed and subsequently frozen.

For practical reasons, analyses had to be performed on fillets for fish collected in 2013. However, fish collected in 2014 could be analysed as whole individuals; a number of individuals collected in 2014 (n=7) were dissected, so as to measure HBCD levels in three organs or compartments (i.e. fillet, liver, and offal, i.e. carcass + viscera + skin). Fillet to whole-body HBCD level conversion factors could then be calculated using these results (see SI-1 for further details), which allowed for the expression of results obtained on fish collected in 2013 on a whole-body basis. Note that HBCD analyses were performed on fish tissues previously freeze-dried and finely ground.

2.2. Chemicals and standards

Dichloromethane (DCM) was provided by Accros Organics (Noisy le Grand, France). Pentane, acetonitrile (ACN) and methanol (MeOH) were obtained from JT Baker (Atlantic Labo, Bruges, France), sulfuric acid Sharlau (95-98% extra pure) was purchased from ICS (Gradignan, France). Silica gel (0.063–0.2 mm, Merck) was purchased from VWR International (Strasbourg, France). Silica was cleaned-up with DCM prior the preparation of acidified silica

gel, which was obtained by mixing 600 g of silica gel and 400 g of sulfuric acid and activation overnight at 200 °C (Muller et al., 2001).

HBCD diastereoisomers (α , β and γ) and the internal standard ¹³C₁₂- α -HBCD were provided by Wellington Laboratories (via BCP Instruments, Oullins, France). All working solutions were prepared in MeOH at 75 to 85 ng.g⁻¹ each for the α - β - γ -HBCD mixture and at 225 ng.g⁻¹ for internal standard; these solutions were stored at -20 °C.

2.3. Lipid content

To determine the lipid content of each sample, approximately 0.1 g of sample was weighed and extracted with DCM using an accelerated solvent extractor (ASE 350, Dionex, France) at 100 °C and 100 bar. The obtained extracts were evaporated using a Vacuum Evaporation System (Rapidvap Labconco, USA). The residue weight was obtained to determine the lipid content.

2.4. HBCD analysis

Approximately 0.5 g of tissues was weighed in a glass vessel, ${}^{13}C_{12}$ - α -HBCD was added (3 ng) prior microwave assisted extraction with 12 mL of DCM (Milestone SRL, Sorisole, Italy) at 80 °C during 15 min. Extract was filtered on glass wool and concentrated under a gentle nitrogen flow at 40 °C. Clean-up was performed on columns containing activated copper and acidified silica gel (40 % H₂SO₄ w/w) previously conditioned with 5 mL of pentane; after extract loading, HBCD isomers were eluted with three times 5 mL of a pentane / DCM (90/10, v/v). The eluate was further concentrated, solvent exchanged to MeOH and taken to a final volume of 75 µL.

HBCD isomers were analysed using an Acquity UPLC system (Ultra Performance Liquid Chromatography) connected to a Quattro Premier XE triple quadrupole mass spectrometer (Waters, Saint-Quentin en Yvelines, France). Separation of analytes was achieved using a C18 reverse phase column ($1.7 \mu m$, $100 \times 2.1 mm$; Acquity UPLC BEH C18). The injection volume was set at 5 μ L and the separation was performed at a flow rate of 0.3 mL.min⁻¹ under gradient elution conditions using MeOH / MilliQ water (70/30; v/v) (A) and ACN (B).

Gradient elution was from 90 % A to 0 % A in 4.75 min, kept isocratic for 1.25 min, 0 % A at 6 min to 90 % A at 6.10 min and kept isocratic for 2.90 min. Electrospray ionization was performed in the negative mode. Mass spectrometer parameters were: source temperature 120 °C; desolvatation temperature 450 °C; desolvatation gas flow 800 L.h⁻¹; capillary voltage 2 600 V; cone gas flow 50 L.h⁻¹, cone voltage 20 V; collision energy 10 eV. The mass spectrometer was operated in selected reaction monitoring mode (SRM) and the following SRM transitions were monitored: 640.5 > 80.9 and 640.5 > 78.9 for transition of quantification and confirmation of 13C12- α -HBCD respectively.

Quantification was achieved by internal standard calibration, using a five-point calibration curve covering the concentration range 1 to 800 ng.g⁻¹ for HBCD isomers.

2.5. Stable isotope analyses

The isotopic analysis of fish or invertebrate samples first requires sample defatting, to prevent matrix effects which could lead to biased results. The δ^{13} C of lipids is depleted relative to other biochemical components (Tieszen et al., 1983; Estrade, 2008) which, depending on the lipid content, may have a direct influence on the measured δ^{13} C value (Bodin et al., 2009).

Thus, samples were wrapped with GF/F filters (Whatman) previously baked at 400 °C and extracted with DCM by accelerated solvent extractor (ASE) (100 °C, 100 bar). The matrix was recovered and stored in Eppendorf tubes at room temperature. Then, 0.2 ± 0.1 mg of each sample was weighed in tin capsules (universal soft tin containers vol. 157 µL, Thermo Scientific). The isotopic ratios of nitrogen ($\delta^{15}N$) and carbon ($\delta^{13}C$) were determined using a Thermo Finnigan Delta V Plus EA-IRMS (Elemental Analyser – Isotope Ratio Mass Spectrometry) with a Conflo IV interface. The carbon and nitrogen isotope composition was expressed as per mil (‰) in the δ notation. For measurements of $\delta^{13}C$, $^{13}C/^{12}C_{\text{standard}}$ was represented by bottled CO₂ calibrated to the reference standard USG24. For measurements of $\delta^{15}N$, $^{15}N/^{14}N_{\text{standard}}$ was represented by atmospheric nitrogen (Mariotti, 1983), bottled N₂ was used and calibrated according to the IAEA-N₂ certified standard. Fish or invertebrate isotopic analyses were performed using a peak jump method to simultaneously analyse carbon and nitrogen. Tests were routinely performed to ensure data reliability (see SI-2).

2.6. Quality control

2.6.1. HBCD isomer analyses

To ensure quality assurance, procedural blanks were regularly analysed (n = 21) and HBCD isomers were never detected.

Limits of detection (LODs) were classically derived from the signal-to-noise ratio (S/N): the LOD was set at S/N = 3. LODs were in the range $0.1 - 0.8 \text{ ng.g}^{-1}$ dry weight (dw) (i.e. 0.04 - 0.09 in ng.g⁻¹ wet weight (ww)) for HBCD isomers.

In addition, accuracy was evaluated thanks to a sample of fish tissue *S. solea* with nondetectable HBCD levels which was spiked at 8 ng.g⁻¹ dw (n = 12): 108 ± 21 % for α - HBCD, 78 ± 24 % for β -HBCD and 81 ± 14 % for γ -HBCD. Furthermore, an in-house reference matrix (European eel *Anguilla anguilla* muscle) was regularly analysed (n = 5) to assess the intermediate precision. The observed relative standard deviation was 21% for α -HBCD while that of β -HBCD and γ -HBCD was not assessed since the levels of these isomers was either below or near the LOD in *A. anguilla* samples.

2.6.2. Stable isotope analyses

Capsule blanks (empty tin capsule) were analysed at the beginning of each sequence. Every 10 – 15 analysis, several reference standards (USG24, IAEA-N₂ and mussel tissues an in-house reference sample) were analysed to control analytical drifts. Then, $\delta_{13}C$ and $\delta_{15}N$ values were corrected by the reference standard (USG24 $\delta^{13}C = -16.1 \pm 0.2$ ‰ for carbon and IAEA N₂ $\delta^{15}N = 20.3 \pm 0.2$ ‰ for nitrogen). Good intermediate precision was observed for both $\delta^{13}C$ (USG 24 = -16.1 ± 0.3 ‰ (n = 47); mussel = -14.4 ± 0.6 ‰ (n = 30)) and $\delta^{15}N$ (IAEA N₂ = 20.3 ± 0.1 ‰ (n = 34); mussel = 13.3 ± 0.2 ‰ (n = 32)).

2.7. Calculation of trophic level and trophic magnification factors

Trophic level (TL) determination was completed according to Equation 1 (Post, 2002):

Equation 1:
$$TL = 2 + (\delta^{15}N_{predator} - \delta^{15}N_{base}) / \Delta^{15}N$$

where the trophic position of the base organism was set at 2 for primary consumers. In the absence of specific knowledge of the studied trophic chains, $\Delta^{15}N$, the mean isotopic

enrichment factor, was set at 3.4 ‰ as recommended by Jardine et al. (2006) and Borgå et al. (2012).

Trophic Magnification Factors (TMF) were determined by linear regression of logarithmically transformed concentrations against TL (Tomy et al., 2004; Haukås et al., 2010; Borgå et al., 2012), using three different models. TMF were determined by linear and censored regression (which takes into account left-censored values) thanks to Equation 2:

Equation 2:
$$Log [HBCD] = a + b \times TL$$

where a is the intercept and b the slope.

The third model which was based on the Generalized Linear Mixed Model (GLMM) is presented in Equation 3. This equation, represents a standard linear regression between log-transformed HBCD concentration and TL, and it includes a random effect on species. Thus, this model considered both censored values and heterogeneity in the number of individuals per taxon (Munoz et al., 2017).

Equation 3: Log [HBCD] = $\sim TL + (1|Species)$

In all cases, TMF was derived from the slope of the regression line (Equation 4).

Equation 4:
$$TMF = 10^{slope}$$

2.8. Statistics

R statistical software (R version 2.15.3, R Core Team, 2013), XLstat 2015 and SigmaPlot 12.5 were used to conduct data analysis. Normality was assessed with the Shapiro-Wilk test. Since the normality of distributions was not verified, two non-parametric test, Mann-Whitney (k = 2) and Kruskal-Wallis (k > 2) were used to determine the significance of inter-group differences; the statistical significance was set at p < 0.05. Comparisons of two distributions were carried out with the Kolmogorov-Smirnov test (level of significance 5 %). XLstat 2015 was used to perform linear regression. R statistical software was used to conduct censored regression (cenken function, NADA (Non-detects And Data Analysis) R-package) and GLMM, implemented with the LMEC (Linear Mixed-Effects Models with Censored Responses) function in R-package (Vaida and Liu, 2012). According to Helsel (2012) for smaller sample size (< 50) censored regression and GLMM models can only be used if less than 80 % of the values are censored. In this study, TMF were calculated if less than 61 % of the values were censored.

3. Results and discussion

3.1. HBCD concentrations and isomer pattern

 α -HBCD was the most abundant isomer and it was detected in all samples, excepted two samples from sites 1 and 5. This is in good agreement with previous reports of the ubiquity of HBCD in aquatic ecosystems (e.g. Munschy et al., 2013). Considering all sites, the average detection frequency for γ -HBCD was 52 ± 11 %, while that of β -HBCD was lower and more variable (17 ± 17 %). This is consistent with previous studies that showed that β -HBCD was usually below detection limits in biota (Tomy et al., 2004, 2008; Son, et al., 2015).

The concentrations of HBCD isomers (ng.g⁻¹ ww) and lipid content are summarised in tables SI-3 and SI-4. Overall, median Σ -HBCD levels were in the range 0.05 – 1.66 ng g⁻¹ ww and

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

0.19 - 1.64 ng g⁻¹ ww for fish fillet and invertebrates, respectively. According to the EU WFD, site compliance with the EQS_{biota} relies on concentrations in whole body of fish. However, in this study some fish were analysed as whole individuals and some were analysed as fillet, but to compare to EQS_{biota} and to minimize the biases associated with the calculation of TMFs concentration expressed on whole-body were necessary. That's why, for the following results, HBCD concentrations in fish were expressed on a whole-body (WB) basis; when necessary, a correction factor was applied in order to estimate WB concentrations from fillet concentrations. Thus, correction factors of 5.10 and 2.48 were applied to concentrations expressed in wet weight (ww) and lipid weight (lw) respectively (see section SI-1 for further details). Finally, Σ -HBCD was systematically lower than the EQS_{biota} (EQS = 167 ng.g⁻¹ ww).

In fish, the highest concentrations were observed at site 1 (Σ -HBCD concentrations reached as high as 106 ng.g⁻¹ ww) which is located approximately 40 km downstream of Lyon and it is impacted by both urban and industrial inputs (Miège et al., 2012). Mean Σ -HBCD in whole body fish were in the range 1.3 – 25.9 ng.g⁻¹ ww; site contamination ranks were as follows: site $1 > \text{site } 2 \approx \text{site } 3 > \text{site } 4 \approx \text{site } 5$ (Figure 1). The intraspecific variability of Σ HBCD of chub present on sites 2 – 5 and barbel on sites 1 – 2 and 5 was important, as evidenced by the coefficient of variation (CV) observed in chub (13 – 84 %) and barbel (50 – 110 %). High intraspecific variability was observed for fish from the site 1 (CV: 110 %), in contrast to site 3 and 4: 12 and 65 % respectively. The CV at 110 % observed in barbel could be explicated by sampling, in this site both adult and juvenile common barbel individuals were collected. These CV observed in barbel and chub are consistent with Pulkrabová et al. (2007).

For invertebrates, mean \sum -HBCD were in the range 0.3 – 1.4 ng.g⁻¹ ww; site contamination ranks were as follows: site 4 > site 5 > site 1 > site 3 > site 1. Moreover, at sites 1 – 3, \sum -HBCD concentrations in fish were significantly higher than those observed in invertebrates, while there was no significant difference between fish and invertebrates at sites 4 – 5 (Figure 1).



Figure 1: Box plot of \sum *-HBCD (ng.g⁻¹ ww). Identical letters indicate the absence of significant difference*

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

HBCD diastereoisomer pattern in invertebrates and fish are shown in Figure 2. The relative abundance of α -HBCD was higher than 93 % in fish and higher than 64 % in invertebrates; this isomer is considered as the most stable and most bioaccumulative HBCD isomer (Zhao et al., 2010). γ -HBCD is found in higher concentrations than other isomers in commercial mixtures (75 – 89 % against 10 – 13 % for α -HBCD and 1 – 12 % for β -HBCD) but it is preferentially metabolized into α -HBCD (Covaci et al., 2006; Tomy et al., 2008; Koch et al., 2015). In this study, the relative abundance of γ -HBCD was significantly (*p*-value < 0.005, Mann-Whitney test) higher in invertebrates (31 % for sites 1 and 2) than in fish 7% and 4% for sites 1 and 2 respectively; this might be explained by different metabolic capacities between fish and invertebrates.

Focusing more specifically on the different taxa of invertebrates (Figure 3), it appeared that oligochaetes, bivalve and insects were characterized by a significantly higher contribution of γ -HBCD (32 ± 33 %, 20 % and 14 ± 18 % respectively). Oligochaetes (endobenthic organisms), insect larvae (substrate scrapers) and bivalves (filter feeders) are likely to be exposed to HBCD mainly from the sediment, where γ -HBCD is the dominant isomer (Tomy et al., 2008; Drage et al., 2015). Epibenthic invertebrates such as the crustacean *Gammarus sp.*, or the gastropods (*Physa* and *Potamopyrgus*), were characterized by higher proportions of β -HBCD (6 ± 14 % and 7 ± 3 % respectively) than other invertebrates and fish (Figure 3).



Figure 2: Contamination profiles of HBCD isomers for invertebrates (a) and fish (b)



Figure 3: Contamination profiles of HBCD isomers for taxa of invertebrates (at all sites)

HBCD concentrations are commonly presented in the literature on a lipid-weight basis due to its hydrophobic properties (Haukås et al., 2010). Moreover, lipid content is considered as a major driver of the bioaccumulation for hydrophobic compounds, and lipid-normalised concentrations are often used for the calculation of TMFs. To determine whether HBCD concentration in fish and invertebrates was related to their lipid content, a covariance analysis (ANCOVA) was performed with Σ -HBCD in fish and invertebrates as dependent variable, lipid content as a quantitative explanatory variable, and both species and sites as qualitative explanatory variables. Only variable sites had a significant effect (*p-value* = 0.0001), the others variables lipid content and species were not correlated with concentrations of Σ -HBCD (*p-value* > 0.05). All variables considers altogether explains only 36 % of the variability of Σ -HBCD in fish and invertebrates. These results were in good agreement with Haukås et al. (2010) and Munschy et al. (2013) who reported the absence of significant correlation between HBCD concentrations and lipid content in various aquatic organisms. Thus, in this study, species with the highest lipid contents were not characterized by high concentration in Σ -HBCD, and other controlling factors must be considered (e.g. trophic position, carbon source, etc.).

3.2. Isotopic compositions and trophic levels

Isotopic analyses were carried out on pools of invertebrates and fish fillets. Pinnegar and Polunin (1999) showed that white muscle tissues were the most suitable tissues to perform isotopic analyses for ecological purposes; the δ^{13} C and δ^{15} N signature of these is actually less variable than that of other tissues. However, whole fish were collected from three out of the five sites, while fillets only were collected at the other sites. Thus, the isotopic signatures of fillets and whole-body homogenates were compared for the two fish species and the average values of δ^{13} C in fillets (-27.26 ‰ ± 1.88) and whole fish (-26.82 ± 1.84 ‰) were not significantly different. A similar conclusion could be drawn for δ^{15} N (14.93 ± 1.05 ‰ and 13.56 ± 2.15 ‰ in fillets and in whole-body homogenates, respectively). Therefore, the whole isotopic dataset could be exploited for the subsequent determination of TMF values.

The range of δ^{13} C and δ^{15} N values in fish and invertebrates are shown in Figure SI-2. Sites 2 and 5 were characterized by significantly lower values of δ^{13} C than other sites. In lakes, changes in δ^{13} C between littoral and pelagic zone can be explained by the difference in productivity, which is influenced by the environmental turbulence and the availability of inorganic carbon (Post, 2002). Sites 2 and 5, belong to the same watershed and the lower δ^{13} C values observed at these sites could reflect a lower productivity. In addition, sites 1–2 and 5 were characterized by significantly lower values of δ^{15} N compared to sites 3–4; such a difference may be related to differences of land-use between catchments (Anderson and Cabana, 2006).

For the determination of trophic level, the choice of organisms representing the baseline was mandatory. The selection was based on both the isotopic data (see Figure SI-3) and on the ecology of the available taxa (Tachet et al., 2010). All selected invertebrates (*Corbicula* at site 1, *Oligochaete* at site 2, *Heteroptera* at site 3, *Hydropsychidae* at site 4, *Simuliidae* at site 5) were situated at the baseline of the trophic web and are primary consumers.

3.3. Trophic magnification factors

In addition, the regression analysis needed to compute TMFs may be substantially influenced by the number of samples per taxon, the range of TLs, and the separation that exists between

species (Borgå et al., 2012b). Therefore, several statistical treatments were tested and compared: GLMM, censored regression and linear regression. TMFs were determined based on whole-body HBCD concentrations in individual fish tissues and invertebrates pools, they were calculated on both wet weight and lipid weight (lw) basis, for comparison purposes.

In order to perform the linear regression analysis on data left-censored values were arbitrarily replaced with 0.5 * LOD: this was done only twice (sites 1 and 5, 1 instance each); therefore the influence of these replacements on the regression results should be minimal. Concerning γ -HBCD, the censoring percentage was in the range 39 – 64 % and only the GLMM and censored regression models could be used. For β -HBCD, no model was applied due to the low detection rate.

All the TMF values calculated in this study, along with *p*-values (for linear and censored regression) and lower and upper 95 % confidence interval (for linear regression and GLMM model) are presented in Table SI-5.



Figure 4: TMF \sum -HBCD levels estimated on the basis of concentration adjusted to wet weight (a) and lipid weight (b) with 3 models (error bar for linear regression and GLMM models: 95 % confidence interval)

Figure 4 represents TMFs for \sum -HBCD, estimated on the basis of concentrations adjusted to ww (part a) and lw (part b). Whatever the approach, no TMF could be determined for site 4 which might be the consequences of low differences between level in fish and invertebrates, or may also result from a difference in food-web composition illustrated by the narrower TL range (1.56 for site 4 *vs* 1.79 – 2.99 for the others sites). TMFs expressed with the three models were not significantly different except for site 2 where the TMF estimated through the GLMM result approach was lower which might be the consequences of sampling bias (low number of invertebrates on this site). Censored regression and linear regressions did not allow to determine TMFs for all sites. Concerning TMFs expressed on lw basis (Figure 4 part b), only GLMM allows to determine TMFs at sites 2 and 3; slope were not significant (*p-value* > 0.05) on these sites with censored regression and linear regression. GLMM model seems to correct sampling bias on site 2, and allows to determine TMFs (expressed on lw basis) at sites 2 and 3; we selected accordingly the GLMM model for the subsequent TMF comparisons between sites (Table 1).

GLMM-based TMFs for Σ -HBCD at the five study sites were in the range 1.5 – 7.9 and 1.6 – 4.8 (Table 1) when expressed on a ww and on a lw basis, respectively. The biomagnification of Σ -HBCD was observed for all sites except site 4, where log concentrations in invertebrates and

fish were not different and a weak Δ TL was observed. TMFs for α -HBCD were in the range 3.3 – 11.4 and 1.6 – 6.7 when expressed on a ww and on a lw basis, respectively (Table 1). The biomagnification of α -HBCD was observed for all sites except site on ww basis and only for sites 1, 3 and 5 on lw basis. The TMF of γ -HBCD was significantly > 1 at site 3 only since at other sites, median γ -HBCD concentrations at sites 1 – 2 and 4 – 5 were higher in invertebrates than in fish which suggests a variability of metabolic capacities. This could be due to the greater ability of fish to metabolize γ -HBCD into α -HBCD. Moreover, a few studies performed in arctic marine ecosystem or in temperate lake (Law et al., 2006; Tomy et al., 2008; Haukås et al., 2010), showed that TMF of γ -HBCD was for two of the three publications not higher than 1 which suggest no biomagnification due to metabolization of this compounds by fish (Table SI-6).

Several published studies worldwide allowed TMF values, either for Σ -HBCD, α -HBCD or more anecdotally for γ -HBCD. However, due to methodological differences in the respective experimental designs, such as the use of whole-body or fillet concentrations in fish or the adjustment to lipid content; different data treatment strategies (e.g. simple linear regression *vs* GLMM models) (Borgå et al., 2012b), comparing our findings with these studies is nevertheless not straightforward, Furthermore, the studied ecosystems may differ substantially in terms of latitudinal range or ecosystem characteristics (lake or marine areas), which may control biomagnification (Borgå et al., 2012b).

the OLIVINI model, CI. confidence interval, NS. not significant					
wet weight basis			weight basis	lipio	l weight basis
Site	Compounds	TMF	lower - upper 95% Cl	TMF	lower - upper 95% Cl
1		7.9	6.5 - 9.3	4.8	4.2 – 5.4
2		3.4	1.7 - 5.1	2.2	1. – 3.3
3	∑-HBCD	1.5	1.4 – 1.5	1.6	1.4 –1.8
4		NS		NS	
5		2.8	2.2 – 3.5	2.6	2.4 – 2.8
1		11.4	8.4 - 14.3	6.7	5.3-8.1
2		3.6	1.2 - 6.1	NS	
3	α-HBCD	1.4	1.3 - 1.4	1.6	1.4 - 1.8
4		NS		NS	
5		3.3	2.3 - 4.3	3.8	3.2 – 4.5
1		NS		NS	
2		NS		NS	
3	γ-HBCD	1.4	1.3 – 1.5	2.0	1.6 – 2.3
4		NS		NS	
5		NS		NS	

Table 1: Trophic Magnification Factors of \sum -HBCD, α -HBCD and γ -HBCD calculated using the GLMM model; CI: confidence interval; NS: not significant

Studies about lacustrine food-webs in temperate regions (Tomy et al., 2004; Law et al., 2006; Wu et al., 2010; Zhang et al., 2013) seem to be the closest to river ecosystems considered here. For three of the four publications, concentrations were adjusted to lipid content, which should minimize the effect of using fish fillet instead of whole-body homogenates. With that in mind, for Σ -HBCD, TMF values based on lipid-adjusted concentrations for the French riverine sites from this study (1.6 – 4.8; Table 1) are in the same range as those from TMFs based on lipid-adjusted concentrations in temperate lakes (1.8 – 3.1, Table SI-6). For α -HBCD, the TMFs from this study (1.6 – 6.7; Table 1) are higher than those from TMFs based on lipid-adjusted

concentrations in temperate lakes (2.2 - 2.6, Table SI-6). Note that, in the case of α -HBCD, the TMF ranges were similar for marine (in temperate and arctic ecosystem 1.7 - 2.6) and freshwater systems (only temperate ecosystem 2.2 - 2.6) (Table SI-4). This apparent consistency between TMFs from different systems allows interesting perspective about their use in a predictive way, for instance, in the context of the EU WFD. In this way, in the perspective of TMF application in a predictive way, the use of Σ -HBCD or α -HBCD in lipid-weight basis, who are less variable than γ -HBCD (subject to biotransformation), seems to be more indicated.

4. Conclusion

This study investigated the levels of α -, β - and γ -HBCD in fish and invertebrates sampled in five riverine ecosystems; Σ HBCDs were systematically lower than the EQS_{biota}. The corresponding TMFs were calculated; in the case of fish, whole-body HBCD concentrations were used and, when necessary, a correction factor was used to convert the concentrations determined in fillets. Three different statistical approaches were implemented to compute TMFs: linear regression, censored regression and GLMM. The GLMM model seemed to be the most appropriate because it takes into account left-censored data and unbalanced sampling; moreover, a larger number of TMFs could be calculated using this model. For both Σ -HBCD and α -HBCD, biomagnification along the trophic food web was observed for four out of five study sites; this was the case for one site only for γ -HBCD. To our knowledge, these TMFs are the first TMFs derived for HBCD in river ecosystems. Furthermore, TMFs computed for Σ -HBCD on a lipid-weight basis were consistent with TMF previously reported in literature. Moreover, in the light of these first results, TMFs of Σ -HBCD or α -HBCD seems to be appropriate for using TMF in a predictive way. However, further investigation is required to better understand the factors controlling TMF spatial variability.

Acknowledgments

This study was realized with the financial support of the ONEMA (Convention Irstea 2013-2015 Action 38: Accumulation of priority and emerging contaminants by invertebrates and freshwater fish) in the frame of the Investments for the future Programme, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45). The Aquitaine Region is acknowledged for PhD grant funding (M. Lauzent). CPER A2E (Aquitaine region and FEDER (Europe is moving in Aquitaine with the European Regional Development Fund (FEDER)) are acknowledged for financial support for instrumental acquisition.

Publication n°4: Variability of Trophic Magnification Factors for PBDEs in riverine food-webs

Mathilde Lauzent¹, Marc Babut², Benoît Ferrari³, Pierre Labadie⁴, Karyn Le Menach⁴, Laurent Peluhet⁴, Olivier Perceval⁵, Hélène Budzinski^{4*}

- ¹: Bordeaux University, EPOC, UMR 5805, LPTC Research Group, F-33400 Talence, France
- ²: IRSTEA, UR MALY, F- 69626 Villeurbanne, France
- ³: Centre Ecotox Eawag/EPFL ENAC IIE-GE, Station 2, CH-1015 Lausanne, Switzerland
- ⁴: CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC Research Group F-33400 Talence, France
- ⁵: French Agency for Biodiversity/DREC, F-94300 Vincennes, France

* Corresponding author: helene.budzinski@u-bordeaux.fr

To be submitted to Environmental Pollution

Capsule

Spatial variability of trophic magnifications factors of PBDEs in riverine ecosystems were investigated in order to determine if they can be used in a predictive way.

Highlights

- Biomagnification of PBDEs investigated in the food web of five river ecosystems
- Trophic magnification factors determined with GLMM model
- TMF calculated for ∑PBDEs, ∑PBDEs_{WFD}, BDE-47, BDE-99, BDE-100 and > 1 in most cases
- Use of TMF in a predictive way discussed and BDE-47 or ∑PBDEs_{WFD} seem more adapted

Abstract

The present survey examined the trophodynamics of eleven polybrominated diphenyl ethers (PBDEs; i.e.: BDE-28, -49, -47, -66, -100, -99, -126, -154, -153, -183 and BDE-209) congeners in various rivers and streams in south-eastern France. PBDEs levels were investigated in benthic invertebrates, fish and sediments from five study sites located in the Rhône River basin. Sum of 6 PBDEs congeners (i.e.: BDE-28, -47, -99, -100, -153 and -154) from the Water Framework Directive ($\Sigma PBDEs_{WFD}$) in fillet of fish was systematically higher than the Environmental Quality Standard for biota (EQS_{biota}) set by the European Union Water Framework Directive $(EQS_{biota} = 0.0085 \text{ ng.g}^{-1} \text{ wet weight})$. At each site, nitrogen and carbon stable isotope ratios $(\delta^{15}N \text{ and } \delta^{13}C)$ were measured in all samples, in order to select organisms representing the baseline and determine trophic levels for all taxa. Then, trophic magnification factors (TMFs) were determined using a Generalized Linear Mixed Model which considers both censored values and the heterogeneity in the number of individuals per taxon. Due to the low detection rate of several PBDE congeners, TMFs could be calculated only for Σ PBDEs, Σ PBDEs_{WFD}, BDE-47, BDE-99 and BDE-100. TMFs for Σ PBDEs_{WFD} and BDE-47 were consistently > 1, except for one site, while TMFs for Σ PBDEs were > 1 for three sites. Finally, the use of TMF of BDE-47 or Σ PBDEs_{WFD} for predictive purpose was discussed and found possible.

Graphical abstract



Keywords

PBDEs; riverine food web; trophic magnification factors (TMFs); biotransformation

1. Introduction

Fire is a major source of damage to properties, loss of life, and public expenses (Eljarrat and Barceló, 2011). To prevent this happening, the use of flame retardants has drastically increased. Brominated flame retardants (BFRs) are currently the largest market group due to their low cost and high-performance efficiency (Poma et al., 2014c). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) were for long the most used BFRs, in particular the three technical mixtures: Penta-BDE, Octa-BDE and Deca-BDE. These mixtures were simply blended with polymers, or used in furniture (polyurethane foam), wire and cable insulation (styrene copolymers), electronics, and computers (high-impact polystyrene) (La Guardia et al., 2006). They could accordingly easily migrate from product to environment (de Wit, 2002; La Guardia et al., 2006; Eljarrat and Barceló, 2011). As a consequence, PBDEs have been found in various environmental compartments worldwide: fish and invertebrates (Boon et al., 2002; Christensen et al., 2002; Eljarrat et al., 2004; Cipro et al., 2013; Teil et al., 2014), sediments and soils (De Boer et al., 2003; Lacorte et al., 2003; Hassanin et al., 2004; Covaci et al., 2006; Kohler et al., 2008; McGrath et al., 2016), atmosphere (Lee et al., 2004; Su et al., 2007; Zhu et al., 2017), and humans (She et al., 2002; Frederiksen et al., 2009; Leonetti et al., 2016). Due to their ubiquitous, lipophilic, persistent character and long-range transport potential, Octa-BDE and Penta-BDE were listed in the Annex A of the Stockholm convention in 2009 (Stockholm Convention et UNEP, 2017). Since May 2017, Deca-BDE has been added to Annex A of this convention with specific exemptions. A selection of six PBDEs congeners (BDE-28, -47, -99, -100, -153 and -154) was later added to the priority list of the Water Framework Directive in 2013 (directive 2013/39/EU). Biota was considered the most sensitive compartment, and an environmental quality standard (EQS_{biota}) was accordingly adopted for the sum of concentrations of these six congeners, i.e. 0.0085 ng.g⁻¹ wet weight (ww) in fish fillet.

Trophic magnification factors (TMFs) were recently proposed as an appropriate mean for evaluating the biomagnification potential of a chemical in a food web (Conder et al., 2012; Burkhard et al., 2013). This factor is a field-derived metric, empirically determined from the slope of regression of log-transformed concentrations against trophic levels (TLs) in food webs (Fisk et al., 2001; Jardine et al., 2006; Borgå et al., 2012b). The biomagnification potential is attested when TMF > 1 but, their use in a regulatory perspective remains controversial because of uncertainties related to the reliability of their determination (Mackay et al., 2016). However, following the adoption of the above mentioned directive (2013/39/EU), it has been suggested to use TMFs in a predictive way in the context of freshwater bodies monitoring (European Commission, 2014). This application would allow predicting EQS_{biota} exceedance while using surrogate taxa such as invertebrates or fish at a lower trophic level (TL) than the TL corresponding to the EQS_{biota}, i.e. TL = 4. The biomagnification of PBDEs was already studied in various contexts, such as marine and estuarine food webs (Kelly et al., 2008; Losada et al., 2009; Yu et al., 2009; Ma et al., 2013; Van Ael et al., 2013; Brandsma et al., 2015; Kobayashi et al., 2015), freshwater lakes (Hu et al., 2010; Yu et al., 2012; Zhou et al., 2016); data on river ecosystems are much scarcer (Verhaert et al., 2013). Most studies concluded that PBDEs were biomagnified, but a few also pointed to the biotransformation of several congeners leading to lower TMFs.

The present study aimed at determining TMFs for PBDEs in several river ecosystems, so as to further investigate the biomagnification potential of these compounds and to estimate the spatial variability of TMFs, in order to determine whether it may be used as a robust predictive tool.

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens To this end, the levels of selected PBDE congeners (BDE-28, -49, -47, -66, -100, -99, -126, -154, -153, -183 and BDE-209) were determined in sediments, benthic invertebrates and two fish species from five rivers of contrasting characteristics.

2. Materials and methods

2.1. Study sites and sample collection

Samples were collected from five sites located in South-Eastern France: the river Leysse at Bourget du Lac (Site 1) (45° 38' 59.1" N, 5° 51' 42.7" E), the river Ouche at Fleurey-sur-Ouche (Site 2) (45° 18' 54.6" N, 4° 51' 31.9" E), the river Ain at Saint-Maurice-de-Gourdans (Site 3) (45° 48' 58.7" N, 5° 12' 32.5" E), the river Bourbre at Tignieu-Jameyzieu (Site 4) (45° 42' 52.5" N, 5° 09' 35.2" E), and the river Reyssouze at Viriat (Site 5) (46° 14' 58.6" N, 5° 11' 46.2" E). Most samples were collected in June and July 2015, except fish from Site 5 which were captured in September 2014 (see table SI-1 in the Supporting Information (SI) for further details). Composite sediment samples were collected at each site with a Van-Veen grab sampler, kept on ice and brought to the laboratory, where they were sieved at 2 mm, then freeze-dried and ground. Benthic invertebrates were collected from the river bed with a surber net and sorted on site with sieves of decreasing mesh (2.5 mm to 500 µm), by family or genus. Two fish species, namely barbel (Barbus barbus) and chub (Squalius cephalus), were sampled by electric fishing. Organisms were measured on site (for fish), weighed, and frozen within 24 hours of collection. Fish were generally analysed as whole-body homogenates; a number of individuals (n = 12)were dissected, in order to measure PBDEs levels in three organs or compartments (i.e. fillet, liver, and offal) (see section SI-1 and table SI-2 for further details).

2.2. Chemicals and standards

Dichloromethane (DCM) was provided by Accros Organics (Noisy le Grand, France). Pentane was obtained from JT Baker (Atlantic Labo, Bruges, France), sulfuric acid (Scharlau, 95-98% extra pure) and isooctane (Scharlau, HPLC Grade) were purchased from ICS (Gradignan, France). Silica gel (0.063-0.2 mm, Merck) was purchased from VWR International (Strasbourg, France). Silica was cleaned-up with DCM prior the preparation of acidified silica gel, which was obtained by mixing 600 g of silica gel and 400 g of sulfuric acid and activation overnight at 200 °C (Muller et al., 2001).

A standard solution of PBDEs (BDE-MXE) and the internal standard BDE-181 were provided by Wellington Laboratories, while F-BDE-47 was supplied by Chiron (via BCP Instruments, Oullins, France). Decabromobiphenyl (BB-209) and octachloronaphthalene (OCN) were provided by Ultra Scientific (North Kingstown, USA). All working solutions were prepared in isooctane at the following concentrations: 25 ng.g⁻¹ for F-BFE-47, 50 ng.g⁻¹ for BDE-181, 400 ng.g⁻¹ for BB-209 and 100 ng.g⁻¹ for OCN ng.g⁻¹ and in the range 14 – 70 ng.g⁻¹ for each BDE. All solutions were stored at -20 °C.

Eleven PBDEs were analysed: BDE-28, -49, -47, -66, -100, -99, -126, -154, -153 were quantified against F-BDE-47, BDE-183 against BDE-181 and BDE-209 against BB-209.

2.3. PBDEs analysis and QA/QC

Tissues (or sediments) were freeze-dried, ground, and, for each sample, an amount of 0.1 - 0.5 g was spiked with internal standards (0.5 - 0.7 ng for F-BDE-47, 1.3 - 1.5 ng for BDE-181 and

10.0 - 11.6 ng for BB-209), and extracted by accelerated solvent extraction (Dionex ASE-350, Voisins De Bretonneux, France). The extraction was performed with DCM at 100 °C and 100 bar (one static cycle). In order to determine the lipid content of biota samples, an aliquot corresponding to approximately 20 % of each extract was evaporated under nitrogen flow and the residue was weighted. The remaining 80 % of each extract was concentrated and solvent exchanged to isooctane using a Vacuum Evaporation System (Rapidvap Labconco, USA). Clean-up was performed on columns containing activated copper and acidified silica gel (40 % H₂SO₄) previously conditioned with 5 mL of pentane; after extract loading, PBDEs were eluted with three times 5 mL of pentane / DCM (90/10, v/v). The eluate was further concentrated, solvent exchanged to isooctane and taken to a final volume of 75 µL. The syringe standard OCN was added (1.0 ng) before analysis.

PBDEs were analysed using a gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS, Waters, Quatro micro GC) operated in electron capture negative chemical ionisation (ECNI) at 50 eV. Separation of analytes was achieved using a capillary column HP5-MS (15 m x 0.25 mm x 0.1 μ m; Agilent Technologies, Massy, France). It was operated in splitless injection mode with an injector temperature of 270 °C. Helium was used as carrier gas at a flow rate of 1.8 mL.min⁻¹ and methane was used as reactant gas. The source temperature was 250 °C. The oven temperature program was as following: 90 °C for 1 min, 25 °C.min⁻¹ to 185 °C, 15 °C.min⁻¹ to 275 °C, 35 °C.min⁻¹ to 315 °C, 315 °C for 3.5 min.

To ensure quality assurance, procedural blanks were regularly carried out during the extraction process (n = 17) and PBDEs were never detected.

Limits of detection (LODs) were classically derived from the signal-to-noise ratio (S/N): the LOD was set at S/N = 3. LODs were in the range $0.05 - 0.07 \text{ ng.g}^{-1}$ dry weight (dw) (i.e. 0.010 - 0.014 in ng.g⁻¹ wet weight (ww)) for all compounds except BDE-209 which LOD was set at 4.1 ng.g⁻¹ dw and 0.82 ng.g⁻¹ ww.

In addition, a standard reference material of mussel tissue, NIST SRM 2974A was regularly analysed (n = 9) for accuracy assessment. This SRM was certified for BDE-28, -47, -49, -66, -99, -100, -153 and -154. An accuracy of 115 ± 41 % was observed for BDE-28, 100 ± 19 % for BDE-47, 85 ± 15 % for BDE-49, 81 ± 17 % for BDE-66, 90 ± 11 % for BDE-99, 68 ± 12 % for BDE-100, 83 ± 36 % for BDE-153 and 62 ± 7 % for BDE-154.

2.4. Stable isotope analysis

Fish and invertebrates samples were defatted to prevent matrix effects which could lead to biased results (Bodin et al., 2009). Samples were wrapped with GF/F filters (Whatman) previously baked at 450 °C and extracted with DCM by accelerated solvent extractor (ASE) (100 °C, 100 bar). The lipid-free matrix was recovered and stored in Eppendorf tubes at room temperature. Then, 0.2 ± 0.1 mg of each sample was weighed in tin capsules (universal soft tin containers vol. 157 µL, Thermo scientific).

For sediment analysis, decarbonation was required for the determination of carbon stable isotope ratios, as sediments can contain variable amounts of carbonates that can interfere with the δ^{13} C measurement. Approximately 2 mg of sediment were weighed in silver capsules (silver containers OD: 5 mm, H: 8 mm, vol: 157 µL, Thermo-Scientific) hydrochloric acid (2N) was then applied drop by drop until no further degassing occurred. Acidified sediments were dried

overnight on a hot plate at 60 °C placed under a fume hood, prior to their transfer into tin capsules of a larger volume (tin containers for N/Protein and N-Brew Analysis OD: 10 mm, H: 10 mm, vol: 785 μ L Thermo-Scientific).

For the determination of nitrogen stable isotope ratios, the sediment was not decarbonated; a larger sample was required, as sediments usually have a low nitrogen contents. For $\delta^{15}N$ analysis, 15 - 20 mg of samples were weighed in tin capsules of a larger volume.

The isotopic ratios of nitrogen and carbon were determined using a Thermo Finnigan Delta V Plus EA-IRMS (Elemental Analyser – Isotope Ratio Mass Spectrometry) with a Conflo IV interface. The carbon and nitrogen isotope composition was expressed as per mil (‰) in the δ notation. For measurements of δ^{13} C, 13 C/ 12 C_{standard} were represented by bottled CO₂ calibrated to the reference standard USG24. For measurements of δ^{15} N, 15 N/ 14 N_{standard} was represented by bottle N₂ calibrated to the reference standard IAEA-N₂.

Capsule blanks (empty tin capsules) were analysed at the beginning of each sequence. Every 10-15 analysis, several reference standards were analysed to control analytical drifts: USG24, IAEA-N₂ and an in-house reference sample (mussel tissues). Then, $\delta_{13}C$ and $\delta_{15}N$ values were corrected by the reference standard (USG24 $\delta^{13}C = -16.1 \pm 0.2$ ‰ for carbon and IAEA N₂ $\delta^{15}N = 20.3 \pm 0.2$ ‰ for nitrogen). Excellent intermediate precision was observed for both $\delta^{13}C$ (USG 24 (n = 17) = -16.1 ± 0.1 ‰; mussel (n = 13) = -14.7 ± 0.1 ‰) and $\delta^{15}N$ (IAEA N₂ (n = 13) = 20.3 ± 0.1 ‰; mussel (n = 12) = 13.3 \pm 0.1 ‰).

2.5. Determination of trophic level and trophic magnification factors

Trophic level (TL) determination was completed according to Equation 1 (Post, 2002):

Equation 1:
$$TL = 2 + (\delta^{15}N_{predator} - \delta^{15}N_{base})/\Delta^{15}N_{base}$$

where the trophic position of the base organism was set at 2 for primary consumers. $\Delta^{15}N$ is the mean isotopic enrichment factor, generally assumed to be in the range 3 – 4 ‰ (Post, 2002); Jardine et al. (2006) and Borgå et al. (2012) recommend using the value of 3.4 ‰ in the absence of specific knowledge of the studied trophic webs.

Trophic Magnification Factors (TMFs) were determined by linear regression of logarithmically transformed concentrations *vs* TL (Tomy et al., 2004; Haukås et al., 2010; Borgå et al., 2012b; Poma et al., 2014b). The regression was based on the Generalized Linear Mixed Model (GLMM) presented in Equation 2:

Equation 2:
$$log [PBDEs] = \sim TL + (1|Species)$$

Equation 2 represents a standard linear regression between log-transformed PBDE concentration and trophic level, and it includes a random effect on species. This model considers both censored values and the heterogeneity in the number of individuals per taxon (Munoz et al., 2017). TMF was derived from the slope of the regression line (Equation 3):

Equation 3: $TMF = 10^{slope}$.

2.6. Statistics

R statistical software (R version 2.15.3, R Core Team, 2013) and XLstat 2015 were used to conduct data analysis. Normality was assessed with the Shapiro-Wilk test and, since the 282

normality of distributions was not verified, the non-parametric test Kruskal-Wallis (k > 2) was used to determine the significance of inter-group differences (statistical significance set at p < 0.05). GLMM was implemented in R statistical software with the LMEC (Linear Mixed-Effects Models with Censored Responses) function (Vaida and Liu, 2012); TMF calculation was performed only for sites where less than 60 % of the values were censored (i.e. detection frequency > 40 %).

3. Results and discussions

3.1. PBDEs concentration and molecular pattern

3.1.1. Occurrence

All PBDEs congeners were below the LOD in sediments from sites 1, 2 and 3. Conversely, sites 4 and 5 sediments displayed measurable concentrations of BDE-47, -100, -99, -153, and -209, while BDE-28, -66 and -126 were not detected. Congeners BDE-49, -154 were detected only in the sediment from site 5, and congener BDE-183 only in the sediment from site 4 (Table SI-3).

BDE-47, -99 and -100 were the most frequently detected compounds in invertebrates (detection frequency: 88, 78 and 54 %, respectively). BDE-28, -49, -66, -153, -154, -183, and -209 were infrequently detected (2 - 29 %) and BDE-126 was not detected at all.

BDE-47 was systematically detected in fish, while the occurrence of BDE-49, -100, -153 and -154 was in the range 71 - 98 %. BDE-28, -66, -99, -126 were detected less often (2 - 46 %) while BDE-183 and -209 were not detected at all.

Note that the occurrence of some congeners such as BDE-99, -153 and -154 were very different between invertebrates and fish (e.g. 78 vs 29 % for BDE-99) (more details provided in the "Contamination profiles" section).

3.1.2. PBDE concentrations

 \sum PBDE concentrations in sediment were 3148 ng.g⁻¹ dw and 22 ng.g⁻¹ dw, at sites 4 and 5 respectively (Table SI-3). Both \sum PBDEs and congener BDE-209 concentrations at site 4 are high and comparable to those observed downstream from industrial effluents in European or Chinese rivers (Eljarrat et al., 2007; He et al., 2012).

PBDEs concentrations (ng.g⁻¹ wet weight - ww) and lipid contents for invertebrates and fish are summarised in the SI (Tables SI-4 and SI-5). Overall, mean \sum PBDEs were in the range 0.11 – 56.2 ng.g⁻¹ ww for invertebrates. The highest concentrations were observed at site 4 where \sum PBDEs concentrations reached as high as 368 ng.g⁻¹ ww. These high concentrations were essentially due to BDE-209 which was also present at high concentrations in the sediment collected at this site.

Mean \sum PBDEs in fish were in the range 0.52 – 9.53 ng.g⁻¹ ww; site contamination ranks were as follows: site 4 > site 5 > site 1 > site 3 > site 2.

At sites 1, 3, 4 and 5, \sum PBDEs_{WFD} (i.e. the sum of BDE-28, -47, -99, -100, -153 and -154 concentrations) in fish were significantly higher than in invertebrates, while there was no significant difference between fish and invertebrates at site 2 (Figure 1). The intraspecific

variability of $\sum PBDE_{SWFD}$ was important, as evidenced by the coefficient of variation (CV) observed in fish: 22 – 50 % depending on the site which is consistent with Pulkrabová et al. (2007).

Whole fish concentrations were determined for 12 individuals through a mass balance approach (SI-1); then, a linear regression relating whole-body concentrations to fillet concentrations was performed and yielded the following relationship ($R^2 = 0.62$, *p value* <0.0001; Equation 4). The slope of the inverse relationship was 0.31 (± 0.02).

Equation 4:
$$PBDE_{(WFD)WB} = 2.98 (\pm 0.233) \times PBDE_{(WFD)fill}$$

where $PBDE_{(WFD)WB}$ represents $\sum PBDE_{SWFD}$ in whole-body of fish and $PBDE_{(WFD)fil}$ represents $\sum PBDE_{SWFD}$ in fish fillet.

According to the EU WFD, site compliance with the EQS_{biota} relies on concentrations in fish fillet as, in the case of PBDEs, this criterion derives from food safety considerations. The geometric mean of \sum PBDEs_{WFD} concentrations at each site was compared to EQS_{biota} of 0.0085 ng.g⁻¹ ww. Overall, the EQS_{biota} was exceeded at all sites, by a factor ranging from 14 at site 2 to 325 at site 4.



Figure 1: Box plot of $\sum PBDEs_{WFD}$ (ng.g⁻¹ ww) in fish (a) and invertebrates (b). Identical letters indicate the absence of significant difference

3.1.3. Contamination profiles

At sites 4 and 5, the only sites where PBDEs were detected in the sediment, BDE-209 was the dominant congener in this compartment (89.6 – 99.9 %; Figure 2a), in good agreement with previous reports (Law et al., 2006; Teil et al., 2014; Drage et al., 2015; Luigi et al., 2015). The dominance of BDE-209 was expected, due to the longer application and higher amounts of Deca-BDE used compared to the Penta- and Octa-BDE technical mixtures (Sühring et al., 2015). Penta- and Octa-BDE have been banned under the Stockholm Convention since the early 2000s (Sühring et al., 2015), while the use of BDE-209, although subject to restriction in the EU, is still allowed (ECHA, 2014).

Except at site 4, BDE-47 and -99 were the predominant congeners in invertebrates, as reported previously by e.g. Viganò et al. (2009) or Tlili et al. (2012) (Figure 2b). Invertebrates from site 4 were characterized by a higher relative abundance of BDE-209 (79 ± 32 %). Only one

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

invertebrate taxon (leech) displayed a BDE-209 concentration < LOD. Moreover, the presence of BDE-209 in most invertebrate tissues suggests that these organisms have limited metabolic capabilities in eliminating or metabolizing BDE-209, as already noted by Tomy et al. (2008). Conversely, although BDE-209 accounted for a rather high proportion of Σ PBDEs in the sediment at site 5, its relative abundance in invertebrates was low (< 10%); this may possibly be attributed to reduced bioaccessibility of BDE-209 at this site although this remains a non-tested hypothesis. BDE-47 was the predominant PBDE congener in fish (60 – 100 %) at all sites, followed by BDE-100, -154 and -153. These results are in good agreement with previous reports (Miège et al., 2012; Teil et al., 2014; Gandhi et al., 2017;) (Figure 2c). BDE-209 was not detected in fish tissues and the relative abundance of BDE-99 was lower than in sediments or invertebrates, which provides additional evidence for its debromination in cyprinids (Viganò et al., 2011).



Figure 2: Contamination profiles of PBDEs in sediments (a), invertebrates (b) and fish (c)

Thus, difference in contamination profiles were observed between fish and invertebrates. These differences were due to differences in metabolic transformation rates between congeners in function of trophic position (Voorspoels et al., 2003; Xiang et al., 2007; Koenig et al., 2013). In this sense, different ratios were determined in fish and in invertebrates to assess differences in metabolic capacities: BDE-99/BDE-100, BDE-153/BDE-154 and BDE-47/BDE-99 (Table 1). In commercial Penta-BDE mixtures such as Bromkal 70 5-DE, the ratio BDE-99/BDE-100 was 5.1 (Sjödin et al., 1998). In this study, the mean ratio of BDE-99/BDE-100 varied between 0.00 and 0.08, and between 1.61 and 8.79 in fish and invertebrates, respectively; these results are in good agreement with Voorspoels et al. (2003), Xiang et al. (2007), Wang et al. (2009), Hu et al. (2010) and Koenig et al. (2013) who reported that high BDE-99/BDE-100 ratios were found in invertebrates and decreased through the food chain due to higher biotransformation rate of BDE-99 in higher organisms such as fish.

Similarly to BDE-99/BDE-100, the ratio BDE-153/BDE-154 provides information on the metabolic capacities of the different taxa (Xiang et al., 2007; Koenig et al., 2013). Indeed, higher contributions of BDE-154 may reflect higher biotransformation rates of more brominated congeners such as BDE-183 (Stapleton et al., 2004a). This ratio could not be determined for invertebrates from sites 1-3, because BDE-154 and BDE-153 were not detected in the majority of invertebrate samples. Except in the case of invertebrates from site 4, mean BDE-153/BDE-154 ratios were < 1; moreover, ratios calculated for invertebrates were significantly higher than those calculated for fish, suggesting a lower metabolic capacity of PBDEs in invertebrates compared to fish.

For all sites, BDE-47/BDE-99 ratios in fish were always superior to ratios observed in invertebrates; these ratios were also much higher than those observed in Penta-BDE mixtures, e.g. approximately 1 in Bromkal 70-5DE (Sjödin et al. 1998). Except for invertebrates from site 1, all taxa exhibited ratios > 1, indicating their ability to debrominate BDE-99 into BDE-47 (Stapleton et al., 2004a). Based on BDE-47/BDE-99 ratio, this capacity appeared higher for fish than for invertebrates, as previously reported (Meng et al., 2008; Wang et al., 2009).

	uvunuole				
Sites		BDE-99/BDE-100	BDE-153/BDE-154	BDE-47/BDE-99	
Site 1	Fish	0.05 (0.00 - 0.19)	0.55 (0.39 - 0.76)	36.6	
	Invertebrates	8.79	N/A	0.69 (0.41 - 1.03)	
Sita 2	Fish	$0.08\ (0.00 - 0.84)$	0.11 (0.00 - 0.81)	7.01	
Site 2	Invertebrates	1.61 (0.00 - 4.77)	N/A	1.56 (0.95 - 2.41)	
Sita 2	Fish	0.00	0.46 (0.10 - 0.72)	N/A	
Sile 5	Invertebrates	2.59 (1.15 - 3.69)	N/A	1.73 (1.10 – 2.88)	
Site 1	Fish	$0.06\ (0.04-0.08)$	$0.84\ (0.78 - 0.89)$	115 (77.2 – 144)	
Site 4	Invertebrates	4.35 (0.26 - 9.68)	1.81 (0.98 - 2.62)	1.84 (0.67 - 8.96)	
Site 5	Fish	0.06 (0.00 - 0.16)	$0.36\ (0.00 - 0.52)$	74.9 (21.3 – 127)	
	Invertebrates	3.25 (0.20 - 7.56)	$0.92\ (0.00 - 2.00)$	3.33 (0.53 - 20.6)	

Table 1: Mean PBDE ratios (min – max) in fish and invertebrates from the five sites. N/A not available

Lipid content is considered as a major driver of the bioaccumulation hydrophobic organohalogens and lipid-normalised concentrations are often used for the calculation of TMFs. To investigate whether PBDE concentration in fish tissues and invertebrates was related to their
Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

lipid content, a covariance analysis (ANCOVA) was performed with $\Sigma PBDE_{SWFD}$ in fish and invertebrates as dependent variable, lipid content as a quantitative explanatory variable and both species and sites as qualitative explanatory variables. All variables had a significant effect (p <0.001) and considered altogether explains 77 % of the variability of $\Sigma PBDE_{SWFD}$ in fish and invertebrates.

3.2. Trophic levels

Isotopic analyses were carried out on fish fillets or fish whole-body homogenates, and invertebrate pools. The range of δ^{13} C and δ^{15} N values in fish and invertebrates are shown in Figure SI-1. Sites 2 and 3 were characterized by significantly lower mean δ^{13} C values (-31.79 – -31.83 ‰) than those measured at sites 1, 4 and 5 (-28.05 – -29.89 ‰). δ^{13} C values at site 2 displayed the widest range (7.9 ‰), suggesting that taxa sampled at this specific site exploit a wider range of carbon sources than at the other sites. Overall, sites 1, 2 and 3 were characterized by significantly lower δ^{15} N values (7.30 – 8.25 ‰) compared to sites 4 (δ^{15} N mean 10.99 ‰) and 5 (δ^{15} N mean 15.69 ‰). The smallest δ^{15} N range was observed at site 3 (4.7 ‰) *vs* 5.4 – 8.3 ‰ for the other sites. Such differences may be related to differences of land-use between catchments (Anderson and Cabana, 2006).

The selection of baseline organism at each site was based on both the isotopic data (Figure SI-2) and on the known trophic ecology of the available invertebrate taxa (Tachet et al., 2010). All selected baseline organisms were primary consumers: *Oligochaete* at site 1, *Radix* at site 2, *Ephemeroptera* at site 3, *Pisidium* at site 4 and *Corbicula* at site 5.

3.3. Trophic magnification factors

TMFs were determined based on whole-body PBDE concentrations in invertebrate pools and individual fish tissues using a GLMM model (Munoz et al., 2017). TMFs were calculated on both wet weight (ww) and lipid weight (lw) basis when possible (lipid content was not determined for all organisms collected at sites 1 and 5).

TMFs along with their lower and upper 95 % confidence intervals are presented in Table 2 for BDE-47, BDE-100, \sum PBDEs and \sum PBDEs_{WFD}. It was not possible to derive TMFs for BDE-28, -49, -66, -126, -153, -154, -183 and -209, due to their low detection rates and the limited number of invertebrates with detected PBDEs compared to the number of fish. For BDE-99, due to its low detection rate, TMF were computed only for sites 4 and 5 and were not significantly > 1, as a consequence of the debromination of BDE-99 in BDE-47 in cyprinids (Table 1) (Stapleton et al., 2004; Benedict et al., 2007). Moreover, several studies performed in temperate lakes (Law et al., 2006; Hu et al., 2010; Borgå et al., 2012a; Yu et al., 2012; Poma et al., 2014a; Pérez-Fuentetaja et al., 2015; Zhou et al., 2016) showed that the TMF of BDE-99 was not systematically higher than 1 which suggests variable metabolic capacities (Table SI-6).

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

Citor	Compounds	wet weight basis		lipid weight basis	
Sites		TMF	lower – upper 95% Cl	TMF	lower – upper 95% Cl
1		3.6	2.8 - 4.5		
2		3.5	2.8 - 4.2	2.9	2.4 - 3.5
3	\sum PBDEs	NS		NS	
4		NS		NS	
5		2.3	1.9 – 2.8		
1		3.5	2.7 – 4.3		
2		3.5	2.8 - 4.1	2.9	2.3 – 3.4
3	$\sum PBDEs_{WFD}$	NS		NS	
4		5.7	3.1 - 8.3	2.9	2.6 – 3.2
5		2.6	2.2 - 3.0		
1		4.8	3.2 – 6.4		
2		3.0	2.6 - 3.5	2.7	2.3 – 3.2
3	BDE-47	NS		5.9	1.0 - 10.8
4		7.2	4.4 - 10.1	2.8	2.5 – 3.1
5		2.5	2.2 – 2.8		
1		ND			
2		7.6	6.57 – 8.71	8.1	5.54 – 10.57
3	BDE-100	NS		NS	
4		10.7	6.28 - 15.11	4.6	3.87 – 5.29
5		4.2	3.18 - 5.20		

Table 2: Trophic Magnification Factors of $\sum PBDEs$, $\sum PBDEs_{WFD}$, BDE-47 and BDE-100.CI: confidence interval; NS: TMFs not significant; ND: TMF not determinable

TMFs of Σ PBDEs and Σ PBDEs_{WFD} varied between sites and values were in the range 2.3 – 3.6 and 2.6 - 5.7, respectively, when expressed on a ww basis (Table 3). For all sites, TMFs of Σ PBDEs were very close to those of Σ PBDEs_{WFD} except for site 4, where biomagnification was observed for Σ PBDEs_{WFD} but not for Σ PBDEs. Indeed, at site 4, which was the most contaminated site in this study, the lower TMF for Σ PBDEs is mainly explained by BDE-209. This congener was measured at high concentrations in invertebrates but remained < LOD in fish. Σ PBDEs concentrations were accordingly higher in invertebrates than in fish and did not increase with TL. At site 3, TMF values were not significantly > 1 for BDE-47, BDE-100, Σ PBDEs and Σ PBDEs_{WFD}, which might be the consequence of sampling bias (low number of invertebrate samples compared to fish), or may also result from a difference in food-web composition illustrated by the narrower δ^{15} N range. When only BDE-47 or congeners retained as priority substances in the WFD were considered, TMFs were > 1 at all sites, except site 3. TMFs were also calculated on the basis of lipid-normalised concentrations, so as to consider the influence of lipid content on the bioaccumulation of PBDEs, thereby yielding more consistent results (Borgå et al., 2012b). In our study, this adjustment allowed determining TMFs at three sites out of five, and yielded TMFs > 1 even at site 3, despite the aforementioned suspected sampling bias. In addition, TMFs determined on lw basis were less variable than those determined on ww basis.

A number of published studies worldwide yielded TMF values, either for single congeners or for PBDEs as a group. Comparing our findings with these studies is nevertheless not straightforward, due to methodological differences in the respective experimental designs, such as the use of whole-body or fillet concentrations in fish or the adjustment to lipid content. Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

Additional discrepancies may also arise from different data processing strategies (e.g. simple linear regression vs GLMM models). Furthermore, the studied ecosystems may differ substantially in terms of latitudinal range or ecosystem characteristics (lake, estuary or marine areas), which may influence biomagnification (Borgå et al., 2012b). Finally, the comparison of the TMF of Σ PBDEs is complicated by the varying number of congeners included in the sum. The following discussion will focus on congeners BDE-47 and BDE-100, which are common to most studies.

Studies addressing lacustrine food-webs in temperate regions (Law et al., 2006; Hu et al., 2010; Borgå et al., 2012a; Yu et al., 2012; Poma et al., 2014a; Pérez-Fuentetaja et al., 2015; Zhou et al., 2016) are seemingly the closest to the ecosystems considered here. For most of them, concentrations were adjusted to lipid content, which should minimize the effect of using fish fillet instead of whole-body homogenates. With that in mind, for BDE-100, TMF values based on lipid-adjusted concentrations for the French riverine sites from this study are variable (not significant – 8.1; Table 2) and higher than those observed in temperate lakes (1.3 - 3.0; Table SI-6). Meanwhile the TMFs of BDE-47 derived for the five French riverine sites (2.7 - 5.9; Table 2) are in the same range as those from TMFs based on lipid-adjusted concentrations in temperate lakes (1.3 - 5.2, Table SI-6 and Figure SI-3). Note that, in the case of BDE-47, the TMF ranges were similar for marine (including estuaries) and freshwater systems (Figure SI-4); data are currently too limited to envisage testing the differences due to other environmental factors, e.g. latitude. This apparent consistency between TMFs from different systems opens interesting perspectives for their use in a predictive way, in the context of the EU WFD for instance.

Concerning the evaluation of PBDEs trophodynamics, it is important to bear in mind that PBDEs are subject to debromination that may affect TMFs (Borgå et al., 2012b; Kobayashi et al., 2015). Thus, estimating the actual biomagnification potential of individual PBDEs is not straightforward. Congeners subject to debromination, such as BDE-99 or BDE-100, will exhibit lower TMFs, while TMFs could be indeterminate when the congeners of concern are completely metabolized in upper TL organisms. Conversely, end-products of the debromination process, in particular BDE-47 (Browne et al., 2009), display higher TMFs, as their presence in organisms at the top of food-webs result from both direct exposure and debromination. As a consequence, TMF values for Σ PBDEs_{WFD} will be lower than TMF values of BDE-47.

Increased TMFs could be worrying in a regulatory perspective, for substances considered (regulated) separately, which is no more an issue for PBDEs. Furthermore, if TMFs were used for predicting concentrations in species at higher trophic levels, an overestimation for a given congener would not necessarily be inconvenient. Thus, in the perspective of TMF application in a predictive way, the use of BDE-47 or Σ PBDEs_{WFD}, who are less variable than BDE-99, BDE-100 or even Σ PBDEs, seem more appropriate. Moreover, the use of TMF calculated for Σ PBDEs_{WFD} would represent an advantage for site comparison.

4. Conclusion

TMFs were calculated for \sum PBDEs, \sum PBDEs_{WFD}, BDE-47, BDE-99 and BDE-100 using a GLMM model which takes into account left-censored data and unbalanced sampling. Due to debromination of PBDEs, some TMFs calculated especially for BDE-99, BDE-100 and \sum PBDEs (which included BDE-209) were relatively variable and sometimes indeterminate. The TMFs computed for BDE-47 on a lipid-weight basis were consistent with TMF previously

Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens reported in literature. Moreover, if TMFs were used for predicting concentrations in species at higher trophic levels, the use of TMFs calculated for BDE-47 or ∑PBDEs_{WFD} (lipid-weight basis) seems to be the most relevant choice. Finally, these results are a first step towards the use of TMF as a predictive tool; further investigation is however required to better understand the factors controlling TMF spatial variability.

Acknowledgments

The authors are thankful to Hervé Quéau, Adeline François, Lucile Perrier, Kevin Lequette, Alexandre Ciliberti, Emmanuelle Barbereau and Lucas Chevance Demars for their contribution to this study. This study was realised with the financial support of the ONEMA project (Convention Irstea 2013-2015 Action 38 Accumulation of priority and emerging contaminants by invertebrates and freshwater fish) in the frame of the Investments for the future Programme, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45). Aquitaine region is acknowledged for Phd grant funding. CPER A2E (Aquitaine region and FEDER (Europe is moving in Aquitaine with the European Regional Development Fund (FEDER)) is acknowledged for financial support for instrumental acquisition.

Conclusions et Perspectives

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les écosystèmes aquatiques subissent une pression anthropique croissante et reçoivent des quantités considérables de composés organiques de synthèse tels que les dérivés halogénés dont les applications sont les plus diverses et les plus nombreuses dans les domaines agricole, industriel, médical et domestique (INRS, 2015). Des suivis environnementaux sont alors nécessaires afin de progresser dans la connaissance de l'écodynamique de ces contaminants. En effet, la compréhension des processus de transfert de ces contaminants au sein et entre compartiments environnementaux sont primordiaux dans l'évaluation et la gestion des risques que présentent ces polluants organiques pour l'environnement et l'Homme. Parmi ces polluants, les PCB, OCP et PBDE, considérés comme persistants, bioaccumulables, toxiques et mobiles, constituent toujours un problème environnemental majeur malgré le durcissement de la réglementation. Du fait de leurs restrictions d'usage, d'autres composés tels que les RFA, dont les propriétés physico-chimiques sont similaires à celles des POP, les ont remplacés ; les RFA sont ainsi apparus pertinents à étudier en raison de la dangerosité chimique qu'ils pourraient représenter pour l'environnement et l'Homme.

Ainsi, l'objectif général de ces travaux de thèse était de poursuivre l'étude de la présence et du devenir de POP historiques tels que les PCB, OCP et PBDE dans les hydrosystèmes continentaux et estuariens, tout en considérant également certains composés les ayants remplacés, à savoir les RFA. Dans ce but, un des premiers objectifs était de développer une méthode analytique performante afin de pouvoir analyser simultanément 17 retardateurs de flamme alternatifs attendus à des niveaux inférieurs aux POP historiques. Un deuxième objectif a été de renseigner les niveaux et profils de contamination en polluants historiques dans des MES et des espèces sentinelles de poissons issues du Lot et d'un de ses affluents le Riou Mort sous forte influence industrielle, mais aussi chez des espèces d'intérêt majeur et patrimonial issues de l'estuaire de la Gironde. Un troisième objectif était de déterminer et de comparer les niveaux et profils de contamination en RFA dans des échantillons issue des compartiments abiotique et biotique de l'estuaire de la Gironde. Enfin, le dernier objectif de ce travail était d'estimer la bioamplification de composés organohalogénés ciblés dans divers systèmes fluviaux et estuariens en France.

Ce travail a permis :

 De développer une méthode analytique afin d'analyser simultanément 17 RFA dans des matrices environnementales complexes. La méthode optimisée et validée combine extraction assistée par micro-ondes, purification par chromatographie d'adsorption et analyse des extraits par GC-Q-ToF en mode ECNI. Des limites de détection faibles (de l'ordre du pg.g⁻¹ pour la majorité des composés) ont été obtenues ; ces valeurs sont compatibles avec l'analyse des RFA dans l'environnement. Pour démontrer son applicabilité, ce protocole a ensuite été employé pour l'analyse de ces composés dans une sélection d'échantillons d'invertébrés, de poissons ainsi que de sédiments prélevés dans l'estuaire de la Gironde ; ce travail préliminaire a permis de mettre en évidence la présence dans ces échantillons d'invertébrés de poissons et de sédiments ainsi que le DBDPE plus particulièrement dans les échantillons de sédiments.

- 2) De documenter, dans le système Riou Mort Lot, *i*) la dynamique de la contamination du compartiment abiotique (MES) par les POP à l'échelle annuelle, avec un pas de temps mensuel, et *ii*) les niveaux de contamination d'espèces sentinelles (poissons). Il a ainsi été mis en évidence que les MES issues du bassin du Riou Mort, impacté par des activités industrielles, constituaient une source non négligeable de polluants historiques pour le Lot ; les flux de HAP et POP halogénés à l'exutoire du bassin du Riou Mort étaient équivalents aux flux transportés par le Lot à l'amont de la confluence (Livinhac). De manière similaire, les poissons prélevés dans le Riou Mort étaient plus fortement imprégnés par les POP que ceux prélevés dans le Lot, aussi bien en amont qu'en aval de la confluence. Ainsi, les teneurs moyennes observées dans les espèces du Riou Mort sont 3 à 7 fois, 11 à 39 fois et 4 à 10 fois plus contaminées en PCB, PBDE et OCP respectivement que les espèces pêchées dans le Lot, aussi bien en amont et en aval de la confluence.
- 3) D'étudier l'imprégnation par les POP d'espèces d'intérêt majeur et patrimonial, à savoir l'esturgeon européen (*Acipenser sturio*) et les anguilles européennes et américaines (respectivement *A. anguilla* et *A. rostrata*). Pour les esturgeons, des prélèvements non létaux ont été mis en œuvre et les analyses ont été réalisées dans le plasma ; les concentrations en PCB, OCP et PBDE se sont révélées comparables à celles observées chez un esturgeon jaune (*Acipenser fulvescens*) issu du Lac St-Clair au Canada. Les anguilles sont apparues significativement plus contaminées par les PCB et OCP en estuaire de Gironde, tandis que des concentrations plus élevées en PBDE étaient observées dans les anguilles du Saint-Laurent, en lien avec les usages historiques de ces composés dans ces deux bassins. Il a été confirmé que la différence de contamination entre les anguilles jaunes et argentées était due aux importantes réserves lipidiques des anguilles argentées qui favorisent l'accumulation de contaminants lipophiles tels que les PCB, OCP et PBDE.
- 4) De renseigner les teneurs en POP et en RFA des compartiments biotique et abiotique de l'estuaire de la Gironde. Les teneurs en POP historiques et en RFA se sont révélées faibles en comparaison avec d'autres milieux. Par exemple, pour le compartiment abiotique, les teneurs en PCB étaient du même ordre de grandeur à 25 fois moins élevées, celles en PBDE étaient similaires à 3000 fois moins élevées dans cette étude par rapport à d'autres fleuves et estuaires européens ; tandis que les teneurs en DBDPE étaient similaires à 360 fois moins contaminées dans cette étude par rapport à d'autres rivières, fleuves et estuaires européens. Pour le compartiment biotique, les teneurs en DDT et ses métabolites étaient du même ordre de grandeur à 13 fois moins élevées, celles en PBDE étaient similaires à 25 fois moins élevées dans cette étude par rapport à d'autres estuaires et côtes européens ; les teneurs en Déchlorane Plus étaient similaires à 300 fois moins contaminées dans cette étude par rapport à d'autres lacs et cours d'eau mondiaux ; pour les PCB les teneurs restent encore élevées en estuaire de la Gironde par rapport à d'autres estuaires européens (similaires à 20 fois plus élevées). Les teneurs totales en PBDE et en RFA étaient du même ordre de grandeur, suggérant une possible évolution des usages des PBDE vers d'autres retardateurs de flamme, incluant les RFA ; cependant les teneurs en RFA étaient largement inférieures aux teneurs en PCB.

5) De caractériser la bioamplification de composés ciblés dans des systèmes fluviaux ou estuariens. Trois différentes approches statistiques ont été comparées et l'approche GLMM s'est révélée être la plus adaptée ; cette approche statistique, qui a permis de calculer un plus grand nombre de facteur d'amplification trophique (TMF), a l'avantage de prendre en compte les données censurées et l'hétérogénéité du nombre de taxons. L'étude comparative conduite sur l'estuaire de la Gironde, a mis en évidence le fait que certains RFA étaient autant voire plus bioamplifiables que certains POP historiques. Par ailleurs, l'utilisation des TMF comme outil prédictif pour le BDE-47, la ∑PBDE_{DCE}, ∑HBCD ou α-HBCD a été discutée et parait envisageable dans un cadre réglementaire, bien que des recherches plus approfondies soient nécessaires pour mieux comprendre les facteurs qui contrôlent la variabilité spatiale de ce descripteur de la bioamplification.

Enfin, bien que les RFA ciblés dans le cadre de cette thèse ne soient que faiblement présents en estuaire de la Gironde, l'ensemble des résultats générés dans le cadre de cette thèse montre l'intérêt d'analyser en parallèle les POP historiques et les RFA. Ceci permet d'avoir d'une part, une vision plus globale de la contamination par les composés organohalogénés hydrophobes, et, d'autre part, de mettre en évidence les évolutions des usages, la contamination en RFA pouvant prendre une ampleur plus importante dans les années à venir. De plus, l'étude des RFA permettrait d'anticiper les éventuelles réglementations futures.

Perspectives de recherche

Concernant le protocole d'analyse des RFA, il pourrait être envisagé d'apporter des améliorations qui pourraient être les suivantes :

- D'utiliser un étalon plus approprié pour quantifier les RFA à haut degré de bromation, tel l'OBTMPI et le DBDPE ; le ¹³C₁₂-BDE-209 pourrait ainsi être utilisé en remplacement du BB-209. Ceci permettrait d'utiliser un étalon marqué plutôt qu'un composé ayant été retrouvé quelque fois dans l'environnement (du BB-209 était présent dans des poussières de maison, du sérum de chat ainsi que dans de la nourriture pour chat dans la région de Stockholm/Uppsala (Norrgran Engdahl et al., 2017)). Par ailleurs, sur le GC-Q-ToF il est possible d'observer les ions moléculaires, le BDE-209 sera donc différencié du ¹³C₁₂-BDE-209 ; ceci n'était pas possible lors de la quantification des PBDE en GC-NCI-MS où seul les ions caractéristiques du brome étaient observables (m/z : 79 et 81) ne permettant pas de différencier le BDE-209 du ¹³C₁₂-BDE-209.
- Améliorer le protocole de purification actuel afin d'augmenter sa robustesse. En effet, les échantillons qui ont été analysés dans le cadre de cette thèse étaient peu gras (médiane du taux de lipides : 1,4 %) et le protocole de purification actuel ne permettrait certainement pas de purifier des échantillons présentant un taux de lipides plus élevé. Certaines pistes pourraient-être testées, parmi lesquelles : *i*) une purification par chromatographie à perméation de gel (GPC), très utilisée dans la littérature (Tomy et al., 2007; López et al., 2011; Sühring et al., 2014) pour la purification des extraits, *ii*) une augmentation du pourcentage d'acide (H₂SO₄) dans la silice utilisée en chromatographie d'adsorption.

 Développer une méthode d'analyse en GC-Q-ToF permettant d'analyser simultanément les PCB, OCP, PBDE et RFA (actuellement analysés sur trois instruments différents : PCB et OCP en GC-ECD, PBDE en GC-NCI-MS et RFA en GC-ECNI-Q-ToF) afin de réduire les temps d'analyse, les coûts, et de gagner en efficacité. Par ailleurs, analyser les PCB et OCP en GC-Q-ToF permettrait que ces composés ne soient pas seulement identifiés par rapport à leur temps de rétention mais aussi grâce à leur rapport m/z ; ceci permettrait de gagner en sélectivité.

Dans le prolongement de ces travaux, étant donné que l'estuaire de la Gironde ne présentait pas un point chaud de contamination en RFA, il pourrait être envisagé d'étudier d'autres sites plus contaminés tels que l'estuaire de la Seine ou le delta du Rhône, par exemple. L'étude des compartiments biotiques et abiotiques d'un site plus contaminé serait en effet nécessaire pour mieux comprendre d'une part l'étude du potentiel de bioamplification des RFA ciblés et d'autre part la dynamique et l'évolution des usages des retardateurs de flamme.

Pour ce faire, l'étude du potentiel de bioamplification des RFA ciblés dans le cadre de cette thèse pourrait être approfondie sur ces sites (pour une plus large gamme de composés si les fréquences de détection augmentent), en prenant en compte l'influence potentielle des sources de carbone comme facteur déterminant d'exposition et de bioamplification ; d'autres modèles, prenant en compte d'autres paramètres que les concentrations et le niveau trophique pourraient être utilisés pour calculer les TMF tel que le modèle AQUAWEB (Arnot et Gobas, 2004; Gobas et al., 2015; McLeod et al., 2015). Des tests en conditions *in vitro* pourraient également être inclus afin de mieux comprendre les phénomènes de biotransformation des composés étudiés, ceci permettrait de mieux appréhender les différents phénomènes de bioaccumulation et de bioamplification.

Concernant la dynamique et l'évolution des usages des retardateurs de flamme, les recherches pourraient inclure l'utilisation d'archives sédimentaires sur des sites contrastés afin d'étudier les tendances à long terme ; ceci permettrait de voir à la fois si une baisse des POP historiques est observée et si l'on observe une rupture avec une évolution des concentrations en RFA. Par ailleurs, il est possible que les RFA ciblés dans le cadre de cette thèse ne soient pas ceux dont l'utilisation est privilégiée en France. D'autres composés tels que les retardateurs de flamme organophosphorés pourraient être ajoutés dans la liste des RFA à étudier ; il en va de même pour les chloroalcanes à chaine courte (SCCP), très récemment inclus dans la Convention de Stockholm sur les POPs. En effet, il semble que les fabricants délaissent les retardateurs de flamme bromés et chlorés au profit des retardateurs de flamme phosphorés en raison de leur aspect plus respectueux envers l'environnement et la santé (Friederich, 2011; ANSES, 2015). Avec ces retardateurs de flamme, il est cependant nécessaire d'utiliser des taux de charges élevés pour obtenir des propriétés de résistance au feu intéressantes, ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques (Friederich, 2011). Les recherches s'orientent également vers l'emploi de nanoparticules, notamment lamellaires ou d'oxydes métalliques, en combinaison avec des retardateurs de flamme phosphorés (Friederich, 2011; Negrell-Guirao et al., 2012; ANSES, 2015). Cependant, l'emploi accentué des nanoparticules pourrait poser des questionnements d'ordre scientifique et sanitaire quant à l'exposition par inhalation, des travailleurs notamment, aux nano substances (ANSES, 2014; Cancer Environnement, 2017).

Références Bibliographiques

- Abarnou, A., 1988. Les polychlorobiphenyles en baie de Seine. 119 p. Ifremer.
- Abdel-shafy, H.I., Mansour, M.S.M., 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. Egypt. J. Pet. 25, 107-123. doi:10.1016/j.ejpe.2015.03.011
- Acolas, M.L., Rochard, E., Le Pichon, C., Rouleau, E., 2012. Downstream migration patterns of one-year-old hatchery-reared European sturgeon (Acipenser sturio). J. Exp. Mar. Bio. Ecol. 430-431, 68-77. doi:10.1016/j.jembe.2012.06.026
- Agence de l'Eau Adour Garonne, 1994. Synthese des connaissances de l'Estuaire de la Gironde. Archimer.Ifremer 289p.
- Akortia, E., Okonkwo, J.O., Lupankwa, M., Osae, S.D., Daso, A.P., Olukunle, O.I., Chaudhary, A., 2016. A review of sources, levels and toxicity of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their transformation and transport in various environmental compartments. Environ. Rev. 24, 253-273. doi:https://doi.org/10.1139/er-2015-0081
- Alavanja, M.C.R., Hoppin, J.A., Kamel, F., 2004. Health Effects of Chronic Pesticide Exposure: Cancer and Neurotoxicity. Annu. Rev. Public Health 25, 155-197. doi:10.1146/annurev.publhealth.25.101802.123020
- Albina, M.L., Alonso, V., Linares, V., Bellés, M., Sirvent, J.J., Domingo, J.L., Sánchez, D.J., 2010. Effects of exposure to BDE-99 on oxidative status of liver and kidney in adult rats. Toxicology 271, 51-56. doi:10.1016/j.tox.2010.03.006
- Ali, N., Harrad, S., Muenhor, D., Neels, H., Covaci, A., 2011. Analytical characteristics and determination of major novel brominated flame retardants (NBFRs) in indoor dust. Anal. Bioanal. Chem. 400, 3073-3083. doi:10.1007/s00216-011-4966-7
- Alonso, V., Linares, V., Bellés, M., Albina, M.L., Pujol, A., Domingo, J.L., Sánchez, D.J., 2010. Effects of BDE-99 on hormone homeostasis and biochemical parameters in adult male rats. Food Chem. Toxicol. 48, 2206-2211. doi:10.1016/j.fct.2010.05.048
- Amiard, J.-C., 2011. Les risques chimiques environnementaux, Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes. 782 p, Tec & Doc. ed.
- Anderson, C., Cabana, G., 2006. Does δ15N in river food webs reflect the intensity and origin of N loads from the watershed? Sci. Total Environ. 367, 968-978. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.01.029
- Andersson, P.L., Oberg, K., Orn, U., 2006. Chemical characterization of brominated flame retardants and identification of structurally representative compounds. Environ. toxicol. chem. 25, 1275-1282. doi:10.1897/05-342r.1
- Anim, A.K., Drage, D.S., Goonetilleke, A., Mueller, J.F., Ayoko, G.A., 2017. Distribution of PBDEs, HBCDs and PCBs in the Brisbane River estuary sediment. Mar. Pollut. Bull. 120, 165-173. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.05.002
- ANSES, 2016a. Étude de l'alimentation totale infantile. Tome 2 Partie 3 Composés organiques. 378 p.
- ANSES, 2016b. Étude de l'alimentation totale infantile Tome 2 Partie 4 Résultats relatifs aux résidus de pesticides.
- ANSES, 2015. Évaluation des risques liés à l'exposition aux retardateurs de flamme dans les meubles rembourrés. Partie 2 Evaluation des effets sur la santé et sur l'environnement, et estimation qualitative du rapport bénéfices / risques. 264 p.
- ANSES, 2014. Rapport d'expertise collective: Évaluation des risques liés à l'exposition aux 300

retardateurs de flamme dans les meubles rembourrés. Partie 1 - Efficacité contre le risque d'incendie des retardateurs de flamme dans les meubles rembourrés. 120 p.

- Arnot, J.A., Gobas, F.A.P.C., 2004. A Food Web Bioaccumulation Model for Organic Chemicals in Aquatic Ecosystems. Environ. Toxicol. Chem. 23, 2343-2355. doi:10.1897/03-438
- Arsenault, G., Lough, A., Marvin, C., Mcalees, A., Mccrindle, R., Macinnis, G., Pleskach, K., Potter, D., Riddell, N., Sverko, E., Tittlemier, S., Tomy, G., 2008. Structure characterization and thermal stabilities of the isomers of the brominated flame retardant 1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoethyl) cyclohexane. Chemosphere 72, 1163-1170. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.03.044
- Ashley, J.T.F., Libero, D., Halscheid, E., Zaoudeh, L., Stapleton, H.M., 2007. Polybrominated diphenyl ethers in American eels (Anguilla rostrata) from the Delaware River, USA. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 79, 99-103. doi:10.1007/s00128-007-9090-1
- ATSDR, 2002. Toxicological profile for DDT, DDE, and DDD. 497 p.
- Auby, I., Trut, G., Gouriou, L., Oger-Jeanneret, H., 2013. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les huîtres du Bassin d'Arcachon. Comparaison avec les teneurs mesurées dans les autres masses d'eau du bassin Adour Garonne. Réflexions établies sur la base de l'exploitation des données RNO, ROCCH, DCE 22 p. doi:10.13155/27779
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2004a. Cadmium transport in the Lot-Garonne River system (France) Temporal variability and a model for flux estimation. Sci. Total Environ. 319, 197-213. doi:10.1016/S0048-9697(03)00405-4
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G., 2004b. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). Appl. Geochemistry 19, 769-786. doi:10.1016/j.apgeochem.2003.10.002
- Babut, M., Miege, C., Roy, A., Lopes, C., Roux, G.G., Desmet, M.M., Persat, H., Miège, C., Roy, A., Lopes, C., Roux, G.G., Desmet, M.M., 2011. Transfert de contaminants hydrophobes du sédiment au poisson : construction de modèles dans une perspective de gestion. 186 p, Cemagref report (in French).
- Baptista, J., Pato, P., Pereira, E., Duarte, A.C., Pardal, M.A., 2013. PCBs in the fish assemblage of a southern European estuary. J. Sea Res. 76, 22-30. doi:10.1016/j.seares.2012.09.011
- Barber II, L.B., Thurman, E.M., Runnells, D.D., 1992. Geochemical heterogeneity in a sand and gravel aquifer: Effect of sediment mineralogy and particle size on the sorption of chlorobenzenes. J. Contam. Hydrol. 9, 35-54. doi:10.1016/0169-7722(92)90049-K
- Barhoumi, B., Le Menach, K., Devier, M.H., Ameur, W. Ben, Etcheber, H., Budzinski, H., Cachot, J., Driss, M.R., 2014a. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the Bizerte Lagoon, Tunisia: Levels, sources, and toxicological significance. Environ. Monit. Assess. 186, 2653-2669. doi:10.1007/s10661-013-3569-5
- Barhoumi, B., Le Menach, K., Dévier, M.H., El Megdiche, Y., Hammami, B., Ameur, W. Ben, Hassine, S. Ben, Cachot, J., Budzinski, H., Driss, M.R., 2014b. Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments from the Bizerte lagoon, Tunisia. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 6290-6302. doi:10.1007/s11356-013-1709-7
- Barni, M.F.S., Ondarza, P.M., Gonzalez, M., Da Cuña, R., Meijide, F., Grosman, F., Sanzano, P., Lo Nostro, F.L., Miglioranza, K.S.B., 2016. Persistent organic pollutants (POPs) in fish

with different feeding habits inhabiting a shallow lake ecosystem. Sci. Total Environ. 550, 900-909. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.01.176

- Barón, E., Eljarrat, E., Barceló, D., 2012. Analytical method for the determination of halogenated norbornene flame retardants in environmental and biota matrices by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. J. Chromatogr. A 1248, 154-60. doi:10.1016/j.chroma.2012.05.079
- Barón, E., Giménez, J., Verborgh, P., Gauffier, P., De Stephanis, R., Eljarrat, E., Barceló, D., 2015. Bioaccumulation and biomagnification of classical flame retardants, related halogenated natural compounds and alternative flame retardants in three delphinids from Southern European waters. Environ. Pollut. 203, 107-115. doi:10.1016/j.envpol.2015.03.041
- Barón, E., Santín, G., Eljarrat, E., Barceló, D., 2014a. Occurrence of classic and emerging halogenated flame retardants in sediment and sludge from ebro and llobregat river basins (spain). J. Hazard. Mater. 265, 288-295. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.10.069
- Barón, E., Santín, G., Eljarrat, E., Barceló, D., 2014b. Occurrence of classic and emerging halogenated flame retardants in sediment and sludge from ebro and llobregat river basins (spain). J. Hazard. Mater. 265, 288-295. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.10.069
- Belpaire, C., 2008. Thesis: Pollution in eel. A cause of their decline? 487 p. Catholic University of Leuven. Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek, Brussels.
- Belpaire, C., Goemans, G., 2007. Eels: contaminant cocktails pinpointing environmental contamination. ICES J. Mar. Sci. 64, 1423-1436. doi:10.1093/icesjms/fsm121
- Belpaire, C.G.J., Goemans, G., Geeraerts, C., Quataert, P., Parmentier, K., Hagel, P., De Boer, J., 2009. Decreasing eel stocks: survival of the fattest? Ecol. Freshw. Fish 18, 197-214. doi:10.1111/j.1600-0633.2008.00337.x
- Ben, Y.J., Li, X.H., Yang, Y.L., Li, L., Di, J.P., Wang, W.Y., Zhou, R.F., Xiao, K., Zheng, M.Y., Tian, Y., Xu, X.B., 2013a. Dechlorane Plus and its dechlorinated analogs from an e-waste recycling center in maternal serum and breast milk of women in Wenling, China. Environ. Pollut. 173, 176-181. doi:10.1016/j.envpol.2012.09.028
- Ben, Y.J., Li, X.H., Yang, Y.L., Li, L., Di, J.P., Wang, W.Y., Zhou, R.F., Xiao, K., Zheng, M.Y., Tian, Y., Xu, X.B., 2013b. Dechlorane Plus and its dechlorinated analogs from an e-waste recycling center in maternal serum and breast milk of women in Wenling, China. Environ. Pollut. 173, 176-181. doi:10.1016/j.envpol.2012.09.028
- Ben Ameur, W., Ben Hassine, S., Eljarrat, E., El Megdiche, Y., Trabelsi, S., Hammami, B., Barceló, D., Driss, M.R., 2011. Polybrominated diphenyl ethers and their methoxylated analogs in mullet (Mugil cephalus) and sea bass (Dicentrarchus labrax) from Bizerte Lagoon, Tunisia. Mar. Environ. Res. 72, 258-264. doi:10.1016/j.marenvres.2011.09.009
- Ben Ameur, W., El Megdiche, Y., Eljarrat, E., Ben Hassine, S., Badreddine, B., Souad, T., Bèchir, H., Barceló, D., Ridha Driss, M., 2013a. Organochlorine and organobromine compounds in a benthic fish (Solea solea) from Bizerte Lagoon (northern Tunisia): Implications for human exposure. Ecotoxicol. Environ. Saf. 88, 55-64. doi:10.1016/j.ecoenv.2012.10.021
- Ben Ameur, W., Trabelsi, S., El Megdiche, Y., Ben Hassine, S., Barhoumi, B., Hammami, B., Eljarrat, E., Barceló, D., Driss, M.R., 2013b. Concentration of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in mullet (Mugil cephalus) and sea bass (Dicentrarchus labrax) from Bizerte Lagoon (Northern Tunisia). Chemosphere 90, 2372-2380.

doi:10.1016/j.chemosphere.2012.10.028

- Benedict, R.T., Stapleton, H.M., Letcher, R.J., Mitchelmore, C.L., 2007. Debromination of polybrominated diphenyl ether-99 (BDE-99) in carp (Cyprinus carpio) microflora and microsomes. Chemosphere 69, 987-993. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.05.010
- Bernhoft, A., Wiig, O., Skaare, J.U., 1997. Organochlorines in Polar Bears (Ursus Maritimus) At Svalbard. Environ. Pollut. 95, 159-175. doi:10.1016/S0269-7491(96)00122-4
- Bicocchi, S., Boulinguez, M., Diard, K., 2009. Les polluants et les techniques d'épuration des fumées : Cas des unités de traitement et de valorisation des déchets. 2ème édition. 412 p, Lavoisier. ed.
- Bilitewski, B., Darbra, R.M., Barcelo, D., 2012. Global Risk-Based Management of Chemical Additives I: Production, Usage and Environmental Occurence. 290 p.
- Birnbaum, L.S., Staskal, D.F., 2004. Brominated flame retardants: Cause for concern? Environ. Health Perspect. 112, 9-17. doi:10.1289/ehp.6559
- Bishop, C.A., Rouse, J.D., 2000. Chlorinated hydrocarbon concentrations in plasma of the Lake Erie water snake (Nerodia sipedon insularum) and northern water snake (Nerodia sipedon sipedon) from the Great Lakes basin in 1998. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 39, 500-505. doi:10.1007/s002440010133
- Bitman, J., Cecil, H.C., Harris, S.J., Fries, G.F., 1968. Estrogenic Activity of o,p'-DDT in the Mammalian Uterus and Avian Oviduct. Science (80-.). 162, 371-372.
- Blanc, G., Schäfer, J., Audry, S., Bossy, C., Lavaux, G., Lissalde, J.-P., 2006. Le cadmium dans le Lot et la Garonne: sources et transport. Hydroécologie Appliquée 15, 19-41. doi:10.1051/hydro
- Blanchet-Letrouvé, I., Zalouk-Vergnoux, A., Vénisseau, A., Couderc, M., Le Bizec, B., Elie, P., Herrenknecht, C., Mouneyrac, C., Poirier, L., 2014. Dioxin-like, non-dioxin like PCB and PCDD/F contamination in European eel (Anguilla anguilla) from the Loire estuarine continuum: spatial and biological variabilities. Sci. Total Environ. 472, 562-71. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.11.037
- Bocquené, G., Abarnou, A., 2013. Organochlorinated pesticides, PCBs, dioxins, and PBDEs in grey mullets (Liza ramada) and allis shads (Alosa alosa) from the Vilaine estuary (France). Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 667-675. doi:10.1007/s11356-012-1206-4
- Bodin, N., Budzinski, H., Le Ménach, K., Tapie, N., 2009. ASE extraction method for simultaneous carbon and nitrogen stable isotope analysis in soft tissues of aquatic organisms. Anal. Chim. Acta 643, 54-60. doi:10.1016/j.aca.2009.03.048
- Bodin, N., Le Loc'h, F., Caisey, X., Le Guellec, A.M., Abarnou, A., Loizeau, V., Latrouite, D., 2008. Congener-specific accumulation and trophic transfer of polychlorinated biphenyls in spider crab food webs revealed by stable isotope analysis. Environ. Pollut. 151, 252-261. doi:10.1016/j.envpol.2007.01.051
- Bodin, N., Tapie, N., Le Ménach, K., Chassot, E., Elie, P., Rochard, E., Budzinski, H., 2014. PCB contamination in fish community from the gironde estuary (france): Blast from the past. Chemosphere 98, 66-72. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.003
- Boglione, C., Costa, C., Giganti, M., Cecchetti, M., Di Dato, P., Scardi, M., Cataudella, S., 2006. Biological monitoring of wild thicklip grey mullet (Chelon labrosus), golden grey mullet (Liza aurata), thinlip mullet (Liza ramada) and flathead mullet (Mugil cephalus) (Pisces: Mugilidae) from different Adriatic sites: meristic counts and skeletal anoma. Ecol.

Indic. 6, 712-732. doi:10.1016/j.ecolind.2005.08.032

- Boon, J.P., Lewis, W.E., Tjoen-A-Choy, M.R., Allchin, C.R., Law, R.J., De Boer, J., Ten Hallers-Tjabbes, C.C., Zegers, B.N., 2002. Levels of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in animals representing different trophic levels of the North Sea food web. Environ. Sci. Technol. 36, 4025-4032. doi:10.1021/es0158298
- Borgå, K., Fisk, A.T., Hoekstra, P.F., Muir, D.C.G., 2004. Biological and chemical factors of importance in the bioaccumulation and trophic transfer of persistent organochlorine contaminants in arctic marine food webs. Environ. Toxicol. Chem. 23, 2367-2385.
- Borgå, K., Fjeld, E., Kierkegaard, A., McLachlan, M.S., 2012a. Food web accumulation of cyclic siloxanes in Lake Mjøsa, Norway. Environ. Sci. Technol. 46, 6347-6354. doi:10.1021/es300875d
- Borgå, K., Gabrielsen, G.W., Skaare, J.U., 2001. Biomagnification of organochlorines along a Barents Sea food chain. Environ. Pollut. 113, 187-198.
- Borgå, K., Kidd, K. a, Muir, D.C., Berglund, O., Conder, J.M., Gobas, F.A., Kucklick, J., Malm, O., Powell, D.E., 2012b. Trophic magnification factors: Considerations of ecology, ecosystems, and study design. Integr. Environ. Assess. Manag. 8, 64-84. doi:10.1002/ieam.244
- Borgmann, U., Whittle, D.M., 1991. Contaminant Concentration Trends in Lake Ontario Lake Trout (Salvelinus Namaycush): 1977 to 1988. J. Great Lakes Res. 17, 368-381. doi:10.1016/S0380-1330(91)71373-7
- Botta, F., Dulio, V., 2014. Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM. Rapport Final, DRC-13-136939-12927A, 139 p.
- Bouguerra, M.L., 1985. Les poissons du tiers monde. 265 p, La Découve. ed.
- Bowes, G.W., Jonkel, C.J., 1975. Presence and distribution of polychlorinated biphenyls (PCB) in arctic and subarctic marine food chains. J. Fish. Res. Board Canada 32, 2111-2123. doi:10.1139/f75-249
- Bragigand, V., Amiard-Triquet, C., Parlier, E., Boury, P., Marchand, P., El Hourch, M., 2006. Influence of biological and ecological factors on the bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in aquatic food webs from French estuaries. Sci. Total Environ. 368, 615 -626. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.04.001
- Brandsma, S.H., Leonards, P.E.G., Leslie, H.A., de Boer, J., 2015. Tracing organophosphorous and brominated flame retardants and plasticizers in an estuarine food web. Sci. Total Environ. 505, 22-31. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.072
- Brasseur, C., Pirard, C., Scholl, G., Pauw, E. De, Viel, J., Shen, L., Reiner, E.J., Focant, J., 2014. Levels of dechloranes and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human serum from France. Environ. Int. 65, 33-40. doi:10.1016/j.envint.2013.12.014
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2007. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach 3. An update. Sci. Total Environ. 377, 296-307. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.02.026
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach: 1. Global production and consumption. Sci. Total Environ. 290, 181-198. doi:10.1016/S0048-9697(01)01075-0

- Brock, W.J., Schroeder, R.E., McKnight, C.A., VanSteenhouse, J.L., Nyberg, J.M., 2010. Oral Repeat Dose and Reproductive Toxicity of the Chlorinated Flame Retardant Dechlorane Plus. Int. J. Toxicol. 29, 582-593. doi:10.1177/1091581810384154
- Broman, D., Näf, C., Lundbergh, I., Zebühr, Y., 1990. An in situ study on the distribution, biotransformation and flux of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in an aquatic food chain (seston-Mytilus edulis L.-Somateria mollissima L.) from the baltic: An ecotoxicological perspective. Environ. Toxicol. Chem. 9, 429-442. doi:10.1002/etc.5620090404
- Brosse, L., Rochard, E., Dumont, P., Lepage, M., 2000. Premiers résultats sur l'alimentation de l'esturgeon européen, Acipenser sturio, dans l'estuaire de la Gironde. Comparaison avec la faune benthique. Cybium 24, 49-61.
- Browne, E.P., Stapleton, H.M., Kelly, S.M., Tilton, S.C., Gallagher, E.P., 2009. In Vitro Hepatic Metabolism of 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (BDE 99) in Chinook Salmon (Onchorhynchus tshawytscha). Aquat. Toxicol. 92, 281-287. doi:10.1016/j.aquatox.2009.02.017
- Buckler, J., 2011. Thesis: Persistent organic pollutant effects on middle Mississippi river Scaphirhynchus sturgeon reproduction and early life stages. 164 p. University of Missouri-Columbia.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Picrard, C., Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. Mar. Chem. 58, 85-97.
- Burgess, R.M., Ahrens, M.J., Hickey, C.W., 2003. Geochemistry of PAHs in Aquatic Environments: Source, Persistence and Distribution PAHs, PAHs: An Ecotoxicological Perspective. doi:10.1002/0470867132.ch3
- Burkhard, L.P., Borga, K., Powell, D.E., Leonards, P., Muir, D.C.G., Parkerton, T.F., Woodburn, K.B., 2013. Improving the Quality and Scientific Understanding of Trophic Magnification Factors (TMFs). Environ. Sci. Technol. 47, 1186-1187. doi:10.1021/es305253r
- Burreau, S., Zebühr, Y., Broman, D., Ishaq, R., 2004. Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studied in pike (Esox lucius), perch (Perca fluviatilis) and roach (Rutilus rutilus) from the Baltic Sea. Chemosphere 55, 1043-1052. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.12.018
- Byer, J.D., Alaee, M., Brown, R.S., Lebeuf, M., Backus, S., Keir, M., Pacepavicius, G., Casselman, J., Belpaire, C., Oliveira, K., Verreault, G., Hodson, P. V, 2013a. Spatial trends of dioxin-like compounds in Atlantic anguillid eels. Chemosphere 91, 1439-1446. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.01.062
- Byer, J.D., Lebeuf, M., Alaee, M., Stephen, B.R., Trottier, S., Backus, S., Keir, M., Couillard, C.M., Casselman, J., Hodson, P. V, 2013b. Spatial trends of organochlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in Atlantic Anguillid eels. Chemosphere 90, 1719-1728. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.10.018
- Byer, J.D., Lebeuf, M., Trottier, S., Raach, M., Alaee, M., Stephen Brown, R., Backus, S., Casselman, J.M., Hodson, P. V, 2015. Trends of persistent organic pollutants in American eel (Anguilla rostrata) from eastern Lake Ontario, Canada, and their potential effects on recruitment. Sci. Total Environ. 529, 231-42. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.054

Byun, G.H., Moon, H.B., Choi, J.H., Hwang, J., Kang, C.K., 2013. Biomagnification of

persistent chlorinated and brominated contaminants in food web components of the Yellow Sea. Mar. Pollut. Bull. 73, 210-219. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.05.017

- Cachot, J., Geffard, O., Augagneur, S., Lacroix, S., Le Menach, K., Peluhet, L., Couteau, J., Denier, X., Devier, M.H., Pottier, D., Budzinski, H., 2006. Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of the Seine estuary (Normandy, France). Aquat. Toxicol. 79, 257-267. doi:10.1016/j.aquatox.2006.06.014
- Cailleaud, K., Forget-Leray, J., Souissi, S., Hilde, D., Le Menach, K., Budzinski, H., 2007. Seasonal variation of hydrophobic organic contaminant concentrations in the watercolumn of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species Eurytemora affinis (Calanoïda, copepoda). Part 1: PCBs and PAHs. Chemosphere 70, 270-280. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.05.095
- Calderone, G., 2005. Thèse: Application des techniques isotopiques modernes pour la caracterisation de produits alimentaires et de boissons. 252 p. Université de Nantes.
- Cancer Environnement, 2017. Les nanomatériaux [WWW Document].
- Cancino, L., Neves, R., 1999. Hydrodynamic and sediment suspension modelling in estuarine systems Part II: Application to the Western Scheldt and Gironde estuaries. J. Mar. Syst. 22, 117-131. doi:10.1016/S0924-7963(99)00036-6
- Carignan, C.C., Abdallah, M.A.E., Wu, N., Heiger-Bernays, W., McClean, M.D., Harrad, S., Webster, T.F., 2012. Predictors of tetrabromobisphenol-A (TBBP-A) and hexabromocyclododecanes (HBCD) in milk from Boston mothers. Environ. Sci. Technol. 46, 12146-12153. doi:10.1021/es302638d
- Caron, A., Pannetier, P., Rosabal, M., Budzinski, H., Lauzent, M., Labadie, P., Nasri, B., Pierron, F., Baudrimont, M., Couture, P., 2016. Organic and inorganic contamination impacts on metabolic capacities in American and European yellow eels. J. Can. des Sci. halieutiques Aquat. 73, 1557-1566.
- Case, R.A.M., 1945. Toxic effects of DDT in man. Br. Med. J. 2, 842-845.
- Cassadou, S., Jérôme, P., 2002. Rapport final : Evaluation des risques sanitaires liés à la présence de cadmium dans la rivière Lot, entre Boisse-Penchot et Aiguillon. 124 p.
- Chen, D., Wang, Y., Yu, L., Luo, X., Mai, B., Li, S., 2013. Dechlorane Plus flame retardant in terrestrial raptors from northern China. Environ. Pollut. 176, 80-6. doi:10.1016/j.envpol.2013.01.015
- Chen, S.J., Feng, A.H., He, M.J., Chen, M.Y., Luo, X.J., Mai, B.X., 2013. Current levels and composition profiles of PBDEs and alternative flame retardants in surface sediments from the Pearl River Delta, southern China: Comparison with historical data. Sci. Total Environ. 444, 205-211. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.104
- Chen, Y., Li, J., Liu, L., Zhao, N., 2012. Polybrominated diphenyl ethers fate in China: A review with an emphasis on environmental contamination levels, human exposure and regulation. J. Environ. Manage. 113, 22-30. doi:10.1016/j.jenvman.2012.08.003
- Chengelis, C., 1997. A 28-day repeated dose oral toxicity study of HBCD in rats. Ashland, OH, USA: WIL Research Laboratories. 925.
- Chevillot, X., Pierre, M., Rigaud, A., Drouineau, H., Chaalali, A., Sautour, B., Lobry, J., 2016. Abrupt shifts in the Gironde fish community: An indicator of ecological changes in an estuarine ecosystem. Mar. Ecol. Prog. Ser. 549, 137-151. doi:10.3354/meps11681
- Chevreuil, M., Blanchard, M., Teil, M.-J., Carru, A.-M., Testard, P., Chesterikoff, A., 1996.

Evaluation of the pollution by organochlorinated compounds (polychlorobiphenyls and pesticides) and metals (Cd, Cr, Cu and Pb) in the water and in the zebra mussel (Dreissena polymorpha pallas) of the river Seine. Water. Air. Soil Pollut. 88, 371-381. doi:10.1007/BF00294112

- Christensen, J.H., Glasius, M., Pécseli, M., Platz, J., Pritzl, G., 2002. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland. Chemosphere 47, 631-638. doi:10.1016/S0045-6535(02)00009-7
- Cipro, C.V.Z., Colabuono, F.I., Taniguchi, S., Montone, R.C., 2013. Persistent organic pollutants in bird, fish and invertebrate samples from King George Island, Antarctica. Antarct. Sci. 25, 545-552. doi:10.1017/S0954102012001149
- Conder, J.M., Gobas, F.A.P.C., Muir, D.C.G., Powell, D.E., 2012. Use of trophic magnification factors and related measures to characterize bioaccumulation potential of chemicals. Integr. Environ. Assess. Manag. 8, 85-97. doi:10.1002/ieam.216
- Convention de Stockholm, 2011. Convention de Stockholm 10ème anniversaire. 38 p.
- Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., Van Noort, P.C.M., 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. Environ. Sci. Technol. 39, 6881-6895. doi:10.1021/es050191b
- Corolla, J.-P., Kupfer, M., 2016. Squalius cephalus (Linnaeus, 1758) [WWW Document]. Doris. URL http://doris.ffessm.fr/ref/specie/615 (consulté le 1.1.17).
- Corolla, J.-P., Parlier, E., Kupfer, M., 2016a. Rutilus rutilus (Linnaeus, 1758) [WWW Document]. Doris. URL http://doris.ffessm.fr/ref/specie/289 (consulté le 1.1.17).
- Corolla, J.-P., Ziemski, F., Kupfer, M., 2016b. Acipenser sturio Linnaeus, 1758 [WWW Document]. Doris. URL http://doris.ffessm.fr/ref/specie/1321 (consulté le 1.1.17).
- Costa, L.G., de Laat, R., Tagliaferri, S., Pellacani, C., 2014. A mechanistic view of polybrominated diphenyl ether (PBDE) developmental neurotoxicity. Toxicol. Lett. 230, 282-294. doi:10.1016/j.toxlet.2013.11.011
- Costa, L.G., Giordano, G., 2007. Developmental neurotoxicity of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. Neurotoxicology 28, 1047-1067. doi:10.1016/j.neuro.2007.08.007
- Costa, L.G., Giordano, G., Tagliaferri, S., Caglieri, A., Mutti, A., 2008. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants: environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects. Acta Biomed 79, 172-183.
- Couderc, M., Poirier, L., Zalouk-Vergnoux, A., Kamari, A., Blanchet-Letrouvé, I., Marchand, P., Vénisseau, A., Veyrand, B., Mouneyrac, C., Le Bizec, B., 2015. Occurrence of POPs and other persistent organic contaminants in the European eel (Anguilla anguilla) from the Loire estuary, France. Sci. Total Environ. 505, 199-215. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.09.053
- Covaci, A., Gerecke, A.C., Law, R.J., Voorspoels, S., Kohler, M., Heeb, N. V., Leslie, H., Allchin, C.R., De Boer, J., 2006a. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review. Environ. Sci. Technol. 40, 3679-3688. doi:10.1021/es0602492
- Covaci, A., Gheorghe, A., Hulea, O., Schepens, P., 2006b. Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers

in sediments and biota from the Danube Delta, Romania. Environ. Pollut. 140, 136-149. doi:10.1016/j.envpol.2005.06.008

- Covaci, A., Gheorghe, A., Voorspoels, S., Maervoet, J., Steen Redeker, E., Blust, R., Schepens, P., 2005. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): Analytical aspects and depth profiles. Environ. Int. 31, 367-375. doi:10.1016/j.envint.2004.08.009
- Covaci, A., Harrad, S., Abdallah, M. a-E., Ali, N., Law, R.J., Herzke, D., de Wit, C. a, 2011. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour. Environ. Int. 37, 532-56. doi:10.1016/j.envint.2010.11.007
- Covaci, A., Voorspoels, S., de Boer, J., 2003. Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples a review. Environ. Int. 29, 735-56. doi:10.1016/S0160-4120(03)00114-4
- Coynel, A., 2005. Thèse : Erosion mécanique des sols et transferts géochimiques dans le bassin Adour-Garonne. 596 p. Université Bordeaux 1.
- Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. Appl. Geochemistry 22, 821-836. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.10.004
- Craig, H., 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta 3, 53-92.
- Cravedi, J.-P., Narbonne, J.-F., 2002. Données récentes sur l'évaluation des dangers liés à la présence de PCB dans l'alimentation. 52 p. AFSSA.
- Cristale, J., García Vázquez, A., Barata, C., Lacorte, S., 2013. Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, Daphnia magna toxicity and risk assessment. Environ. Int. 59, 232-243. doi:10.1016/j.envint.2013.06.011
- Cristale, J., Lacorte, S., 2013. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust. J. Chromatogr. A 1305, 267-75. doi:10.1016/j.chroma.2013.07.028
- Cristale, J., Quintana, J., Chaler, R., Ventura, F., Lacorte, S., 2012. Gas chromatography/mass spectrometry comprehensive analysis of organophosphorus, brominated flame retardants, by-products and formulation intermediates in water. J. Chromatogr. A 1241, 1-12. doi:10.1016/j.chroma.2012.04.013
- Cruz, R., Cunha, S.C., Casal, S., 2015. Brominated flame retardants and seafood safety: A review. Environ. Int. 77, 116-131. doi:10.1016/j.envint.2015.01.001
- Dabrowska, H., Kopko, O., Lehtonen, K.K., Lang, T., Waszak, I., Balode, M., Strode, E., 2017. An integrated assessment of pollution and biological effects in flounder, mussels and sediment in the southern Baltic Sea coastal area. Environ. Sci. Pollut. Res. 24, 3626-3639. doi:10.1007/s11356-016-8117-8
- Dargnat, C., Fisson, C., 2010. Les PolyChloro-Biphényles (PCB) dans le bassin de la Seine et son estuaire. 135 p. Seine Aval.
- Darnerud, P.O., 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. Environ. Int. 29, 841-853. doi:10.1016/S0160-4120(03)00107-7
- Darnerud, P.O., Eriksen, G.S., Johannesson, T., Larsen, P.B., Viluksela, M., 2001. Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure, and Toxicology.

Environ. Health Perspect. 109, 49. doi:10.2307/3434846

- David, V., Sautour, B., Chardy, P., Leconte, M., 2005. Long-term changes of the zooplankton variability in a turbid environment: The Gironde estuary (France). Estuar. Coast. Shelf Sci. 64, 171-184. doi:10.1016/j.ecss.2005.01.014
- Davodi, M., Esmaili-Sari, A., Bahramifarr, N., 2011. Concentration of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in some edible fish species from the Shadegan Marshes (Iran). Ecotoxicol. Environ. Saf. 74, 294-300. doi:10.1016/j.ecoenv.2010.07.045
- De Boer, J., Dao, Q.T., Van Leeuwen, S.P.J., Kotterman, M.J.J., Schobben, J.H.M., 2010. Thirty year monitoring of PCBs, organochlorine pesticides and tetrabromodiphenylether in eel from The Netherlands. Environ. Pollut. 158, 1228-36. doi:10.1016/j.envpol.2010.01.026
- De Boer, J., Lammertse, N., Koekkoek, J., Van Hattum, B., 2013. PCB and organochlorine pesticide concentrations in eel increase after frying. Chemosphere 90, 139-42. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.07.042
- De Boer, J., Wester, P.G., Van Der Horst, A., Leonards, P.E.G., 2003. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. Environ. Pollut. 122, 63-74. doi:10.1016/S0269-7491(02)00280-4
- De La Torre, A., Alonso, M.B., Martínez, M.A., Sanz, P., Shen, L., Reiner, E.J., Lailson-Brito, J., Torres, J.P.M., Bertozzi, C., Marigo, J., Barbosa, L., Cremer, M., Secchi, E., Malm, O., Eljarrat, E., Barceló, D., 2012. Dechlorane-related compounds in franciscana dolphin (Pontoporia blainvillei) from southeastern and southern coast of Brazil. Environ. Sci. Technol. 46, 12364-12372. doi:10.1021/es302934p
- De la Torre, A., Sverko, E., Alaee, M., Martínez, M.Á., 2011. Concentrations and sources of Dechlorane Plus in sewage sludge. Chemosphere 82, 692-697. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.10.097
- de Wit, C.A., Alaee, M., Muir, D.C.G., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. Chemosphere 64, 209-233. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.12.029
- de Wit, C.A., Herzke, D., Vorkamp, K., 2010. Brominated flame retardants in the Arctic environment trends and new candidates. Sci. Total Environ. 408, 2885-2918. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.08.037
- de Wit, C. a., 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. Chemosphere 46, 583-624.
- Décret n° 2004-1227 du 17 novembre 2004 relatif aux conditions de mise sur le marché et d'emploi de l'arsenic et de ses composés, du colorant bleu, du pentabromodiphényléther et de l'octabromodiphényléther et modifiant le décret n° 92-1074 du 2 octobre 19, 2004. . Legifrance.gouv.fr, France.
- Desrosiers, M., Gagnon, C., Masson, S., Martel, L., Babut, M.P., 2008. Relationships among total recoverable and reactive metals and metalloid in St. Lawrence River sediment: bioaccumulation by chironomids and implications for ecological risk assessment. Sci. Total Environ. 389, 101-14. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.08.019
- Didierlaurent, S., Noël, P., 2014. Crassostrea gigas (Thunberg, 1793) [WWW Document]. Doris. URL http://doris.ffessm.fr/ref/specie/1917 (consulté le 1.1.17).
- Dórea, J.G., 2008. Persistent, bioaccumulative and toxic substances in fish: human health

considerations. Sci. Total Environ. 400, 93-114. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.06.017

- Doucet, J., Tague, B., Arnold, D.L., Cooke, G.M., Hayward, S., Goodyer, C.G., 2009. Persistent organic pollutant residues in human fetal liver and placenta from greater Montreal, Quebec: A longitudinal study from 1998 through 2006. Environ. Health Perspect. 117, 605 -610. doi:10.1289/ehp.0800205
- Drage, D., Mueller, J.F., Birch, G., Eaglesham, G., Hearn, L.K., Harrad, S., 2015. Historical trends of PBDEs and HBCDs in sediment cores from Sydney estuary, Australia. Sci. Total Environ. 512-513, 177-184. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.01.034
- DREAL, 2016. Pollution des sols: BASOL (site Umicore Déchets (ex Union Minière, ex Vieille Montagne) [WWW Document]. URL http://basol.developpementdurable.gouv.fr/fiche.php?page=1&index sp=12.0026 (consulté le 1.1.16).
- Durante, C.A., Santos-Neto, E.B., Azevedo, A., Crespo, E.A., Lailson-Brito, J., 2016. POPs in the South Latin America: Bioaccumulation of DDT, PCB, HCB, HCH and Mirex in blubber of common dolphin (Delphinus delphis) and Fraser's dolphin (Lagenodelphis hosei) from Argentina. Sci. Total Environ. 572, 352-360. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.176
- Eau France, s. d. PCB les données du plan national d'actions. Consultation des données par bassin [WWW Document]. URL http://www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/resultats-xls.html (consulté le 1.1.17).
- ECHA, 2017a. Hexabromocyclododecane [WWW Document]. URL https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.042.848 (consulté le 1.1.17).
- ECHA, 2017b. 1,1'-(ethane-1,2-diyl)bis[pentabromobenzene] [WWW Document]. URL https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.076.669 (consulté le 2.6.17).
- ECHA, 2017c. Bis(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate [WWW Document]. URL https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.043.099 (consulté le 1.1.17).
- ECHA, 2016. Hexabromocyclododecane [WWW Document]. URL https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.042.848 (consulté le 1.1.16).
- ECHA, 2014. ECHA proposes a restriction on decaBDE, a brominated flame retardant used in plastics and textiles [WWW Document]. URL https://echa.europa.eu/documents/10162/bffac753-8ee1-47fa-86f9-5b7294a415e5 (consulté le 1.1.17).
- ECHA, SVHC Support Document, 2008. Member state committee support document for identification of hexabromocyclododecane and all major diastereoisomers identified as a substance of very high concern. 43 p.
- Ecobichon, D.J., Joy, R.M., 1993. Pesticides and neurological diseases 2nd Edition. 391 p, CRC. ed.
- EFSA, 2006. Advice of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the commision related to relevant chemical compounds in the group of brominated flame retardants for monitoring in feed and food. EFSA J. 328, 1-4.
- Eisler, R., 1985. Mirex hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. 1931 p, Biological Report.

El-Shahawi, M.S., Hamza, A., Bashammakh, A.S., Al-Saggaf, W.T., 2010. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. Talanta 80, 1587-1597. doi:10.1016/j.talanta.2009.09.055

Eljarrat, E., Barceló, D., 2011. Brominated flame retardants. 290 p.

- Eljarrat, E., De La Cal, A., Raldua, D., Duran, C., Barcelo, D., 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). Environ. Sci. Technol. 38, 2603-2608. doi:10.1021/es0301424
- Eljarrat, E., Labandeira, A., Marsh, G., Raldúa, D., Barceló, D., 2007. Decabrominated diphenyl ether in river fish and sediment samples collected downstream an industrial park. Chemosphere 69, 1278-1286. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.05.052
- Elliott, J.E., Shutt, L.J., 1993. Monitoring organochlorines in blood of migrating through the Great Lakes. Environ. Toxicol. Chem. 12, 241-250.
- Elobeid, M.A., Padilla, M.A., Brock, D.W., Ruden, D.M., Allison, D.B., 2010. Endocrine disruptors and obesity: An examination of selected persistent organic pollutants in the nhanes 1999-2002 data. Int. J. Environ. Res. Public Health 7, 2988-3005. doi:10.3390/ijerph7072988
- Environnement Canada, 2014. Biphényles polychlorés (BPC) [WWW Document].
- Environnement Canada, 2013a. Document de consultation: Mesure de gestion des risques proposée pour les polybromodiphényléthers (PBDE) [WWW Document].
- Environnement Canada, 2013b. Hexachlorobenzène [WWW Document]. URL http://ec.gc.ca/toxiques-toxics/default.asp?lang=Fr&n=E0079DA9-1 (consulté le 1.1.14).
- Environnement Canada, 2008. Great Lakes Areas of Concern [WWW Document]. URL http://www.ec.gc.ca/raps-pas/default.asp?lang=En&n=96A7D1F1-0 (consulté le 5.8.15).
- Estrade, V.L., 2008. Thèse : Variations des signatures isotopiques chez les petits cétacés: cartographie isotopique des individus et structure des communautés de petits cétacés. 99 p. Ecole Nationale Vétérinaire d'Alfort.
- European Commission, 2017. 16th Meeting of the Competent authorities for Regulation (EC) N°850/20004 on Persistant Organic Pollutants.
- European Commission, 2014. Technical Report: Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) Guidance Document No. 32 on Biota monitoring (The implementation of EQS-BIOTA) under the Water Framework Directive. 87 p. doi:doi: 10.2779/833200
- FAO, PNUE, 1991. Fonctionnement de la procédure d'information et de consentement préalables pour les produits chimiques interdits ou strictement réglementés qui font l'objet du commerce international. Documents d'orientation des décisions: DDT. 12 p.
- Feist, G.W., Webb, M.A.H., Gundersen, D.T., Foster, E.P., Schreck, C.B., Maule, A.G., Fitzpatrick, M.S., 2005. Evidence of detrimental effects of environmental contaminants on growth and reproductive physiology of white sturgeon in impounded areas of the Columbia River. Environ. Health Perspect. 113, 1675-1682. doi:10.1289/ehp.8072
- Feng, A.H., Chen, S.J., Chen, M.Y., He, M.J., Luo, X.J., Mai, B.X., 2012. Hexabromocyclododecane (HBCD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in riverine and estuarine sediments of the Pearl River Delta in southern China, with emphasis on spatial

variability in diastereoisomer- and enantiomer-specific distribution of HBCD. Mar. Pollut. Bull. 64, 919-925. doi:10.1016/j.marpolbul.2012.03.008

- Feo, M.L., Barón, E., Eljarrat, E., Barceló, D., 2012. Dechlorane Plus and related compounds in aquatic and terrestrial biota: a review. Anal. Bioanal. Chem. 404, 2625-37. doi:10.1007/s00216-012-6161-x
- Ferreira, M., Antunes, P., Gil, O., Vale, C., Reis-Henriques, M. a, 2004. Organochlorine contaminants in flounder (Platichthys flesus) and mullet (Mugil cephalus) from Douro estuary, and their use as sentinel species for environmental monitoring. Aquat. Toxicol. 69, 347-57. doi:10.1016/j.aquatox.2004.06.005
- Figueiredo, K., Mäenpää, K., Leppänen, M.T., Kiljunen, M., Lyytikäinen, M., Kukkonen, J.V.K., Koponen, H., Biasi, C., Martikainen, P.J., 2014. Trophic transfer of polychlorinated biphenyls (PCB) in a boreal lake ecosystem: Testing of bioaccumulation models. Sci. Total Environ. 466-467, 690-698. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.033
- Fisk, A.T., Hobson, K.A., Norstrom, R.J., 2001. Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the Northwater Polynya marine food web. Environ. Sci. Technol. 35, 732-738.
- Flowers, L., Ohnishi, T., Penning, T.M., 1997. DNA strand scission by polycyclic aromatic hydrocarbon o-quinones: Role of reactive oxygen species, Cu(II)/Cu(I) redox cycling, and o-Semiquinone Anion radicals. Biochemistry 36, 8640-8648. doi:10.1021/bi970367p
- Frederiksen, M., Vorkamp, K., Thomsen, M., Knudsen, L.E., 2009. Human internal and external exposure to PBDEs A review of levels and sources. Int. J. Hyg. Environ. Health 212, 109-134. doi:10.1016/j.ijheh.2008.04.005
- Friederich, B., 2011. Thèse: Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement. 225 p. Université Paul Verlaine de Metz.
- Gandhi, N., Gewurtz, S.B., Drouillard, K.G., Kolic, T., MacPherson, K., Reiner, E.J., Bhavsar, S.P., 2017. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Great Lakes fish: Levels, patterns, trends and implications for human exposure. Sci. Total Environ. 576, 907-916. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.043
- Gauthier, L.T., Hebert, C.E., Weseloh, D.V.C., Letcher, R.J., 2007. Current-use flame retardants in the eggs of herring gulls (Larus argentatus) from the Laurentian Great Lakes. Environ. Sci. Technol. 41, 4561-7.
- Gauthier, L.T., Potter, D., Hebert, C.E., Letcher, R.J., 2009. Temporal trends and spatial distribution of non-polybrominated diphenyl ether flame retardants in the eggs of colonial populations of Great Lakes herring gulls. Environ. Sci. Technol. 43, 312-317. doi:10.1021/es801687d
- Geeraerts, C., Belpaire, C., 2010. The effects of contaminants in European eel: a review. Ecotoxicology 19, 239-66. doi:10.1007/s10646-009-0424-0
- Ginsburg, J.M., 1947. Comparative Toxicity of DDT Isomers and Related Compounds to Mosquito Larvae and Fish. Science (80-.). 105, 233-234.
- Gobas, F.A., de Wolf, W., Burkhard, L.P., Verbruggen, E., Plotzke, K., 2009. Revisiting bioaccumulation criteria for POPs and PBT assessments. Integr. Environ. Assess. Manag. 5, 624-637. doi:10.1897/IEAM 2008-089.1
- Gobas, F.A.P.C., Powell, D.E., Woodburn, K.B., Springer, T., Huggett, D.B., 2015.

Bioaccumulation of decamethylpentacyclosiloxane (D5): A review. Environ. Toxicol. Chem. 34, 2703-2714. doi:10.1002/etc.3242

- Gobas, F.A.P.C., Wilcockson, J.B., Russell, R.W., Haffner, G.D., 1999. Mechanism of Biomagnification in Fish under Laboratory and Field Conditions Mechanism of Biomagnification in Fish under Laboratory and Field. Environ. Sci. Technol. 33, 133-141. doi:10.1021/es980681m
- Goerke, H., Weber, K., 2001. Species-specific elimination of polychlorinated biphenyls in estuarine animals and its impact on residue patterns. Mar. Environ. Res. 51, 131-149. doi:10.1016/S0141-1136(00)00036-2
- Gonçalves, C., Teixeira, C., Basto, M.C.P., Almeida, C.M.R., 2016. PAHs levels in Portuguese estuaries and lagoons: Salt marsh plants as potential agents for the containment of PAHs contamination in sediments. Reg. Stud. Mar. Sci. 7, 211-221. doi:10.1016/j.rsma.2016.05.004
- Gouvernement du Canada, 2007. Substances chimiques : Lindane [WWW Document]. URL http://www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/fact-fait/lindane-fra.php (consulté le 1.1.14).
- Greaves, A.K., Letcher, R.J., 2014. Comparative body compartment composition and in ovo transfer of organophosphate flame retardants in North American Great Lakes herring gulls. Environ. Sci. Technol. 48, 7942-50. doi:10.1021/es501334w
- Guardia, M.J.L., Hale, R.C., Harvey, E., Chen, D., 2010. Flame-retardants and other organohalogens detected in sewage sludge by electron capture negative ion mass spectrometry. Environ. Sci. Technol. 44, 4658-4664. doi:10.1021/es9039264
- Guerra, P., Alaee, M., Jiménez, B., Pacepavicius, G., Marvin, C., MacInnis, G., Eljarrat, E., Barceló, D., Champoux, L., Fernie, K., 2012. Emerging and historical brominated flame retardants in peregrine falcon (Falco peregrinus) eggs from Canada and Spain. Environ. Int. 40, 179-186. doi:10.1016/j.envint.2011.07.014
- Guerra, P., Fernie, K., Jiménez, B., Pacepavicius, G., Shen, L., Reiner, E., Eljarrat, E., Barceló, D., Alaee, M., 2011. Dechlorane plus and related compounds in peregrine falcon (Falco peregrinus) Eggs from Canada and Spain. Environ. Sci. Technol. 45, 1284-1290. doi:10.1021/es103333j
- Gundersen, D.T., Webb, M.A.H., Fink, A.K., Kushner, L.R., Feist, G.W., Fitzpatrick, M.S., Foster, E.P., Schreck, C.B., 2008. Using blood plasma for monitoring organochlorine contaminants in juvenile white sturgeon, Acipenser transmontanus, from the lower Columbia River. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 81, 225-229. doi:10.1007/s00128-008-9417-6
- Gupta, R.C., 2014. Biomarkers in toxicology, 1re ed.
- Haglund, P., Kaj, L., Brorström Lundén, E., 2016. Analysis of new brominated flame retardants in human serum and background air. 27 p. Swedish Environmental Protection Agency.
- Hale, R.C., La Guardia, M.J., Harvey, E.P., Mainor, T.M., Duff, W.H., Gaylor, M.O., 2001. Polybrominated diphenyl either flame retardants in Virginia freshwater fishes (USA). Environ. Sci. Technol. 35, 4585-4591.
- Hallanger, I.G., Warner, N.A., Ruus, A., Evenset, A., Christensen, G., Herzke, D., Gabrielsen, G.W., Borgå, K., 2011. Seasonality in contaminant accumulation in Arctic marine pelagic food webs using trophic magnification factor as a measure of bioaccumulation. Environ. Toxicol. Chem. 30, 1026-1035. doi:10.1002/etc.488

- Hardy, M.L., Margitich, D., Ackerman, L., Smith, R.L., 2002. The subchronic oral toxicity of ethane, 1,2-bis(pentabromophenyl) (Saytex 8010) in rats. Int. J. Toxicol. 21, 165-170. doi:10.1080/10915810290096298
- Harju, M.T., Heimstad, E.S., Herzke, D., Sandanger, T., Posner, S., Wania, F., 2008. Current state of knowledge and monitoring requirements: Emerging « new » brominated flame retardants in flame retarded products and the environment (TA-2462/2008). 114 p.
- Harmelin-Vivien, M., Bodiguel, X., Charmasson, S., Loizeau, V., Mellon-Duval, C., Tronczyński, J., Cossa, D., 2012. Differential biomagnification of PCB, PBDE, Hg and Radiocesium in the food web of the European hake from the NW Mediterranean. Mar. Pollut. Bull. 64, 974-983. doi:10.1016/j.marpolbul.2012.02.014
- Hassanin, A., Breivik, K., Meijer, S.N., Steinnes, E., Thomas, G.O., Jones, K.C., 2004. PBDEs in European Background Soils: Levels and Factors Controlling Their Distribution. Environ. Sci. Technol. 38, 738-745. doi:10.1021/es035008y
- Haukås, M., Hylland, K., Nygård, T., Berge, J.A., Mariussen, E., 2010. Diastereomer-specific bioaccumulation of hexabromocyclododecane (HBCD) in a coastal food web, Western Norway. Sci. Total Environ. 408, 5910-6. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.026
- Haymaker, W., Ginzler, A.M., Ferguson, R.L., 1946. The toxic effects of prolonged ingestion of DDT on dogs with special referebce to lesions in the brain. Am. J. Med. Sci. 212, 423 431.
- Hayo, M., Van der Werf, G., 1997. Évaluer l'impact des pesticides sur l'environnement. Courr. l'environnement l'INRA n°31 1-20.
- He, M.J., Luo, X.J., Chen, M.Y., Sun, Y.X., Chen, S.J., Mai, B.X., 2012. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane in fish from a river system in a highly industrialized area, South China. Sci. Total Environ. 419, 109-115. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.12.035
- Helsel, D.R., 2012. Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab® and R, Second Edition. 324 p, Wiley. ed.
- Hertz-Picciotto, I., Park, H.Y., Dostal, M., Kocan, A., Trnovec, T., Sram, R., 2008. Prenatal exposures to persistent and non-persistent organic compounds and effects on immune system development. Basic Clin. Pharmacol. Toxicol. 102, 146-154. doi:10.1111/j.1742-7843.2007.00190.x
- Hitch, R.K., Day, H.R., 1992. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 48, 259-264. doi:10.1007/BF00194381
- Hoh, E., Zhu, L., Hites, R.A., 2006. Dechlorane plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes. Environ. Sci. Technol. 40, 1184-1189. doi:10.1021/es051911h
- Hoh, E., Zhu, L., Hites, R.A., 2005. Novel Flame Retardants ,1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane and 2,3,4,5,6-Pentabromo- ethylbenzene, in United States' Environmental Samples. Environ. Sci. Technol. 39, 2472-2477.
- Hop, H., Borgå, K., Gabrielsen, G.W., Kleivane, L., Skaare, J.U., 2002. Food Web Magnification of Persistent Organic Pollutants in Poikilotherms and Homeotherms from the Barents Sea. Environ. Sci. Technol. 36, 2589-2597.
- Hosseini, S.V., Behrooz, R.D., Esmaili-Sari, A., Bahramifar, N., Hosseini, S.M., Tahergorabi, R., Hosseini, S.F., Feás, X., 2008. Contamination by organochlorine compounds in the edible tissue of four sturgeon species from the Caspian Sea (Iran). Chemosphere 73, 972 -

979. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.036

- Houde, M., Berryman, D., de Lafontaine, Y., Verreault, J., 2014. Novel brominated flame retardants and dechloranes in three fish species from the St. Lawrence River, Canada. Sci. Total Environ. 479-480, 48-56. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.01.105
- Houde, M., Wang, X., Ferguson, S.H., Gagnon, P., Brown, T.M., Tanabe, S., Kunito, T., Kwan, M., Muir, D.C.G., 2017. Spatial and temporal trends of alternative flame retardants and polybrominated diphenyl ethers in ringed seals (Phoca hispida) across the Canadian Arctic. Environ. Pollut. 223, 266-276. doi:10.1016/j.envpol.2017.01.023
- Hu, G. cheng, Dai, J. yin, Xu, Z. cheng, Luo, X. jun, Cao, H., Wang, J. she, Mai, B.X., Xu, M.Q., 2010. Bioaccumulation behavior of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the freshwater food chain of Baiyangdian Lake, North China. Environ. Int. 36, 309-315. doi:10.1016/j.envint.2010.01.002
- Huertas, D., Grimalt, J.O., Benito, J., Benejam, L., García-Berthou, E., 2015. Organochlorine compounds in European catfish (Silurus glanis) living in river areas under the influence of a chlor-alkali plant (Ebro River basin). Sci. Total Environ. 540, 221-230. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.06.103
- IARC, 2010. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. Monogr. Eval. Carcinog. Risks to Humans 92, 868.
- Ikonomou, M.G., Rayne, S., Addison, R.F., 2002. Exponential increases of the brominated flame retardants, polybrominated. Environ. Sci. Technol. 36, 1886-1892.
- Ilyas, M., Sudaryanto, A., Setiawan, I.E., Riyadi, A.S., Isobe, T., Tanabe, S., 2013. Characterization of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in sludge, sediment and fish from municipal dumpsite at Surabaya, Indonesia. Chemosphere 93, 1500-10. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.048
- Ineris, 2006. Benzo[a]pyrène. INERIS Fiche données Toxicol. environnementales des Subst. Chim. 1-44.
- Ineris, 2005. Fluoranthène. INERIS Fiche données Toxicol. environnementales des Subst. Chim. 1-39.
- INERIS, 2016. Naphtalène. INERI S Fiche données Toxicol. environnementales des Subst. Chim. NAPHTALÈNE Hist. 1-93.
- INERIS, 2012. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Pentabromodiphényléthers [WWW Document].
- INERIS, 2011a. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB), DRC-11-118962-11081A, 89 p. doi:DRC-11-118962-11081A
- INERIS, 2011b. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Hexachlorobenzène [WWW Document].
- INERIS, 2011c. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Hexabromocyclododecane, 51p.
- INERIS, 2011d. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB), DRC-11-118962-11081A, 89 p.
- INERIS, 2007a. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : DDT, 17 p.

- INERIS, 2007b. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Hexachlorocyclohexane, 22 p.
- INERIS, 2005a. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Hexachlorobenzene, 13 p.
- INERIS, 2005b. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Guide méthodologique, 99 p.
- INERIS, 2005c. Acénaphtène. INERIS Fiche données Toxicol. environnementales des Subst. Chim. 1-39.
- INERIS, Service national d'assistance réglementaire REACH, s. d. Les Polluants Organiques Persistants (POP) [WWW Document]. URL http://reach-info.ineris.fr/focus/polluantsorganiques-persistants-pop (consulté le 1.1.17).
- INRS, 2015. Fiche Solvants ED 4223: Les hydrocarbures halogénés (chlorés, fluorés, bromés). 8 p.
- INRS, 2014. Fiche toxicologique FT81. Lindane. 8 p.
- INRS, 2007. Biphényles chlorés. Fiche toxicologique n°194. 7 p, Base de données Fiches Toxicologiques.
- Iqbal, M., Syed, J.H., Katsoyiannis, A., Farooqi, A., Butt, A., Li, J., Zhang, G., Cincinelli, A., Jones, K.C., 2017. Legacy and emerging flame retardants (FRs) in the freshwater ecosystem: A review. Environmenral Res. 152, 26-42. doi:10.1016/j.envres.2016.09.024
- Janak, K., Covaci, A., Voorspoels, S., Becher, G., 2005. Hexabromocyclododecane in Marine Species from the Western Scheldt Estuary: Diastereoisomer- and Enantiomer-Specific Acuumulation. Environ. Sci. Technol. 39, 1987-1994.
- Jardine, T., Kidd, K., Fisk, A., John, S., 2006. Critical Review Applications, Considerations, and Sources of Uncertainty When Using Stable Isotope Analysis in Ecotoxicology. Environ. Sci. Technol. 40, 7501-7511.
- Jeannerat, D., Pupier, M., Schweizer, S., Mitrev, Y.N., Favreau, P., Kohler, M., 2016. Discrimination of hexabromocyclododecane from new polymeric brominated flame retardant in polystyrene foam by nuclear magnetic resonance. Chemosphere 144, 1391-1397. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.10.021
- Jensen, S., 1972. The PCB story. Ambio 1, 123-131.
- Jensen, S., 1966. Report of a new chemical hazard. New Sci. 32, 612.
- Jensen, S., Johnels, A.G., Olsson, M., Otterlind, G., 1969a. DDT and PCB in marine animals from Swedish waters. Nature 224, 247-250. doi:10.1038/224247a0
- Jensen, S., Johnels, a G., Olsson, M., Otterlind, G., 1969b. DDT and PCB in marine animals from Swedish waters. Nature 224, 247-250. doi:10.1038/224247a0
- Jepson, P.D., Deaville, R., Barber, J.L., Aguilar, A., Borrell, A., Murphy, S., Barry, J., Brownlow, A., Barnett, J., Berrow, S., Cunningham, A.A., Davison, N.J., ten Doeschate, M., Esteban, R., Ferreira, M., Foote, A.D., Genov, T., Giménez, J., Loveridge, J., Llavona, Á., Martin, V., Maxwell, D.L., Papachlimitzou, A., Penrose, R., Perkins, M.W., Smith, B., de Stephanis, R., Tregenza, N., Verborgh, P., Fernandez, A., Law, R.J., 2016. PCB pollution continues to impact populations of orcas and other dolphins in European waters. Sci. Rep. 6, 18573. doi:10.1038/srep18573
- Jia, H., Sun, Y., Liu, X., Yang, M., Wang, D., Qi, H., Shen, L., Sverko, E., Reiner, E.J., Li, Y.F., 2011. Concentration and bioaccumulation of Dechlorane compounds in coastal

environment of northern China. Environ. Sci. Technol. 45, 2613-2618. doi:10.1021/es103723h

- Jinhui, L., Yuan, C., Wenjing, X., 2015. Polybrominated diphenyl ethers in articles : a review of its applications and legislation. Env. Sci Pollut Res 24, 4312-4321. doi:10.1007/s11356-015-4515-6
- Jones, K.C., Duarte-Davidson, R., Cawse, P.A., 1995. Changes in the PCB Concentration of United Kingdom Air between 1972 and 1992. Environ. Sci. Technol. 29, 272-275. doi:10.1021/es00001a036
- Jones, K.C., Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. Environ. Pollut. 100, 209-221. doi:10.1016/S0269-7491(99)00098-6
- Jonker, M.T.O., Smedes, F., 2000. Preferential sorption of planar contaminants in sediments from Lake Ketelmeer, The Netherlands. Environ. Sci. Technol. 34, 1620-1626. doi:10.1021/es9906251
- Journal officiel de l'UE, 2013. Directive n°2013/39/UE. Union Européenne.
- Journal officiel de l'UE, 2008. Jugement de la Cour de justice dans l'affaire C-14/06 concernant le « décaBDE ».
- Jürgens, M.D., Johnson, A.C., Jones, K.C., Hughes, D., Lawlor, A.J., 2013. The presence of EU priority substances mercury, hexachlorobenzene, hexachlorobutadiene and PBDEs in wild fish from four English rivers. Sci. Total Environ. 461-462, 441-452. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.007
- Kademoglou, K., Xu, F., Padilla-Sanchez, J.A., Haug, L.S., Covaci, A., Collins, C.D., 2017. Legacy and alternative flame retardants in Norwegian and UK indoor environment: Implications of human exposure via dust ingestion. Environ. Int. 102, 48-56. doi:10.1016/j.envint.2016.12.012
- Kajiwara, N., Ueno, D., Monirith, I., Tanabe, S., Pourkazemi, M., Aubrey, D.G., 2003. Contamination by organochlorine compounds in sturgeons from Caspian Sea during 2001 and 2002. Mar. Pollut. Bull. 46, 741-747. doi:10.1016/S0025-326X(03)00047-X
- Kang, J.-H., Kim, J.-C., Jin, G.-Z., Park, H., Baek, S.-Y., Chang, Y.-S., 2010. Detection of Dechlorane Plus in fish from urban-industrial rivers. Chemosphere 79, 850-4. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.02.051
- Kannan, N., Tanabe, S., Tatsukawa, R., 1988. Toxic potential of non-ortho and mono-ortho coplanar PCBs in commercial PCB preparations: «2,3,7,8-T4 CDD toxicity equivalence factors approach ». Bull. Environ. Contam. Toxicol. 41, 267-276. doi:10.1007/BF01705441
- Kanzari, F., Syakti, A.D., Asia, L., Malleret, L., Piram, A., Mille, G., Doumenq, P., 2014. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. Sci. Total Environ. 478, 141-151. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.01.065
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res. 13, 241-248. doi:10.1016/0043-1354(79)90201-X
- Karmaus, W., Wolf, N., 1995. Reduced birthweight and length in the offspring of females exposed to PCDFs, PCP, and lindane. Environ. Health Perspect. 103, 1120-1125. doi:10.2307/3432608
- Keller, J.M., Kucklick, J.R., Harms, C.A., Mcclellan-Green, P.D., 2004. Organochlorine

Contaminants in Sea Turtles: Correlations Between Whole Blood and Fat. Environ. Toxicol. Chem. 23, 726-738.

- Keller, J.M., Swarthout, R.F., Carlson, B.K.R., Yordy, J., Guichard, A., Schantz, M.M., Kucklick, J.R., 2009. Comparison of five extraction methods for measuring PCBs, PBDEs, organochlorine pesticides, and lipid content in serum. Anal. Bioanal. Chem. 393, 747-760. doi:10.1007/s00216-008-2453-6
- Kelly, B.C., Ikonomou, M.G., Blair, J.D., Gobas, F.A.P.C., 2008. Bioaccumulation behaviour of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a Canadian Arctic marine food web. Sci. Total Environ. 401, 60-72. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.03.045
- Kierkegaard, A., Björklund, J., Fridén, U., 2004. Identification of the Flame Retardant Decabromodiphenyl Ethane in the Environment. Environ. Sci. Technol. 38, 3247-3253.
- Klosterhaus, S.L., Stapleton, H.M., La Guardia, M.J., Greig, D.J., 2012. Brominated and chlorinated flame retardants in San Francisco Bay sediments and wildlife. Environ. Int. 47, 56-65. doi:10.1016/j.envint.2012.06.005
- Knudsen, G.A., Sanders, J.M., Birnbaum, L.S., 2016. Disposition of the emerging brominated flame retardant, 2-Ethylhexyl 2,3,4,5- Tetrabromobenzoate, in female SD rats and male B6C3F1 mice: effects of dose, route, and repeated administration. Toxicol. Sci. 154, 392 -402.
- Kobayashi, J., Imuta, Y., Komorita, T., Yamada, K., Ishibashi, H., Ishihara, F., Nakashima, N., Sakai, J., Arizono, K., Koga, M., 2015. Trophic magnification of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in an estuarine food web of the Ariake Sea, Japan. Chemosphere 118, 201-206. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.08.066
- Koch, C., Schmidt-Kötters, T., Rupp, R., Sures, B., 2015. Review of hexabromocyclododecane (HBCD) with a focus on legislation and recent publications concerning toxicokinetics and -dynamics. Environ. Pollut. 199, 26-34. doi:10.1016/j.envpol.2015.01.011
- Koenig, S., Huertas, D., Fernández, P., 2013. Legacy and emergent persistent organic pollutants (POPs) in NW Mediterranean deep-sea organisms. Sci. Total Environ. 443, 358-366. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.10.111
- Kohler, M., Zennegg, M., Bogdal, C., Gerecke, A.C., Schmid, P., Heeb, N. V., Sturm, M., Vonmont, H., Kohler, H.P.E., Giger, W., 2008. Temporal trends, congener patterns, and sources of octa-, nona-, and decabromodiphenyl ethers (PBDE) and hexabromocyclododecanes (HBCD) in Swiss Lake sediments. Environ. Sci. Technol. 42, 6378-6384. doi:10.1021/es702586r
- Kolic, T.M., Shen, L., Macpherson, K., Fayez, L., Gobran, T., Helm, P. a, Marvin, C.H., Arsenault, G., Reiner, E.J., 2009. The analysis of halogenated flame retardants by GC-HRMS in environmental samples. J. Chromatogr. Sci. 47, 83-91.
- Kukkonen, J., Landrum, P.F., 1996. Distribution of Organic Carbon and Organic Xenobiotics. Chemosphere 32, 1063-1076.
- Kukučka, P., Audy, O., Kohoutek, J., Holt, E., Kalábová, T., Holoubek, I., Klánová, J., 2015. Source identification, spatio-temporal distribution and ecological risk of persistent organic pollutants in sediments from the upper Danube catchment. Chemosphere 138, 777-783. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.08.001
- Kumar, J., Lind, L., Salihovic, S., van Bavel, B., Ingelsson, E., Lind, P.M., 2014. Persistent organic pollutants and liver dysfunction biomarkers in a population-based human sample

of men and women. Environ. Res. 134, 251-256. doi:10.1016/j.envres.2014.07.023

- Kuriyama, S.N., Talsness, C.E., Grote, K., Chahoud, I., 2005. Developmental exposure to lowdose PBDE-99: Effects on male fertility and neurobehavior in rat offspring. Environ. Health Perspect. 113, 149-154. doi:10.1289/ehp.7421
- Kurt-Karakus, P.B., Alegria, H., Jantunen, L., Birgul, A., Topcu, A., Jones, K.C., Turgut, C., 2017. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and alternative fl ame retardants (NFRs) in indoor and outdoor air and indoor dust from Istanbul-Turkey : Levels and an assessment of human exposure. Atmos. Pollut. Res. 8, 801-815. doi:10.1016/j.apr.2017.01.010
- La Guardia, M.J., Hale, R.C., Harvey, E., 2006. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. Environ. Sci. Technol. 40, 6247-6254. doi:10.1021/es060630m
- Labadie, P., Alliot, F., Bourges, C., Desportes, A., Chevreuil, M., 2010. Determination of polybrominated diphenyl ethers in fish tissues by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry: Case study on European eel (Anguilla anguilla) from Mediterranean coastal lagoons. Anal. Chim. Acta 675, 97-105. doi:10.1016/j.aca.2010.07.010
- Lachambre, M., Fisson, C., 2007. La contamination chimique: Quel risque en estuaire de Seine? Fiche substance : pesticides organochlorés. 23 p. GIP Seine Aval.
- Lacorte, S., Guillamón, M., Martínez, E., Viana, P., Barceló, D., 2003. Occurrence and specific congener profile of 40 polybrominated diphenyl ethers in river and coastal sediments from Portugal. Environ. Sci. Technol. 37, 892-898. doi:10.1021/es020839+
- Lacorte, S., Ikonomou, M.G., Fischer, M., 2010. A comprehensive gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry based method for the determination of polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated and methoxylated metabolites in environmental samples. J. Chromatogr. A 1217, 337-347. doi:10.1016/j.chroma.2009.11.024
- Lallée, M., 2009. Syndicat Mixte du Lac d'Annecy. Etude bibliographique de la contamination des milieux lacustres par les micropolluants (PCB et HAP) Application au lac d'Annecy. Rapport d'étude (SILA), 50 p.
- Lana, N.B., Berton, P., Covaci, A., Ciocco, N.F., Barrera-Oro, E., Atencio, A., Altamirano, J.C., 2014. Fingerprint of persistent organic pollutants in tissues of Antarctic notothenioid fish. Sci. Total Environ. 499, 89-98. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.033
- Lanfranchi, A.L., Menone, M.L., Miglioranza, K.S.B., Janiot, L.J., Aizpún, J.E., Moreno, V.J., 2006. Striped weakfish (Cynoscion guatucupa): A biomonitor of organochlorine pesticides in estuarine and near-coastal zones. Mar. Pollut. Bull. 52, 74-80. doi:10.1016/j.marpolbul.2005.08.008
- Lapaquellerie, Y., Jouanneau, J.M., Maillet, N., Latouche, C., 1995. Pollution en Cadmium Dans Les Sédiments du Lot (France) et Calcul du Stock de Polluant. Cadmium Pollution in Sediments of the Lot River (France) Estimate of the Mass of Cadmium. Environ. Technol. 16, 1145-1154. doi:10.1080/09593330.1995.9618309
- Law, K., Halldorson, T., Danell, R., Stern, G., Gewurtz, S., Alaee, M., Marvin, C., Whittle, M., Tomy, G., 2006. Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web. Environ. Toxicol. Chem. 25, 2177-2186. doi:10.1897/05-500R.1
- Law, R.J., Allchin, C.R., De Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S.,

Tronczynski, J., de Wit, C.A., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. Chemosphere 64, 187-208. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.12.007

- Lebeuf, M., 2009. La contamination du béluga de l'estuaire du Saint-Laurent par les polluants organiques persistants en revue. Rev. des Sci. l'Eau 22, 199-233. doi:10.7202/037482ar
- Lee, D.-H., Lee, I.-K., Song, K., Steffes, M., Toscano, W., Baker, B.A., Jacobs, D.R., 2006. A Strong Dose-Response Relation Between Serum Concentrations of Persistent Organic Pollutants and Diabetes: Results from the National Health and Examination Survey 1999-2002. Diabetes Care 29, 1638-1644. doi:10.2337/dc06-0543
- Lee, K.T., Tanabe, S., Koh, C.H., 2001. Distribution of organochlorine pesticides in sédiments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea. Environ. Pollut. 114, 207-213.
- Lee, R.G.M., Thomas, G.O., Jones, K.C., 2004. PBDEs in the Atmosphere of Three Locations in Western Europe. Environ. Sci. Technol. 38, 699-706. doi:10.1021/es035042c
- Lee, S., Kim, S., Lee, H.K., Lee, I.S., Park, J., Kim, H.J., Lee, J.J., Choi, G., Choi, S., Kim, S., Kim, S.Y., Choi, K., Kim, S., Moon, H.B., 2013. Contamination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in breast milk in Korea: Time-course variation, influencing factors, and exposure assessment. Chemosphere 93, 1578-1585. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.08.011
- Lemaire, G., Terouanne, B., Mauvais, P., Michel, S., Rahmani, R., 2004. Effect of organochlorine pesticides on human androgen receptor activation in vitro. Toxicol. Appl. Pharmacol. 196, 235-246. doi:10.1016/j.taap.2003.12.011
- Leonetti, C., Butt, C.M., Hoffman, K., Miranda, M.L., Stapleton, H.M., 2016. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and 2,4,6-tribromophenol in human placental tissues. Environ. Int. 88, 23-29. doi:10.1016/j.envint.2015.12.002
- Lesueur, P., Jouanneau, J.M., Boust, D., Tastet, J.P., Weber, O., 2001. Sedimentation rates and fluxes in the continental shelf mud fields in the Bay of Biscay (France). Cont. Shelf Res. 21, 1383-1401. doi:10.1016/S0278-4343(01)00004-8
- Lesueur, T., Boulangé-Lecomte, C., Restoux, G., Deloffre, J., Xuereb, B., Le Menach, K., Budzinski, H., Petrucciani, N., Marie, S., Petit, F., Forget-Leray, J., 2015. Toxicity of sediment-bound pollutants in the Seine estuary, France, using a Eurytemora affinis larval bioassay. Ecotoxicol. Environ. Saf. 113, 169-175. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.11.033
- Letcher, R.J., Bustnes, J.O., Dietz, R., Jenssen, B.M., Jørgensen, E.H., Sonne, C., Verreault, J., Vijayan, M.M., Gabrielsen, G.W., 2010. Exposure and effects assessment of persistent organohalogen contaminants in arctic wildlife and fish. Sci. Total Environ. 408, 2995-3043. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.10.038
- Li, H., Drouillard, K.G., Bennett, E., Haffner, G.D., Letcher, R.J., 2003. Plasma-associated halogenated phenolic contaminants in benthic and pelagic fish species from the Detroit River. Environ. Sci. Technol. 37, 832-839. doi:10.1021/es0262151
- Li, J., Li, F., Liu, Q., 2015. Sources, concentrations and risk factors of organochlorine pesticides in soil, water and sediment in the Yellow River estuary. Mar. Pollut. Bull. 100, 516-522. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.09.003
- Li, L., Wang, W., Lv, Q., Ben, Y., Li, X., 2014. Bioavailability and tissue distribution of Dechloranes in wild frogs (Rana limnocharis) from an e-waste recycling area in southeast China. J. Environ. Sci. 26, 636-642. doi:10.1016/S1001-0742(13)60447-7

- Li, Q.Q., Loganath, A., Seng Chong, Y., Tan, J., Obbard, J.P., 2006. Persistent Organic Pollutants and Adverse Health Effects in Humans. J. Toxicol. Environ. Heal. Part A 69, 1987-2005. doi:10.1080/15287390600751447
- Li, Y., Wang, T., Hashi, Y., Li, H., Lin, J.M., 2009. Determination of brominated flame retardants in electrical and electronic equipments with microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. Talanta 78, 1429-1435. doi:10.1016/j.talanta.2009.02.046
- Li, Y.F., Macdonald, R.W., 2005. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: A review. Sci. Total Environ. 342, 87-106. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.12.027
- Lilienthal, H., Hack, A., Roth-Härer, A., Grande, S.W., Talsness, C.E., 2006. Effects of developmental exposure to 2,2',4,4', 5-pentabromodiphenyl ether (PBDE-99) on sex steroids, sexual development, and sexually dimorphic behavior in rats. Environ. Health Perspect. 114, 194-201. doi:10.1289/ehp.8391
- Lillie, R.D., Smith, M.I., 1944. Pathology of Experimental Poisoning in Cats, Rabbits, and Rats with 2, 2 Bis- Parachlorphenyl-1, 1, 1 Trichlorethane. Public Health Rep. 59, 979-984.
- Lobry, J., 2004. Thèse: Quel référentiel de fonctionnement pour les écosystèmes estuariens? Le cas des cortèges de poissons fréquentant l'estuaire de la Gironde. 230 p. Université de Bordeaux 1.
- Loganathan, B.G., Lam, P.K.S., 2011. Global contamination trends of persistent organic chemicals, CRC Press. ed.
- Lohmann, R., Macfarlane, J.K., Gschwend, P.M., 2005. Importance of Black Carbon to Sorption of Native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York Harbor Sediments. Environ. Sci. Technol. 39, 141-148.
- Lopes, C., Perga, M.-E., Peretti, A., Roger, M.-C., Persat, H., Babut, M., 2011. Is PCBs concentration variability between and within freshwater fish species explained by their contamination pathways? Chemosphere 85, 502-508. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.08.011
- López, P., Brandsma, S.A., Leonards, P.E.G., De Boer, J., 2009. Methods for the determination of phenolic brominated flame retardants, and by-products, formulation intermediates and decomposition products of brominated flame retardants in water. J. Chromatogr. A 1216, 334-345. doi:10.1016/j.chroma.2008.08.043
- López, P., Brandsma, S. a, Leonards, P.E.G., de Boer, J., 2011. Optimization and development of analytical methods for the determination of new brominated flame retardants and polybrominated diphenyl ethers in sediments and suspended particulate matter. Anal. Bioanal. Chem. 400, 871-83. doi:10.1007/s00216-011-4807-8
- Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I., Tassin, B., 2016. Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. Sci. Total Environ. 541, 1355-1363. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.147
- Losada, S., Roach, A., Roosens, L., Santos, F.J., Galceran, M.T., Vetter, W., Neels, H., Covaci, A., 2009. Biomagnification of anthropogenic and naturally-produced organobrominated compounds in a marine food web from Sydney Harbour, Australia. Environ. Int. 35, 1142 -1149. doi:10.1016/j.envint.2009.07.008
- Luigi, V., Giuseppe, M., Claudio, R., 2015. Emerging and priority contaminants with endocrine

active potentials in sediments and fish from the River Po (Italy). Environ. Sci. Pollut. Res. 22, 14050-14066. doi:10.1007/s11356-015-4388-8

- Ma, X., Zhang, H., Yao, Z., Zhao, X., Wang, L., Wang, Z., Chen, J., Chen, J., 2013. Bioaccumulation and trophic transfer of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a marine food web from Liaodong Bay, North China. Mar. Pollut. Bull. 74, 110-115. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.07.020
- Ma, Y., Xie, Z., Halsall, C., Möller, A., Yang, H., Zhong, G., Cai, M., Ebinghaus, R., 2015. The spatial distribution of organochlorine pesticides and halogenated flame retardants in the surface sediments of an Arctic fjord: The influence of ocean currents vs. glacial runoff. Chemosphere 119, 953-960. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.09.012
- MacDonald, D.D., Ikonomou, M.G., Rantalaine, A.-L., Rogers, I.H., Sutherland, D., Van Oostdam, J., 1997. Contaminants in white sturgeon (Acipenser transmontanus) from the upper Fraser River, British Columbia, Canada. Environ. Toxicol. Chem. 16, 479-490.
- Macgregor, K., Oliver, I.W., Harris, L., Ridgway, I.M., 2010. Persistent organic pollutants (PCB, DDT, HCH, HCB & BDE) in eels (Anguilla anguilla) in Scotland: current levels and temporal trends. Environ. Pollut. 158, 2402-11. doi:10.1016/j.envpol.2010.04.005
- Mackay, D., Celsie, A.K.D., Arnot, J.A., Powell, D.E., 2016. Processes influencing chemical biomagnification and trophic magnification factors in aquatic ecosystems: Implications for chemical hazard and risk assessment. Chemosphere 154, 99-108. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.048
- Mackay, D., Fraser, A., 2000. Bioaccumulation of persistent organic chemicals : mechanisms and models. Environ. Pollut. 110, 375-391.
- Manz, M., Wenzel, K.-D., Dietze, U., Schüürmann, G., 2001. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany. Sci. Total Environ. 277, 187-198. doi:10.1016/S0048-9697(00)00877-9
- Mariotti, A., 1983. Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural 15N abundance measurements. Nature 303, 685-687.
- Matthews, H.B., Surles, J.R., Carver, J.G., Anderson, M.W., 1984. Halogenated biphenyl transport by blood components. Fundam. Appl. Toxicol. 4, 420-428. doi:10.1016/0272-0590(84)90199-4
- McClain, V., Stapleton, H.M., Gallagher, E., 2012. BDE 49 and development toxicity in zebrafish. Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol. 155, 253-258. doi:10.1016/j.cbpc. 2011.09.004
- McGrath, T.J., Morrison, P.D., Sandiford, C.J., Ball, A.S., Clarke, B.O., 2016. Widespread polybrominated diphenyl ether (PBDE) contamination of urban soils in Melbourne, Australia. Chemosphere 164, 225-232. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.08.017
- McHugh, B., Poole, R., Corcoran, J., Anninou, P., Boyle, B., Joyce, E., Barry Foley, M., McGovern, E., 2010. The occurrence of persistent chlorinated and brominated organic contaminants in the European eel (Anguilla anguilla) in Irish waters. Chemosphere 79, 305-313. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.01.029
- McKinney, M.A., Letcher, R.J., Aars, J., Born, E.W., Branigan, M., Dietz, R., Evans, T.J., Gabrielsen, G.W., Peacock, E., Sonne, C., 2011. Flame retardants and legacy contaminants in polar bears from Alaska, Canada, East Greenland and Svalbard, 2005-2008. Environ. Int. 37, 365-374. doi:10.1016/j.envint.2010.10.008

- McLeod, A.M., Arnot, J.A., Borgå, K., Selck, H., Kashian, D.R., Krause, A., Paterson, G., Haffner, G.D., Drouillard, K.G., 2015. Quantifying uncertainty in the trophic magnification factor related to spatial movements of organisms in a food web. Integr. Environ. Assess. Manag. 11, 306-318. doi:10.1002/ieam.1599
- MEDD & Agences de l'Eau, 2003. Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau (SEQ-Eau) Grilles d'évaluation SEQ-Eau (version 2). 40 p.
- Meng, X.-Z., Yu, L., Guo, Y., Mai, B.-X., Zeng, E.Y., 2008. Congener-specific distribution of polybrominated diphenyl ethers in fish of China: implication for input sources. Environ. Toxicol. Chem. 27, 67-72. doi:10.1897/07-138.1
- Metcalf, R.L., 1973. A century of DDT. J. Agric. Food Chem. 21, 511-519.
- Mhadhbi, L., Boumaiza, M., Beiras, R., 2010. A standard ecotoxicological bioassay using early life stages of the marine fish Psetta maxima. Aquat. Living Resour. 23, 209-216. doi:10.1051/alr/2010014
- Miège, C., Peretti, A., Labadie, P., Budzinski, H., Le Bizec, B., Vorkamp, K., Tronczyński, J., Persat, H., Coquery, M., Babut, M., 2012. Occurrence of priority and emerging organic compounds in fishes from the Rhone River (France). Anal. Bioanal. Chem. 404, 2721-35. doi:10.1007/s00216-012-6187-0
- Miller, A., Elliott, J.E., Elliott, K.H., Guigueno, M.F., Wilson, L.K., Lee, S., Idrissi, A., 2014. Spatial and temporal trends in brominated flame retardants in seabirds from the Pacific coast of Canada. Environ. Pollut. 195, 48-55. doi:10.1016/j.envpol.2014.08.009
- Milun, V., Lušić, J., Despalatović, M., 2016. Polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and trace metals in cultured and harvested bivalves from the eastern Adriatic coast (Croatia). Chemosphere 153, 18-27. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.039
- Ministère de l'environnement de l'énergie et de la mer, 2015. L'esturgeon européen (Acipenser sturio) [WWW Document]. URL http://www.developpement-durable.gouv.fr/L-esturgeon-europeen-Acipenser.html (consulté le 4.11.16).
- Missildine, B.R., Peters, R.J., Chin-leo, G., Houck, D., Houck, D., 2005a. Polychlorinated Biphenyl Concentrations in Adult Chinook Salmon (Oncorhynchus tshawytscha) Returning to Coastal and Puget Sound Hatcheries of Washington State. Environ. Sci. Technol. 39, 6944-6951. doi:10.1021/es0506408
- Missildine, B.R., Peters, R.J., Chin-leo, G., Houck, D., Houck, D., 2005b. Polychlorinated Biphenyl Concentrations in Adult Chinook Salmon (Oncorhynchus tshawytscha) Returning to Coastal and Puget Sound Hatcheries of Washington State Polychlorinated Biphenyl Concentrations in Adult Chinook Salmon (Oncorhynchus tshawytscha) R 39, 6944-6951. doi:10.1021/es0506408
- Mitchell, R.T., Blagbrough, H.P., VanEtten, R.C., 1953. The Effects of DDT upon the Survival and Growth of Nestling Songbirds. J. Wildlifz Manag. 17, 45-54.
- Mo, L., Wu, J.P., Luo, X.J., Sun, Y.X., Zheng, X.B., Zhang, Q., Zou, F.S., Mai, B.X., 2013. Dechlorane Plus flame retardant in kingfishers (Alcedo atthis) from an electronic waste recycling site and a reference site, South China: Influence of residue levels on the isomeric composition. Environ. Pollut. 174, 57-62. doi:10.1016/j.envpol.2012.11.007
- Möller, A., Xie, Z., Sturm, R., Ebinghaus, R., 2011. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and alternative brominated flame retardants in air and seawater of the European Arctic. Environ. Pollut. 159, 1577-83. doi:10.1016/j.envpol.2011.02.054
- Monosson, E., Ashley, J.T.F., McElroy, a E., Woltering, D., Elskus, a a, 2003. PCB congener distributions in muscle, liver and gonad of Fundulus heteroclitus from the lower Hudson River Estuary and Newark Bay. Chemosphere 52, 777-87. doi:10.1016/S0045-6535(03)00228-5
- Monosson, E., Stegeman, J.J., 1991. Cytochrome P450E (P450IA) induction and inhibition in winter flounder by 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl: comparison of response in fish from Georges bank and Narragansett bay. Environ. Toxicol. Chem. 10, 765-774.
- Montuori, P., Aurino, S., Garzonio, F., Sarnacchiaro, P., Nardone, A., Triassi, M., 2016a. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy. Sci. Total Environ. 566-567, 1254-1267. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.183
- Montuori, P., Aurino, S., Garzonio, F., Triassi, M., 2016b. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Tiber River and Estuary: Occurrence, distribution and ecological risk. Sci. Total Environ. 571, 1001-1016. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.089
- Montuori, P., Cirillo, T., Fasano, E., Nardone, A., Esposito, F., Triassi, M., 2014. Spatial distribution and partitioning of polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide in water and sediment from Sarno River and Estuary, Southern Italy. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 5023-5035. doi:10.1007/s11356-013-2419-x
- Morris, S., Allchin, C.R., Zegers, B.N., Haftka, J.J.H., Boon, J.P., Belpaire, C., Leonards, P.E.G., Van Leeuwen, S.P.J., De Boer, J., 2004. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs. Environ. Sci. Technol. 38, 5497-5504. doi:10.1021/es049640i
- Muir, D., Sverko, E., 2006. Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: A critical appraisal. Anal. Bioanal. Chem. 386, 769-789.
- Muller, A., Erland, B., Von Holst, C., 2001. On-line clean-up of pressurized liquid extracts for the determination of polychlorinated biphenyls in feedingstuffs and food matrices using gas chromatography mass spectrometry. J. Chromatogr. A 925, 197-205.
- Muñoz-Arnanz, J., Sáez, M., Hiraldo, F., Baos, R., Pacepavicius, G., Alaee, M., Jiménez, B., 2011a. Dechlorane plus and possible degradation products in white stork eggs from Spain. Environ. Int. 37, 1164-1168. doi:10.1016/j.envint.2011.03.025
- Muñoz-Arnanz, J., Sáez, M., Hiraldo, F., Baos, R., Pacepavicius, G., Alaee, M., Jiménez, B., 2011b. Dechlorane plus and possible degradation products in white stork eggs from Spain. Environ. Int. 37, 1164-1168. doi:10.1016/j.envint.2011.03.025
- Munoz, G., 2015. Thèse: Ecodynamique des composés poly- et perfluoroalkylés dans les écosystèmes aquatiques. 689 p. Université de Bordeaux.
- Munoz, G., Budzinski, H., Babut, M., Drouineau, H., Lauzent, M., Le Ménach, K., Lobry, J., Selleslagh, J., Simonnet-Laprade, C., Labadie, P., 2017. Evidence for the Trophic Transfer of Perfluoroalkylated Substances in a Temperate Macrotidal Estuary Evidence for the Trophic Transfer of Perfluoroalkylated Substances in a Temperate Macrotidal Estuary. Environ. Sci. Technol. 51, 8450-8459. doi:10.1021/acs.est.7b02399
- Munschy, C., Héas-Moisan, K., Tixier, C., Boulesteix, L., Morin, J., 2011. Classic and novel brominated flame retardants (BFRs) in common sole (Solea solea L.) from main nursery zones along the French coasts. Sci. Total Environ. 409, 4618-4627. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.07.021

- Munschy, C., Marchand, P., Venisseau, A., Veyrand, B., Zendong, Z., 2013. Levels and trends of the emerging contaminants HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds) in marine shellfish along French coasts. Chemosphere 91, 233 -240. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.12.063
- Munschy, C., Olivier, N., Veyrand, B., Marchand, P., 2015. Occurrence of legacy and emerging halogenated organic contaminants in marine shellfish along French coasts. Chemosphere 118, 329-335. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.09.106
- Na, G., Yao, Y., Gao, H., Li, R., Ge, L., Titaley, I.A., Santiago-Delgado, L., Massey Simonich, S.L., 2017. Trophic magnification of Dechlorane Plus in the marine food webs of Fildes Peninsula in Antarctica. Mar. Pollut. Bull. 117, 456-461. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.01.049
- Nakari, T., Huhtala, S., 2009. In vivo and in vitro toxicity of decabromodiphenyl ethane, a flame retardant. Environ. Toxicol. 25, 333-338. doi:10.1002/tox.20499
- Naso, B., Perrone, D., Ferrante, M.C., Bilancione, M., Lucisano, A., 2005. Persistent organic pollutants in edible marine species from the Gulf of Naples, Southern Italy. Sci. Total Environ. 343, 83-95. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.10.007
- Neff, J.M., Stout, S.A., Gunster, D.G., 2005. Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments : Identifying Sources and Ecological Hazard. Integr. Environ. Assess. Manag. 1, 22-33.
- Negrell-Guirao, C., Boutevin, B., Sonnier, R., Ferry, L., Lopez-Cuesta, J.-M., 2012. L'utilisation des retardateurs de flamme dans le domaine textile. Actual. Chim. 360-361, 58-64.
- Nikolaou, K., Masclet, P., Mouvier, G., 1984. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere A critical review. Sci. Total Environ. 32, 103 -132. doi:10.1016/0048-9697(84)90125-6
- Norén, K., Meironyté, D., 2000. Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20-30 years. Chemosphere 40, 1111-1123. doi:10.1016/S0045-6535(99)00360-4
- Norrgran Engdahl, J., Bignert, A., Jones, B., Athanassiadis, I., Bergman, A., Weiss, J.M., 2017. Cats' internal exposure to selected BFRs and organochlorines correlated to house dust and cat food. Environ. Sci. Technol. acs.est.6b05025. doi:10.1021/acs.est.6b05025
- NPCS Board of Consultants & Engineers, 2009. Handbook on Textile Auxiliaries, Dyes and Dye Intermediates Technology. 736 p.
- Nyberg, E., Faxneld, S., Danielsson, S., Eriksson, U., Miller, A., Bignert, A., 2015. Temporal and spatial trends of PCBs, DDTs, HCHs, and HCB in Swedish marine biota 1969–2012. Ambio 44, 484-497. doi:10.1007/s13280-015-0673-5
- Oris, J.T., Giesy, J.P., 1987. The photo-induced toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to larvae of the fathead minnow (Pimephales promelas). Chemosphere 16, 1395-1404. doi:10.1016/0045-6535(87)90079-8
- Oros, D.R., Hoover, D., Rodigari, F., Crane, D., Sericano, J., 2005. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco Estuary. Environ. Sci. Technol. 39, 33-41. doi:10.1021/es048905q

OxyChem®, 2007. Dechlorane Plus ® Manual. 51 p.

Palstra, a P., van Ginneken, V.J.T., Murk, a J., van den Thillart, G.E.E.J.M., 2006. Are dioxin-

like contaminants responsible for the eel (Anguilla anguilla) drama? Naturwissenschaften 93, 145-8.

- Papachlimitzou, A., Barber, J.L., Losada, S., Bersuder, P., Law, R.J., 2012. A review of the analysis of novel brominated flame retardants. J. Chromatogr. A 1219, 15-28. doi:10.1016/j.chroma.2011.11.029
- Parlement Européen, Conseil Union Européenne, 2008. Directive 2000/60/CE du Parlement et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. 86 p.
- Pasquaud, S., Pillet, M., David, V., Sautour, B., Elie, P., 2010. Determination of fish trophic levels in an estuarine system. Estuar. Coast. Shelf Sci. 86, 237-246. doi:10.1016/j.ecss.2009.11.019
- Peng, H., Wan, Y., Zhang, K., Sun, J., Hu, J., 2014. Trophic Transfer of Dechloranes in the Marine Food Web of Liaodong Bay, North China. Environ. Sci. Technol. 48, 5458-66. doi:10.1021/es500229y
- Peng, J.H., Huang, C.W., Weng, Y.M., Yak, H.K., 2007. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish samples from rivers and estuaries in Taiwan. Chemosphere 66, 1990-1997. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.07.094
- Pérez-Fuentetaja, A., Mackintosh, S.A., Zimmerman, L.R., Clapsadl, M.D., Alaee, M., Aga, D.S., 2015. Trophic Transfer of Flame Retardants (PBDEs) in the Food Web of Lake Erie. J. Can. des Sci. halieutiques Aquat. 72, 1886-1896. doi:https://doi-org.docelec.ubordeaux.fr/10.1139/cjfas-2015-0088
- Peverly, A.A., Ma, Y., Venier, M., Rodenburg, Z., Spak, S.N., Hornbuckle, K.C., Hites, R.A., 2015. Variations of flame retardant, polycyclic aromatic hydrocarbon, and pesticide concentrations in Chicago's atmosphere measured using passive sampling. Environ. Sci. Technol. 49, 5371-5379. doi:10.1021/acs.est.5b00216
- Pierard, C., 1995. Thèse : Détermination des composés polychlorobiphényles dans l'environnement sédimentaire marin et estuarien. 163 p.
- Pierron, F., Baudrimont, M., Lucia, M., Durrieu, G., Massabuau, J.-C., Elie, P., 2008. Cadmium uptake by the European eel: trophic transfer in field and experimental investigations. Ecotoxicol. Environ. Saf. 70, 10-9. doi:10.1016/j.ecoenv.2007.11.018
- Pikkarainen, A.L., 2007. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Baltic Sea sediments and bivalves. Chemosphere 68, 17-24. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.12.079
- Pinnegar, J.K., Polunin, N.V.C., 1999. Differential fractionation of δ13C and δ15N among fish tissues: Implications for the study of trophic interactions. Funct. Ecol. 13, 225-231. doi:10.1046/j.1365-2435.1999.00301.x
- PNUE, 2010. Les inventaires des PCB, le point de départ. 122 p. PEN Mag.
- Polder, A., Müller, M.B., Lyche, J.L., Mdegela, R.H., Nonga, H.E., Mabiki, F.P., Mbise, T.J., Skaare, J.U., Sandvik, M., Skjerve, E., Lie, E., 2014. Levels and patterns of persistent organic pollutants (POPs) in tilapia (Oreochromis sp.) from four different lakes in Tanzania: Geographical differences and implications for human health. Sci. Total Environ. 488-489, 252-260. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.085
- Poma, G., Binelli, A., Volta, P., Roscioli, C., Guzzella, L., 2014a. Evaluation of spatial distribution and accumulation of novel brominated flame retardants, HBCD and PBDEs in an Italian subalpine lake using zebra mussel (Dreissena polymorpha). Environ. Sci.

Pollut. Res. 21, 9655-9664. doi:10.1007/s11356-014-2826-7

- Poma, G., Roscioli, C., Guzzella, L., 2014b. PBDE, HBCD, and novel brominated flame retardant contamination in sediments from Lake Maggiore (Northern Italy). Environ. Monit. Assess. 186, 7683-7692. doi:10.1007/s10661-014-3959-3
- Poma, G., Volta, P., Roscioli, C., Bettinetti, R., Guzzella, L., 2014c. Concentrations and trophic interactions of novel brominated flame retardants, HBCD, and PBDEs in zooplankton and fish from Lake Maggiore (Northern Italy). Sci. Total Environ. 481, 401-408. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.063
- Post, D.M., 2002. Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods, and assumptions. Ecology 83, 703-718. doi:Doi 10.2307/3071875
- Provost, D., Cantagrel, A., Lebailly, P., Jaffré, A., Loyant, V., Loiseau, H., Vital, A., Brochard, P., Baldi, I., 2007. Brain tumours and exposure to pesticides: a case-control study in southwestern France. Occup. Environ. Med. 64, 509-14. doi:10.1136/oem.2006.028100
- Pulkrabová, J., Hajšlová, J., Poustka, J., Kazda, R., 2007. Fish as biomonitors of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in Czech aquatic ecosystems: Pollution of the Elbe river basin. Environ. Health Perspect. 115, 28-34. doi:10.1289/ehp.9354
- Qi, H., Liu, L., Jia, H., Li, Y.F., Ren, N.-Q., You, H., Shi, X., Fan, L., Ding, Y., 2010. Dechlorane plus in surficial water and sediment in a northeastern Chinese river. Environ. Sci. Technol. 44, 2305-2308. doi:10.1021/es9027106
- Qiu, X., Hites, R.A., 2008. Dechlorane plus and other flame retardants in tree bark from the northeastern United States. Environ. Sci. Technol. 42, 31-36. doi:10.1021/es072039a
- Qiu, X., Marvin, C.H., 2007. Dechlorane Plus and Other Flame Retardants in a Sediment Core from Lake Ontario 41, 6014-6019.
- Rabodonirina, S., Net, S., Ouddane, B., Merhaby, D., Dumoulin, D., Popescu, T., Ravelonandro, P., 2015. Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems. Environ. Pollut. 206, 38-48. doi:10.1016/j.envpol.2015.06.023
- Randak, T., Zlabek, V., Pulkrabova, J., Kolarova, J., Kroupova, H., Siroka, Z., Velisek, J., Svobodova, Z., Hajslova, J., 2009. Effects of pollution on chub in the River Elbe, Czech Republic. Ecotoxicol. Environ. Saf. 72, 737-746. doi:10.1016/j.ecoenv.2008.09.020
- Rebecca, R., 2004. In U.S., flame retardants will be voluntarily phased out. Environ. Sci. Technol. 1, 14A-15A.
- Reijnders, L., 2005. Disposal, uses and treatments of combustion ashes: A review. Resour. Conserv. Recycl. 43, 313-336. doi:10.1016/j.resconrec.2004.06.007
- Ren, G.F., Luo, X.F., Ma, S.T., Sun, Y.F., Yu, Z.Q., Sheng, G.Y., Fu, J.M., 2011. Quantification of dechlorane plus in human serum by gas chromatography coupled with negative chemical ionization mass spectrometry. Chinese J. Anal. Chem. 39, 235-238. doi:10.1016/S1872-2040(10)60418-5
- Ren, J., Wang, X., Wang, C., Gong, P., Wang, X., Yao, T., 2017. Biomagnification of persistent organic pollutants along a high-altitude aquatic food chain in the Tibetan Plateau: Processes and mechanisms. Environ. Pollut. 220, 636-643. doi:10.1016/j.envpol.2016.10.019

- Ren, N., Sverko, E., Li, Y.F., Zhang, Z., Harner, T., Wang, D., Wan, X., Mccarry, B.E., 2008. Levels and isomer profiles of dechlorane plus in Chinese air. Environ. Sci. Technol. 42, 6476-6480. doi:10.1021/es800479c
- Ricciardi, F., Matozzo, V., Binelli, A., Marin, M.G., 2010. Biomarker responses and contamination levels in crabs (Carcinus aestuarii) from the Lagoon of Venice: An integrated approach in biomonitoring estuarine environments. Water Res. 44, 1725-1736. doi:10.1016/j.watres.2009.11.042
- Riddell, N., Arsenault, G., Lough, A., Mcalees, A., Mccrindle, R., Meissner, J., Robertson, V., 2008. The three-dimensional structural characterization of hexachlorocyclopentenyl-dibromocyclooctane (HCDBCO). Chemosphere 73, 479-483. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.047
- Ritter, L., Solomon, K.R., Forget, J., Stemeroff, M., O'Leary, C., 1996. Les polluants organiques persistants Rapport d'évaluation: DDT-aldrine-dieldrine-endrine-chlordane, Heptachlore-hexachlorobenzène, Mirex-toxaphène, Biphényles polychlorés, Dioxines et furanes. 56 p, Pissc Iomc.
- Rjabova, J., Bartkevics, V., Zacs, D., 2016. The occurrence of Dechlorane Plus and related norbornene-based flame retardants in Baltic wild salmon (Salmo salar). Chemosphere 147, 210-217. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.12.122
- Roberts, S.C., Noyes, P.D., Gallagher, E.P., Stapleton, H.M., 2011. Species-specific differences and structure-activity relationships in the debromination of PBDE congeners in three fish species. Environ. Sci. Technol. 45, 1999-2005. doi:10.1021/es103934x
- Robertson, L.W., Hansen, L.G., 2001. PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects. 496 p.
- Robin des Bois, 2011. Atlas des sites aquatiques pollués aux PCB. 23 p.
- Robin des Bois, Autorité de Sûreté Nucléaire, 2009. Les cendres de charbon et les phosphogypses. 182 p.
- Robinet, T., Feunteun, E., 2002. Sublethal effects of exposure to chemical compounds: a cause for the decline in Atlantic eels? Ecotoxicology 11, 265-277.
- Roe, S., Hawthorne, M., Eads, D., Nieland, K., Germuska, J., 2012. Flame retardants hard to avoid. Chicago Trib.
- Roosens, L., Geeraerts, C., Belpaire, C., Van Pelt, I., Neels, H., Covaci, A., 2010. Spatial variations in the levels and isomeric patterns of PBDEs and HBCDs in the European eel in Flanders. Environ. Int. 36, 415-423. doi:10.1016/j.envint.2010.03.001
- Ross, P.S., Noël, M., Lambourn, D., Dangerfield, N., Calambokidis, J., Jeffries, S., 2013. Declining concentrations of persistent PCBs, PBDEs, PCDEs, and PCNs in harbor seals (phoca vitulina) from the salish sea. Prog. Oceanogr. 115, 160-170. doi:10.1016/j.pocean.2013.05.027
- Roubeix, V., Fauvelle, V., Tison-Rosebery, J., Mazzella, N., Coste, M., Delmas, F., 2012. Assessing the impact of chloroacetanilide herbicides and their metabolites on periphyton in the Leyre River (SW France) via short term growth inhibition tests on autochthonous diatoms. J. Environ. Monit. 14, 1655. doi:10.1039/c2em10887a
- Santillo, D., Labounskaia, I., Stringer, R., Johnston, P., 1997. Report on the analysis of industrial wastewaters from the Frutarom VCM/PVC plan, near Haifa, Israel, and adjacent shoreline sediments for organic contaminants. 25 p. Greenpeace Res. Lab. Tech. Note 03/97.

- Santín, G., Barón, E., Eljarrat, E., Barceló, D., 2013. Emerging and historical halogenated flame retardants in fish samples from Iberian rivers. J. Hazard. Mater. 263 Pt 1, 116-21. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.08.068
- Sapozhnikova, Y., Lehotay, S.J., 2013. Multi-class, multi-residue analysis of pesticides, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, polybrominated diphenyl ethers and novel flame retardants in fish using fast, low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry. Anal. Chim. Acta 758, 80-92. doi:10.1016/j.aca.2012.10.034
- Sauvé, S., Desrosiers, M., 2014. A review of what is an emerging contaminant. Chem. Cent. J. 8, 15. doi:10.1186/1752-153X-8-15
- Schlabach, M., Remberger, M., Brorström-Lundén, E., Norström, K., Kaj, L., Andersson, H., Herzke, D., Borgen, A., Harju, M., 2011. Brominated Flame Retardants (BFR) in the Nordic Environment. 86 p, TeamaNord.
- Schnitzler, J.G., Thomé, J.P., Lepage, M., Das, K., 2011. Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and trace elements in wild European sea bass (Dicentrarchus labrax) off European estuaries. Sci. Total Environ. 409, 3680-3686. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.06.018
- Schreder, E.D., Guardia, M.J. La, 2014. Flame Retardant Transfers from U.S. Households (Dust and Laundry Wastewater) to the Aquatic Environment. Environ. Sci. Technol. 48, 11575 -11583. doi:dx.doi.org/10.1021/es502227h
- Schulz, D.E., Petrick, G., Diunker, J.C., 1989. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography- electron capture detection. Environ. Sci. Technol. 23, 852-859.
- Scouppe, C., Ziemski, F., Müller, Y., 2016. Scrobicularia plana (da Costa, 1778) [WWW Document]. Doris. URL http://doris.ffessm.fr/ref/specie/2060 (consulté le 1.1.17).
- Scwarzbauer, J., Ricking, M., Franke, S., Francke, W., 2001. Halogenated Organic Contaminants in Sediments of the Havel and Spree Rivers (Germany). Part 5 of Organic Compounds as Contaminants of the Elbe River and Its Tributaries. Environ. Sci. Technol. 35, 4015-4025.
- Sellers, K., 2015. Product Stewardship: Life Cycle Analysis and the Environment. 230 p.
- Sericano, J.L., Wade, T.L., Sweet, S.T., Ramirez, J., Lauenstein, G.G., 2014. Temporal trends and spatial distribution of DDT in bivalves from the coastal marine environments of the continental United States, 1986-2009. Mar. Pollut. Bull. 81, 303-316. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.12.049
- Shao, M., Tao, P., Wang, M., Jia, H., Li, Y.F., 2016. Trophic magnification of polybrominated diphenyl ethers in the marine food web from coastal area of Bohai Bay, North China. Environ. Pollut. 213, 379-385. doi:10.1016/j.envpol.2016.02.034
- She, J., Petreas, M., Winkler, J., Visita, P., McKinney, M., Kopec, D., 2002. PBDEs in the San Fransisco Bay area: measurements in harbor seal blubber and human breast adipose tissue. Chemosphere 46, 697-707.
- Shi, T., Chen, S.-J., Luo, X.-J., Zhang, X.-L., Tang, C.-M., Luo, Y., Ma, Y.-J., Wu, J.-P., Peng, X.-Z., Mai, B.-X., 2009. Occurrence of brominated flame retardants other than polybrominated diphenyl ethers in environmental and biota samples from southern China. Chemosphere 74, 910-916. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.10.047

Siddique, S., Xian, Q., Abdelouahab, N., Takser, L., Phillips, S.P., Feng, Y.L., Wang, B., Zhu,

J., 2012. Levels of dechlorane plus and polybrominated diphenylethers in human milk in two Canadian cities. Environ. Int. 39, 50-55. doi:10.1016/j.envint.2011.09.010

- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2014. Chimie des milieux aquatiques 5e édition: Cours et exercices corrigés.
- Simon, E., van Velzen, M., Brandsma, S.H., Lie, E., Løken, K., de Boer, J., Bytingsvik, J., Jenssen, B.M., Aars, J., Hamers, T., Lamoree, M.H., 2013. Effect-Directed Analysis To Explore the Polar Bear Exposome: Identification of Thyroid Hormone Disrupting Compounds in Plasma. Environ. Sci. Technol. 47, 8902-8912. doi:10.1021/es401696u
- Sjödin, A., Jakobsson, E., Kierkegaard, A., Marsh, G., Sellström, U., 1998. Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE. J. Chromatogr. A 822, 83-89. doi:10.1016/S0021-9673(98)00614-1
- Son, M.-H., Kim, J., Shin, E.-S., Seo, S.-H., Chang, Y.-S., 2015. Diastereoisomer- and speciesspecific distribution of hexabromocyclododecane (HBCD) in fish and marine invertebrates. J. Hazard. Mater. 300, 114-120. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.06.023
- Stapleton, H.M., Allen, J.G., Kelly, S.M., Konstantinov, A., Klosterhaus, S., Watkins, D., Mcclean, M.D., Webster, T.F., 2008. Alternate and New Brominated Flame Retardants Detected in U.S. House Dust. Environ. Sci. Technol. 42, 6910-6916.
- Stapleton, H.M., Letcher, R.J., Baker, J.E., 2004a. Debromination of polybrominated diphenyl ether congeners BDE 99 and BDE 183 in the intestinal tract of the common carp (Cyprinus carpio). Environ. Sci. Technol. 38, 1054-1061. doi:10.1021/es0348804
- Stapleton, H.M., Letcher, R.J., Li, J., Baker, J.E., 2004b. Dietary accumulation and metabolism of polybrominated diphenyl ethers by juvenile carp (Cyprinus carpio). Env. Toxicol Chem 23, 1939-1946. doi:10.1897/03-462
- Stapleton, H.M., Misenheimer, J., Hoffman, K., Webster, T.F., 2014. Flame retardant associations between children's handwipes and house dust. Chemosphere 116, 54-60. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.12.100
- Stapleton, H.M., Sharma, S., Getzinger, G., Ferguson, P.L., Gabriel, M., Webster, T.F., Blum, A., 2012. Novel and high volume use flame retardants in US couches reflective of the 2005 PentaBDE phase out. Environ. Sci. Technol. 46, 13432-13439. doi:10.1021/es303471d
- Stockholm Convention, 2017. Stockholm Convention [WWW Document]. URL http://chm.pops.int/ (consulté le 10.6.17).
- Stockholm Convention, UNEP, 2017. The 16 New POPs. 25 p.
- Stone, R., 2003. Freshwater eels are slip-sliding away. Science (80-.). 302, 221-222.
- Su, G., Letcher, R.J., Moore, J.N., Williams, L.L., Martin, P. a., de Solla, S.R., Bowerman, W.W., 2015. Spatial and temporal comparisons of legacy and emerging flame retardants in herring gull eggs from colonies spanning the Laurentian Great Lakes of Canada and United States. Environ. Res. 142, 720-730. doi:10.1016/j.envres.2015.08.018
- Su, Y., Hung, H., Sverko, E., Fellin, P., Li, H., 2007. Multi-year measurements of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Arctic atmosphere. Atmos. Environ. 41, 8725-8735. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.032
- Sühring, R., Barber, J.L., Wolschke, H., Kötke, D., Ebinghaus, R., 2015. Fingerprint analysis of brominated flame retardants and Dechloranes in North Sea sediments. Environ. Res. 140, 569-578. doi:10.1016/j.envres.2015.05.018

- Sühring, R., Busch, F., Fricke, N., Kötke, D., Wolschke, H., Ebinghaus, R., 2016. Distribution of brominated flame retardants and dechloranes between sediments and benthic fish - A comparison of a freshwater and marine habitat. Sci. Total Environ. 542, 578-585. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.085
- Sühring, R., Byer, J., Freese, M., Pohlmann, J.D., Wolschke, H., Möller, A., Hodson, P. V., Alaee, M., Hanel, R., Ebinghaus, R., 2014. Brominated flame retardants and Dechloranes in European and American eels from glass to silver life stages. Chemosphere 116, 104-111. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.096
- Sühring, R., Möller, A., Freese, M., Pohlmann, J.-D., Wolschke, H., Sturm, R., Xie, Z., Hanel, R., Ebinghaus, R., 2013. Brominated flame retardants and dechloranes in eels from German Rivers. Chemosphere 90, 118-24. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.08.016
- Sverko, E., Reiner, E.J., Tomy, G.T., Mccrindle, R., Shen, L., Arsenault, G., Zaruk, D., Macpherson, K.A., Marvin, C.H., Helm, P.A., Mccarry, B.E., 2010. Compounds structurally related to dechlorane plus in sediment and biota from Lake Ontario (Canada). Environ. Sci. Technol. 44, 574-579. doi:10.1021/es9025535
- Sverko, E., Tomy, G.T., Marvin, C.H., Zaruk, D., Reiner, E., Helm, P. a., Hill, B., Mccarry, B.E., 2008. Dechlorane plus levels in sediment of the lower great lakes. Environ. Sci. Technol. 42, 361-366. doi:10.1021/es0710104
- Sverko, E., Tomy, G.T., Reiner, E.J., Li, Y.F., McCarry, B.E., Arnot, J.A., Law, R.J., Hites, R.A., 2011. Dechlorane plus and related compounds in the environment: A review. Environ. Sci. Technol. 45, 5088-5098. doi:10.1021/es2003028
- Swedish Chemical Agency, 2008. Risk assessment Hexabromocyclododecane CAS-No.: 25637-99-4 EINECS-No.: 247-148-4 Final report. 507 p. doi:10.1016/j.ejim.2008.11.001
- Tachet, H., Richoux, P., Bournaud, M., Usseglio-Polatera, P., 2010. Invertébrés d'eau douce -Systématique, biologie, écologie. 588 p, CNRS. ed.
- Tadeo, J.L., Sánchez-Brunete, C., Miguel, E., 2009. Determination of polybrominated diphenyl ethers in human hair by gas chromatography-mass spectrometry. Talanta 78, 138-143. doi:10.1016/j.talanta.2008.10.054
- Tan, L., He, M., Men, B., Lin, C., 2009. Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Daliao River estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China). Estuar. Coast. Shelf Sci. 84, 119-127. doi:10.1016/j.ecss.2009.06.013
- Tanabe, S., 1988. PCB problems in the future: Foresight from current knowledge. Environ. Pollut. 50, 5-28. doi:10.1016/0269-7491(88)90183-2
- Tao, F., Abdallah, M.A.-E., Harrad, S., 2016. Emerging and legacy flame retardants in UK indoor air and dust: evidence for replacement of PBDEs by emerging flame retardants? Environ. Sci. Technol. 50, 13052-13061. doi:10.1021/acs.est.6b02816
- Tapie, N., 2006. Thèse : Contamination des écosystèmes aquatiques par les PCB et PBDE : Application à l'estuaire de la Gironde. 276 p. Université Bordeaux 1.
- Tapie, N., Le Menach, K., Pasquaud, S., Elie, P., Devier, M.-H., Budzinski, H., 2011. PBDE and PCB contamination of eels from the Gironde estuary: from glass eels to silver eels. Chemosphere 83, 175-185. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.12.044
- Teil, M.J., Tlili, K., Blanchard, M., Chevreuil, M., Alliot, F., Labadie, P., 2012. Occurrence of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and phthalates in freshwater fish from the orge river (Ile-de France). Arch. Environ. Contam. Toxicol. 63, 101-113.

doi:10.1007/s00244-011-9746-z

- Teil, M.J., Tlili, K., Blanchard, M., Labadie, P., Alliot, F., Chevreuil, M., 2014. Polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and phthalates in roach from the Seine River basin (France): Impact of densely urbanized areas. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 66, 41-57. doi:10.1007/s00244-013-9955-8
- Tekin, S., Pazi, I., 2017. POP levels in blue crab (Callinectes sapidus) and edible fish from the eastern Mediterranean coast. Environ. Sci. Pollut. Res. 24, 509–518. doi:10.1007/s11356-016-7661-6
- Thomas, M., Lazartigues, A., Banas, D., Brun-Bellut, J., Feidt, C., 2012. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments and fish from freshwater cultured fish ponds in different agricultural contexts in north-eastern France. Ecotoxicol. Environ. Saf. 77, 35-44. doi:10.1016/j.ecoenv.2011.10.018
- Thompson, S., Budzinski, H., 2000. Determination of Polychlorinated Biphenyls and Chlorinated Pesticides in Environmental Biological Samples Using Focused Microwaveassisted Extraction. Int. J. Environ. Anal. Chem. 76, 49-60. doi:10.1080/03067310008034117
- Thomsen, C., Stigum, H., Frøshaug, M., Broadwell, S.L., Becher, G., Eggesbø, M., 2010. Determinants of brominated flame retardants in breast milk from a large scale Norwegian study. Environ. Int. 36, 68-74. doi:10.1016/j.envint.2009.10.002
- Tieszen, L.L., Boutton, T.W., Tesdahl, K.G., Slade, N.A., 1983. Fractionation and turnover of stable carbon isotopes in animal tissues: Implications for d13C analysis of diet. Oecologia 57, 32-37. doi:10.1007/BF00379558
- Tissier, C., Morvan, C., Bocquené, G., Grossel, H., James, A., Marchand, M., 2005. Les substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau (DCE). Fiches de synthèse. 92 p.
- Tlili, K., Labadie, P., Bourges, C., Desportes, A., Chevreuil, M., 2012. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers by the freshwater benthic amphipod gammarus pulex. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 63, 69-76. doi:10.1007/s00244-012-9751-x
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. Environ. Pollut. 162, 110-119. doi:10.1016/j.envpol.2011.10.025
- Tomy, G.T., Budakowski, W., Halldorson, T., Whittle, D.M., Keir, M.J., Marvin, C., MacInnis, G., Alaee, M., 2004. Biomagnification of α- and γ-Hexabromocyclododecane Isomers in a Lake Ontario Food Web. Environ. Sci. Technol. 38, 2298-2303. doi:10.1021/es034968h
- Tomy, G.T., Pleskach, K., Ismail, N., Whittle, D.M., Helm, P. a., Sverko, E.D., Zaruk, D., Marvin, C.H., 2007. Isomers of dechlorane plus in Lake Winnipeg and Lake Ontario food webs. Environ. Sci. Technol. 41, 2249-2254. doi:10.1021/es062781v
- Tomy, G.T., Pleskach, K., Oswald, T., Halldorson, T., Helm, P. a., Macinnis, G., Marvin, C.H., 2008. Enantioselective Bioaccumulation of Hexabromocyclododecane and Congener-Specific Accumulation of Brominated Diphenyl Ethers in an Eastern Canadian Arctic Marine Food Web. Environ. Sci. Technol. 42, 3634-3639. doi:10.1021/es703083z
- Tomy, G.T., Thomas, C.R., Zidane, T.M., Murison, K.E., Pleskach, K., Hare, J., Arsenault, G., Marvin, C.H., Sverko, E.D., 2008. Examination of isomer specific bioaccumulation parameters and potential in vivo hepatic metabolites of syn- and anti-dechlorane plus isomers in juvenile rainbow trout (Oncorhynchus mykiss). Environ. Sci. Technol. 42, 5562 -5567. doi:10.1021/es800220y

- Tronczynski, J., Munschy, C., Héas-Moisan, K., Guiot, N., Truquet, I., 2005. Analyse de contaminants organiques (PCB, OCP, HAP) dans les sédiments marins. 44 p, IFREMER, M. ed.
- UNEP, 2010. Supporting document for technical review of the implications of recycling commercial penta and octa-BDE. Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee meeting (UNEP/POPS/POPRC.6/INF/6). 39 p.
- US-EPA, 2015. Flame Retardants Used in Flexible Polyurethane Foam: An Alternatives Assessment Update. 832 p. doi:10.1002/ejoc.201200111
- Vaida, F., Liu, L., 2012. Linear Mixed-Effects Models with Censored Responses. 6 p, R.
- Valters, K., Li, H., Alaee, M., D'Sa, I., Marsh, G., Bergman, Å., Letcher, R.J., 2005. Polybrominated diphenyl ethers and hydroxylated and methoxylated brominated and chlorinated analogues in the plasma of fish from the Detroit River. Environ. Sci. Technol. 39, 5612-5619. doi:10.1021/es0506410
- Van Ael, E., Covaci, A., Blust, R., Bervoets, L., 2014. Corrigendum to « Persistent organic pollutants in the Scheldt estuary: Environmental distribution and bioaccumulation » [Environ. Int. 48C (2012) 17-27]. Environ. Int. 63, 246-251. doi:10.1016/j.envint.2013.09.016
- Van Ael, E., Covaci, A., Blust, R., Bervoets, L., 2012. Persistent organic pollutants in the Scheldt estuary: Environmental distribution and bioaccumulation. Environ. Int. 48, 17-27. doi:10.1016/j.envint.2012.06.017
- Van Ael, E., Covaci, A., Das, K., Lepoint, G., Blust, R., Bervoets, L., 2013. Factors influencing the bioaccumulation of persistent organic pollutants in food webs of the scheldt estuary. Environ. Sci. Technol. 47, 11221-31. doi:10.1021/es400307s
- Vane, C.H., Harrison, I., Kim, A.W., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K. Sci. Total Environ. 374, 112-126. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.036
- Venier, M., Hites, R.A., 2008. Atmospheric Deposition of PBDEs to the Great Lakes Featuring a Monte Carlo Analysis of Errors. Environ. Sci. Technol. 42, 9058-9064. doi:10.1021/es8008985
- Venier, M., Wierda, M., Bowerman, W.W., Hites, R.A., 2010. Flame retardants and organochlorine pollutants in bald eagle plasma from the Great Lakes region. Chemosphere 80, 1234-1240. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.05.043
- Verhaert, V., Covaci, A., Bouillon, S., Abrantes, K., Musibono, D., Bervoets, L., Verheyen, E., Blust, R., 2013. Baseline levels and trophic transfer of persistent organic pollutants in sediments and biota from the Congo River Basin (DR Congo). Environ. Int. 59, 290-302. doi:10.1016/j.envint.2013.05.015
- Verreault, J., Villa, R.A., Gabrielsen, G.W., Skaare, J.U., Letcher, R.J., 2006. Maternal transfer of organohalogen contaminants and metabolites to eggs of Arctic-breeding glaucous gulls. Environ. Pollut. 144, 1053-1060. doi:10.1016/j.envpol.2005.10.055
- Vetter, W., Rosenfelder, N., 2008. Gas chromatography retention data of environmentally relevant polybrominated compounds. Anal. Bioanal. Chem. 392, 489-504. doi:10.1007/s00216-008-2277-4
- Viganò, L., Roscioli, C., Erratico, C., Guzzella, L., Farkas, A., 2009. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in gammarids, caddisflies, and bed sediments of the lowland River Po.

Bull. Environ. Contam. Toxicol. 82, 200-205. doi:10.1007/s00128-008-9605-4

- Viganò, L., Roscioli, C., Guzzella, L., 2011. Decabromodiphenyl ether (BDE-209) enters the food web of the River Po and is metabolically debrominated in resident cyprinid fishes. Sci. Total Environ. 409, 4966-4972. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.07.062
- Vonderheide, A.P., Mueller, K.E., Meija, J., Welsh, G.L., 2008. Polybrominated diphenyl ethers: Causes for concern and knowledge gaps regarding environmental distribution, fate and toxicity. Sci. Total Environ. 400, 425-436. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.05.003
- Voorspoels, S., Covaci, A., Maervoet, J., De Meester, I., Schepens, P., 2004. Levels and profiles of PCBs and OCPs in marine benthic species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary. Mar. Pollut. Bull. 49, 393-404. doi:10.1016/j.marpolbul.2004.02.024
- Voorspoels, S., Covaci, A., Schepens, P., 2003. Polybrominated Diphenyl Ethers in Marine Species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary : Levels, Profiles, and Distribution. Environ. Sci. Technol. 37, 4348-4357. doi:10.1021/es034503r
- Vyzinkarova, D., Brunner, P.H., 2013. Substance Flow Analysis of Wastes Containing Polybrominated Diphenyl Ethers. J. Ind. Ecol. 17, 900-911. doi:10.1111/jiec.12054
- Wan, W., Hu, J., Zhang, K., An, L., 2008. Trophodynamics of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Marine Food Web of Bohai Bay, North China. Environ. Sci. Technol. 42, 1078– 1083. doi:10.1021/es0720560
- Wan, Y., Jin, X., Hu, J., Jin, F., 2007. Trophic Dilution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a Marine Food Web from Bohai Bay, North China. Environ. Sci. Technol. 41, 3109-3114. doi:10.1021/es062594x
- Wang, D.-G., Yang, M., Qi, H., Sverko, E., Ma, W.-L., Li, Y.-F., Alaee, M., Reiner, E.J., Shen, L., 2010. An Asia-Specific Source of Dechlorane Plus : Concentration, Isomer Profiles, and Other Related Compounds. Environ. Sci. Technol. 44, 6608-6613. doi:10.1021/es101224y
- Wang, D.G., Guo, M.X., Pei, W., Byer, J.D., Wang, Z., 2015. Trophic magnification of chlorinated flame retardants and their dechlorinated analogs in a fresh water food web. Chemosphere 118, 293-300. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.09.057
- Wang, D.G., Yang, M., Qi, H., Sverko, E., Ma, W.L., Li, Y.F., Alaee, M., Reiner, E.J., Shen, L., 2010. An Asia-specific source of dechlorane plus: Concentration, isomer profiles, and other related compounds. Environ. Sci. Technol. 44, 6608-6613. doi:10.1021/es101224y
- Wang, D.Q., Yu, Y.X., Zhang, X.Y., Zhang, S.H., Pang, Y.P., Zhang, X.L., Yu, Z.Q., Wu, M.H., Fu, J.M., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in fish from Taihu Lake: Their levels, sources, and biomagnification. Ecotoxicol. Environ. Saf. 82, 63-70. doi:10.1016/j.ecoenv.2012.05.010
- Wang, F., Wang, J., Dai, J., Hu, G., Wang, J., Luo, X., Mai, B., 2010. Comparative tissue distribution, biotransformation and associated biological effects by decabromodiphenyl ethane and decabrominated diphenyl ether in male rats after a 90-day oral exposure study. Environ. Sci. Technol. 44, 5655-5660. doi:10.1021/es101158e
- Wang, J., Ma, Y.J., Chen, S.J., Tian, M., Luo, X.J., Mai, B.X., 2010. Brominated flame retardants in house dust from e-waste recycling and urban areas in South China: Implications on human exposure. Environ. Int. 36, 535-541. doi:10.1016/j.envint.2010.04.005
- Wang, L., Jia, H., Liu, X., Yang, M., Hong, W., Sun, Y., Su, Y., Qi, H., Song, W., Lin, J., Li,

Y.-F., 2012. Dechloranes in a river in northeastern China: spatial trends in multi-matrices and bioaccumulation in fish (Enchelyopus elongatus). Ecotoxicol. Environ. Saf. 84, 262-267. doi:10.1016/j.ecoenv.2012.07.018

- Wang, P., Zhang, Q., Zhang, H., Wang, T., Sun, H., Zheng, S., Li, Y., Liang, Y., Jiang, G., 2016. Sources and environmental behaviors of Dechlorane Plus and related compounds -A review. Environ. Int. 88, 206-220. doi:10.1016/j.envint.2015.12.026
- Wang, Y., Xu, M., Jin, J., He, S., Li, M., Sun, Y., 2014. Concentrations and relationships between classes of persistent halogenated organic compounds in pooled human serum samples and air from Laizhou Bay, China. Sci. Total Environ. 482-483, 276-282. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.03.008
- Wang, Z., Ma, X., Lin, Z., Na, G., Yao, Z., 2009. Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (Mytilus edulis) of the Bo Sea, China. Chemosphere 74, 896-901. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.10.064
- Wania, F., Dugani, C.B., 2003. Assessing the Long-Range Transport Potential of Polybrominated Diphenyl Ethers: a Comparison of Four Multimedia Models. Environ. Toxicol. Chem. 22, 1252-1261.
- Watanabe, I., Kashimoto, T., Tatsukawa, R., 1986. Hexabromobenzene and Its Debrominated Compounds in River and Estuary Sediments in Japan. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 36, 778-784.
- Weisbrod, A. V, Woodburn, K.B., Koelmans, A.A., Parkerton, I.T.F., Mcelroy, A.E., Borga, K., 2009. Evaluation of Bioaccumulation Using In Vivo Laboratory and Field Studies. Integr. Environ. Assess. Manag. 5, 598-623.
- Weisskopf, M.G., Knekt, P., Lyytinen, J., Altshul, L., 2010. Persistent organochlorine pesticides in serum and risk of Parkinson disease. Neurology 74, 1055-1062.
- WHO, 1997. Flame Retardants: a General Introduction, vol. 192, Environmental health criteria, Geneve.
- Wilson, S.C., Jones, K.C., 1993. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. Environ. Pollut. 81, 229-249. doi:10.1016/0269-7491(93)90206-4
- Woodwell, G.M., Wurster, C.F., Isaacson, P. a, 1967a. DDT residues in an east coast estuary: a case of biological concentration of a persistent insecticide. Science (80-.). 156, 821-824. doi:10.1126/science.156.3776.821
- Woodwell, G.M., Wurster, C.F., Isaacson, P. a, 1967b. DDT residues in an east coast estuary: a case of biological concentration of a persistent insecticide. Science (80-.). 156, 821-824. doi:10.1126/science.156.3776.821
- World Health Organization, 2016. Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants: Eightieth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.
- Wu, J.P., Guan, Y.T., Zhang, Y., Luo, X.J., Zhi, H., Chen, S.J., Mai, B.X., 2010a. Trophodynamics of hexabromocyclododecanes and several other non-PBDE brominated flame retardants in a freshwater food web. Environ. Sci. Technol. 44, 5490-5495. doi:10.1021/es101300t
- Wu, J.P., Luo, X.J., Zhang, Y., Yu, M., Chen, S.J., Mai, B.X., Yang, Z.Y., 2009. Biomagnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls in a highly contaminated freshwater food web from South China. Environ.

Pollut. 157, 904-909. doi:10.1016/j.envpol.2008.11.001

- Wu, J.P., Zhang, Y., Luo, X.J., Wang, J., Chen, S.J., Guan, Y.T., Mai, B.X., 2010b. Isomerspecific bioaccumulation and trophic transfer of dechlorane plus in the freshwater food web from a highly contaminated site, South China. Environ. Sci. Technol. 44, 606-611. doi:10.1021/es902744b
- Wu, Z.Y., Huang, L., Gao, Y.L., Guo, Q.H., Sun, Y.Q., 2013. The Effects of Dechlorane Plus on Toxicity. Appl. Mech. Mater. 380-384, 4163-4166. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.380-384.4163
- Xia, K., Luo, M.B., Lusk, C., Armbrust, K., Skinner, L., Sloan, R., 2008. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in biota representing different trophic levels of the Hudson River, New York: from 1999 to 2005. Environ. Sci. Technol. 42, 4331-7.
- Xian, Q., Siddique, S., Li, T., Feng, Y.-L., Takser, L., Zhu, J., 2011. Sources and environmental behavior of dechlorane plus a review. Environ. Int. 37, 1273-84. doi:10.1016/j.envint.2011.04.016
- Xiang, C.-H., Luo, X.-J., Chen, S.-J., Yu, M., Mai, B.-X., Zeng, E.Y., 2007. Polybrominated diphenyl ethers in biota and sediments of the Pearl River Estuary, South China. Environ. Toxicol. Chem. 26, 616–623. doi:10.1897/06-329R.1
- Xie, F., Lampi, M. a, Dixon, D.G., Greenberg, B.M., 2007. Assessment of the toxicity of mixtures of nickel or cadmium with 9,10-phenanthrenequinone to Daphnia magna: impact of a reactive oxygen-mediated mechanism with different redox-active metals. Environ. Toxicol. Chem. 26, 1425-1432. doi:10.1897/06-224r.1
- Yan, X., Zheng, J., Chen, K.H., Yang, J., Luo, X.J., Yu, L.H., Chen, S.J., Mai, B.X., Yang, Z.Y., 2012. Dechlorane Plus in serum from e-waste recycling workers: Influence of gender and potential isomer-specific metabolism. Environ. Int. 49, 31-37. doi:10.1016/j.envint.2012.08.011
- Yang, R., Wei, H., Guo, J., Li, A., 2012. Emerging brominated flame retardants in the sediment of the Great Lakes. Environ. Sci. Technol. 46, 3119-3126. doi:10.1021/es204141p
- Yasunaga, G., Fujise, Y., Zenitani, R., Tanabe, S., Kato, H., 2015. Spatial and temporal variation of PCBs and organochlorine pesticides in the Antarctic minke whales, Balaenoptera bonaerensis, in the period 1987-2005. Chemosphere 126, 11-17. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.074
- Yu, M., Luo, X.-J., Wu, J.-P., Chen, S.-J., Mai, B.-X., 2009. Bioaccumulation and trophic transfer of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in biota from the Pearl River Estuary, South China. Environ. Int. 35, 1090-1095. doi:10.1016/j.envint.2009.06.007
- Yu, Y.X., Zhang, S.H., Huang, N.B., Li, J.L., Pang, Y.P., Zhang, X.Y., Yu, Z.Q., Xu, Z.G., 2012. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in freshwater fish from Taihu Lake, China: Their levels and the factors that influence biomagnification. Environ. Toxicol. Chem. 31, 542-549. doi:10.1002/etc.1722
- Zhang, K., Wan, Y., Giesy, J.P., Lam, M.H.W., Wiseman, S., Jones, P.D., Hu, J., 2010. Tissue concentrations of polybrominated compounds in Chinese sturgeon (Acipenser sinensis): Origin, hepatic sequestration, and maternal transfer. Environ. Sci. Technol. 44, 5781-5786. doi:10.1021/es100348g
- Zhang, X., Luo, X., Liu, H., Chen, S., 2011. Bioaccumulation of Several Brominated Flame Retardants (BFRs) and Dechlorane Plus (DP) in Waterbirds from an E-waste Recycling Region in South China : Associated with Trophic Level and Diet Sources. Environ. Sci.

Technol. 45, 400-405.

- Zhang, Y., Sun, H., Liu, F., Dai, Y., Qin, X., Ruan, Y., Zhao, L., Gan, Z., 2013. Hexabromocyclododecanes in limnic and marine organisms and terrestrial plants from Tianjin, China: diastereomer- and enantiomer-specific profiles, biomagnification, and human exposure. Chemosphere 93, 1561-8. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.08.004
- Zhang, Y., Wu, J.P., Luo, X.J., Wang, J., Chen, S.J., Mai, B.X., 2011. Tissue distribution of Dechlorane Plus and its dechlorinated analogs in contaminated fish: High affinity to the brain for anti-DP. Environ. Pollut. 159, 3647-3652. doi:10.1016/j.envpol.2011.07.026
- Zhang, Z.L., Hong, H.S., Zhou, J.L., Huang, J., Yu, G., 2003. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China. Chemosphere 52, 1423-1430. doi:10.1016/S0045-6535(03)00478-8
- Zhao, Y.-Y., Zhang, X.-H., Sojinu, S.O.S., 2010. Thermodynamics and photochemical properties of α, β, and γ-hexabromocyclododecanes: A theoretical study. Chemosphere 80, 150-156. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.04.002
- Zheng, J., Chen, K.H., Luo, X.J., Yan, X., He, C.T., Yu, Y.J., Hu, G.C., Peng, X.W., Ren, M.Z., Yang, Z.Y., Mai, B.X., 2014. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in paired human hair and serum from e-waste recycling workers: Source apportionment of hair PBDEs and relationship between hair and serum. Environ. Sci. Technol. 48, 791-796. doi:10.1021/es4044402
- Zheng, X.B., Luo, X.J., Zeng, Y.H., Wu, J.P., Mai, B.X., 2014. Sources, gastrointestinal absorption and stereo-selective and tissue-specific accumulation of Dechlorane Plus (DP) in chicken. Chemosphere 114, 241-246. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.04.104
- Zhou, R., Zhu, L., Chen, Y., Kong, Q., 2008. Concentrations and characteristics of organochlorine pesticides in aquatic biota from Qiantang River in China. Environ. Pollut. 151, 190-199. doi:10.1016/j.envpol.2007.02.015
- Zhou, S.N., Reiner, E.J., Marvin, C., Helm, P., Riddell, N., Dorman, F., Misselwitz, M., Shen, L., Crozier, P., MacPherson, K., Brindle, I.D., 2010. Development of liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry for analysis of halogenated flame retardants in wastewater. Anal. Bioanal. Chem. 396, 1311-1320. doi:10.1007/s00216-009-3279-6
- Zhou, Y., Chen, Q., Du, X., Yin, G., Qiu, Y., Ye, L., Zhu, Z., Zhao, J., 2016. Occurrence and trophic magnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their methoxylated derivatives in freshwater fish from Dianshan Lake, Shanghai, China. Environ. Pollut. 219, 932-938. doi:10.1016/j.envpol.2016.09.043
- Zhu, B., Lai, N.L.S., Wai, T.C., Chan, L.L., Lam, J.C.W., Lam, P.K.S., 2014. Changes of accumulation profiles from PBDEs to brominated and chlorinated alternatives in marine mammals from the South China Sea. Environ. Int. 66, 65-70. doi:10.1016/j.envint.2014.01.023
- Zhu, H., Wang, Y., Wang, X., Luan, T., Tam, N.F.Y., 2014. Distribution and accumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Hong Kong mangrove sediments. Sci. Total Environ. 468-469, 130-139. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.021
- Zhu, J., Hou, Y., Shoeib, M., Harner, T., 2008. Identification and Determination of Dibromocyclooctane (HCDBCO) in Residential Indoor Air and Dust: A Previously Unreported Halogenated Flame Retardant in the Environment. Environ. Sci. Technol. 42, 386-391.

Zhu, Y.-J., Sun, D., Yang, N.-E., Ding, Y.-S., Feng, W.-B., Hong, W.-J., Zhu, S.-M., Li, Y.-F., 2017. Temporal and spatial distributions of PBDEs in atmosphere at Shanghai rural regions, China. Environ. Sci. Pollut. Res. doi:10.1007/s11356-017-8646-9

Annexes

Annexes du Chapitre II : Matériels et méthodes

Table des matières

Annexe 1 : Paramètres biométriques des poissons issus du Lot et du Riou Mort

Annexe 2 : Le fournisseur et la pureté de chaque natif, étalon interne et solution seringue.

Annexe 3 : Paramètres de source optimisés pour l'analyse de l'HBCD en ULPC-MS/MS.

Annexe 4 : Résultats des tests d'optimisation pour l'analyse isotopique dans les sédiments.

Annexe 5 : Chromatogrammes de la solution contenant les natifs et étalons internes PBDE, l'étalon interne 13C-α-HBCD, l'étalon interne 13C-HBB.

Supporting Information Publication n°1: A multiresidue protocol for determination of alternative flame retardants in environmental samples using gas chromatography coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry

	automne 2013					13			
	Bc	oisse Pench	ot		Riou Mort			Bouillac	
	poids (g)	long. std (cm)	sexe	poids (g)	long. std (cm)	sexe	poids (g)	long. std (cm)	sexe
Barbeau				159,8	22,5	М			
	155,3	19					820,2	36,5	F
Brème	219,2	20,5					670	34	
	103,9	16	М				143,4	18	М
	319,4	25,5	М	174,5	22,3	М	2100	46	F
Chevaine	120	19,5	F	352,3	28	F	1500	43	F
	114	19	М	463,7	30	F	175,5	23	
	99	17	F	71,7	15,5	М	208,4	21	F
Gardon	100	17	F	67,2	15,5	М	177	20,5	F
	83	16,5	F	71,5	16		143,3	19,5	F
Silure							1529	57	

Annexe 1 : Paramètres biométriques des poissons issus du Lot et du Riou Mort

	printemps 2014					14			
	Bo	Boisse Penchot			Riou Mort			Bouillac	
	poids (g)	long. std (cm)	sexe	poids (g)	long. std (cm)	sexe	poids (g)	long. std (cm)	sexe
Barbeau				203	23,5	М	1900	50,5	F
				52	15	М	1630	48	F
				1445	45	F			
	60	13,5	М				213	20	F
Brème	43	12	М				141	18	М
	49	13	М				66	14	F
	84	16,5		110	18	М	253	24	F
Chevaine	70	16,5		1030	39	F	125	19	М
	58	15,5	М	1605	43	F	142	21,5	М
	46	12,5					122	19	F
Gardon	48	13,5	F				27	11,8	
	34	11,5	М						
	157	26					2605	70	
Silure	38	15,5					1805	67	
							3650	79	

Nom du produit / nom de la solution	Synonyme	Pureté	Fournisseur
SRM 2262	CB-1, -8, -18, -28, -29, -44, -50, -52, -66, -77, -87, -101, -104, -105, -118, -126, -128, -138, -153, -154, -170, -180, -187, -188, -195, -201, -206, -209		LGC Promochem (NIST)
SRM 2261	Hexachlorobenzène (HCB), γ -HCH, Heptachlore, Heptachlore hépoxide, 2,4'-DDE, cis chlordane, trans nonachlor, 4,4'-DDE, Dieldrin, 2,4'-DDD, 4,4'- DDD, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, Mirex		LGC Standards (NIST)
BDE-MXE	BDE-03, -07, -15, -17, -28, -49, -71, -47, -66, -77, -100, -119, -99, -85, -126, -154, -153, -138, -156, -184, -183, -191, -197, -196, -207, -206, -209	≥98%	Wellington Laboratories
PAH MIX 45	Acénaphtène, Acénaphtylène, Anthracène, Benzo(a)Anthracène, Benzo(b)Fluoranthène, Benzo(k)Fluoranthène, Benzo(ghi)Perylène, Benzo(a)Pyrène, Benzo(a)Pyrène, Chrysène, Dibenzo(ah)Anthracène, Fluoranthène, Fluorène, Indeno(123,cd)Pyrène, Naphtalène, Perylène, Phenanthrène, Pyrène, 2,1-Benzo(a)Phtothiophène, DibenzoThiophène	≥ 99%	Cluzeau Info labo (Dr Ehrenstorfer)
α-1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododécane	α-HBCD	\geq 98%	
β-1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododécane	β-HBCD	\geq 98%	
γ-1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododécane	γ-HBCD	$\geq 98\%$	
Tetrabromoethylcyclohexane	DBE-DBCH	\geq 98%	
Pentabromotoluene	PBT	\geq 98%	
Pentabromoethylbenzene	PBEB	\geq 98%	
2,3-Dibromopropyl 2,4,6-tribromophenyl ether	TBP-DBPE	≥98%	
Hexabromobenzene	HBB	≥98%	Wellington
Déchlorane 602	DDC-DBF	≥98%	Laboratories
rac -(1R,2R,5R,6R,9S, 10S)-5,6-dibromo- 1,10,11,12,13,13- hexachlorotricyclo[8.2.1.02,9]tridec-11- ene	DBHCTD	≥98%	
2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabromobenzoate	EH-TBB	≥98%	
Déchlorane 603	DDC-Ant	≥98%	
Cl10 Déchlorane Plus	aCl10-DDC-CO	≥98%	
1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane	BTBPE	≥98%	
syn-Déchlorane Plus	syn-DDC-CO	≥98%	

Annexe 2 : Le fournisseur et la pureté de chaque natif, étalon interne et solution seringue

Nom du produit / nom de la solution	Synonyme	Pureté	Fournisseur
Bis(2-ethyl-1-hexyl)tétrabromophthalate	BEH-TEBP	≥ 98%	
Cl11 Déchlorane Plus	aCl11-DDC-CO	≥ 98%	
anti-Déchlorane Plus	anti-DDC-CO	≥ 98%	
4,5,6,7-Tetrabromo-1,1,3-trimethyl-3- (2,3,4,5-tetrabromophenyl)-indane	OBTMPI	≥ 98%	
1,2-Bis(pentabromophenyl)éthane	DBDPE	≥98%	
2,4,6-Trichlorobiphenyl	CB-30	99%	Cluzeau Info Labo
2,2',4,5',6-Pentachlorobiphenyl	CB-103	99%	(Dr Ehrenstorfer)
2,2,'4,4',6,6'-Hexachlorobiphenyl	CB-155	98%	Cambridge Isotope Laboratory
2,2',3,3',4,5,5',6-octachlorobiphenyl	CB-198	99%	Ultra Scientific
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4- chlorophenyl)ethane-d8	4,4'-DDT-d8	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
6-fluoro-2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl éther	F-BDE-47	>98%	Chiron via BCP
2,3,3,4,4',5,6-Heptabromodiphenyl éther	BDE-181	≥98%	Wellington Laboratories
Décabromodiphenyl	BB-209	98%	Ultra-Scientific
Hexabromo[13C6]benzène	13C-HBB	≥98%	Wellington Laboratories
13C10-Déchlorane Plus syn	13C-s-DP	≥98%	Cambridge Isotope Laboratories
α -1,2,5,6,9,10- hexabromocyclo[¹³ C ₁₂]dodécane	13C-α-HBCD	98%	Wellington Laboratories
Naphtalène d8	Nd8	>98%	EGA-CHEMIE
Phénanthrène d10	Phed10	98%	
Anthracène d10	ANd10	98%	
Fluoranthène d10	Fluod10	98%	CIL (Cambridge
Chrysène d12	Chrysd12	98%	Isotope Laboratories)
Benzo[e]pyrène d12	BePd12	98%	
Benzo[a]pyrène d12	BaPd12	98%	
Benzo[ghi]pérylène d12	BPd12	98%	
Octachloronaphthalene	OCN	95%	Ultra scientific
Pyrène d10	Pyr d10	98%	CIL (Cambridge
Benzo[b]fluoranthène d12	BbFd12	98%	Isotope Laboratories)

Annexe 3 : Paramètres de source	ptimisés pour l	'analyse de l'HBC	D en ULPC-MS/MS.
---------------------------------	-----------------	-------------------	------------------

Éléments	Conditions d'analyse en mode d'ionisation négatif
Source	ESI mode d'ionisation négatif
Température de la source	120 °C
Température du gaz de désolvatation	450 °C
Débit du gaz de désolvatation	800 L.h ⁻¹
Tension du capillaire	2600 V
Débit de gaz - cone	50 L.h ⁻¹
Туре	MRM
MS Cone	20 V
Energie de collision	10 eV



Annexe 4 : Résultats des tests d'optimisation pour l'analyse isotopique dans les sédiments



Annexe 5 : Chromatogrammes de la solution contenant les natifs et étalons internes PBDE (a), l'étalon interne 13C-α-HBCD (b), l'étalon interne 13C-HBB (c).

Lorsqu'il a été observé qu'il y avait une sous-estimation des BDE-28, -47, -49, -99, -100, -153 et -154 dans la MDC Loire (matrice de muscle d'anguille), des tests ont été effectués : en injectant les différentes solutions séparément (natifs et étalons internes PBDE (a), étalon interne 13C- α -HBCD (b) et étalon interne 13C-HBB) ; une coélution entre le F-BDE-47 et le 13C-HBB a pu être observée. Pour corriger ce biais de quantification, un facteur de correction a été calculé et appliqué. Pour ce faire, une solution 1 a été injectée contenant les natifs PBDE et les étalons internes PBDE, ceci a permis de calculer les coefficients de réponse (Ki 1) ; une seconde solution a été injectée contenant les natifs PBDE ainsi que les étalons internes PBDE, RFA et HBCD, ceci a permis de calculer les coefficients de réponse (Ki 2). Le facteur de correction a été obtenu en divisant le Ki 2 par le Ki 1 ; ce facteur de correction a ensuite été appliqué à l'ensemble des échantillons PFC-Gironde et aux trois échantillons de MDC Loire.

Natife	V i 1	Ki D	Vi 2 / Vi 1	Etalons
INALIIS	NI I	NI Z	KIZ/ KII	internes
BDE-28	1,5	3,4	2,3	
BDE-49	1,7	4,0	2,3	
BDE-47	1,6	3,8	2,4	
BDE-100	1,5	3,7	2,4	F-BDE-47
BDE-99	1,7	4,0	2,4	
BDE-154	1,4	3,4	2,4	
BDE-153	1,8	4,5	2,5	

Supporting Information

Publication n°1: A multiresidue protocol for determination of alternative flame retardants in environmental samples using gas chromatography coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry

To be submitted to Journal of Mass Spectrometry

Lauzent M.¹, Labadie P.², Le Ménach K.², Budzinski H.²

¹: Bordeaux University, EPOC, UMR 5805, LPTC Research Group, F-33400 Talence, France ²: CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC Research Group F-33400 Talence, France

* Corresponding author. Contact: helene.budzinski@u-bordeaux.fr

Table of Contents

Table SI-1: Physico-chemical parameters of sediment studied (particle size $<20 \mu m$), total organic carbon, black carbon

Table SI-2: Lipid content of biota samples

Table SI-3: Experimental design for the optimization of source temperature, gas flow, electron energy and emission current in 3 blocks so 72 tests

Table SI-4: Limits of detection for sediment samples and biota samples

Table SI-5: Detection frequency (Df) and concentration levels (median and range values) of alternative flame retardants in fish and invertebrates (ng.g⁻¹ dry weight (dw))

Samples	Grain Size	Total organic carbon (g.kg ⁻¹)	Black carbon (g.kg⁻¹)
Sediment 1	79.9	14.3	2.23
Sediment 2	53.4	19.7	1.4
Sediment 3	2.6	7.05	0.92
Sediment 4	4.9	13.2	1.42
Sediment 5	83.8	15.9	2.39

Table SI-1: Physico-chemical parameters of sediment studied (particle size <20 μm), total organic carbon, black carbon

Table SI-2: Lipid content of biota samples

Samples	Lipid content (%)
Grey mullet 1	2,6
Grey mullet 2	3,5
Grey mullet 3	1,3
Copepod	2,4
Oyster 1	2,0
Oyster 2	2,1
Mysid	0,6
-	

Table SI-3: Experimental design for the optimization of source temperature,gas flow, electron energy and emission current in 3 blocks so 72 tests

Tost order	Blocks	Source	Gas flow	Electron energy	Emission current
rest order	DIOCKS	temperature (°C)	(mL.min-1)	(eV)	(μA)
1	1	175	1.5	100	50
2	1	175	1.5	100	250
3	1	175	1.5	200	50
4	1	175	1.5	200	250
5	1	175	3	100	50
6	1	175	3	100	250
7	1	175	3	200	50
8	1	175	3	200	250
9	1	210	1.5	100	50
10	1	210	1.5	100	250
11	1	210	1.5	200	50
12	1	210	1.5	200	250
13	1	210	3	100	50
14	1	210	3	100	250
15	1	210	3	200	50
16	1	210	3	200	250
17	1	250	1.5	100	50
18	1	250	1.5	100	250
19	1	250	1.5	200	50
20	1	250	1.5	200	250
21	1	250	3	100	50
22	1	250	3	100	250
23	1	250	3	200	50
24	1	250	3	200	250
25	2	175	1.5	100	50
26	2	175	1.5	100	250
27	2	175	1.5	200	50

		Source	Gas flow	Electron energy	Emission current
lest order	BIOCKS	temperature (°C)	(mL.min-1)	(eV)	(μA)
28	2	175	1.5	200	250
29	2	175	3	100	50
30	2	175	3	100	250
31	2	175	3	200	50
32	2	175	3	200	250
33	2	210	1.5	100	50
34	2	210	1.5	100	250
35	2	210	1.5	200	50
36	2	210	1.5	200	250
37	2	210	3	100	50
38	2	210	3	100	250
39	2	210	3	200	50
40	2	210	3	200	250
41	2	250	1.5	100	50
42	2	250	1.5	100	250
43	2	250	15	200	50
44	2	250	15	200	250
45	2	250	3	100	50
46	2	250	3	100	250
47	2	250	3	200	50
48	2	250	3	200	250
40	3	175	15	100	50
50	3	175	1.5	100	250
51	3	175	1.5	200	50
52	3	175	1.5	200	250
53	3	175	3	100	50
53	3	175	3	100	250
55	3	175	3	200	50
56	3	175	3	200	250
57	3	210	15	100	50
58	3	210	1.5	100	250
59	2	210	15	200	50
60	2	210	15	200	250
61	2	210	2	100	50
62	2	210	2	100	250
63	2	210	2	200	50
64	2	210	2	200	250
65	2	250	15	100	50
66	2	250	15	100	250
67	2	250	15	200	50
68	2	250	15	200	250
69	3	250	3	100	50
70	3	250	3	100	250
71	2	250	2	200	50
72	3	250	3	200	250

Target compounds	Sediment samples	Biota samples
DBE-DBCH	0.007	0.033
РВТ	0.032	0.084
PBEB	0.011	0.010
TBP-DBPE	0.052	0.029
НВВ	0.003	0.003
DDC-DBF	0.030	0.081
DBHCTD	0.023	0.048
EH-TBB	0.026	0.076
DDC-Ant	0.019	0.029
aCl10-DDC-CO	0.059	0.045
BTBPE	0.017	0.025
syn-DDC-CO	0.001	0.016
BEH-TEBP	0.176	0.200
aCl11-DDC-CO	0.001	0.028
anti-DDC-CO	0.001	0.004
OBTMPI	0.078	0.045
DBDPE	0.213	0.402

Table SI-4: Limits of detection for sediment samples and biota samples

Table SI-5: Detection frequency (Df) and concentration levels (median and range values) of alternative flame retardants in fish and invertebrates (ng.g⁻¹ dry weight (dw))

Compounds		Fish	1	Invertebrates					
Compounds	Df	Median	Range	Df	Median	Range			
DBE-DBCH	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>25</td><td>0.058</td><td><lod -="" 0.058<="" td=""></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>25</td><td>0.058</td><td><lod -="" 0.058<="" td=""></lod></td></lod<>	25	0.058	<lod -="" 0.058<="" td=""></lod>			
TBP-DBPE	33	0.163	<lod-0.163< td=""><td>75</td><td>0.327</td><td><lod-0.351< td=""></lod-0.351<></td></lod-0.163<>	75	0.327	<lod-0.351< td=""></lod-0.351<>			
DDC-Ant	100	0.059	0.043 - 0.083	75	0.123	<lod-0.124< td=""></lod-0.124<>			
BTBPE	33	0.07	<lod-0.066< td=""><td>75</td><td>0.144</td><td><lod-0.160< td=""></lod-0.160<></td></lod-0.066<>	75	0.144	<lod-0.160< td=""></lod-0.160<>			
syn-DDC-CO	100	0.028	0.027 – 0.033	100	0.039	0.033 – 0.136			
BEH-TEBP	100	1.60	0.263 – 2.01	50	1.13	<lod 1.23<="" td="" –=""></lod>			
aCl11-DDC-CO	33	0.029	<lod -="" 0.029<="" td=""><td>50</td><td>0.033</td><td><lod -="" 0.033<="" td=""></lod></td></lod>	50	0.033	<lod -="" 0.033<="" td=""></lod>			
anti-DDC-CO	100	0.019	0.014 - 0.022	75	0.029	<lod-0.180< td=""></lod-0.180<>			
DBDPE	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>100</td><td>2.74</td><td>0.436 – 3.94</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>100</td><td>2.74</td><td>0.436 – 3.94</td></lod<>	100	2.74	0.436 – 3.94			
Total DP	-	0.046	0.040 - 0.055	-	0.063	0.037 – 0.315			

Annexes du Chapitre IV : Etude de la contamination d'espèces sentinelles et d'espèces d'intérêt majeur et patrimonial

Table des matières

Annexe 1: Moyenne et écart-type, valeurs minimales et maximales des paramètres biométriques et des concentrations en PCB des poissons issus des 3 sites d'études pour les campagnes d'octobre 2013 et juin 2014.

Annexe 2: Moyenne et écart-type, valeurs minimales et maximales des paramètres biométriques et des concentrations en OCP des poissons issus des 3 sites d'études pour les campagnes d'octobre 2013 et juin 2014.

Annexe 3: Moyenne et écart-type, valeurs minimales et maximales des paramètres biométriques et des concentrations en PBDE des poissons issus des 3 sites d'études pour les campagnes d'octobre 2013 et juin 2014.

Informations supplémentaires Publication n°2 : Contamination d'*Anguilla anguilla* et *Anguilla rostrata* par les polluants organiques persistants : comparaison des systèmes fluvioestuariens de la Gironde et du Saint-Laurent

Annexe 1 : Moyenne et écart-type (surligné en gris) et valeurs minimales et maximales des paramètres biométriques et des concentrations en PCB (en ng.g⁻¹ ps) des poissons issus des 3 sites d'études pour les campagnes d'octobre 2013 et juin 2014.

	e.			long std	Taux	Taux									
	<u>vi</u> ên	Espèce	Poids (g)	Long.stu	humidité	lipidiques	CB-50	CB-28	CB-52	CB-101	CB-118	CB-153	CB-138	CB-180	∑PCB
	, E			(cm)	(%)	(%)									
		D (a) (a) (b)	159 ± 58	19 ± 2	79 ± 1	2 ± 0,5	0,26 ± 0,04	0,35 ± 0,10	2,85 ± 0,49	5,14 ± 0,97	5,84 ± 0,69	18,72 ± 6,19	11,79 ± 5,21	8,23 ± 6,06	53,18 ± 19,31
	hot	Breme (n=3)	104 - 219	16 - 21	78 - 80	2 - 3	0,22 - 0,30	0,28 - 0,47	2,56 - 3,42	4,47 - 6,25	5,05 - 6,35	15,14 - 25,87	8,05 - 17,74	3,36 - 15,02	40,43 - 75,40
	enc	Chausing (n-2)	184 ± 117	21 ± 4	77 ± 1	2 ± 0,4	0,25 ± 0,06	0,35 ± 0,06	2,87 ± 0,54	4,64 ± 0,46	5,97 ± 4,93	24,30 ± 27,91	15,88 ± 17,73	13,06 ± 14,51	67,32 ± 64,98
	e P	chevarne (n=3)	114 - 319	19 - 26	77 - 78	2 - 2	0,19 - 0,31	0,32 - 0,42	2,30 - 3,37	4,30 - 5,17	2,84 - 11,65	6,55 - 56,47	4,58 - 36,32	3,64 - 29,76	25,42 - 142,18
	iss	Cardon (n-2)	94 ± 10	17 ± 0,3	76 ± 0,3	2 ± 1	0,34 ± 0,06	0,54 ± 0,02	3,76 ± 0,56	5,04 ± 0,27	3,92 ± 0,22	10,86 ± 3,47	8,42 ± 1,79	6,70 ± 3,57	39,57 ± 8,90
	B	Gardon (n=3)	83 - 100	17 - 17	76 - 77	1 - 3	0,29 - 0,41	0,51 - 0,55	3,13 - 4,17	4,73 - 5,22	3,67 - 4,05	7,10 - 13,93	6,37 - 9,68	3,03 - 10,17	30,27 - 48,00
		Barbeau (n=1)	160	23	79	3	1,91	1,29	7,42	19,65	15,83	70,58	63,10	71,48	251,26
013	b	Chausing (n-2)	330 ± 146	27 ± 4	78 ± 1	2 ± 1	0,52 ± 0,09	1,04 ± 0,42	4,97 ± 1,43	8,32 ± 4,75	11,49 ± 8,34	17,84 ± 15,92	17,33 ± 15,93	17,84 ± 20,62	79,36 ± 66,31
5	Σ	chevarne (n=3)	175 - 464	22 - 30	78 - 79	2 - 3	0,45 - 0,62	0,58 - 1,41	3,34 - 6,02	5,19 - 13,79	6,22 - 21,11	7,40 - 36,16	6,81 - 35,67	4,47 - 41,58	39,43 - 155,90
bre	lior	Condon (n. 2)	70 ± 3	16 ± 0,3	76 ± 1	3 ± 1	0,80 ± 0,27	1,39 ± 0,61	6,51 ± 2,21	13,04 ± 4,73	14,13 ± 5,88	23,39 ± 7,80	25,41 ± 9,11	13,50 ± 7,05	98,17 ± 36,79
t	"	Gardon (n=3)	67 - 72	16 - 16	75 - 78	2 - 3	0,61 - 1,10	0,94 - 2,08	4,87 - 9,01	9,28 - 18,35	9,42 - 20,72	16,66 - 31,94	17,62 - 35,43	5,59 - 19,11	64,98 - 137,73
0			545 ± 355	30 ± 10	79 ± 0,4	1 ± 1	0,20 ± 0,08	0,24	2,33 ± 0,51	5,20 ± 1,55	6,76 ± 1,87	25,56 ± 8,25	16,83 ± 7,05	12,92 ± 7,53	69,87 ± 26,22
		Breme (n=3)	143 - 820	18 - 37	79 - 80	1 -2	0,14 - 0,30	<ld -="" 0,24<="" td=""><td>2,01 - 2,92</td><td>4,02 - 6,95</td><td>5,23 - 8,84</td><td>18,41 - 34,59</td><td>12,56 - 24,96</td><td>6,76 - 21,31</td><td>53,43 - 100,11</td></ld>	2,01 - 2,92	4,02 - 6,95	5,23 - 8,84	18,41 - 34,59	12,56 - 24,96	6,76 - 21,31	53,43 - 100,11
	S	Chausing (n-2)	1259 ± 985	37 ± 13	80 ± 0,4	2 ± 0,4	0,15 ± 0,03	0,26 ± 0,17	1,82 ± 0,18	4,81 ± 1,24	6,12 ± 0,81	21,92 ± 4,38	14,90 ± 2,89	14,21 ± 5,78	64,13 ± 12,22
	lin	chevarne (n=3)	176 - 2100	23 - 46	80 - 81	2 - 2	0,13 - 0,17	0,12 - 0,44	1,62 - 1,94	3,74 - 6,17	5,54 - 7,05	16,88 - 24,86	11,91 - 17,67	8,90 - 20,37	50,04 - 71,82
	Boi	Candan (n. 2)	176 ± 33	20 ± 1	77 ± 1	2 ± 1	0,18 ± 0,05	0,39 ± 0,10	2,08 ± 0,42	3,76 ± 0,93	4,21 ± 1,54	13,95 ± 10,03	9,71 ± 5,48	9,93 ± 9,29	44,19 ± 26,12
		Gardon (n=3)	143 - 208	20 - 21	77 - 78	2 - 3	0,13 - 0,22	0,27 - 0,45	1,62 - 2,44	2,83 - 4,70	2,51 - 5,54	5,15 - 24,86	4,15 - 15,11	2,58 - 20,37	19,90 - 71,82
		Silure (n=1)	1529	57	81	1	0,07	<ld< td=""><td>0,93</td><td>2,67</td><td>3,45</td><td>9,58</td><td>7,29</td><td>4,58</td><td>28,58</td></ld<>	0,93	2,67	3,45	9,58	7,29	4,58	28,58
		Bràma (n=2)	51 ± 9	13 ± 1	77 ± 2	6 ± 2	0,38 ± 0,17	0,67 ± 0,06	6,94 ± 0,49	7,63 ± 2,84	7,21 ± 3,43	19,45 ± 14,90	15,24 ± 11,30	10,43 ± 9,18	67,95 ± 41,81
	4	Brenne (II-5)	43 - 60	12 - 14	75 - 79	4 - 9	0,21 - 0,54	0,60 - 0,71	6,41 - 7,36	4,59 - 10,23	3,42 - 10,11	5,32 - 35,02	4,86 - 27,28	2,55 - 20,51	28,05 - 111,45
	P4	Chausing (n=2)	71 ± 13	16 ± 1	79 ± 2	4 ± 1	0,18 ± 0,06	0,36 ± 0,13	4,98 ± 0,53	7,75 ± 3,98	6,53 ± 4,35	78,43 ± 124,88	11,21 ± 10,61	5,17 ± 4,69	114,59 ± 149,03
	enc	cilevanie (ii-5)	58 - 84	16 - 17	78 - 81	3 - 5	0,11 - 0,23	0,27 - 0,51	4,44 - 5,51	5,15 - 12,33	3,85 - 11,55	5,61 - 222,62	4,66 - 23,45	2,16 - 10,57	26,33 - 286,66
	Β	Cardon (n=2)	43 ± 8	13 ± 1	79 ± 2	3 ± 2	0,33 ± 0,18	0,79 ± 0,16	5,84 ± 0,13	4,17 ± 0,34	3,68 ± 0,59	5,61 ± 2,69	4,76 ± 2,03	2,88 ± 2,11	26,66 ± 4,98
	oiss	Garuon (n=5)	34 - 48	41974	78 - 81	1 - 4	0,22 - 0,53	0,67 - 0,97	5,72 - 5,98	3,93 - 4,41	3,06 - 4,23	3,13 - 8,48	2,97 - 6,96	1,17 - 5,23	21,75 - 31,70
	B	Siluro (n=2)	98 ± 84	21 ± 7	80 ± 0,3	4 ± 2	0,13 ± 0,002	0,48 ± 0,10	4,06 ± 0,68	4,89 ± 2,17	4,64 ± 1,84	10,46 ± 4,25	10,69 ± 5,28	4,48 ± 1,47	39,82 ± 15,79
		Shule (II-2)	38 - 157	16 - 26	80 - 80	2 - 5	0,13 - 0,13	0,41 - 0,55	3,57 - 4,54	3,36 - 6,43	3,34 - 5,94	7,46 - 13,46	6,95 - 14,42	3,44 - 5,52	28,66 - 50,98
	ť	Barboau (n-2)	567 ± 764	28 ± 15	78 ± 1	7 ± 3	5,20 ± 1,50	5,68 ± 1,73	32,36 ± 12,84	45,22 ± 42,92	115,13 ± 119,36	325,62 ± 318,10	475,86 ± 191,87	496,66 ± 254,03	1501,72 ± 750,19
4	Σ	Baibeau (II-3)	52 - 1445	15 - 45	77 - 78	5 - 11	3,94 - 6,85	3,73 - 7,04	19,85 - 45,51	18,63 - 94,73	9,75 - 244,75	58,55 - 677,55	264,13 - 638,23	215,59 - 709,87	933,62 - 2352,11
201	OL	Chovaino (n-2)	915 ± 754	33 ± 13	76 ± 1	9 ± 5	2,47 ± 1,20	3,27 ± 2,91	14,95 ± 15,12	65,00 ± 84,99	91,09 ± 121,59	212,87 ± 265,72	182,82 ± 233,05	183,61 ± 247,52	756,09 ± 971,83
Ē	ц.	citevanie (ii=3)	110 - 1605	18 - 43	76 - 76	6 - 15	1,58 - 3,83	1,38 - 6,62	5,48 - 32,39	12,84 - 163,07	11,19 - 231,02	36,90 - 518,53	31,77 - 451,21	26,97 - 468,97	130,05 - 1875,65
=		Barboau (n-2)	1765 ± 191	49 ± 2	76 ± 1	11 ± 5	0,36 ± 0,05	$1,09 \pm 0,14$	9,07 ± 0,21	17,25 ± 22,16	54,54 ± 3,81	346,24 ± 33,63	150,12 ± 36,64	133,11 ± 36,48	711,77 ± 88,41
		Baibeau (II-2)	1630 - 1900	48 - 51	76 - 77	7 - 14	0,33 - 0,39	0,99 - 1,18	8,92 - 9,22	1,58 - 32,92	51,84 - 57,23	322,46 - 370,02	124,21 - 176,02	107,32 - 158,90	649,26 - 774,29
		Bràma (n-2)	140 ± 74	17 ± 3	78 ± 2	8 ± 3	0,33 ± 0,21	0,64 ± 0,48	5,63 ± 1,83	19,37 ± 7,74	27,95 ± 14,32	138,76 ± 70,07	65,54 ± 30,70	41,50 ± 20,57	299,71 ± 142,57
		Brenne (II-3)	66 - 213	14 - 20	76 - 80	6 - 12	0,17 - 0,56	0,33 - 1,19	4,21 - 7,70	11,25 - 26,66	12,79 - 41,25	58,72 - 189,01	30,47 - 87,52	18,03 - 56,36	137,19 - 403,69
	lla	Chovaino (n-2)	173 ± 70	22 ± 3	80 ± 1	3 ± 1	0,24 ± 0,20	0,47 ± 0,26	4,85 ± 1,54	8,37 ± 2,74	8,44 ± 3,03	25,51 ± 8,87	17,89 ± 5,36	11,45 ± 2,90	77,22 ± 18,66
	oui	citevanie (ii=3)	125 - 253	19 - 24	79 - 81	2 - 4	0,10 - 0,47	0,18 - 0,66	3,23 - 6,28	6,71 - 11,53	6,51 - 11,93	15,39 - 31,93	12,12 - 22,72	9,08 - 14,69	57,38 - 94,44
	-	Gardon (n-2)	75 ± 67	15 ± 5	80 ± 1	3 ± 0,3	$0,13 \pm 0,05$	$0,58 \pm 0,14$	5,36 ± 1,83	6,43 ± 3,09	5,02 ± 1,44	9,44 ± 0,22	7,56 ± 1,02	5,22 ± 0,29	39,73 ± 7,64
		Garuon (n=2)	27 - 122	43800	79 - 80	2-3	0,09 - 0,17	0,48 - 0,68	4,06 - 6,65	4,24 - 8,61	4,01 - 6,04	9,29 - 9,60	6,84 - 8,28	5,01 - 5,43	34,32 - 45,13
		Silure (n=3)	2687 ± 925	72 ± 6	81 ± 0,4	2 ± 0,3	$0,08 \pm 0,01$	0,31 ± 0,06	2,40 ± 0,46	3,25 ± 0,29	3,46 ± 0,34	9,27 ± 1,13	7,36 ± 1,07	4,63 ± 0,87	30,75 ± 3,10
		511010 (11-5)	1805 - 3650	67 - 79	81 - 82	2 - 2	0,07 - 0,09	0,26 - 0,38	1,93 - 2,85	3,04 - 3,58	3,08 - 3,72	8,03 - 10,25	6,21 - 8,33	3,76 - 5,51	27,44 - 33,58

Annexe 2 : Moyenne et écart-type (surligné en gris) et valeurs minimales et maximales des paramètres biométriques et des concentrations en OCP (en ng.g⁻¹ ps) des poissons issus des 3 sites d'études pour les campagnes d'octobre 2013 et juin 2014.

	e			long std	Taux	Taux									
	vièi	Espèce	Poids (g)	s (g)	humidité	lipidiques	HCB	ү-НСН	2,4'-DDE	4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT	∑OCP
	, E			(cm)	(%)	(%)									
		$\mathbf{D}_{\mathbf{r}}$ $(\mathbf{r}, 2)$	159 ± 58	19 ± 2	79 ± 1	2 ± 0,5	0,29 ± 0,05	0,10 ± 0,07	0,04 ± 0,02	5,98 ± 2,55	0,08 ± 0,03	0,42 ± 0,14	0,15 ± 0,04	<ld< td=""><td>7,05 ± 2,85</td></ld<>	7,05 ± 2,85
	hot	Breme (n=3)	104 - 219	16 - 21	78 - 80	2 - 3	0,25 - 0,34	0,04 - 0,17	0,02 - 0,05	3,40 - 8,49	0,05 - 0,10	0,26 - 0,51	0,10 - 0,18	<ld< td=""><td>4,12 - 9,81</td></ld<>	4,12 - 9,81
	Suc		184 ± 117	21 ± 4	77 ± 1	2 ± 0,4	0,26 ± 0,02	0,05 ± 0,03	<ld< td=""><td>8,11 ± 10,07</td><td>0,05 ± 0,03</td><td>0,19 ± 0,12</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>8,65 ± 10,17</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	8,11 ± 10,07	0,05 ± 0,03	0,19 ± 0,12	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>8,65 ± 10,17</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>8,65 ± 10,17</td></ld<>	8,65 ± 10,17
	P P	Chevaine (n=3)	114 - 319	19 - 26	77 - 78	2 - 2	0,24 - 0,28	0,03 - 0,07	<ld< td=""><td>1,69 - 19,72</td><td>0,03 - 0,09</td><td>0,11 - 0,33</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,16 - 20,37</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	1,69 - 19,72	0,03 - 0,09	0,11 - 0,33	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,16 - 20,37</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>2,16 - 20,37</td></ld<>	2,16 - 20,37
	iss		94 ± 10	17 ± 0,3	76 ± 0,3	2 ± 1	0,27 ± 0,10	0,14 ± 0,06	0,92 ± 0,14	2,81 ± 0,96	<ld< td=""><td>0,24 ± 0,06</td><td>0,11 ± 0,02</td><td><ld< td=""><td>4,49 ± 1,34</td></ld<></td></ld<>	0,24 ± 0,06	0,11 ± 0,02	<ld< td=""><td>4,49 ± 1,34</td></ld<>	4,49 ± 1,34
	Bo	Gardon (n=3)	83 - 100	17 - 17	76 - 77	1 - 3	0,17 - 0,36	0,06 - 0,18	0,76 - 1,02	1,73 - 3,57	<ld< td=""><td>0,17 - 0,30</td><td>0,09 - 0,13</td><td><ld< td=""><td>2,98 - 5,54</td></ld<></td></ld<>	0,17 - 0,30	0,09 - 0,13	<ld< td=""><td>2,98 - 5,54</td></ld<>	2,98 - 5,54
		Barbeau (n=1)	160	23	79	3	0,25	0,26	<ld< td=""><td>9,84</td><td>0,09</td><td>1,05</td><td>0,23</td><td><ld< td=""><td>11,71</td></ld<></td></ld<>	9,84	0,09	1,05	0,23	<ld< td=""><td>11,71</td></ld<>	11,71
113	b		330 ± 146	27 ± 4	78 ± 1	2 ± 1	0,25 ± 0,08	0,19 ± 0,03	0,08 ± 0,03	13,80 ± 10,33	0,03 ± 0,01	0,22 ± 0,15	0,40 ± 0,25	<ld< td=""><td>14,98 ± 10,73</td></ld<>	14,98 ± 10,73
50	ž	Chevaine (n=3)	175 - 464	22 - 30	78 - 79	2 - 3	0,20 - 0,35	0,15 - 0,21	0,06 - 0,12	7,72 - 25,73	0,02 - 0,04	0,11 - 0,38	0,24 - 0,69	<ld< td=""><td>8,76 - 27,37</td></ld<>	8,76 - 27,37
bre	io.		70 ± 3	16 ± 0.3	76 ± 1	3 ± 1	0.30 ± 0.12	0.55 ± 0.22	0.38 ± 0.21	27.05 ± 6.81	0.67	2.88 ± 0.71	3.00 ± 1.50	0.07 ± 0.01	34.46 ± 7.64
cto	~	Gardon (n=3)	67 - 72	16 - 16	75 - 78	2 - 3	0,23 - 0,44	0,40 - 0,81	0,15 - 0,53	21,13 - 34,49	<ld -="" 0,67<="" td=""><td>2,37 - 3,69</td><td>1,73 - 4,65</td><td>0,06 - 0,08</td><td>29,44 - 43,26</td></ld>	2,37 - 3,69	1,73 - 4,65	0,06 - 0,08	29,44 - 43,26
0			545 ± 355	30 ± 10	79 ± 0,4	1 ± 1	0,20 ± 0,03	0,09 ± 0,04	<ld< td=""><td>6,32 ± 3,67</td><td>0,14 ± 0,07</td><td>0,42 ± 0,24</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>7,17 ± 4,01</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	6,32 ± 3,67	0,14 ± 0,07	0,42 ± 0,24	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>7,17 ± 4,01</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>7,17 ± 4,01</td></ld<>	7,17 ± 4,01
		Bréme (n=3)	143 - 820	18 - 37	79 - 80	1 -2	0,17 - 0,22	0,07 - 0,14	<ld< td=""><td>3,70 - 10,51</td><td>0,06 - 0,19</td><td>0,21 - 0,68</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,25 - 11,74</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	3,70 - 10,51	0,06 - 0,19	0,21 - 0,68	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,25 - 11,74</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>4,25 - 11,74</td></ld<>	4,25 - 11,74
	2		1259 ± 985	37 ± 13	80 ± 0,4	2 ± 0,4	0,10 ± 0,02	0,04 ± 0,03	<ld< td=""><td>3,58 ± 1,77</td><td>0,04 ± 0,01</td><td>0,32 ± 0,26</td><td>0,14 ± 0,06</td><td><ld< td=""><td>4,22 ± 1,54</td></ld<></td></ld<>	3,58 ± 1,77	0,04 ± 0,01	0,32 ± 0,26	0,14 ± 0,06	<ld< td=""><td>4,22 ± 1,54</td></ld<>	4,22 ± 1,54
	lilla	Chevaine (n=3)	176 - 2100	23 - 46	80 - 81	2 - 2	0,08 - 0,12	0,02 - 0,08	<ld< td=""><td>1,87 - 5,40</td><td>0,04 - 0,05</td><td>0,17 - 0,63</td><td>0,09 - 0,21</td><td><ld< td=""><td>2,87 - 5,90</td></ld<></td></ld<>	1,87 - 5,40	0,04 - 0,05	0,17 - 0,63	0,09 - 0,21	<ld< td=""><td>2,87 - 5,90</td></ld<>	2,87 - 5,90
	Bol	Gardon (n=3)	176 ± 33	20 ± 1	77 ± 1	2 ± 1	0,22 ± 0,07	0,09 ± 0,04	<ld< td=""><td>3,56 ± 1,58</td><td>0,07 ± 0,04</td><td>0,31 ± 0,12</td><td>0,45 ± 0,32</td><td>0,06</td><td>4,72 ± 2,18</td></ld<>	3,56 ± 1,58	0,07 ± 0,04	0,31 ± 0,12	0,45 ± 0,32	0,06	4,72 ± 2,18
	-		143 - 208	20 - 21	77 - 78	2 - 3	0,14 - 0,27	0,05 - 0,14	<ld< td=""><td>2,40 - 5,35</td><td>0,05 - 0,12</td><td>0,23 - 0,44</td><td>0,19 - 0,81</td><td><ld -="" 0,06<="" td=""><td>3,06 - 7,19</td></ld></td></ld<>	2,40 - 5,35	0,05 - 0,12	0,23 - 0,44	0,19 - 0,81	<ld -="" 0,06<="" td=""><td>3,06 - 7,19</td></ld>	3,06 - 7,19
		Silure (n=1)	1529	57	81	1	0,15	0,04	<ld< td=""><td>3,43</td><td>0,08</td><td>0,15</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>3,86</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	3,43	0,08	0,15	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>3,86</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>3,86</td></ld<>	3,86
			51 ± 9	13 ± 1	77 ± 2	6 ± 2	0,13 ± 0,09	0,27 ± 0,05	0,02 ± 0,005	4,84 ± 2,17	0,09 ± 0,04	0,34 ± 0,12	0,23 ± 0,07	<ld< td=""><td>5,91 ± 2,25</td></ld<>	5,91 ± 2,25
		Brenne (II-5)	43 - 60	12 - 14	75 - 79	4 - 9	0,04 - 0,22	0,22 - 0,32	0,02 - 0,02	2,35 - 6,29	0,05 - 0,13	0,20 - 0,43	0,16 - 0,31	<ld< td=""><td>3,32 - 7,42</td></ld<>	3,32 - 7,42
	hot	(h	71 ± 13	16 ± 1	79 ± 2	4 ± 1	0,34 ± 0,15	0,40 ± 0,24	0,09	5,26 ± 0,28	0,13 ± 0,07	0,28 ± 0,10	6,66 ± 11,37	0,05	13,12 ± 11,48
	enc	Cnevaine (n=3)	58 - 84	16 - 17	78 - 81	3 - 5	0,17 - 0,46	0,13 - 0,58	<ld -="" 0,09<="" td=""><td>5,01 - 5,55</td><td>0,08 - 0,21</td><td>0,20 - 0,39</td><td>0,09 - 19,79</td><td><ld -="" 0,05<="" td=""><td>6,41 - 26,38</td></ld></td></ld>	5,01 - 5,55	0,08 - 0,21	0,20 - 0,39	0,09 - 19,79	<ld -="" 0,05<="" td=""><td>6,41 - 26,38</td></ld>	6,41 - 26,38
	e D	Cardan (n-2)	43 ± 8	13 ± 1	79 ± 2	3 ± 2	0,53 ± 0,52	0,42 ± 0,01	<ld< td=""><td>1,18 ± 0,38</td><td>0,05 ± 0,02</td><td>0,19 ± 0,06</td><td>0,18 ± 0,10</td><td><ld< td=""><td>2,54 ± 0,41</td></ld<></td></ld<>	1,18 ± 0,38	0,05 ± 0,02	0,19 ± 0,06	0,18 ± 0,10	<ld< td=""><td>2,54 ± 0,41</td></ld<>	2,54 ± 0,41
	iss	Gardon (n=3)	34 - 48	41974	78 - 81	1 - 4	0,15 - 1,12	0,41 - 0,43	<ld< td=""><td>0,79 - 1,54</td><td>0,03 - 0,06</td><td>0,15 - 0,26</td><td>0,11 - 0,29</td><td><ld< td=""><td>2,09 - 2,90</td></ld<></td></ld<>	0,79 - 1,54	0,03 - 0,06	0,15 - 0,26	0,11 - 0,29	<ld< td=""><td>2,09 - 2,90</td></ld<>	2,09 - 2,90
	B	c:1 (98 ± 84	21 ± 7	80 ± 0,3	4 ± 2	0,52 ± 0,57	0,96 ± 1,16	0,32	4,95 ± 4,12	0,07 ± 0,04	0,37 ± 0,26	0,45 ± 0,13	0,15 ± 0,08	7,61 ± 6,58
		Siture (n=2)	38 - 157	16 - 26	80 - 80	2 - 5	0,11 - 0,92	0,14 - 1,78	<ld -="" 0,32<="" td=""><td>2,03 - 7,86</td><td>0,04 - 0,09</td><td>0,19 - 0,55</td><td>0,36 - 0,54</td><td>0,09 - 0,21</td><td>2,96 - 12,26</td></ld>	2,03 - 7,86	0,04 - 0,09	0,19 - 0,55	0,36 - 0,54	0,09 - 0,21	2,96 - 12,26
	ť	Derheeu (n-2)	567 ± 764	28 ± 15	78 ± 1	7 ± 3	0,50 ± 0,44	0,63 ± 0,22	<ld< td=""><td>68,56 ± 99,58</td><td>0,19 ± 0,15</td><td>7,71 ± 9,52</td><td>1,28 ± 1,14</td><td>1,30 ± 0,62</td><td>79,54 ± 111,91</td></ld<>	68,56 ± 99,58	0,19 ± 0,15	7,71 ± 9,52	1,28 ± 1,14	1,30 ± 0,62	79,54 ± 111,91
4	β	Barbeau (n=3)	52 - 1445	15 - 45	77 - 78	5 - 11	0,10 - 0,98	0,47 - 0,79	<ld< td=""><td>1,33 - 182,95</td><td>0,06 - 0,36</td><td>0,92 - 18,59</td><td>0,28 - 2,52</td><td>0,87 - 1,74</td><td>2,71 - 207,94</td></ld<>	1,33 - 182,95	0,06 - 0,36	0,92 - 18,59	0,28 - 2,52	0,87 - 1,74	2,71 - 207,94
201	o	Chausing (n=2)	915 ± 754	33 ± 13	76 ± 1	9 ± 5	0,93 ± 0,34	0,66 ± 0,36	0,22 ± 0,12	64,33 ± 76,02	0,33 ± 0,14	2,85 ± 2,92	1,71	0,13	69,86 ± 80,52
<u> </u>	ä	chevanie (II-5)	110 - 1605	18 - 43	76 - 76	6 - 15	0,71 - 1,32	0,30 - 1,02	0,14 - 0,31	13,86 - 151,77	0,23 - 0,50	0,76 - 6,19	<ld -="" 1,71<="" td=""><td><ld -="" 0,13<="" td=""><td>16,64 - 162,50</td></ld></td></ld>	<ld -="" 0,13<="" td=""><td>16,64 - 162,50</td></ld>	16,64 - 162,50
		Barboau (n=2)	1765 ± 191	49 ± 2	76 ± 1	11 ± 5	0,52 ± 0,02	$0,10 \pm 0,002$	<ld< td=""><td>19,21 ± 0,58</td><td>0,09 ± 0,03</td><td>1,74 ± 0,02</td><td>0,68 ± 0,34</td><td>0,37 ± 0,03</td><td>22,70 ± 0,93</td></ld<>	19,21 ± 0,58	0,09 ± 0,03	1,74 ± 0,02	0,68 ± 0,34	0,37 ± 0,03	22,70 ± 0,93
		Baibeau (II-2)	1630 - 1900	48 - 51	76 - 77	7 - 14	0,50 - 0,54	0,09 - 0,10	<ld< td=""><td>18,80 - 19,63</td><td>0,06 - 0,11</td><td>1,73 - 1,76</td><td>0,44 - 0,91</td><td>0,34 - 0,39</td><td>22,04 - 23,36</td></ld<>	18,80 - 19,63	0,06 - 0,11	1,73 - 1,76	0,44 - 0,91	0,34 - 0,39	22,04 - 23,36
		Bràma (n=2)	140 ± 74	17 ± 3	78 ± 2	8 ± 3	0,33 ± 0,20	0,18 ± 0,08	0,01	13,58 ± 4,25	0,32 ± 0,10	1,07 ± 0,51	0,41 ± 0,15	0,10 ± 0,01	15,96 ± 4,85
		bienne (n=3)	66 - 213	14 - 20	76 - 80	6 - 12	0,17 - 0,56	0,12 - 0,27	<ld -="" 0,01<="" td=""><td>9,41 - 17,91</td><td>0,26 - 0,43</td><td>0,70 - 1,65</td><td>0,24 - 0,53</td><td>0,09 - 0,11</td><td>11,73 - 21,25</td></ld>	9,41 - 17,91	0,26 - 0,43	0,70 - 1,65	0,24 - 0,53	0,09 - 0,11	11,73 - 21,25
	llac	Chavaina (n-2)	173 ± 70	22 ± 3	80 ± 1	3 ± 1	0,40 ± 0,31	0,40 ± 0,36	<ld< td=""><td>6,81 ± 3,25</td><td>0,08 ± 0,04</td><td>0,23 ± 0,07</td><td>0,23 ± 0,03</td><td><ld< td=""><td>8,14 ± 3,54</td></ld<></td></ld<>	6,81 ± 3,25	0,08 ± 0,04	0,23 ± 0,07	0,23 ± 0,03	<ld< td=""><td>8,14 ± 3,54</td></ld<>	8,14 ± 3,54
	oui	chevanie (ii-3)	125 - 253	19 - 24	79 - 81	2 - 4	0,18 - 0,75	0,12 - 0,80	<ld< td=""><td>3,22 - 9,53</td><td>0,03 - 0,11</td><td>0,16 - 0,29</td><td>0,21 - 0,26</td><td><ld< td=""><td>4,07 - 10,48</td></ld<></td></ld<>	3,22 - 9,53	0,03 - 0,11	0,16 - 0,29	0,21 - 0,26	<ld< td=""><td>4,07 - 10,48</td></ld<>	4,07 - 10,48
	8	Gardon (n-2)	75 ± 67	15 ± 5	80 ± 1	3 ± 0,3	$0,10 \pm 0,01$	0,17 ± 0,11	<ld< td=""><td>2,79 ± 0,43</td><td>0,05 ± 0,02</td><td>0,23 ± 0,08</td><td>0,38 ± 0,23</td><td><ld< td=""><td>3,73 ± 0,81</td></ld<></td></ld<>	2,79 ± 0,43	0,05 ± 0,02	0,23 ± 0,08	0,38 ± 0,23	<ld< td=""><td>3,73 ± 0,81</td></ld<>	3,73 ± 0,81
		Garuon (n=2)	27 - 122	43800	79 - 80	2-3	0,10 - 0,11	0,10 - 0,25	<ld< td=""><td>2,49 - 3,09</td><td>0,03 - 0,06</td><td>0,18 - 0,29</td><td>0,22 - 0,54</td><td><ld< td=""><td>3,15 - 4,31</td></ld<></td></ld<>	2,49 - 3,09	0,03 - 0,06	0,18 - 0,29	0,22 - 0,54	<ld< td=""><td>3,15 - 4,31</td></ld<>	3,15 - 4,31
		Silure (n=3)	2687 ± 925	72 ± 6	81 ± 0,4	2 ± 0,3	$0,09 \pm 0,01$	0,02	<ld< td=""><td>1,61 ± 0,15</td><td>$0,04 \pm 0,01$</td><td>0,13 ± 0,01</td><td>0,23 ± 0,08</td><td><ld< td=""><td>2,11 ± 0,07</td></ld<></td></ld<>	1,61 ± 0,15	$0,04 \pm 0,01$	0,13 ± 0,01	0,23 ± 0,08	<ld< td=""><td>2,11 ± 0,07</td></ld<>	2,11 ± 0,07
		511112 (11-5)	1805 - 3650	67 - 79	81 - 82	2 - 2	0,08 - 0,10	<ld -="" 0,02<="" td=""><td><ld< td=""><td>1,47 - 1,76</td><td>0,03 - 0,05</td><td>0,13 - 0,14</td><td>0,15 - 0,30</td><td><ld< td=""><td>2,06 - 2,19</td></ld<></td></ld<></td></ld>	<ld< td=""><td>1,47 - 1,76</td><td>0,03 - 0,05</td><td>0,13 - 0,14</td><td>0,15 - 0,30</td><td><ld< td=""><td>2,06 - 2,19</td></ld<></td></ld<>	1,47 - 1,76	0,03 - 0,05	0,13 - 0,14	0,15 - 0,30	<ld< td=""><td>2,06 - 2,19</td></ld<>	2,06 - 2,19

Annexe 3 : Moyenne et écart-type (surligné en gris) et valeurs minimales et maximales des paramètres biométriques et des concentrations en PBDE (en ng.g⁻¹ ps) des poissons issus des 3 sites d'études pour les campagnes d'octobre 2013 et juin 2014.

	e			امم معط	Taux	Taux										
	/iè	Espèce	Poids (g)	Long.sta	humidité	lipidiques	BDE-28	BDE-47	BDE-49	BDE-99	BDE-100	BDE-153	BDE-154	BDE-183	BDE-209	∑PBDE
	Ξ.			(cm)	(%)	(%)										_
			159 ± 58	19 ± 2	79 ± 1	2 ± 0,5	0,05 ± 0,001	0,80 ± 0,25	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,28 ± 0,07</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,11 ± 0,34</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,28 ± 0,07</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,11 ± 0,34</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,28 ± 0,07	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,11 ± 0,34</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,11 ± 0,34</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,11 ± 0,34</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,11 ± 0,34</td></ld<>	1,11 ± 0,34
	pd	Breme (n=3)	104 - 219	16 - 21	78 - 80	2 - 3	0,05 - 0,05	0,51 - 0,97	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,20 - 0,33</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,71 - 1,32</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,20 - 0,33</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,71 - 1,32</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,20 - 0,33	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,71 - 1,32</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,71 - 1,32</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,71 - 1,32</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,71 - 1,32</td></ld<>	0,71 - 1,32
	Guc	a . (a)	184 ± 117	21 ± 4	77 ± 1	2 ± 0,4	<ld< td=""><td>0,22</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,30</td><td><ld< td=""><td>0,08</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,20 ± 0,35</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,22	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,30</td><td><ld< td=""><td>0,08</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,20 ± 0,35</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,30</td><td><ld< td=""><td>0,08</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,20 ± 0,35</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,30	<ld< td=""><td>0,08</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,20 ± 0,35</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,08	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,20 ± 0,35</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,20 ± 0,35</td></ld<>	0,20 ± 0,35
	e D	Cnevaine (n=3)	114 - 319	19 - 26	77 - 78	2 - 2	<ld< td=""><td><ld -="" 0,22<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,30 - 0,30</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,08<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,61<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<>	<ld -="" 0,22<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,30 - 0,30</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,08<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,61<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,30 - 0,30</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,08<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,61<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,30 - 0,30</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,08<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,61<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<>	0,30 - 0,30	<ld< td=""><td><ld -="" 0,08<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,61<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<>	<ld -="" 0,08<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,61<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,61<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld -="" 0,61<="" td=""></ld></td></ld<>	<ld -="" 0,61<="" td=""></ld>
	iss	Cardon (n-2)	94 ± 10	17 ± 0,3	76 ± 0,3	2 ± 1	<ld< td=""><td>0,47 ± 0,14</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,13</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,52 ± 0,22</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,47 ± 0,14	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,13</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,52 ± 0,22</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,13</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,52 ± 0,22</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,13	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,52 ± 0,22</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,52 ± 0,22</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,52 ± 0,22</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,52 ± 0,22</td></ld<>	0,52 ± 0,22
	B	Gardon (n=3)	83 - 100	17 - 17	76 - 77	1 - 3	<ld< td=""><td>0,34 - 0,62</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,13<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,34 - 0,76</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,34 - 0,62	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,13<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,34 - 0,76</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld -="" 0,13<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,34 - 0,76</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<>	<ld -="" 0,13<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,34 - 0,76</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,34 - 0,76</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,34 - 0,76</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,34 - 0,76</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,34 - 0,76</td></ld<>	0,34 - 0,76
		Barbeau (n=1)	160	23	79	3	0,09	6,70	0,25	<ld< td=""><td>0,79</td><td>0,26</td><td>0,40</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>8,49</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,79	0,26	0,40	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>8,49</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>8,49</td></ld<>	8,49
013	ort	Chausing (n=2)	330 ± 146	27 ± 4	78 ± 1	2 ± 1	0,38 ± 0,49	5,11 ± 6,17	0,14	<ld< td=""><td>0,90 ± 1,07</td><td>0,30 ± 0,27</td><td>0,41 ± 0,49</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>7,05 ± 8,55</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,90 ± 1,07	0,30 ± 0,27	0,41 ± 0,49	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>7,05 ± 8,55</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>7,05 ± 8,55</td></ld<>	7,05 ± 8,55
Ñ	Σ	cilevanie (ii-5)	175 - 464	22 - 30	78 - 79	2 - 3	0,08 - 0,95	1,17 - 12,23	<ld -="" 0,14<="" td=""><td><ld< td=""><td>0,17 - 2,13</td><td>0,10 - 0,49</td><td>0,07 - 0,97</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,49 - 16,90</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld>	<ld< td=""><td>0,17 - 2,13</td><td>0,10 - 0,49</td><td>0,07 - 0,97</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,49 - 16,90</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,17 - 2,13	0,10 - 0,49	0,07 - 0,97	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,49 - 16,90</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,49 - 16,90</td></ld<>	1,49 - 16,90
bre	Siou	Cardon (n=2)	70 ± 3	16 ± 0,3	76 ± 1	3 ± 1	0,65 ± 0,30	17,72 ± 8,02	0,51 ± 0,31	<ld< td=""><td>2,23 ± 1,12</td><td>0,09 ± 0,02</td><td>0,89 ± 0,43</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>22,07 ± 10,21</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	2,23 ± 1,12	0,09 ± 0,02	0,89 ± 0,43	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>22,07 ± 10,21</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>22,07 ± 10,21</td></ld<>	22,07 ± 10,21
1 to		Galuon (n=5)	67 - 72	16 - 16	75 - 78	2 - 3	0,39 - 0,98	10,99 - 26,60	0,23 - 0,84	<ld< td=""><td>1,30 - 3,47</td><td>0,08 - 0,10</td><td>0,54 - 1,38</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>13,52 - 33,38</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	1,30 - 3,47	0,08 - 0,10	0,54 - 1,38	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>13,52 - 33,38</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>13,52 - 33,38</td></ld<>	13,52 - 33,38
0		Bràme (n=2)	545 ± 355	30 ± 10	79 ± 0,4	1 ± 1	0,05	1,46 ± 0,91	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,49 ± 0,26</td><td>0,11</td><td>0,13 ± 0,10</td><td><ld< td=""><td>0,94</td><td>2,43 ± 0,96</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,49 ± 0,26</td><td>0,11</td><td>0,13 ± 0,10</td><td><ld< td=""><td>0,94</td><td>2,43 ± 0,96</td></ld<></td></ld<>	0,49 ± 0,26	0,11	0,13 ± 0,10	<ld< td=""><td>0,94</td><td>2,43 ± 0,96</td></ld<>	0,94	2,43 ± 0,96
		Brenne (II-5)	143 - 820	18 - 37	79 - 80	1 -2	<ld -="" 0,05<="" td=""><td>0,66 - 2,45</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,21 - 0,74</td><td><ld -="" 0,11<="" td=""><td>0,07 - 0,24</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,94<="" td=""><td>1,87 - 3,54</td></ld></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld>	0,66 - 2,45	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,21 - 0,74</td><td><ld -="" 0,11<="" td=""><td>0,07 - 0,24</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,94<="" td=""><td>1,87 - 3,54</td></ld></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,21 - 0,74</td><td><ld -="" 0,11<="" td=""><td>0,07 - 0,24</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,94<="" td=""><td>1,87 - 3,54</td></ld></td></ld<></td></ld></td></ld<>	0,21 - 0,74	<ld -="" 0,11<="" td=""><td>0,07 - 0,24</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,94<="" td=""><td>1,87 - 3,54</td></ld></td></ld<></td></ld>	0,07 - 0,24	<ld< td=""><td><ld -="" 0,94<="" td=""><td>1,87 - 3,54</td></ld></td></ld<>	<ld -="" 0,94<="" td=""><td>1,87 - 3,54</td></ld>	1,87 - 3,54
	မ္မ	Chavaina (n-2)	1259 ± 985	37 ± 13	80 ± 0,4	2 ± 0,4	0,05 ± 0,005	0,76 ± 0,54	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,33 ± 0,11</td><td><ld< td=""><td>0,08 ± 0,02</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,82 ± 0,85</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,33 ± 0,11</td><td><ld< td=""><td>0,08 ± 0,02</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,82 ± 0,85</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,33 ± 0,11	<ld< td=""><td>0,08 ± 0,02</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,82 ± 0,85</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,08 ± 0,02	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,82 ± 0,85</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,82 ± 0,85</td></ld<>	0,82 ± 0,85
	nill	citevanie (ii-3)	176 - 2100	23 - 46	80 - 81	2 - 2	0,05 - 0,06	0,38 - 1,14	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,26 - 0,41</td><td><ld< td=""><td>0,07 - 0,10</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 1,70<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,26 - 0,41</td><td><ld< td=""><td>0,07 - 0,10</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 1,70<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,26 - 0,41	<ld< td=""><td>0,07 - 0,10</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 1,70<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,07 - 0,10	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 1,70<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld -="" 1,70<="" td=""></ld></td></ld<>	<ld -="" 1,70<="" td=""></ld>
	Bo	Gardon (n-3)	176 ± 33	20 ± 1	77 ± 1	2 ± 1	0,06	0,98 ± 0,79	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,30</td><td><ld< td=""><td>0,09</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,13 ± 1,04</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,30</td><td><ld< td=""><td>0,09</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,13 ± 1,04</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,30	<ld< td=""><td>0,09</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,13 ± 1,04</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,09	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,13 ± 1,04</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,13 ± 1,04</td></ld<>	1,13 ± 1,04
		Galuon (II-3)	143 - 208	20 - 21	77 - 78	2 - 3	<ld -="" 0,06<="" td=""><td>0,42 - 1,88</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,30<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,42 - 2,33</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld>	0,42 - 1,88	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,30<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,42 - 2,33</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld -="" 0,30<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,42 - 2,33</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld></td></ld<>	<ld -="" 0,30<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,42 - 2,33</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld>	<ld< td=""><td><ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,42 - 2,33</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<>	<ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,42 - 2,33</td></ld<></td></ld<></td></ld>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,42 - 2,33</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,42 - 2,33</td></ld<>	0,42 - 2,33
		Silure (n=1)	1529	57	81	1	<ld< td=""><td>0,90</td><td><ld< td=""><td></td><td>0,16</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,06</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,90	<ld< td=""><td></td><td>0,16</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,06</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>		0,16	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,06</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,06</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,06</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,06</td></ld<>	1,06
		Brème (n=3)	51 ± 9	13 ± 1	77 ± 2	6 ± 2	0,08 ± 0,01	1,29 ± 0,47	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,43 ± 0,23</td><td>0,07 ± 0,004</td><td>0,11 ± 0,003</td><td><ld< td=""><td>1,48</td><td>2,39 ± 0,18</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,43 ± 0,23</td><td>0,07 ± 0,004</td><td>0,11 ± 0,003</td><td><ld< td=""><td>1,48</td><td>2,39 ± 0,18</td></ld<></td></ld<>	0,43 ± 0,23	0,07 ± 0,004	0,11 ± 0,003	<ld< td=""><td>1,48</td><td>2,39 ± 0,18</td></ld<>	1,48	2,39 ± 0,18
	y.	brenne (n=5)	43 - 60	12 - 14	75 - 79	4 - 9	0,07 - 0,08	0,77 - 1,70	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,17 - 0,59</td><td>0,07 - 0,08</td><td>0,11 - 0,12</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 1,48<="" td=""><td>2,19 - 2,55</td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,17 - 0,59</td><td>0,07 - 0,08</td><td>0,11 - 0,12</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 1,48<="" td=""><td>2,19 - 2,55</td></ld></td></ld<></td></ld<>	0,17 - 0,59	0,07 - 0,08	0,11 - 0,12	<ld< td=""><td><ld -="" 1,48<="" td=""><td>2,19 - 2,55</td></ld></td></ld<>	<ld -="" 1,48<="" td=""><td>2,19 - 2,55</td></ld>	2,19 - 2,55
	P-C-P-C-P-C-P-C-P-C-P-C-P-C-P-C-P-C-P-C	Chevaine (n-3)	71 ± 13	16 ± 1	79 ± 2	4 ± 1	0,04	0,77 ± 0,45	<ld< td=""><td>0,17</td><td>0,29 ± 0,22</td><td>0,09</td><td>0,09</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,09 ± 0,78</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,17	0,29 ± 0,22	0,09	0,09	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,09 ± 0,78</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,09 ± 0,78</td></ld<>	1,09 ± 0,78
	en	che vanne (n=5)	58 - 84	16 - 17	78 - 81	3 - 5	<ld -="" 0,04<="" td=""><td>0,36 - 1,25</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,17<="" td=""><td>0,13 - 0,44</td><td><ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,36 - 1,91</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld></td></ld></td></ld<></td></ld>	0,36 - 1,25	<ld< td=""><td><ld -="" 0,17<="" td=""><td>0,13 - 0,44</td><td><ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,36 - 1,91</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld></td></ld></td></ld<>	<ld -="" 0,17<="" td=""><td>0,13 - 0,44</td><td><ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,36 - 1,91</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld></td></ld>	0,13 - 0,44	<ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,36 - 1,91</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld>	<ld -="" 0,09<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,36 - 1,91</td></ld<></td></ld<></td></ld>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,36 - 1,91</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,36 - 1,91</td></ld<>	0,36 - 1,91
	e F	Gardon (n=3)	43 ± 8	13 ± 1	79 ± 2	3 ± 2	<ld< td=""><td>0,56 ± 0,17</td><td><ld< td=""><td>0,12</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,60 ± 0,22</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,56 ± 0,17	<ld< td=""><td>0,12</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,60 ± 0,22</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,12	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,60 ± 0,22</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,60 ± 0,22</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,60 ± 0,22</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,60 ± 0,22</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,60 ± 0,22</td></ld<>	0,60 ± 0,22
	ois		34 - 48	41974	78 - 81	1 - 4	<ld< td=""><td>0,38 - 0,71</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,12<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,38 - 0,83</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<>	0,38 - 0,71	<ld< td=""><td><ld -="" 0,12<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,38 - 0,83</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<>	<ld -="" 0,12<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,38 - 0,83</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,38 - 0,83</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,38 - 0,83</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,38 - 0,83</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,38 - 0,83</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,38 - 0,83</td></ld<>	0,38 - 0,83
	ā	Silure (n=2)	98 ± 84	21 ± 7	80 ± 0,3	4 ± 2	<ld< td=""><td>0,68 ± 0,05</td><td><ld< td=""><td>0,33 ± 0,08</td><td>0,21 ± 0,01</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,21 ± 0,02</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,68 ± 0,05	<ld< td=""><td>0,33 ± 0,08</td><td>0,21 ± 0,01</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,21 ± 0,02</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,33 ± 0,08	0,21 ± 0,01	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,21 ± 0,02</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,21 ± 0,02</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,21 ± 0,02</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,21 ± 0,02</td></ld<>	1,21 ± 0,02
		511010 (11 2)	38 - 157	16 - 26	80 - 80	2 - 5	<ld< td=""><td>0,65 - 0,71</td><td><ld< td=""><td>0,27 - 0,38</td><td>0,20 - 0,21</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,20 - 1,23</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,65 - 0,71	<ld< td=""><td>0,27 - 0,38</td><td>0,20 - 0,21</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,20 - 1,23</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,27 - 0,38	0,20 - 0,21	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,20 - 1,23</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,20 - 1,23</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,20 - 1,23</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,20 - 1,23</td></ld<>	1,20 - 1,23
	μ	Barbeau (n=3)	567 ± 764	28 ± 15	78 ± 1	7 ± 3	1,21 ± 1,20	34,17 ± 32,51	0,84 ± 0,65	0,20 ± 0,03	9,54 ± 10,43	1,19 ± 0,46	4,61 ± 4,65	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>51,75 ± 49,39</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>51,75 ± 49,39</td></ld<>	51,75 ± 49,39
4	Ĕ	barbeau (ii b)	52 - 1445	15 - 45	77 - 78	5 - 11	0,36 - 2,59	14,50 - 71,69	0,41 - 1,59	0,16 - 0,21	2,14 - 21,47	0,73 - 1,65	1,12 - 9,89	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>19,47 - 108,61</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>19,47 - 108,61</td></ld<>	19,47 - 108,61
20	iou	Chevaine (n=3)	915 ± 754	33 ± 13	76 ± 1	9 ± 5	1,23 ± 1,40	13,93 ± 15,37	0,35 ± 0,17	0,30 ± 0,01	10,59 ± 15,70	0,44 ± 0,11	5,28 ± 7,99	<ld< td=""><td>0,98</td><td>32,24 ± 40,16</td></ld<>	0,98	32,24 ± 40,16
i-E	~		110 - 1605	18 - 43	76 - 76	6 - 15	0,24 - 2,84	2,83 - 31,47	0,23 - 0,46	0,29 - 0,31	0,59 - 28,69	0,32 - 0,53	0,37 - 14,50	<ld< td=""><td>0,98 - 0,98</td><td>5,63 - 78,43</td></ld<>	0,98 - 0,98	5,63 - 78,43
·=	·	Barbeau (n=2)	1765 ± 191	49 ± 2	76 ± 1	11 ± 5	0,08 ± 0,01	4,83 ± 0,94	0,32 ± 0,06	<ld< td=""><td>1,94 ± 0,33</td><td>0,30 ± 0,02</td><td>0,66 ± 0,01</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>8,13 ± 1,31</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	1,94 ± 0,33	0,30 ± 0,02	0,66 ± 0,01	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>8,13 ± 1,31</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>8,13 ± 1,31</td></ld<>	8,13 ± 1,31
			1630 - 1900	48 - 51	76 - 77	7 - 14	0,07 - 0,08	4,17 - 5,50	0,28 - 0,36	<ld< td=""><td>1,71 - 2,18</td><td>0,29 - 0,31</td><td>0,65 - 0,66</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>7,20 - 9,05</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	1,71 - 2,18	0,29 - 0,31	0,65 - 0,66	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>7,20 - 9,05</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>7,20 - 9,05</td></ld<>	7,20 - 9,05
		Brème (n=3)	140 ± 74	17 ± 3	78 ± 2	8 ± 3	0,16 ± 0,06	5,01 ± 1,40	0,18 ± 0,08	0,20 ± 0,001	2,10 ± 0,85	0,25 ± 0,08	0,34 ± 0,13	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>8,17 ± 2,48</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>8,17 ± 2,48</td></ld<>	8,17 ± 2,48
	U		66 - 213	14 - 20	76 - 80	6 - 12	0,09 - 0,21	3,40 - 5,84	0,13 - 0,26	0,20 - 0,20	1,14 - 2,78	0,16 - 0,30	0,19 - 0,44	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>5,32 - 9,83</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>5,32 - 9,83</td></ld<>	5,32 - 9,83
	lilla	Chevaine (n=3)	173 ± 70	22 ± 3	80 ± 1	3 ± 1	0,05 ± 0,002	0,85 ± 0,31	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,39 ± 0,13</td><td><ld< td=""><td>0,11 ± 0,03</td><td><ld< td=""><td>2,75</td><td>2,30 ± 1,16</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,39 ± 0,13</td><td><ld< td=""><td>0,11 ± 0,03</td><td><ld< td=""><td>2,75</td><td>2,30 ± 1,16</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,39 ± 0,13	<ld< td=""><td>0,11 ± 0,03</td><td><ld< td=""><td>2,75</td><td>2,30 ± 1,16</td></ld<></td></ld<>	0,11 ± 0,03	<ld< td=""><td>2,75</td><td>2,30 ± 1,16</td></ld<>	2,75	2,30 ± 1,16
	Bou		125 - 253	19 - 24	79 - 81	2 - 4	0,05 - 0,05	0,51 - 1,12	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,24 - 0,49</td><td><ld< td=""><td>0,08 - 0,14</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 2,75<="" td=""><td>1,56 - 3,63</td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,24 - 0,49</td><td><ld< td=""><td>0,08 - 0,14</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 2,75<="" td=""><td>1,56 - 3,63</td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,24 - 0,49	<ld< td=""><td>0,08 - 0,14</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 2,75<="" td=""><td>1,56 - 3,63</td></ld></td></ld<></td></ld<>	0,08 - 0,14	<ld< td=""><td><ld -="" 2,75<="" td=""><td>1,56 - 3,63</td></ld></td></ld<>	<ld -="" 2,75<="" td=""><td>1,56 - 3,63</td></ld>	1,56 - 3,63
	1	Gardon (n=2)	75 ± 67	15 ± 5	80 ± 1	3 ± 0,3	<ld< td=""><td>1,10 ± 0,09</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,25 ± 0,02</td><td><ld< td=""><td>0,08</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,38 ± 0,12</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	1,10 ± 0,09	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,25 ± 0,02</td><td><ld< td=""><td>0,08</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,38 ± 0,12</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,25 ± 0,02</td><td><ld< td=""><td>0,08</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,38 ± 0,12</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,25 ± 0,02	<ld< td=""><td>0,08</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,38 ± 0,12</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,08	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,38 ± 0,12</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,38 ± 0,12</td></ld<>	1,38 ± 0,12
			27 - 122	43800	79 - 80	2-3	<ld< td=""><td>1,04 - 1,16</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,23 - 0,26</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,08<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,29 - 1,47</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	1,04 - 1,16	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,23 - 0,26</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,08<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,29 - 1,47</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,23 - 0,26</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,08<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,29 - 1,47</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<></td></ld<>	0,23 - 0,26	<ld< td=""><td><ld -="" 0,08<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,29 - 1,47</td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld<>	<ld -="" 0,08<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,29 - 1,47</td></ld<></td></ld<></td></ld>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,29 - 1,47</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,29 - 1,47</td></ld<>	1,29 - 1,47
		Silure (n=3)	2687 ± 925	72 ± 6	81 ± 0,4	2 ± 0,3	<ld< td=""><td>0,94 ± 0,17</td><td><ld< td=""><td>$0,17 \pm 0,04$</td><td>0,28 ± 0,05</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,34 ± 0,32</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,94 ± 0,17	<ld< td=""><td>$0,17 \pm 0,04$</td><td>0,28 ± 0,05</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,34 ± 0,32</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	$0,17 \pm 0,04$	0,28 ± 0,05	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,34 ± 0,32</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,34 ± 0,32</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,34 ± 0,32</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,34 ± 0,32</td></ld<>	1,34 ± 0,32
			1805 - 3650	67 - 79	81 - 82	2 - 2	<ld< td=""><td>0,77 - 1,12</td><td><ld< td=""><td>0,14 - 0,20</td><td>0,23 - 0,33</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,00 - 1,65</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,77 - 1,12	<ld< td=""><td>0,14 - 0,20</td><td>0,23 - 0,33</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,00 - 1,65</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,14 - 0,20	0,23 - 0,33	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,00 - 1,65</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,00 - 1,65</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,00 - 1,65</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,00 - 1,65</td></ld<>	1,00 - 1,65

Informations supplémentaires

Contamination d'*Anguilla anguilla* et *Anguilla rostrata* par les polluants organiques persistants : comparaison des systèmes fluvio-estuariens de la Gironde et du Saint-Laurent

Lauzent M.¹, Labadie P.², Peluhet L.², Le Ménach K.², Couture P.³, Baudrimont M.¹, Budzinski H.²

¹: Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, LPTC, 351 Cours de la Libération, F-33400 Talence, France.

²: CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC, 351 Cours de la Libération, F-33400 Talence, France

³: INRS, Centre Eau Terre Environnement, Québec (Québec), Canada

Contact : helene.budzinski@u-bordeaux.fr

Informations supplémentaires

Table des matières

Information supplémentaire 1 : Limites de détection des analytes de PCB, OCP et PBDE

Information supplémentaire 2 : Paramètres biométriques d'*Anguilla anguilla* et d'*Anguilla rostrata* aux stades jaunes et argentées

Information supplémentaire 3 : Niveaux de concentrations en ng.g⁻¹ de poids sec, taux d'humidité et taux lipidique des anguilles jaunes et argentées site par site

Information supplémentaire 4 : Empreintes de contamination des anguilles jaunes et argentées site par site.

Information supplémentaire 5 : Dendrogramme du profil de contamination de PCB, OCP et PBDE des anguilles jaunes et argentées.

Information supplémentaire 1 : Limites de détection des analytes de PCB, OCP et PBDE

Composés	LD (ng.g ⁻¹ ps)	Composés	LD (ng.g ⁻¹ ps)	Composés	LD (ng.g ⁻¹ ps)
CB-50+28	0,1	НСВ	0,1	BDE-28	0,04
CB-52	1,2	ү-НСН	0,1	BDE-47	0,1
CB-101	1,8	2,4'-DDE	0,5	BDE-49	0,1
CB-118	2,6	4,4'-DDE	0,2	BDE-99	0,1
CB-153	1,2	2,4'-DDD	0,1	BDE-100	0,05
CB-138	1,2	4,4'-DDD	0,1	BDE-153	0,1
CB-180	0,1	2,4'-DDT	0,1	BDE-154	0,04
		4,4'-DDT	0,1	BDE-183	0,1
				BDE-209	4,7

Limites de détection (LD) des analytes de PCB, OCP et PBDE

Information supplémentaire 2 : Paramètres biométriques d'*Anguilla anguilla* et d'*Anguilla rostrata* aux stades jaunes et argentées



Comparaison des paramètres biométriques (taille, poids, âge et teneur lipidique) d'A. anguilla et d'A. rostrata au stade jaune et argentée. Lettre identique : aucune différence significative. Les croix rouges représentent les moyennes, les points en bleu les valeurs minimales et maximales, les barres horizontales centrales les médianes, les limites inférieures et supérieures de ces boîtes représentent les 1^{er} et 3^{ème} quartiles.
Information supplémentaire 3 : Niveaux de concentrations en ng.g⁻¹ de poids sec, taux d'humidité et taux lipidique des anguilles jaunes et argentées site par site

Statistique descriptive (moyenne + écart-type, médiane, valeurs minimales et maximales) concernant les composés individuels de PCB, OCP et PBDE en ng.g⁻¹ps, les taux d'humidité et lipidique des anguilles jaunes américaines. < LD : valeurs inférieures à la limite de détection

	Ri	vière St-Je	an	Rivi	ère Sud-Ou	est	L	ac St-Pierr	e	La	c St-Franço	ois
	moyenne ± écart-type	mediane	min - max	moyenne ± écart-type	mediane	min - max	moyenne ± écart-type	mediane	min - max	moyenne ± écart-type	mediane	min - max
Moisture content (%)	74,6±2,4	75	70,0 - 78,0	77,2 ± 1,2	77	75,0-80,0	69,9±3,5	69	62,0-77,0	68,0±4,0	68	57,0 - 74,0
Lipid content (%)	16,1±9,0	14	3,0-33,0	6,4 ± 3,2	6	2,0-16,0	26,7±10,1	29	7,0-45,0	31,0±11,0	30	14,0 - 53,0
CB-50+28 (ng.g-1 ps)	0,9±0,4	0,9	0,5 - 2,3	0,4 ±0,2	0,4	0,0 - 0,8	2,7 ±2,0	2,0	0,7 - 9,7	4,8±3,0	3,7	1,9 - 15,3
CB-52 (ng.g-1 ps)	2,9±1,4	2,7	<ld -="" 5,6<="" td=""><td>1,9±1,1</td><td>1,4</td><td>0,7-4,1</td><td>7,1±4,6</td><td>5,8</td><td>2,2 - 21,2</td><td>8,7 ±4,2</td><td>7,4</td><td>4,0-21,8</td></ld>	1,9±1,1	1,4	0,7-4,1	7,1±4,6	5,8	2,2 - 21,2	8,7 ±4,2	7,4	4,0-21,8
CB-101 (ng.g-1 ps)	3,6±2,0	2,8	<ld -="" 8,6<="" td=""><td>3,0±1,6</td><td>2,6</td><td>0,5-6,3</td><td>9,5 ±7,2</td><td>7,6</td><td>2,2 - 35,3</td><td>11,1±4,5</td><td>9,8</td><td>5,3-23,0</td></ld>	3,0±1,6	2,6	0,5-6,3	9,5 ±7,2	7,6	2,2 - 35,3	11,1±4,5	9,8	5,3-23,0
CB-118 (ng.g-1 ps)	5,0±2,0	4,5	<ld -="" 9,9<="" td=""><td>3,0±0,9</td><td>2,7</td><td>2,0-4,9</td><td>17,0±9,0</td><td>15,0</td><td>4,4 - 38,8</td><td>20,9±8,3</td><td>19,7</td><td>11,7 - 47,5</td></ld>	3,0±0,9	2,7	2,0-4,9	17,0±9,0	15,0	4,4 - 38,8	20,9±8,3	19,7	11,7 - 47,5
CB-153 (ng.g-1 ps)	7,4±2,8	6,7	3,1-16,2	6,5 ±2,8	6,2	2,3-14,0	28,0 ±16,9	26,2	6,6 - 80,9	28,7 ±10,5	26,5	13,5 - 48,8
CB-138 (ng.g-1 ps)	5,3±2,1	4,8	2,1-10,8	4,1±1,8	3,8	0,9-9,1	26,0 ±15,7	22,8	4,8 - 75,6	28,2±11,8	28,1	11,1 - 50,9
CB-180 (ng.g-1 ps)	1,5±0,7	1,4	0,5 - 3,5	2,2±0,9	2,0	0,7-4,8	12,4 ±7,3	10,9	2,2 - 34,6	12,4±6,3	11,7	3,6-30,1
∑ PCBs (ng.g-1 ps)	26,6±8,9	26,6	10,7 - 50,2	21,1±8,0	18,7	10,1-43,2	102,6±59,4	97,4	26,1-289,1	114,9±44,8	115,0	55,5 - 204,9
HCB (ng.g-1 ps)	1,6±2,2	0,7	<ld -="" 10,7<="" td=""><td>0,7±0,6</td><td>0,4</td><td>0,1-2,4</td><td>2,2 ±1,4</td><td>2,1</td><td>0,5-5,5</td><td>2,2 ±0,8</td><td>1,9</td><td>1,3 - 4,4</td></ld>	0,7±0,6	0,4	0,1-2,4	2,2 ±1,4	2,1	0,5-5,5	2,2 ±0,8	1,9	1,3 - 4,4
γ-HCH (ng.g-1 ps)	0,2±0,1	0,2	<ld -="" 0,6<="" td=""><td>0,2 ±0,1</td><td>0,2</td><td><ld -0,6<="" td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,1</td><td><ld -="" 0,7<="" td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -0,7<="" td=""></ld></td></ld></td></ld></td></ld>	0,2 ±0,1	0,2	<ld -0,6<="" td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,1</td><td><ld -="" 0,7<="" td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -0,7<="" td=""></ld></td></ld></td></ld>	0,2 ±0,2	0,1	<ld -="" 0,7<="" td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -0,7<="" td=""></ld></td></ld>	0,2 ±0,2	0,2	<ld -0,7<="" td=""></ld>
2,4'-DDE (ng.g-1 ps)	0,6±0,6	0,4	<ld -="" 2,8<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-1,4< td=""><td>1,7 ±2,1</td><td>0,9</td><td><ld -="" 8,8<="" td=""><td>1,6 ± 1,0</td><td>1,5</td><td>0,3 - 4,3</td></ld></td></ld-1,4<></td></ld<></td></ld<></td></ld>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-1,4< td=""><td>1,7 ±2,1</td><td>0,9</td><td><ld -="" 8,8<="" td=""><td>1,6 ± 1,0</td><td>1,5</td><td>0,3 - 4,3</td></ld></td></ld-1,4<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld-1,4< td=""><td>1,7 ±2,1</td><td>0,9</td><td><ld -="" 8,8<="" td=""><td>1,6 ± 1,0</td><td>1,5</td><td>0,3 - 4,3</td></ld></td></ld-1,4<></td></ld<>	<ld-1,4< td=""><td>1,7 ±2,1</td><td>0,9</td><td><ld -="" 8,8<="" td=""><td>1,6 ± 1,0</td><td>1,5</td><td>0,3 - 4,3</td></ld></td></ld-1,4<>	1,7 ±2,1	0,9	<ld -="" 8,8<="" td=""><td>1,6 ± 1,0</td><td>1,5</td><td>0,3 - 4,3</td></ld>	1,6 ± 1,0	1,5	0,3 - 4,3
4,4'-DDE (ng.g-1 ps)	9,8±7,4	8,4	3,5-42,7	7,2 ±7,0	3,4	1,6-22,0	49,5±43,8	27,4	5,5-145,6	27,5±9,6	26,1	13,8 - 55,8
2,4'-DDD (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
4,4'-DDD (ng.g-1 ps)	1,0±0,7	1,0	0,1-2,2	0,5±0,4	0,5	0,1-1,6	6,9±5,6	6,5	0,4 - 28,5	4,8±3,6	4,3	0,9-16,2
2,4'-DDT (ng.g-1 ps)	0,2±0,3	<ld< td=""><td><ld-1,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,2 ± 2,6</td><td><ld< td=""><td><ld-11,4< td=""><td>0,7 ±1,1</td><td><ld< td=""><td><ld-4,1< td=""></ld-4,1<></td></ld<></td></ld-11,4<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-1,1<></td></ld<>	<ld-1,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,2 ± 2,6</td><td><ld< td=""><td><ld-11,4< td=""><td>0,7 ±1,1</td><td><ld< td=""><td><ld-4,1< td=""></ld-4,1<></td></ld<></td></ld-11,4<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-1,1<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,2 ± 2,6</td><td><ld< td=""><td><ld-11,4< td=""><td>0,7 ±1,1</td><td><ld< td=""><td><ld-4,1< td=""></ld-4,1<></td></ld<></td></ld-11,4<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,2 ± 2,6</td><td><ld< td=""><td><ld-11,4< td=""><td>0,7 ±1,1</td><td><ld< td=""><td><ld-4,1< td=""></ld-4,1<></td></ld<></td></ld-11,4<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,2 ± 2,6</td><td><ld< td=""><td><ld-11,4< td=""><td>0,7 ±1,1</td><td><ld< td=""><td><ld-4,1< td=""></ld-4,1<></td></ld<></td></ld-11,4<></td></ld<></td></ld<>	1,2 ± 2,6	<ld< td=""><td><ld-11,4< td=""><td>0,7 ±1,1</td><td><ld< td=""><td><ld-4,1< td=""></ld-4,1<></td></ld<></td></ld-11,4<></td></ld<>	<ld-11,4< td=""><td>0,7 ±1,1</td><td><ld< td=""><td><ld-4,1< td=""></ld-4,1<></td></ld<></td></ld-11,4<>	0,7 ±1,1	<ld< td=""><td><ld-4,1< td=""></ld-4,1<></td></ld<>	<ld-4,1< td=""></ld-4,1<>
4,4'-DDT (ng.g-1 ps)	1,2±1,0	1,0	<ld -="" 2,9<="" td=""><td>0,5 ±0,3</td><td>0,4</td><td><ld-1,3< td=""><td>2,2 ±2,8</td><td>1,6</td><td><ld-13,8< td=""><td>0,6±0,5</td><td>0,6</td><td><ld-1,7< td=""></ld-1,7<></td></ld-13,8<></td></ld-1,3<></td></ld>	0,5 ±0,3	0,4	<ld-1,3< td=""><td>2,2 ±2,8</td><td>1,6</td><td><ld-13,8< td=""><td>0,6±0,5</td><td>0,6</td><td><ld-1,7< td=""></ld-1,7<></td></ld-13,8<></td></ld-1,3<>	2,2 ±2,8	1,6	<ld-13,8< td=""><td>0,6±0,5</td><td>0,6</td><td><ld-1,7< td=""></ld-1,7<></td></ld-13,8<>	0,6±0,5	0,6	<ld-1,7< td=""></ld-1,7<>
∑OCPs (ng.g-1 ps)	14,6±10,1	12,0	5,8-54,9	9,6±7,9	6,4	2,5 - 26,4	64,0±50,5	42,3	8,4 - 179,7	37,6±12,2	35,2	21,4 - 78,7
BDE-28 (ng.g-1 ps)	0,1±0,1	<ld< td=""><td><ld-0,5< td=""><td>1,3±2,5</td><td>0,1</td><td><ld -="" 10,5<="" td=""><td>0,7 ±2,1</td><td>0,1</td><td><ld-11,0< td=""><td>0,1±0,1</td><td><ld< td=""><td><ld-0,8< td=""></ld-0,8<></td></ld<></td></ld-11,0<></td></ld></td></ld-0,5<></td></ld<>	<ld-0,5< td=""><td>1,3±2,5</td><td>0,1</td><td><ld -="" 10,5<="" td=""><td>0,7 ±2,1</td><td>0,1</td><td><ld-11,0< td=""><td>0,1±0,1</td><td><ld< td=""><td><ld-0,8< td=""></ld-0,8<></td></ld<></td></ld-11,0<></td></ld></td></ld-0,5<>	1,3±2,5	0,1	<ld -="" 10,5<="" td=""><td>0,7 ±2,1</td><td>0,1</td><td><ld-11,0< td=""><td>0,1±0,1</td><td><ld< td=""><td><ld-0,8< td=""></ld-0,8<></td></ld<></td></ld-11,0<></td></ld>	0,7 ±2,1	0,1	<ld-11,0< td=""><td>0,1±0,1</td><td><ld< td=""><td><ld-0,8< td=""></ld-0,8<></td></ld<></td></ld-11,0<>	0,1±0,1	<ld< td=""><td><ld-0,8< td=""></ld-0,8<></td></ld<>	<ld-0,8< td=""></ld-0,8<>
BDE-47 (ng.g-1 ps)	1,7±1,3	1,4	0,4 - 4,9	0,9 ±0,8	0,6	0,1-3,3	26,5 ±19,7	20,7	1,2-81,9	9,0±5,6	8,1	1,7 - 30,5
BDE-49 (ng.g-1 ps)	0,2±0,2	0,2	<ld-0,7< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,3< td=""><td>2,3 ±2,0</td><td>1,7</td><td>0,1-8,9</td><td>1,6 ± 2,0</td><td>1,1</td><td>0,6-11,3</td></ld-0,3<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,7<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,3< td=""><td>2,3 ±2,0</td><td>1,7</td><td>0,1-8,9</td><td>1,6 ± 2,0</td><td>1,1</td><td>0,6-11,3</td></ld-0,3<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld-0,3< td=""><td>2,3 ±2,0</td><td>1,7</td><td>0,1-8,9</td><td>1,6 ± 2,0</td><td>1,1</td><td>0,6-11,3</td></ld-0,3<></td></ld<>	<ld-0,3< td=""><td>2,3 ±2,0</td><td>1,7</td><td>0,1-8,9</td><td>1,6 ± 2,0</td><td>1,1</td><td>0,6-11,3</td></ld-0,3<>	2,3 ±2,0	1,7	0,1-8,9	1,6 ± 2,0	1,1	0,6-11,3
BDE-99 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>⊲LD</td><td>0,5 ±0,6</td><td>0,3</td><td><ld -="" 2,0<="" td=""><td>0,4±0,8</td><td>0,2</td><td><ld -="" 3,5<="" td=""></ld></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld-0,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>⊲LD</td><td>0,5 ±0,6</td><td>0,3</td><td><ld -="" 2,0<="" td=""><td>0,4±0,8</td><td>0,2</td><td><ld -="" 3,5<="" td=""></ld></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,1<></td></ld<>	<ld-0,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>⊲LD</td><td>0,5 ±0,6</td><td>0,3</td><td><ld -="" 2,0<="" td=""><td>0,4±0,8</td><td>0,2</td><td><ld -="" 3,5<="" td=""></ld></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,1<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>⊲LD</td><td>0,5 ±0,6</td><td>0,3</td><td><ld -="" 2,0<="" td=""><td>0,4±0,8</td><td>0,2</td><td><ld -="" 3,5<="" td=""></ld></td></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>⊲LD</td><td>0,5 ±0,6</td><td>0,3</td><td><ld -="" 2,0<="" td=""><td>0,4±0,8</td><td>0,2</td><td><ld -="" 3,5<="" td=""></ld></td></ld></td></ld<>	⊲LD	0,5 ±0,6	0,3	<ld -="" 2,0<="" td=""><td>0,4±0,8</td><td>0,2</td><td><ld -="" 3,5<="" td=""></ld></td></ld>	0,4±0,8	0,2	<ld -="" 3,5<="" td=""></ld>
BDE-100 (ng.g-1 ps)	0,4±0,3	0,3	0,2 - 1,2	1,2 ±1,3	0,9	0,1-6,2	6,9±5,0	7,5	0,2 - 22,9	2,6±1,6	2,1	0,4 - 6,8
BDE-153 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>⊲LD</td><td>0,9 ±0,9</td><td>0,5</td><td><ld -="" 3,5<="" td=""><td>0,4±0,3</td><td>0,3</td><td><ld-1,1< td=""></ld-1,1<></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld-0,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>⊲LD</td><td>0,9 ±0,9</td><td>0,5</td><td><ld -="" 3,5<="" td=""><td>0,4±0,3</td><td>0,3</td><td><ld-1,1< td=""></ld-1,1<></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,1<></td></ld<>	<ld-0,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>⊲LD</td><td>0,9 ±0,9</td><td>0,5</td><td><ld -="" 3,5<="" td=""><td>0,4±0,3</td><td>0,3</td><td><ld-1,1< td=""></ld-1,1<></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,1<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>⊲LD</td><td>0,9 ±0,9</td><td>0,5</td><td><ld -="" 3,5<="" td=""><td>0,4±0,3</td><td>0,3</td><td><ld-1,1< td=""></ld-1,1<></td></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>⊲LD</td><td>0,9 ±0,9</td><td>0,5</td><td><ld -="" 3,5<="" td=""><td>0,4±0,3</td><td>0,3</td><td><ld-1,1< td=""></ld-1,1<></td></ld></td></ld<>	⊲LD	0,9 ±0,9	0,5	<ld -="" 3,5<="" td=""><td>0,4±0,3</td><td>0,3</td><td><ld-1,1< td=""></ld-1,1<></td></ld>	0,4±0,3	0,3	<ld-1,1< td=""></ld-1,1<>
BDE-154 (ng.g-1 ps)	0,1±0,1	<ld< td=""><td><ld-0,3< td=""><td>0,1±0,0</td><td>0,1</td><td><ld-0,1< td=""><td>1,4 ± 1,1</td><td>1,0</td><td><ld-5,0< td=""><td>0,9 ±0,6</td><td>0,7</td><td>0,2 - 2,3</td></ld-5,0<></td></ld-0,1<></td></ld-0,3<></td></ld<>	<ld-0,3< td=""><td>0,1±0,0</td><td>0,1</td><td><ld-0,1< td=""><td>1,4 ± 1,1</td><td>1,0</td><td><ld-5,0< td=""><td>0,9 ±0,6</td><td>0,7</td><td>0,2 - 2,3</td></ld-5,0<></td></ld-0,1<></td></ld-0,3<>	0,1±0,0	0,1	<ld-0,1< td=""><td>1,4 ± 1,1</td><td>1,0</td><td><ld-5,0< td=""><td>0,9 ±0,6</td><td>0,7</td><td>0,2 - 2,3</td></ld-5,0<></td></ld-0,1<>	1,4 ± 1,1	1,0	<ld-5,0< td=""><td>0,9 ±0,6</td><td>0,7</td><td>0,2 - 2,3</td></ld-5,0<>	0,9 ±0,6	0,7	0,2 - 2,3
BDE-183 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>⊲LD</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>⊲LD</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>⊲LD</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>⊲LD</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>⊲LD</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	⊲LD	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
BDE-209 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-14,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-14,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-14,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-14,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-14,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-14,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-14,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-14,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-14,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-14,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-14,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-14,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-14,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-14,1<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld-14,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-14,1<></td></ld<>	<ld-14,1< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-14,1<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
∑ PBDEs (ng.g-1 ps)	4,9±1,8	4,1	3,0-9,1	5,8±2,6	5,1	3,5 - 14,4	41,8±28,9	35,0	4,2 - 126,5	17,4 ±8,8	15,0	7,8-49,1

Statistique descriptive (moyenne + écart-type, médiane, valeurs minimales et maximales) concernant les composés individuels de PCB, OCP et PBDE en $ng.g^{-1}$ ps, les taux d'humidité et lipidique des anguilles jaunes Européennes. < LD : valeurs inférieures à la limite de détection

	Dom	naine de Co	ertes		Dordogne			Estuaire			Garonne	
	moyenne ± écart-type	mediane	min - max	moyenne ± écart-type	mediane	min - max	moyenne ± écart-type	mediane	min - max	moyenne ± écart-type	mediane	min - max
Moisture content (%)	67,4±4,7	68	57,0-75,0	71,2±5,7	72	57,0 - 78,0	61,3±9,1	60	47,0-76,0	67,3±6,3	68,5	51,0 - 75,0
Lipid content (%)	35,1±10,9	35	14,0-56,0	24,6±17,0	25	4,0-59,0	46,4±19,1	51	6,0 - 70,0	32,7±15,4	29,6	9,0-61,9
CB-50+28 (ng.g-1 ps)	0,8±0,3	0,7	0,3-1,4	2,0±1,1	1,8	<ld-4,4< td=""><td>9,1±6,4</td><td>8,0</td><td>1,5-36,2</td><td>8,3±8,3</td><td>5,2</td><td>0,9-30,1</td></ld-4,4<>	9,1±6,4	8,0	1,5-36,2	8,3±8,3	5,2	0,9-30,1
CB-52 (ng.g-1 ps)	2,3±1,8	1,6	<ld -="" 6,3<="" td=""><td>9,3±4,9</td><td>9,4</td><td><ld -="" 20,0<="" td=""><td>29,6±20,3</td><td>25,6</td><td>4,8-94,1</td><td>27,4 ± 29,8</td><td>14,7</td><td>3,5-123,7</td></ld></td></ld>	9,3±4,9	9,4	<ld -="" 20,0<="" td=""><td>29,6±20,3</td><td>25,6</td><td>4,8-94,1</td><td>27,4 ± 29,8</td><td>14,7</td><td>3,5-123,7</td></ld>	29,6±20,3	25,6	4,8-94,1	27,4 ± 29,8	14,7	3,5-123,7
CB-101 (ng.g-1 ps)	2,4±1,9	1,5	<ld-9,2< td=""><td>18,9±13,2</td><td>17,2</td><td><ld-46,7< td=""><td>51,7±29,5</td><td>48,2</td><td>10,2 - 130,8</td><td>50,2 ±74,1</td><td>30,2</td><td>5,2-414,2</td></ld-46,7<></td></ld-9,2<>	18,9±13,2	17,2	<ld-46,7< td=""><td>51,7±29,5</td><td>48,2</td><td>10,2 - 130,8</td><td>50,2 ±74,1</td><td>30,2</td><td>5,2-414,2</td></ld-46,7<>	51,7±29,5	48,2	10,2 - 130,8	50,2 ±74,1	30,2	5,2-414,2
CB-118 (ng.g-1 ps)	7,5±3,3	6,6	4,1-18,9	31,4±21,4	24,4	5,5-90,2	66,1±29,6	68,9	10,0 - 115,5	68,0±42,7	53,9	8,7-146,2
CB-153 (ng.g-1 ps)	19,2 ±7,3	17,3	10,7-33,4	305,4±314,8	198,4	23,2-1060,3	522,8±262,1	573,2	53,6-1044,0	294,7±300,6	240,3	18,9 - 1695,4
CB-138 (ng.g-1 ps)	14,0±5,9	13,0	6,9 - 27,3	140,0±108,5	103,0	18,4-385,8	312,1±142,1	321,7	35,4 - 604,4	228,3 ± 265,0	181,8	11,9 - 1526,9
CB-180 (ng.g-1 ps)	6,1±2,9	5,4	1,2 - 13,1	75,5±56,0	55,8	8,8-190,7	247,1±101,5	249,3	27,1-451,8	141,3 ±251,8	73,6	6,9-1413,3
∑ PCBs (ng.g-1 ps)	52,2±20,0	48,4	29,0-94,1	582,6±508,6	421,5	57,8-1793,8	1238,4 ± 552,5	1 286,9	151,8-2286,7	818,2±942,6	660,7	59,8-5342,3
HCB (ng.g-1 ps)	2,0±0,9	1,9	0,8-5,0	2,3±1,7	1,9	0,3-6,4	3,5 ± 1,9	3,4	0,6-8,9	2,9±1,9	2,6	0,9 - 8,8
γ-HCH (ng.g-1 ps)	0,6±0,3	0,5	0,2-1,5	8,9±10,7	5,1	0,2 - 40,8	0,5 ±0,3	0,4	<ld-1,0< td=""><td>3,0±2,9</td><td>1,4</td><td>0,3 - 8,3</td></ld-1,0<>	3,0±2,9	1,4	0,3 - 8,3
2,4'-DDE (ng.g-1 ps)	0,4±0,4	<ld< td=""><td><ld -="" 1,9<="" td=""><td>2,0±1,2</td><td>1,9</td><td><ld-4,5< td=""><td>4,5 ± 2,3</td><td>4,5</td><td><ld -="" 9,8<="" td=""><td>5,6±6,1</td><td>1,6</td><td>0,5-21,8</td></ld></td></ld-4,5<></td></ld></td></ld<>	<ld -="" 1,9<="" td=""><td>2,0±1,2</td><td>1,9</td><td><ld-4,5< td=""><td>4,5 ± 2,3</td><td>4,5</td><td><ld -="" 9,8<="" td=""><td>5,6±6,1</td><td>1,6</td><td>0,5-21,8</td></ld></td></ld-4,5<></td></ld>	2,0±1,2	1,9	<ld-4,5< td=""><td>4,5 ± 2,3</td><td>4,5</td><td><ld -="" 9,8<="" td=""><td>5,6±6,1</td><td>1,6</td><td>0,5-21,8</td></ld></td></ld-4,5<>	4,5 ± 2,3	4,5	<ld -="" 9,8<="" td=""><td>5,6±6,1</td><td>1,6</td><td>0,5-21,8</td></ld>	5,6±6,1	1,6	0,5-21,8
4,4'-DDE (ng.g-1 ps)	3,4±2,0	2,8	0,9 - 10,4	49,3±40,1	44,8	6,5-207,5	113,1±64,2	123,0	12,7 - 234,3	107,2±53,7	105,4	12,5 - 213,7
2,4'-DDD (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,8±1,1</td><td>0,1</td><td><ld -="" 3,6<="" td=""><td>1,1±L,5</td><td>0,2</td><td><ld -="" 5,3<="" td=""><td>0,2 ±0,3</td><td>0,1</td><td><ld -="" 1,3<="" td=""></ld></td></ld></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,8±1,1</td><td>0,1</td><td><ld -="" 3,6<="" td=""><td>1,1±L,5</td><td>0,2</td><td><ld -="" 5,3<="" td=""><td>0,2 ±0,3</td><td>0,1</td><td><ld -="" 1,3<="" td=""></ld></td></ld></td></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,8±1,1</td><td>0,1</td><td><ld -="" 3,6<="" td=""><td>1,1±L,5</td><td>0,2</td><td><ld -="" 5,3<="" td=""><td>0,2 ±0,3</td><td>0,1</td><td><ld -="" 1,3<="" td=""></ld></td></ld></td></ld></td></ld<>	0,8±1,1	0,1	<ld -="" 3,6<="" td=""><td>1,1±L,5</td><td>0,2</td><td><ld -="" 5,3<="" td=""><td>0,2 ±0,3</td><td>0,1</td><td><ld -="" 1,3<="" td=""></ld></td></ld></td></ld>	1,1±L,5	0,2	<ld -="" 5,3<="" td=""><td>0,2 ±0,3</td><td>0,1</td><td><ld -="" 1,3<="" td=""></ld></td></ld>	0,2 ±0,3	0,1	<ld -="" 1,3<="" td=""></ld>
4,4'-DDD (ng.g-1 ps)	0,8±0,4	0,7	0,2-1,6	7,7±6,9	5,9	0,4-28,9	25,0 ± 14,5	21,2	4,7-62,3	17,3±9,5	14,4	1,1-44,1
2,4'-DDT (ng.g-1 ps)	0,1±0,0	<ld< td=""><td><ld-0,2< td=""><td>0,1±0,2</td><td><ld< td=""><td><ld-0,9< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,1±2,4</td><td>0,2</td><td><ld -="" 8,5<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,9<></td></ld<></td></ld-0,2<></td></ld<>	<ld-0,2< td=""><td>0,1±0,2</td><td><ld< td=""><td><ld-0,9< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,1±2,4</td><td>0,2</td><td><ld -="" 8,5<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,9<></td></ld<></td></ld-0,2<>	0,1±0,2	<ld< td=""><td><ld-0,9< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,1±2,4</td><td>0,2</td><td><ld -="" 8,5<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,9<></td></ld<>	<ld-0,9< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,1±2,4</td><td>0,2</td><td><ld -="" 8,5<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,9<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,1±2,4</td><td>0,2</td><td><ld -="" 8,5<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>1,1±2,4</td><td>0,2</td><td><ld -="" 8,5<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>1,1±2,4</td><td>0,2</td><td><ld -="" 8,5<="" td=""></ld></td></ld<>	1,1±2,4	0,2	<ld -="" 8,5<="" td=""></ld>
4,4'-DDT (ng.g-1 ps)	0,1±0,2	<ld< td=""><td><ld-0,9< td=""><td>2,4±1,4</td><td>2,3</td><td>0,4-6,1</td><td>4,6±2,9</td><td>3,8</td><td>1,2-12,7</td><td>4,7±3,8</td><td>4,2</td><td><ld-15,0< td=""></ld-15,0<></td></ld-0,9<></td></ld<>	<ld-0,9< td=""><td>2,4±1,4</td><td>2,3</td><td>0,4-6,1</td><td>4,6±2,9</td><td>3,8</td><td>1,2-12,7</td><td>4,7±3,8</td><td>4,2</td><td><ld-15,0< td=""></ld-15,0<></td></ld-0,9<>	2,4±1,4	2,3	0,4-6,1	4,6±2,9	3,8	1,2-12,7	4,7±3,8	4,2	<ld-15,0< td=""></ld-15,0<>
∑ OCPs (ng.g-1 ps)	7,5±2,4	7,3	3,8 -14,7	73,4±49,9	67,6	13,1-232,5	152,3±76,3	157,9	20,9-291,8	142,0±68,0	147,9	22,9-291,5
BDE-28 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,8< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,8<></td></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,8< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,8<></td></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,8< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,8<></td></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,8< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,8<></td></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld-0,1< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,8< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,8<></td></ld-0,1<></td></ld<>	<ld-0,1< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,8< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,8<></td></ld-0,1<>	$0,1\pm 0,1$	0,1	<ld-0,8< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,8<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,1< td=""></ld-0,1<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld-0,1< td=""></ld-0,1<></td></ld<>	<ld-0,1< td=""></ld-0,1<>
BDE-47 (ng.g-1 ps)	0,1±0,1	<ld< td=""><td><ld -0,3<="" td=""><td>3,7±2,7</td><td>3,1</td><td>0,5-9,2</td><td>5,9 ± 2,8</td><td>6,2</td><td>1,5 - 12,9</td><td>8,4±5,9</td><td>7,9</td><td>0,2 - 18,8</td></ld></td></ld<>	<ld -0,3<="" td=""><td>3,7±2,7</td><td>3,1</td><td>0,5-9,2</td><td>5,9 ± 2,8</td><td>6,2</td><td>1,5 - 12,9</td><td>8,4±5,9</td><td>7,9</td><td>0,2 - 18,8</td></ld>	3,7±2,7	3,1	0,5-9,2	5,9 ± 2,8	6,2	1,5 - 12,9	8,4±5,9	7,9	0,2 - 18,8
BDE-49 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,2±0,2</td><td>0,2</td><td><ld-0,8< td=""><td>0,4 ± 0,2</td><td>0,4</td><td><ld-0,9< td=""><td>0,4±0,4</td><td>0,4</td><td><ld-1,6< td=""></ld-1,6<></td></ld-0,9<></td></ld-0,8<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,2±0,2</td><td>0,2</td><td><ld-0,8< td=""><td>0,4 ± 0,2</td><td>0,4</td><td><ld-0,9< td=""><td>0,4±0,4</td><td>0,4</td><td><ld-1,6< td=""></ld-1,6<></td></ld-0,9<></td></ld-0,8<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,2±0,2</td><td>0,2</td><td><ld-0,8< td=""><td>0,4 ± 0,2</td><td>0,4</td><td><ld-0,9< td=""><td>0,4±0,4</td><td>0,4</td><td><ld-1,6< td=""></ld-1,6<></td></ld-0,9<></td></ld-0,8<></td></ld<>	0,2±0,2	0,2	<ld-0,8< td=""><td>0,4 ± 0,2</td><td>0,4</td><td><ld-0,9< td=""><td>0,4±0,4</td><td>0,4</td><td><ld-1,6< td=""></ld-1,6<></td></ld-0,9<></td></ld-0,8<>	0,4 ± 0,2	0,4	<ld-0,9< td=""><td>0,4±0,4</td><td>0,4</td><td><ld-1,6< td=""></ld-1,6<></td></ld-0,9<>	0,4±0,4	0,4	<ld-1,6< td=""></ld-1,6<>
BDE-99 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,1±0,1</td><td>0,0</td><td><ld-0,3< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,4< td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,1</td><td><ld -="" 0,9<="" td=""></ld></td></ld-0,4<></td></ld-0,3<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,1±0,1</td><td>0,0</td><td><ld-0,3< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,4< td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,1</td><td><ld -="" 0,9<="" td=""></ld></td></ld-0,4<></td></ld-0,3<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,1±0,1</td><td>0,0</td><td><ld-0,3< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,4< td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,1</td><td><ld -="" 0,9<="" td=""></ld></td></ld-0,4<></td></ld-0,3<></td></ld<>	0,1±0,1	0,0	<ld-0,3< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,4< td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,1</td><td><ld -="" 0,9<="" td=""></ld></td></ld-0,4<></td></ld-0,3<>	$0,1\pm 0,1$	0,1	<ld-0,4< td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,1</td><td><ld -="" 0,9<="" td=""></ld></td></ld-0,4<>	0,2 ±0,2	0,1	<ld -="" 0,9<="" td=""></ld>
BDE-100 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,2±1,5</td><td>1,7</td><td><ld-5,4< td=""><td>3,2 ± 1,9</td><td>2,7</td><td>0,6-8,1</td><td>4,5±2,6</td><td>4,8</td><td><ld-10,6< td=""></ld-10,6<></td></ld-5,4<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,2±1,5</td><td>1,7</td><td><ld-5,4< td=""><td>3,2 ± 1,9</td><td>2,7</td><td>0,6-8,1</td><td>4,5±2,6</td><td>4,8</td><td><ld-10,6< td=""></ld-10,6<></td></ld-5,4<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>2,2±1,5</td><td>1,7</td><td><ld-5,4< td=""><td>3,2 ± 1,9</td><td>2,7</td><td>0,6-8,1</td><td>4,5±2,6</td><td>4,8</td><td><ld-10,6< td=""></ld-10,6<></td></ld-5,4<></td></ld<>	2,2±1,5	1,7	<ld-5,4< td=""><td>3,2 ± 1,9</td><td>2,7</td><td>0,6-8,1</td><td>4,5±2,6</td><td>4,8</td><td><ld-10,6< td=""></ld-10,6<></td></ld-5,4<>	3,2 ± 1,9	2,7	0,6-8,1	4,5±2,6	4,8	<ld-10,6< td=""></ld-10,6<>
BDE-153 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,1±0,1</td><td>0,1</td><td><ld-0,3< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,3< td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -="" 0,7<="" td=""></ld></td></ld-0,3<></td></ld-0,3<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,1±0,1</td><td>0,1</td><td><ld-0,3< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,3< td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -="" 0,7<="" td=""></ld></td></ld-0,3<></td></ld-0,3<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,1±0,1</td><td>0,1</td><td><ld-0,3< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,3< td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -="" 0,7<="" td=""></ld></td></ld-0,3<></td></ld-0,3<></td></ld<>	0,1±0,1	0,1	<ld-0,3< td=""><td>$0,1\pm 0,1$</td><td>0,1</td><td><ld-0,3< td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -="" 0,7<="" td=""></ld></td></ld-0,3<></td></ld-0,3<>	$0,1\pm 0,1$	0,1	<ld-0,3< td=""><td>0,2 ±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -="" 0,7<="" td=""></ld></td></ld-0,3<>	0,2 ±0,2	0,2	<ld -="" 0,7<="" td=""></ld>
BDE-154 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,2±0,2</td><td>0,2</td><td><ld-0,9< td=""><td>$0,4 \pm 0,3$</td><td>0,3</td><td>0,1-1,3</td><td>0,5±0,3</td><td>0,5</td><td><ld-1,4< td=""></ld-1,4<></td></ld-0,9<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,2±0,2</td><td>0,2</td><td><ld-0,9< td=""><td>$0,4 \pm 0,3$</td><td>0,3</td><td>0,1-1,3</td><td>0,5±0,3</td><td>0,5</td><td><ld-1,4< td=""></ld-1,4<></td></ld-0,9<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,2±0,2</td><td>0,2</td><td><ld-0,9< td=""><td>$0,4 \pm 0,3$</td><td>0,3</td><td>0,1-1,3</td><td>0,5±0,3</td><td>0,5</td><td><ld-1,4< td=""></ld-1,4<></td></ld-0,9<></td></ld<>	0,2±0,2	0,2	<ld-0,9< td=""><td>$0,4 \pm 0,3$</td><td>0,3</td><td>0,1-1,3</td><td>0,5±0,3</td><td>0,5</td><td><ld-1,4< td=""></ld-1,4<></td></ld-0,9<>	$0,4 \pm 0,3$	0,3	0,1-1,3	0,5±0,3	0,5	<ld-1,4< td=""></ld-1,4<>
BDE-183 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
BDE-209 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,7±9,1</td><td><ld< td=""><td><ld-46,6< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,1±7,0</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 30,2<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-46,6<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,7±9,1</td><td><ld< td=""><td><ld-46,6< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,1±7,0</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 30,2<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-46,6<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>4,7±9,1</td><td><ld< td=""><td><ld-46,6< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,1±7,0</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 30,2<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-46,6<></td></ld<></td></ld<>	4,7±9,1	<ld< td=""><td><ld-46,6< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,1±7,0</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 30,2<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-46,6<></td></ld<>	<ld-46,6< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,1±7,0</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 30,2<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-46,6<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,1±7,0</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 30,2<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,1±7,0</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 30,2<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>4,1±7,0</td><td><ld< td=""><td><ld -="" 30,2<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<>	4,1±7,0	<ld< td=""><td><ld -="" 30,2<="" td=""></ld></td></ld<>	<ld -="" 30,2<="" td=""></ld>
∑ PBDEs (ng.g-1 ps)	$2,4\pm 0,5$	2,5	0,7 - 2,8	11,2±9,1	9,1	3,2 - 47,8	12,7 ±5,1	12,4	4,7-25,6	18,5±10,4	17,6	2,7 - 44,5

Statistique descriptive (moyenne + écart-type, médiane, valeurs minimales et maximales) concernant les composés individuels de PCB, OCP et PBDE en $ng.g^{-1}$ ps, les taux d'humidité et lipidique des anguilles argentées. < LD : valeurs inférieures à la limite de détection

	Riviè	re Sud-Ou	est	La	ac St-Franç	ois	Dom	aine de Ce	rtes		Estuaire	
	moyenne ± écart-type	mediane	min - max	moyenne ± écart-type	mediane	min - max	moyenne ± écart-type	mediane	min - max	moyenne ± écart-type	mediane	min - max
Taux d'humidité (%)	70,9±4,4	69,9	64,4-83,3	68,2±4,9	67,1	60,8 - 79,4	59,9±2,9	59,9	52,9-63,9	57,1±3,7	57,8	49,6 - 62,0
Taux de lipide (%)	34,3±9,1	33,9	10,9-53,1	41,7±8,8	41,6	26,0-68,6	57,7±5,1	57,6	49,5 - 69,3	60,0±4,6	59,9	54,8-67,4
CB-50+28 (ng.g-1 ps)	5,1±3,3	4,2	1,2 - 14,8	8,0±6,2	5,9	3,5 - 27,3	1,4±0,4	1,5	0,8 - 1,9	15,4±10,1	14,4	3,1-39,9
CB-52 (ng.g-1 ps)	12,6±8,9	10,9	2,7-35,3	20,0±15,6	14,5	9,5 - 74,7	7,0±3,7	7,1	<ld -="" 12,7<="" td=""><td>46,0±32,9</td><td>29,5</td><td>7,8 - 106,5</td></ld>	46,0±32,9	29,5	7,8 - 106,5
CB-101 (ng.g-1 ps)	16,3±11,6	15,4	2,7-50,1	24,8±24,8	18,4	8,9-128,4	6,3±2,7	6,4	<ld -11,1<="" td=""><td>59,7±37,3</td><td>54,9</td><td>6,9 - 139,4</td></ld>	59,7±37,3	54,9	6,9 - 139,4
CB-118 (ng.g-1 ps)	26,9±21,6	20,3	3,1-99,9	44,3±38,7	31,4	20,7 - 209,3	19,1±6,3	19,2	6,9-33,3	100,1±61,5	97,0	8,4 - 232,1
CB-153 (ng.g-1 ps)	47,8±38,2	38,0	3,8-198,0	64,5±52,3	47,4	22,1 - 283,3	32,7±23,9	26,7	12,4-106,8	462,8±198,7	511,5	13,2-731,3
CB-138 (ng.g-1 ps)	50,1±42,0	41,1	3,6-216,4	67,8±65,6	47,2	21,5 - 342,4	23,2±17,1	19,5	8,7-77,4	334,6±155,0	349,5	10,0-570,8
CB-180 (ng.g-1 ps)	29,4±28,4	22,6	1,1-145,6	37,3±39,5	23,9	11,0 - 209,5	14,6±16,3	9,5	3,1-68,7	307,8±144,0	326,2	4,3 - 559,8
∑PCBs (ng.g-1 ps)	188,2±147,0	153,7	21,6 - 753,4	266,7±236,3	192,3	113,4 - 1274,9	104,3±59,9	87,0	40,0-291,8	1326,4 ±596,1	1372,2	54,0 - 2123,5
HCB (ng.g-1 ps)	1,8±0,8	1,6	0,5-4,3	2,5±1,0	2,4	0,9 - 4,9	1,8±0,3	1,6	1,4 - 2,4	3,4±0,9	3,1	1,8-5,6
γ-HCH (ng.g-1 ps)	0,2±0,1	0,2	0,0-0,6	0,5±0,3	0,4	0,0 - 1,3	1,1±0,4	1,2	0,4 - 1,8	1,2±0,4	1,1	0,7-2,1
2,4'-DDE (ng.g-1 ps)	1,1±1,2	0,7	0,0-5,5	1,6±1,4	1,1	0,2 - 5,8	0,5±0,3	0,5	0,1-1,6	9,5±6,1	8,9	1,7-25,0
4,4'-DDE (ng.g-1 ps)	46,2±45,5	34,9	7,6-241,2	51,6±38,9	34,9	14,5 - 159,8	4,2 ± 3,5	3,2	1,5-16,6	129,9±64,8	126,0	7,8-291,0
2,4'-DDD (ng.g-1 ps)	0,2±0,3	0,1	0,0-1,4	0,2±0,7	0,0	0,0-3,4	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>3,1±1,5</td><td>3,0</td><td>0,2 - 5,8</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>3,1±1,5</td><td>3,0</td><td>0,2 - 5,8</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>3,1±1,5</td><td>3,0</td><td>0,2 - 5,8</td></ld<>	3,1±1,5	3,0	0,2 - 5,8
4,4'-DDD (ng.g-1 ps)	15,1±13,2	11,2	1,8-68,2	15,1±9,1	11,3	5,5 - 39,5	2,7±3,7	1,5	0,6-16,5	48,2±19,4	43,4	3,9-75,3
2,4'-DDT (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,4< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,6<="" td=""><td>0,3±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -0,6<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,4<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld-0,4< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,6<="" td=""><td>0,3±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -0,6<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,4<></td></ld<>	<ld-0,4< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,6<="" td=""><td>0,3±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -0,6<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,4<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld -="" 0,6<="" td=""><td>0,3±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -0,6<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld -="" 0,6<="" td=""><td>0,3±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -0,6<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld></td></ld<>	<ld -="" 0,6<="" td=""><td>0,3±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -0,6<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld></td></ld>	0,3±0,2	0,2	<ld -0,6<="" td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
4,4'-DDT (ng.g-1 ps)	5,8±9,5	3,3	0,3-49,0	4,3±5,2	2,2	0,5 - 21,7	0,6±1,5	<ld< td=""><td><ld-5,5< td=""><td>10,1±6,0</td><td>10,0</td><td><ld-25,4< td=""></ld-25,4<></td></ld-5,5<></td></ld<>	<ld-5,5< td=""><td>10,1±6,0</td><td>10,0</td><td><ld-25,4< td=""></ld-25,4<></td></ld-5,5<>	10,1±6,0	10,0	<ld-25,4< td=""></ld-25,4<>
∑OCPs (ng.g-1 ps)	70,5±69,2	54,4	11,3-370,1	76,1±51,8	52,1	24,2 - 211,1	11,3±6,6	8,8	4,3-31,3	205,5 ±83,3	210,2	16,8-348,7
BDE-28 (ng.g-1 ps)	0,3±0,3	0,1	0,1-1,3	0,1±0,1	0,1	0,1-0,3	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
BDE-47 (ng.g-1 ps)	42,9±50,0	16,2	2,4 - 175,4	14,0±8,0	14,3	2,5 - 41,1	0,1±0,0	0,1	0,1-0,2	13,9 ±8,1	13,9	0,7-28,2
BDE-49 (ng.g-1 ps)	4,2±5,2	1,5	0,3-17,1	2,0±1,2	1,8	0,5-6,4	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,8±0,4</td><td>0,8</td><td>0,1-1,6</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,8±0,4</td><td>0,8</td><td>0,1-1,6</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,8±0,4</td><td>0,8</td><td>0,1-1,6</td></ld<>	0,8±0,4	0,8	0,1-1,6
BDE-99 (ng.g-1 ps)	0,5±0,6	0,3	<ld -="" 2,7<="" td=""><td>0,3±0,3</td><td>0,2</td><td>0,1-1,3</td><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,1±0,1</td><td>0,1</td><td><ld -="" 0,2<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld>	0,3±0,3	0,2	0,1-1,3	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,1±0,1</td><td>0,1</td><td><ld -="" 0,2<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,1±0,1</td><td>0,1</td><td><ld -="" 0,2<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,1±0,1</td><td>0,1</td><td><ld -="" 0,2<="" td=""></ld></td></ld<>	0,1±0,1	0,1	<ld -="" 0,2<="" td=""></ld>
BDE-100 (ng.g-1 ps)	12,7±15,4	4,6	1,0-57,6	5,4±3,0	5,2	1,4 - 15,9	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,9±3,0</td><td>4,1</td><td>0,1-9,5</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>4,9±3,0</td><td>4,1</td><td>0,1-9,5</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>4,9±3,0</td><td>4,1</td><td>0,1-9,5</td></ld<>	4,9±3,0	4,1	0,1-9,5
BDE-153 (ng.g-1 ps)	2,5±3,4	1,2	0,1-12,0	1,5 ± 1,2	1,1	0,3 - 5,3	0,05 ±0,0	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,3±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -="" 0,6<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,3±0,2</td><td>0,2</td><td><ld -="" 0,6<="" td=""></ld></td></ld<>	0,3±0,2	0,2	<ld -="" 0,6<="" td=""></ld>
BDE-154 (ng.g-1 ps)	3,7±4,3	2,1	0,2 - 17,9	2,9±1,9	2,4	0,6-8,5	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,7±0,4</td><td>0,6</td><td><ld -="" 1,3<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,7±0,4</td><td>0,6</td><td><ld -="" 1,3<="" td=""></ld></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,7±0,4</td><td>0,6</td><td><ld -="" 1,3<="" td=""></ld></td></ld<>	0,7±0,4	0,6	<ld -="" 1,3<="" td=""></ld>
BDE-183 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld-0,2< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,2<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld-0,2< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,2<></td></ld<>	<ld-0,2< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld-0,2<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
BDE-209 (ng.g-1 ps)	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
∑ PBDEs (ng.g-1 ps)	69,1±78,3	26,7	6,4 - 283,0	28,4±14,3	27,5	9,5 - 79,4	2,5±0,0	2,5	2,5 - 2,6	22,8±12,0	22,2	3,2-42,9

Information supplémentaire 4 : Empreintes de contamination des anguilles jaunes et argentées site par site.



Empreinte de contamination en PCB (a, b), OCP (c, d) et PBDE (e, f) des anguilles jaunes (a, c, e) et argentées (b, d, f).



Information supplémentaire 5 : Dendrogrammes du profil de contamination de PCB, OCP et PBDE des anguilles jaunes et argentées.

Dendrogramme représentant la dissimilarité des anguilles jaunes et argentées en fonction du profil moléculaire des PCB (a), des OCP(b) et des PBDE (c). Tableaux représentant la répartition des anguilles par classe et par site en %, pour les PCB (d), les OCP (e) et les PBDE (f). Représentation du profil moléculaire des PCB (g), OCP (h) et PBDE (i) en fonction des classes.

En représentant le profil de contamination des PCB en fonction des anguilles jaunes et argentées, trois classes d'individus se détachent. La classe C1 est représentée par 63 à 100 % des anguilles jaune américaines et 50 à 54 % des anguilles argentées issues des sites St-François et du Domaine de Certes, cette classe est caractérisée par des différences peu marquées en termes d'abondance de congénères. Ainsi, le profil de contamination est dominé par le CB-153 à 26 %, le CB-138 à 22 % et le CB-118 à 18%, les CB-101, -52 et -180 sont à des abondances de l'ordre de 9 à 12 %, le CB-50+28 est minoritaire à 3 %. La classe C2 est représentée par 57 à 100 % des anguilles jaunes du continuum fluvio estuarien de Gironde et 62 % des anguilles argentées de la Gironde. Comme la classe C1, la classe C2 est représentée par des différences peu marquées en termes d'abondance, 32 % pour les CB-153, 24 % pour les CB-138, 17 % pour les CB-118, les autres congénères sont moins présents dans les anguilles (entre 6 et 12 % pour les CB-52, -101 et -180). 60 % des anguilles issues du Domaine de Certes et 70 % des anguilles argentées issues de la rivière Sud-Ouest sont présentes dans la classe C3. Cette classe est caractérisée par des différences plus marquées en termes d'abondance avec une domination du CB-153 à 42 %, suivi du CB-138 à 26 % et du CB-180 à 18 %. Les autres congénères sont compris entre 1 et 7 %.

Le profil de contamination des OCP en fonction des anguilles jaunes et argentées permet de différencier quatre classes d'individus. La classe C1 est représentée par respectivement 58 et 87 % des anguilles jaunes de la rivière Sud-Ouest et du Domaine de Certes et 61% des anguilles argentées du Domaine de Certes. Un faible pourcentage d'anguilles est présent dans la classe C4 de l'ordre de 7 à 33 % pour l'ensemble des anguilles argentées et de l'ordre de 3 % pour les anguilles jaunes issues de la Dordogne et de la Gironde. Les classes C1 et C4 sont caractérisées par un pourcentage de 4,4'-DDE similaire de l'ordre de 44 à 47 %. Ces deux classes diffèrent par leur pourcentage de 4,4'-DDD et 4,4'-DDT plus élevé pour la classe C4 que pour la classe C1. Inversement le pourcentage de HCB et γ -HCH est plus élevé pour la classe C1. De nombreuses anguilles jaunes sont présentes dans la classe C2 de 42 à 47 % pour les rivières St-Jean et Sud-Ouest, le lac St-Pierre, et l'estuaire de la Gironde et respectivement 63 et 80 % pour le lac St-François et l'estuaire de la Gironde. La classe C3 est marquée par un pourcentage élevé d'anguilles argentées 74 à 77 % dans la rivière Sud-Ouest, le lac St-François et l'estuaire de la Gironde. 50 % des anguilles jaunes du lac St-Pierre et de la Gironde sont regroupées dans la classe C3. Les classes C2 et C4 sont caractérisées par des pourcentages plus élevés en 4,4'-DDE, respectivement 77 et 64 % et des pourcentages moins élevés de 4,4'-DDT, HCB, γ -HCH et 2,4'-DDE par rapport aux classes C1 et C4.

La représentation du profil de contamination des PBDE en fonction des anguilles jaunes et argentées permet de distinguer 3 classes. La classe C1 est caractérisée par un pourcentage élevé en BDE-47 (65 %), un pourcentage de BDE-100 de 20% et de BDE-154 de 4 %. La majorité des anguilles jaunes (anguilles jaunes issues de la rivière St-Jean (100 %), des lacs St-Pierre (93 %) et St-François (97 %), du continuum fluvio estuarien de Gironde (Dordogne 43 %, Garonne 47 %, Gironde 50 %)) et argentées (anguilles argentées pêchées dans la rivière Sud-Ouest (93 %), le lac St-François (58 %) et l'estuaire de la Gironde (100 %)) sont présentes dans cette classe. La classe C3 tout comme la classe C1 a un pourcentage élevé en BDE-47 (61 %), cette classe diffère de la classe C1 par l'abondance des BDE-28 et BDE-209 (7 et 11 %) et la faible contribution des BDE-100 et -154 (4 et 0,3 %). Elle est caractérisée par les anguilles

jaunes (97 %) et argentées (94 %) issues du Domaine de Certes. Au contraire des classes C1 et C3, la classe C2 se distingue par son abondance en BDE-100 (39 %) et BDE-154 (7%), l'abondance en BDE-47 (46 %) est moins importante qu'au niveau des autres classes. La majorité des anguilles présentent dans la classe C2 sont des anguilles jaunes de la rivière Sud-Ouest 42 %, de Dordogne (43 %), de Gironde (47 %) et de la Garonne (40 %), ainsi que les anguilles argentées du lac St-François (42 %).

L'ensemble de ces différences de profil de contamination peuvent résulter d'une différence de régime alimentaire ou d'une différence dans les capacités de métabolisation des anguilles.

Annexes du Chapitre V : Etude de la bioamplification des micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans des systèmes fluviaux et estuariens

Table des matières

Annexe 1 : Régressions entre les valeurs de TMF et les valeurs de BMF_{TL}.

Supporting Information Publication n°3: Biomagnification study of hexabromocyclododecane (HBCD) diastereoisomers in five river ecosystems

Supporting Information Publication n°4: Variability of Trophic Magnification Factors for PBDEs in riverine food-webs

Annexe 1 :

Plusieurs régressions ont été faites entre les valeurs de TMF et les valeurs de BMF_{TL} (figure cidessous). Les valeurs de BMF_{TL} utilisées pour faire ces régressions sont les BMF_{TL} calculés pour les couples Bar commun / Crevette blanche (a), Bar commun / Anchois (b), Bar commun / Gobie (c) et Bar commun / Sprat (d) avec des teneurs normalisées par le taux de lipides. Pour les valeurs de TMF, les résultats obtenus avec le modèle GLMM avec des teneurs normalisées par le taux de lipides ont été utilisés.



Il n'y a pas de corrélation entre les BMF_{TL} des couples Bar commun / Anchois (b), Bar commun / Gobie (c), et Bar commun / Sprat (d) avec les TMF. Tandis qu'une corrélation positive est observée entre les BMF_{TL} des couples Bar communs / Crevettes blanches et les TMF (a) avec une *p*-value <0,05 avec pour équation de la droite de régression :

 $BMF_{TL} = -3,043 + 7,573 TMF$

Ainsi grâce à cette équation, il pourrait être envisagé d'échantillonner et de conduire des analyses seulement sur des bars communs et crevettes blanches afin de déterminer un BMF_{TL} qui permettra par la suite de déterminer un TMF. Ceci limiterait l'effort d'échantillonnage. Cependant, d'autres tests sur un plus grand nombre d'échantillons sont nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

Supporting Information

Biomagnification study of hexabromocyclododecane (HBCD) diastereoisomers in five river ecosystems

Mathilde Lauzent¹, Hélène Budzinski², Sylvie Augagneur², Karyn Le Menach², Gabriel Munoz¹, Caroline Simonnet-Laprade¹, Benoît Ferrari³, Marc Babut⁴, Olivier Perceval⁵, Pierre Labadie^{2,*}

¹: University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805, LPTC Research Group, F-33400 Talence, France

- ²: CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC Research Group F-33400 Talence, France
- ³: Centre Ecotox Eawag/EPFL ENAC IIE-GE, Station 2, CH-1015 Lausanne, Switzerland
- ⁴: IRSTEA, UR MALY, F- 69626 Villeurbanne, France
- ⁵: French Agency for Biodiversity/DREC, F-94300 Vincennes, France

* Corresponding author. Contact: pierre.labadie@u-bordeaux.fr

Table of Contents

Table SI-1: Sampling details

SI-1: Calculation procedure for fillet to whole-body conversion factor of HBCD levels

SI-2: Isotopic analyses: QA/QC

Table SI-2: Trophic Magnification Factors of Σ -HBCD, α -HBCD and γ -HBCD determined at site 3 with the GLMM model

Figure SI-1: Isotopic analyses: linearity of the response and stability of $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$ using two different dilution modes

Table SI-3: Concentrations of the HBCD isomers (ng.g⁻¹ ww) and lipid content in fish samples

Table SI-4: Concentrations of the HBCD isomers (ng.g⁻¹ ww) and lipid content in invertebrate samples

Figure SI-2: Box plot of δ^{13} C and δ^{15} N in invertebrate and fish samples

Figure SI-3: Isotopic signatures of fish and invertebrates ($\delta^{15}N vs \delta^{13}C$)

Table SI-5: Trophic Magnification Factors of Σ -HBCD, α -HBCD and γ -HBCD determined at the 5 sites using the 3 models (linear regression, GLMM and censored regression)

Table SI-6: Literature review of TMFs for Σ -HBCD, α -HBCD and γ -HBCD

	Taxa	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5
	Anisoptera		2	1	2	1
	Zygoptera		2	2	1	1
	Trichoptera				1	1
Insect	Simuliidae					1
	Chironomidae	1		2	1	
	Heteroptera			1		
	Baetidae					1
Castronad	Physa			1		
Gastropod	Potamopyrgus			1		
	Asellus aquaticus			1		
Crustacean	Gammarus		2		2	2
	Shrimp	2				
Bivalve	Corbicula	1				
Annelid	Leech					1
Oligochaete	Oligochaete	2	2	1	1	1
Fish	Squalius		5	0	10	Q
	cephalus		5	0	10	0
	Barbus barbus	20	4			8
	Sum	26	17	18	18	25

Table SI-1: Sampling details

SI-1: Calculation procedure for fillet to whole-body conversion factor of HBCD levels

In order to convert HBCD levels determined in fish fillets into HBCD levels in whole-body homogenate, a correction factor was applied when necessary. Due to the low detection rate of β -HBCD and γ -HBCD, this correction factor was calculated for α -HBCD only, but it was assumed that this correction factor could also be used for the other two isomers. A total of seven individuals were dissected into several "compartments": fillet, liver and offal, and a mass balance analysis was performed using Equation 1.

$$Equation \ 1: \ C_{whole-body} = \frac{C_{fillet} \times m_{fillet} + C_{liver} \times m_{liver} + C_{offal} \times m_{offal}}{m_{fillet} + m_{liver} + m_{offal}}$$

In first intention, the aim was to estimate the correction factor through a linear regression approach (HBCD_{whole-body} vs HBCD_{fillet}). However, due to the relatively small number of individuals available (7) and low R^2 , especially when concentrations were expressed in lipid weight (0.3), this approach was discarded. Instead, we opted for the calculation of a ratio (*F*) according to Equation 2. The median value of *F* was selected as the correction factor: 5.098 and 2.484 when concentrations were expressed on wet weight and lipid weight basis, respectively.

Equation 2:
$$F = \frac{C_{whole-body}}{C_{fillet}}$$

SI-2: Isotopic analyses: QA/QC

To ensure the quality of the isotopic data, several tests were performed.

Firstly, linearity was evaluated on the IAEA-N₂ standard for the $\delta^{15}N$ analysis and on the USG24 standard for the $\delta^{13}C$ analysis (see Figure SI-1). Linearity was tested with two different dilution modes. The first one, fixed dilution (set at 0%), allows to verify if the signal amplitude increases linearly with the sample amount and if the $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$ vary with the sample amount. The second one is a dynamic dilution mode: a variable dilution rate is applied, based on the signal acquired with the TCD (Thermal Conductivity Detector), so that the measured value remains as close as possible to the target value (target intensity set at 2000 mV for nitrogen and 6000 mV for carbon). This dilution mode allows to verify if the dilution rate increases with the sample amount its test sample and if the $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$ vary with the sample amount.

As shown by Figure SI-1, when using the fixed dilution mode, a linear response increase was observed for both N and C. However, a drift of δ^{15} N was observed for sample amounts larger than 1.15 mg and a drift of δ^{13} C was also observed for sample amounts lower than 0.02 mg or higher than 0.15 mg. Linearity tests carried out using dynamic dilution suggested that, except for the extreme test samples, amplitudes were close to fixed target intensities for both nitrogen or carbon. δ^{15} N was not affected by the sample amount and δ^{13} C drifted for sample amounts lower than 0.03 mg or higher than 0.12 mg

As described in the manuscript, the intermediate precision of the measurement was assessed by replicate analyses of USG-24 and IAEA-N₂ standards as well as an in-house control matrix (blue mussel *Mytilus edulis*). However, in order to further ensure the data quality, analyses were carried out in triplicates. The standard deviations (SD) were relatively small for both δ^{13} C (average SD: 0.5 ± 0.3 ‰, range: 0.1 - 2.5 ‰) and δ^{15} N (average SD: 0.2 ± 0.2 ‰, range: 0.01 - 1.2 ‰).

In order to determine whether the variability of isotopic data had an influence on the TMF value, TMFs at site 3 were calculated by considering three options: average $\delta^{15}N$ - SD, average $\delta^{15}N$ and average $\delta^{15}N + SD$. This test was carried out using the data acquired for the study site 3, because the SD observed for this site were higher than those observed for other sites; the GLMM model was used to perform this test. Results summarized in Table SI-2 revealed that the uncertainty on $\delta^{15}N$ had no significant influence on the TMF values. The only exception was the TMF of γ -HBCD expressed on lipid weight basis, which mays also be explained by the high percentage of censored data (44%). These tests show that the results were robust and relatively insensitive to the variability of $\delta^{15}N$ and its implications for TL determination.

Table	SI-2:	Trophic	Magnification	Factors	of \sum -HBCD,	a-HBCD	and γ -
HBCD) deter	·mined at	site 3 with the	GLMM	model		

		wet	weight basis	lipid weight basis		
Calculation of TL	Compounds	TMF	lower - upper 95% Cl	TMF	lower - upper 95% Cl	
Average δ ¹⁵ N - SD		1.33	1.31 – 1.35	1.53	1.34 – 1.71	
Average δ ¹⁵ N	∑-HBCD	1.47	1.44 – 1.49	1.59	1.38 - 1.80	
Average δ ¹⁵ N + SD		1.62	1.60 - 1.64	1.65	1.42 – 1.87	
Average δ ¹⁵ N - SD		1.22	1.18 – 1.25	1.50	1.30 - 1.69	
Average δ ¹⁵ N	α-HBCD	1.37	1.33 – 1.41	1.58	1.36 – 1.80	
Average δ ¹⁵ N + SD		1.56	1.51 – 1.61	1.65	1.41 – 1.89	
Average δ ¹⁵ N - SD		1.50	1.40 - 1.60	3.57	2.84 - 4.31	
Average δ ¹⁵ N	γ-HBCD	1.41	1.30 - 1.51	1.98	1.62 – 2.35	
Average δ ¹⁵ N + SD		1.30	1.19 - 1.40	1.41	1.20 - 1.63	



Figure SI-1: Isotopic analyses: linearity of the response and stability of $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$ using two different dilution modes

(a) fixed dilution mode (0%) and (b) dynamic dilution mode (target intensity set at 2000 mV for nitrogen and 6000 mV for carbon)

Table SI-3: Concentrations of the HBCD isomers (ng.g⁻¹ ww) and lipid content in fish samples

Sites	Fish (fillet)	Lipid content (%)	α-HBCD (ng.g⁻¹ ww)	β-HBCD (ng.g⁻¹ ww)	γ-HBCD (ng.g⁻¹ ww)	∑-HBCD (ng.g⁻¹ ww)
	mean ± SD	4.4 ± 1.2	5.02 ± 5.77	< LOD	0.26 ± 0.09	5.08 ± 5.72
	median	4.4	1.66		0.26	1.66
Site 1	min – max	2.7 – 7.0	0.29 – 20.86		< LOD – 0.39	0.41 - 20.86
	detection frequency		100	0	25	100
	mean ± SD	6.5 ± 3.9	2.20 ± 3.36	< LOD	0.09 ± 0.04	2.23 ± 3.34
Site 2	median	6.0	0.59		0.10	0.70
Site 2	min – max	2.4 - 15.9	0.09 - 9.11		< LOD - 0.12	0.09 - 9.11
	detection frequency		100	0	33	100
	mean ± SD	1.4 ± 0.9	0.82 ± 0.14	0.01	0.01	0.83 ± 0.14
Sito 2	median	1.4	0.77			0.78
Site 5	min – max	0.4 – 2.2	0.71 – 0.98	< LOD - 0.01	< LOD - 0.01	0.71 – 0.99
	detection frequency		100	25	25	100
	mean ± SD	1.2 ± 0.6	0.07 ± 0.05	< LOD	0.01	0.08 ± 0.05
Cite 4	median	1.2	0.05			0.05
Site 4	min – max	0.4 - 2.1	0.03 - 0.17		< LOD - 0.01	0.03 - 0.17
	detection frequency		100	0	20	100
	mean ± SD	4.8 ± 5.8	1.40 ± 0.75	0.02	0.05 ± 0.08	1.45 ± 0.80
City F	median	2.6	1.54		0.01	1.55
Site 5	min – max	0.4 - 16.2	0.06 – 2.29	< LOD - 0.02	0.01 - 0.21	0.09 – 2.50
	detection frequency		100	17	100	100
Sites	Fish (whole-body)	Lipid content (%)	α-HBCD (ng.g⁻¹ ww)	β-HBCD (ng.g⁻¹ ww)	γ-HBCD (ng.g⁻¹ ww)	∑-HBCD (ng.g⁻¹ ww)
	mean ± SD	7.5 ± 1.7	3.64 ± 0.42	0.07 ± 0.05	0.05 ± 0.02	3.76 ± 0.38
	median	7.2	3.52	0.06	0.05	3.67
Site 3	min – max	6.0 - 9.9	3.27 – 4.24	0.02 - 0.14	0.04 – 0 .08	3.41 - 4.30
	detection frequency		100	100	100	100
	mean ± SD	4.3 ± 2.9	1.70 ± 0.95	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	1.72 ± 0.96
City 4	median	3.6	1.82	0.03	0.02	1.72
Site 4	min – max	0.8 - 8.5	0.13 – 2.48	< LOD - 0.04	< LOD – 0.02	0.13 – 2.51
	detection frequency		100	40	40	100
	mean ± SD	4.4 ± 5.3	1.23 ± 1.47	0.06 ± 0.07	0.04 ± 0.03	1.26 ± 1.52
Cit. 5	median	1.9	0.48	0.06	0.05	0.48
Site 5	min – max	0.4 - 17.4	0.08 – 3.89	< LOD - 0.12	< LOD - 0.08	0.08 – 3.95
	detection frequency		100	20	50	100

Sites	Invertebrates	Lipid content (%)	α-HBCD (ng.g ⁻¹ ww)	β-HBCD (ng.g⁻¹ ww)	γ-HBCD (ng.g ⁻¹ ww)	∑-HBCD (ng.g⁻¹ ww)
	mean ± SD	5.3 ± 2.3	0.77 ± 0.54	< LOD	0.13 ± 0.11	0.75 ± 0.60
Site	median	4.3	0.81		0.10	0.60
1	min – max	3.7 – 9.6	0.20 – 1.36		0.05 – 0.32	0.09 – 1.54
	detection frequency		83	0	100	100
	mean ± SD	4.9 ± 1.7	0.22 ± 0.16	< LOD	0.10 ± 0.10	0.28 ± 0.24
Site	median	4.4	0.26		0.05	0.19
2	min – max	3.0 - 8.6	0.07 – 0.49		< LOD - 0.30	0.04 – 0.79
	detection frequency		100	0	88	100
	mean ± SD	5.8 ± 3.1	0.58 ± 0.58	0.08 ± 0.06	0.04 ± 0.02	0.63 ± 0.62
Site	median	5.5	0.34	0.09	0.04	0.36
3	min – max	1.5 – 11.2	0.14 - 1.81	< LOD - 0.14	< LOD - 0.07	0.14 - 1.90
	detection frequency		100	30	50	100
	mean ± SD	6.6 ± 2.7	1.37 ± 0.93	0.09	0.06 ± 0.02	1.41 ± 0.92
Site	median	6.1	1.58		0.05	1.64
4	min – max	3.3 - 10.6	0.25 – 2.70	< LOD - 0.09	< LOD - 0.09	0.25 – 2.74
	detection frequency		100	13	50	100
	mean ± SD	5.1 ± 2.8	1.39 ± 1.57	0.02	0.13 ± 0.07	1.47 ± 1.64
Site	median	5.3	0.60		0.12	0.69
Site 5	min – max	1.4 - 10.9	< LOD – 1.57	< LOD - 0.02	< LOD - 0.23	< LOD – 4.83
	detection		89	11	56	89

Table SI-4: Concentrations of the HBCD isomers (ng.g⁻¹ ww) and lipid content in invertebrate samples

Figure SI-2: Box plot of δ 13C and δ 15N in invertebrate and fish samples



Identical letters indicate the absence of significant difference



Figure SI-3: Isotopic signatures of fish and invertebrates ($\delta^{15}N vs \delta^{13}C$)

Isotopic signatures of fish and invertebrates ($\delta^{15}N vs \delta^{1}3C$) for site 1 (a), site 2 (b), site 3 (c), site 4 (d) and site 5 (e).

Table SI-5: Trophic Magnification Factors of \sum -HBCD, α -HBCD and γ -HBCD determined at the 5 sites using the 3 models (linear regression, GLMM and censored regression)

		wet weight basis				lipid weight basis	;	
Sites	Compounds	тие	lower - upper	n-yalue	тие	lower - upper	n-value	model
		11011	95% CI	p-vulue	11011	95% CI	p-vulue	
1		8.19	7.23 – 9.14	0.0001	4.97	4.14 – 5.80	0.0005	
2		8.25	6.61 – 9.88	0.02	NS		0.17	linear
3		2.18	1.63 –2.73	0.01	NS		0.051	regression
4		NS		0.79	NS		0.23	108.000.011
5		4.22	3.44 – 4.99	0.0007	2.55	1.96 – 3.14	0.003	
1		7.92	6.52 – 9.32		4.80	4.16 – 5.44		
2		3.40	1.66 – 5.14		2.16	0.96 – 3.35		
3	∑-HBCD	1.46	1.44 – 1.49		1.59	1.38 – 1.80		GLMM
4		0.86	0.58 – 1.14		0.53	0.45 – 0.62		
5	-	2.83	2.20 - 3.47		2.58	2.39 – 2.78		
1		NS		0.07	3.33		0.05	
2		11.83		0.04	NS		0.23	censored
3		2.66		0.005	NS		0.23	regression
4		NS		1.00	NS		0.26	
5		4.69		0.006	2.73		0.005	
1		10.96	9.88 – 12.04	0.0001	6.65	5.71 – 7.59	0.0003	
2		10.03	8.13 – 11.92	0.02	NS		0.16	linear
3		2.23	1.65 – 2.81	0.01	NS		0.052	regression
4		NS		0.74	NS		0.21	regression
5		4.85	4.05 – 5.65	0.0004	2.93	2.33 – 3.53	0.001	
1		11.36	8.41 – 14.30		6.71	5.33 – 8.09		
2		3.64	1.18 – 6.10		2.36	0.68 – 4.03		
3	α-HBCD	1.37	1.33 – 1.41		1.58	1.36 – 1.80		GLMM
4		0.82	0.53 – 1.11		0.51	0.43 – 0.60		
5		3.32	2.33 – 4.32		3.84	3.23 - 4.46		
1		NS		0.07	NS		0.06	
2		14.74		0.03	NS		0.15	
3		2.83		0.003	NS		0.20	censored
4		NS		1.00	NS		0.23	regression
5		5.92		0.003	3.35		0.002	
1		0.47	0.18 – 0.77		0.23	0.03 - 0.43		
2		0.70	0.39 – 1.01		0.22	0.11 – 0.34		
3		1.41	1.30 – 1.51		1.98	1.62 – 2.35		GLMM
4		3.64	-2.91 – -0.14		2.00	-1.54 – 5.54		
5	V-HBCD	4.00	-0.14 – 8.14		1.69	0.88 – 2.51		
1	γ ⁻ ΠΟCD	NS		0.66			0.50	
2		NS		0.76			0.33	
3		NS		0.21			0.56	censored
4		NS		0.48			0.75	regression
5		NS		0.29			0.60	

TMF and lower-upper 95 % CI given only for statistically significant relationships. NS: not significant, p-value > 0.05.

Geographic range	Ecosystem	Туре	TL range	Fish fraction	Adjustment to lipid content?	∑- HBCD	α-HBCD	γ- HBCD	Reference
Arctic	М	Coastal	2.0 - 5.0	WB/Blubber	Yes	-	2.1	0.5	(Tomy et al., 2008)
Arctic	Μ	Coastal	2.0 - 4.0	F	Yes	-	2.6	0.3	(Haukås et al., 2010)
Arctic	М	Coastal	2.0 - 4.0	F	No	-	9.1	0.9	(Haukås et al., 2010)
Temperate	М	Sea	2.00 - 4.92	F	Yes	1.68	1.74	-	(Zhang et al., 2013)
Temperate	FW	Lake	1.0 - 5.0	WB	No	6.3	-	-	(Tomy et al., 2004)
Temperate	FW	Lake	$\approx 0.7-2.5$	F	Yes	3.1	2.3	4.8	(Law et al., 2006)
Temperate	FW	Lake	2.00 - 5.06	F	Yes	2.44	2.58	-	(Zhang et al., 2013)
Temperate	FW	Natural pond*	$\approx 2.0-4.5$	WB	Yes	1.83	2.19 - 2.22	-	(Wu et al., 2010a)
Temperate	FW	Lake	NR	F	Yes	1.8	-	-	(Poma et al., 2014c)

Table SI-6: Literature review of TMFs for Σ -HBCD, α -HBCD and γ -HBCD

M: marine; FW: freshwater; F: fillet; WB: whole-body; NR: not reported; * in e-waste recycling site

Supporting Information

Variability of Trophic Magnification Factors for PBDEs in riverine food-webs

Mathilde Lauzent¹, Marc Babut², Benoît Ferrari³, Pierre Labadie⁴, Karyn Le Menach⁴, Laurent Peluhet⁴, Olivier Perceval⁵, Hélène Budzinski^{4*}

- ¹: Bordeaux University, EPOC, UMR 5805, LPTC Research Group, F-33400 Talence, France
- ²: IRSTEA, UR MALY, F- 69626 Villeurbanne, France
- ³: Centre Ecotox Eawag/EPFL ENAC IIE-GE, Station 2, CH-1015 Lausanne, Switzerland
- ⁴: CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC Research Group F-33400 Talence, France
- ⁵: French Agency for Biodiversity/DREC, F-94300 Vincennes, France

* Corresponding author: helene.budzinski@u-bordeaux.fr

Annexes

Table of Contents

 Table SI-1: Sampling details

SI-1: Calculation procedure for mass balance analysis

Table SI-2: Mass and length of fish from the five sites

Table SI-3: Concentrations of PBDEs (ng.g⁻¹ dw) in sediments

Table SI-4: Concentrations of PBDEs (ng.g⁻¹ ww) and lipid content in invertebrates and whole body of fish

Table SI-5: Concentrations of PBDEs (ng.g⁻¹ ww) and lipid content in fillet of fish

Figures SI-1: Box plot of δ^{13} C and δ^{15} N in invertebrate and fish samples

Figures SI-2: Isotopic signatures of fish and invertebrates from the 5 sites.

Table SI-6: Literature review of TMFs for PBDE congeners

Figure SI-3: Comparison of TMF values from lakes with the current study

Figure SI-4: Comparison of TMF values from marine (including estuaries) and freshwater systems

Таха		Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5
Annelid	Leech		1		1	1
Rivalvo	Corbicula					1
Divalve	Pisidium				1	
	Asellus					1
Crustacoan	aquaticus					T
Crustacean	Gammarus		1	1	1	1
	Shrimp		1			
Castropod	Radix		1			
Gastropou	Stagnicola		1			
	Anisoptera		1	1	1	1
	Chironomidae					1
	Corixidae		1			
	Ephemera		1	1	1	
Incoct	danica		1	T	Ŧ	
IIISECL	Ephemeroptera	1	1	1	1	1
	Heptageniidae		1			
	Simuliidae				1	
	Trichoptera		1	1	1	1
	Zygoptera	1	1	1	1	1
Oligochaete	Oligochaete	1			1	1
	Barbus barbus	8	4	9	5	
Fish	Squalius		7			Q
	cephalus		/			0
	Sum	11	23	15	15	18

Table SI-1: Sampling details

SI-1: Calculation procedure for mass balance analysis

Fish were generally analysed as whole fish homogenates; a number of individuals (n=12) were dissected in order to measure PBDEs levels in three organs or compartments (i.e. fillet, liver, and offal). With these 12 individuals, a mass balance analysis (Equation 3) was performed in order to relate fillet to whole body concentrations.

Equation 3: $C_{whole-body} = \frac{C_{fillet} \times m_{fillet} + C_{liver} \times m_{liver} + C_{offal} \times m_{offal}}{m_{fillet} + m_{liver} + m_{offal}}$

Sites	Mass (g)		Length (mm)			
Siles	mean ± std deviation	min – max	mean ± std deviation	min – max		
Site 1	42 ± 22	25 – 85	148 ± 24	123 – 190		
Site 2	447 ± 235	25 – 776	298 ± 88	120 - 409		
Site 3	130 ± 295	10 - 913	169 ± 114	99 – 459		
Site 4	55 ± 6	48 – 63	165 ± 6	159 – 173		
Site 5	151 ± 121	54 – 435	210 ± 48	152 – 312		

Table SI-2: Mass and length of fish from the five sites

Table SI-3: Concentrations of PBDEs (ng.g⁻¹ dw) in sediments

	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5
BDE 28	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
BDE 49	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,87</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,87</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,87</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,87</td></lod<>	0,87
BDE 47	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,24</td><td>0,47</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,24</td><td>0,47</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,24</td><td>0,47</td></lod<>	0,24	0,47
BDE 66	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
BDE 100	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,10</td><td>0,12</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,10</td><td>0,12</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,10</td><td>0,12</td></lod<>	0,10	0,12
BDE 99	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,32</td><td>0,70</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,32</td><td>0,70</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,32</td><td>0,70</td></lod<>	0,32	0,70
BDE 126	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
BDE 154	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,07</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,07</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,07</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,07</td></lod<>	0,07
BDE 153	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,08</td><td>0,06</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,08</td><td>0,06</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,08</td><td>0,06</td></lod<>	0,08	0,06
BDE 183	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,08</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,08</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,08</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	0,08	<lod< td=""></lod<>
BDE 209	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>3147</td><td>19,8</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>3147</td><td>19,8</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>3147</td><td>19,8</td></lod<>	3147	19,8
∑PBDE	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>3148</td><td>22,1</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>3148</td><td>22,1</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>3148</td><td>22,1</td></lod<>	3148	22,1
∑PBDEwfd	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,66</td><td>1,42</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,66</td><td>1,42</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,66</td><td>1,42</td></lod<>	0,66	1,42

Annexes

		Site 1		Site 2			Site 3			Site 4			Site 5			
		mean ± std deviation	min - max	detection frequency (%)	mean ± std deviation	min - max	detection frequency (%)	mean ± std deviation	min - max	detection frequency (%)	mean±std deviation	min - max	detection frequency (%)	mean±std deviation	min - max	detection frequency (%)
	Lipid content (%)	11 ± 2	9 – 12		9 ± 5	2 – 21		12 ± 6	5 – 21		9 ± 5	1 – 15		5 ± 4	2 – 12	70
	BDE 28	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.02 ± 0.002</td><td><lod -="" 0.02<="" td=""><td>33</td><td>0.01 ± 0.004</td><td><lod -="" 0.02<="" td=""><td>33</td><td>0.02 ± 0.006</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>30</td><td>0.01 ± 0.005</td><td><lod -="" 0.02<="" td=""><td>30</td></lod></td></lod></td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>0.02 ± 0.002</td><td><lod -="" 0.02<="" td=""><td>33</td><td>0.01 ± 0.004</td><td><lod -="" 0.02<="" td=""><td>33</td><td>0.02 ± 0.006</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>30</td><td>0.01 ± 0.005</td><td><lod -="" 0.02<="" td=""><td>30</td></lod></td></lod></td></lod></td></lod></td></lod<>	0	0.02 ± 0.002	<lod -="" 0.02<="" td=""><td>33</td><td>0.01 ± 0.004</td><td><lod -="" 0.02<="" td=""><td>33</td><td>0.02 ± 0.006</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>30</td><td>0.01 ± 0.005</td><td><lod -="" 0.02<="" td=""><td>30</td></lod></td></lod></td></lod></td></lod>	33	0.01 ± 0.004	<lod -="" 0.02<="" td=""><td>33</td><td>0.02 ± 0.006</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>30</td><td>0.01 ± 0.005</td><td><lod -="" 0.02<="" td=""><td>30</td></lod></td></lod></td></lod>	33	0.02 ± 0.006	<lod -="" 0.03<="" td=""><td>30</td><td>0.01 ± 0.005</td><td><lod -="" 0.02<="" td=""><td>30</td></lod></td></lod>	30	0.01 ± 0.005	<lod -="" 0.02<="" td=""><td>30</td></lod>	30
	BDE 49	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.03</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>8</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.09 ± 0.03</td><td><lod -="" 0.12<="" td=""><td>60</td><td>0.04 ± 0.05</td><td><lod -="" 0.13<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>0.03</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>8</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.09 ± 0.03</td><td><lod -="" 0.12<="" td=""><td>60</td><td>0.04 ± 0.05</td><td><lod -="" 0.13<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod></td></lod<>	0	0.03	<lod -="" 0.03<="" td=""><td>8</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.09 ± 0.03</td><td><lod -="" 0.12<="" td=""><td>60</td><td>0.04 ± 0.05</td><td><lod -="" 0.13<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod>	8	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.09 ± 0.03</td><td><lod -="" 0.12<="" td=""><td>60</td><td>0.04 ± 0.05</td><td><lod -="" 0.13<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>0.09 ± 0.03</td><td><lod -="" 0.12<="" td=""><td>60</td><td>0.04 ± 0.05</td><td><lod -="" 0.13<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod></td></lod<>	0	0.09 ± 0.03	<lod -="" 0.12<="" td=""><td>60</td><td>0.04 ± 0.05</td><td><lod -="" 0.13<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod>	60	0.04 ± 0.05	<lod -="" 0.13<="" td=""><td>50</td></lod>	50
	BDE 47	0.10 ± 0.04	0.06 - 0.14	100	0.06 ± 0.03	<lod -="" 0.13<="" td=""><td>83</td><td>0.08 ± 0.07</td><td><lod -="" 0.20<="" td=""><td>83</td><td>0.79 ± 0.61</td><td><lod -="" 1.8<="" td=""><td>90</td><td>0.52 ± 0.49</td><td><lod -="" 1.6<="" td=""><td>90</td></lod></td></lod></td></lod></td></lod>	83	0.08 ± 0.07	<lod -="" 0.20<="" td=""><td>83</td><td>0.79 ± 0.61</td><td><lod -="" 1.8<="" td=""><td>90</td><td>0.52 ± 0.49</td><td><lod -="" 1.6<="" td=""><td>90</td></lod></td></lod></td></lod>	83	0.79 ± 0.61	<lod -="" 1.8<="" td=""><td>90</td><td>0.52 ± 0.49</td><td><lod -="" 1.6<="" td=""><td>90</td></lod></td></lod>	90	0.52 ± 0.49	<lod -="" 1.6<="" td=""><td>90</td></lod>	90
	BDE 66	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.03 ± 0.003</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>30</td><td>0.02 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>30</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.03 ± 0.003</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>30</td><td>0.02 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>30</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.03 ± 0.003</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>30</td><td>0.02 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>30</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.03 ± 0.003</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>30</td><td>0.02 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>30</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.03 ± 0.003</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>30</td><td>0.02 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>30</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>0.03 ± 0.003</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>30</td><td>0.02 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>30</td></lod></td></lod></td></lod<>	0	0.03 ± 0.003	<lod -="" 0.03<="" td=""><td>30</td><td>0.02 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>30</td></lod></td></lod>	30	0.02 ± 0.02	<lod -="" 0.04<="" td=""><td>30</td></lod>	30
tes	BDE 100	0.02	<lod -="" 0.02<="" td=""><td>33</td><td>0.03 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>33</td><td>0.02 ± 0.006</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>50</td><td>0.25 ± 0.20</td><td><lod -="" 0.49<="" td=""><td>80</td><td>0.22 ± 0.21</td><td><lod -="" 0.59<="" td=""><td>60</td></lod></td></lod></td></lod></td></lod></td></lod>	33	0.03 ± 0.02	<lod -="" 0.06<="" td=""><td>33</td><td>0.02 ± 0.006</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>50</td><td>0.25 ± 0.20</td><td><lod -="" 0.49<="" td=""><td>80</td><td>0.22 ± 0.21</td><td><lod -="" 0.59<="" td=""><td>60</td></lod></td></lod></td></lod></td></lod>	33	0.02 ± 0.006	<lod -="" 0.03<="" td=""><td>50</td><td>0.25 ± 0.20</td><td><lod -="" 0.49<="" td=""><td>80</td><td>0.22 ± 0.21</td><td><lod -="" 0.59<="" td=""><td>60</td></lod></td></lod></td></lod>	50	0.25 ± 0.20	<lod -="" 0.49<="" td=""><td>80</td><td>0.22 ± 0.21</td><td><lod -="" 0.59<="" td=""><td>60</td></lod></td></lod>	80	0.22 ± 0.21	<lod -="" 0.59<="" td=""><td>60</td></lod>	60
ebra	BDE 99	0.19 ± 0.14	0.06 - 0.33	100	0.04 ± 0.03	<lod -="" 0.09<="" td=""><td>50</td><td>0.05 ± 0.03</td><td><lod -="" 0.10<="" td=""><td>83</td><td>0.66 ± 0.48</td><td><lod -="" 1.6<="" td=""><td>90</td><td>0.46 ± 0.44</td><td><lod 1.5<="" td="" –=""><td>90</td></lod></td></lod></td></lod></td></lod>	50	0.05 ± 0.03	<lod -="" 0.10<="" td=""><td>83</td><td>0.66 ± 0.48</td><td><lod -="" 1.6<="" td=""><td>90</td><td>0.46 ± 0.44</td><td><lod 1.5<="" td="" –=""><td>90</td></lod></td></lod></td></lod>	83	0.66 ± 0.48	<lod -="" 1.6<="" td=""><td>90</td><td>0.46 ± 0.44</td><td><lod 1.5<="" td="" –=""><td>90</td></lod></td></lod>	90	0.46 ± 0.44	<lod 1.5<="" td="" –=""><td>90</td></lod>	90
verte	BDE 126	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td></lod<>	0
Ē	BDE 154	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.04 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.07<="" td=""><td>50</td><td>0.03 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.04 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.07<="" td=""><td>50</td><td>0.03 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.04 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.07<="" td=""><td>50</td><td>0.03 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.04 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.07<="" td=""><td>50</td><td>0.03 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.04 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.07<="" td=""><td>50</td><td>0.03 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>0.04 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.07<="" td=""><td>50</td><td>0.03 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod></td></lod<>	0	0.04 ± 0.02	<lod -="" 0.07<="" td=""><td>50</td><td>0.03 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod>	50	0.03 ± 0.02	<lod -="" 0.06<="" td=""><td>50</td></lod>	50
	BDE 153	0.018	<lod -="" 0.02<="" td=""><td>33</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.03</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>17</td><td>0.07 ± 0.03</td><td><lod -="" 0.13<="" td=""><td>60</td><td>0.04 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>40</td></lod></td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod>	33	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.03</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>17</td><td>0.07 ± 0.03</td><td><lod -="" 0.13<="" td=""><td>60</td><td>0.04 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>40</td></lod></td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>0.03</td><td><lod -="" 0.03<="" td=""><td>17</td><td>0.07 ± 0.03</td><td><lod -="" 0.13<="" td=""><td>60</td><td>0.04 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>40</td></lod></td></lod></td></lod></td></lod<>	0	0.03	<lod -="" 0.03<="" td=""><td>17</td><td>0.07 ± 0.03</td><td><lod -="" 0.13<="" td=""><td>60</td><td>0.04 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>40</td></lod></td></lod></td></lod>	17	0.07 ± 0.03	<lod -="" 0.13<="" td=""><td>60</td><td>0.04 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.06<="" td=""><td>40</td></lod></td></lod>	60	0.04 ± 0.02	<lod -="" 0.06<="" td=""><td>40</td></lod>	40
	BDE 183	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.08</td><td><lod -="" 0.08<="" td=""><td>10</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.08</td><td><lod -="" 0.08<="" td=""><td>10</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.08</td><td><lod -="" 0.08<="" td=""><td>10</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.08</td><td><lod -="" 0.08<="" td=""><td>10</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.08</td><td><lod -="" 0.08<="" td=""><td>10</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.08</td><td><lod -="" 0.08<="" td=""><td>10</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.08</td><td><lod -="" 0.08<="" td=""><td>10</td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>0.08</td><td><lod -="" 0.08<="" td=""><td>10</td></lod></td></lod<>	0	0.08	<lod -="" 0.08<="" td=""><td>10</td></lod>	10
	BDE 209	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>61 ± 116</td><td><lod 366<="" td="" –=""><td>90</td><td>5.3</td><td><lod 5.3<="" td="" –=""><td>10</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>61 ± 116</td><td><lod 366<="" td="" –=""><td>90</td><td>5.3</td><td><lod 5.3<="" td="" –=""><td>10</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>61 ± 116</td><td><lod 366<="" td="" –=""><td>90</td><td>5.3</td><td><lod 5.3<="" td="" –=""><td>10</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>61 ± 116</td><td><lod 366<="" td="" –=""><td>90</td><td>5.3</td><td><lod 5.3<="" td="" –=""><td>10</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>61 ± 116</td><td><lod 366<="" td="" –=""><td>90</td><td>5.3</td><td><lod 5.3<="" td="" –=""><td>10</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>61 ± 116</td><td><lod 366<="" td="" –=""><td>90</td><td>5.3</td><td><lod 5.3<="" td="" –=""><td>10</td></lod></td></lod></td></lod<>	0	61 ± 116	<lod 366<="" td="" –=""><td>90</td><td>5.3</td><td><lod 5.3<="" td="" –=""><td>10</td></lod></td></lod>	90	5.3	<lod 5.3<="" td="" –=""><td>10</td></lod>	10
	Σpbde	0.30 ± 0.17	0.13 - 0.47	100	0.11 ± 0.06	<lod -="" 0.25<="" td=""><td>83</td><td>0.15 ± 0.12</td><td><lod -="" 0.35<="" td=""><td>83</td><td>56 ± 111</td><td>1.3 – 368</td><td>100</td><td>1.8 ± 1.9</td><td><lod 6.2<="" td="" –=""><td>90</td></lod></td></lod></td></lod>	83	0.15 ± 0.12	<lod -="" 0.35<="" td=""><td>83</td><td>56 ± 111</td><td>1.3 – 368</td><td>100</td><td>1.8 ± 1.9</td><td><lod 6.2<="" td="" –=""><td>90</td></lod></td></lod>	83	56 ± 111	1.3 – 368	100	1.8 ± 1.9	<lod 6.2<="" td="" –=""><td>90</td></lod>	90
	$\sum \text{PBDE}_{\text{WFD}}$	0.30 ± 0.17	0.13 - 0.47	100	0.11 ± 0.06	<lod -="" 0.25<="" td=""><td>83</td><td>0.15 ± 0.12</td><td><lod -="" 0.35<="" td=""><td>83</td><td>1.7 ± 1.2</td><td><lod -="" 4.1<="" td=""><td>90</td><td>1.2 ± 1.0</td><td><lod 2.7<="" td="" –=""><td>90</td></lod></td></lod></td></lod></td></lod>	83	0.15 ± 0.12	<lod -="" 0.35<="" td=""><td>83</td><td>1.7 ± 1.2</td><td><lod -="" 4.1<="" td=""><td>90</td><td>1.2 ± 1.0</td><td><lod 2.7<="" td="" –=""><td>90</td></lod></td></lod></td></lod>	83	1.7 ± 1.2	<lod -="" 4.1<="" td=""><td>90</td><td>1.2 ± 1.0</td><td><lod 2.7<="" td="" –=""><td>90</td></lod></td></lod>	90	1.2 ± 1.0	<lod 2.7<="" td="" –=""><td>90</td></lod>	90
	Lipid content (%)	11 ± 2	9 - 13		10 ± 8	5 – 28		15 ± 3	12 – 19		18 ± 3	14– 22		8 ± 3	4 – 12	
	BDE 28	0.024	<lod -="" 0.02<="" td=""><td>25</td><td>0.02 ± 0.01</td><td><lod -="" 0.02<="" td=""><td>27</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.05 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.08<="" td=""><td>80</td><td>0.09 ± 0.05</td><td><lod -="" 0.15<="" td=""><td>75</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod></td></lod>	25	0.02 ± 0.01	<lod -="" 0.02<="" td=""><td>27</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.05 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.08<="" td=""><td>80</td><td>0.09 ± 0.05</td><td><lod -="" 0.15<="" td=""><td>75</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod>	27	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.05 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.08<="" td=""><td>80</td><td>0.09 ± 0.05</td><td><lod -="" 0.15<="" td=""><td>75</td></lod></td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>0.05 ± 0.02</td><td><lod -="" 0.08<="" td=""><td>80</td><td>0.09 ± 0.05</td><td><lod -="" 0.15<="" td=""><td>75</td></lod></td></lod></td></lod<>	0	0.05 ± 0.02	<lod -="" 0.08<="" td=""><td>80</td><td>0.09 ± 0.05</td><td><lod -="" 0.15<="" td=""><td>75</td></lod></td></lod>	80	0.09 ± 0.05	<lod -="" 0.15<="" td=""><td>75</td></lod>	75
	BDE 49	0.08 ± 0.02	0.07 - 0.10	100	0.04 ± 0.01	<lod -="" 0.05<="" td=""><td>27</td><td>0.05 ± 0.000</td><td><lod -="" 0.05<="" td=""><td>33</td><td>0.39 ± 0.07</td><td>0.33 - 0.47</td><td>100</td><td>0.09 ± 0.02</td><td>0.07 - 0.12</td><td>100</td></lod></td></lod>	27	0.05 ± 0.000	<lod -="" 0.05<="" td=""><td>33</td><td>0.39 ± 0.07</td><td>0.33 - 0.47</td><td>100</td><td>0.09 ± 0.02</td><td>0.07 - 0.12</td><td>100</td></lod>	33	0.39 ± 0.07	0.33 - 0.47	100	0.09 ± 0.02	0.07 - 0.12	100
	BDE 47	1.6 ± 0.20	1.5 – 1.9	100	0.38 ± 0.35	0.07 – 1.2	100	0.93 ± 0.17	0.71 – 1.1	100	7.2 ± 1.5	5.6 - 9.0	100	2.6 ± 1.0	1.7 – 4.0	100
Ę	BDE 66	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.039</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>25</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.039</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>25</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.039</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>25</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.039</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>25</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.039</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>25</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.039</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>25</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.039</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>25</td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>0.039</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>25</td></lod></td></lod<>	0	0.039	<lod -="" 0.04<="" td=""><td>25</td></lod>	25
bod	BDE 100	0.23 ± 0.02	0.21 - 0.25	100	0.08 ± 0.06	<lod -="" 0.23<="" td=""><td>91</td><td>0.10 ± 0.02</td><td>0.08 - 0.12</td><td>100</td><td>1.1 ± 0.28</td><td>0.75 - 1.4</td><td>100</td><td>0.72 ± 0.36</td><td>0.34 - 1.2</td><td>100</td></lod>	91	0.10 ± 0.02	0.08 - 0.12	100	1.1 ± 0.28	0.75 - 1.4	100	0.72 ± 0.36	0.34 - 1.2	100
ole	BDE 99	0.04	<lod -="" 0.04<="" td=""><td>25</td><td>0.04</td><td><lod -="" 0.04<="" td=""><td>9</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.07 ± 0.03</td><td>0.05 - 0.11</td><td>100</td><td>0.07 ± 0.04</td><td><lod -="" 0.10<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod></td></lod>	25	0.04	<lod -="" 0.04<="" td=""><td>9</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.07 ± 0.03</td><td>0.05 - 0.11</td><td>100</td><td>0.07 ± 0.04</td><td><lod -="" 0.10<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod>	9	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.07 ± 0.03</td><td>0.05 - 0.11</td><td>100</td><td>0.07 ± 0.04</td><td><lod -="" 0.10<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>0.07 ± 0.03</td><td>0.05 - 0.11</td><td>100</td><td>0.07 ± 0.04</td><td><lod -="" 0.10<="" td=""><td>50</td></lod></td></lod<>	0	0.07 ± 0.03	0.05 - 0.11	100	0.07 ± 0.04	<lod -="" 0.10<="" td=""><td>50</td></lod>	50
h M	BDE 126	0.05	<lod -="" 0.05<="" td=""><td>25</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.09 ± 0.03</td><td>0.05 - 0.12</td><td>100</td><td>0.15 ± 0.10</td><td><lod -="" 0.26<="" td=""><td>75</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod>	25	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.09 ± 0.03</td><td>0.05 - 0.12</td><td>100</td><td>0.15 ± 0.10</td><td><lod -="" 0.26<="" td=""><td>75</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.09 ± 0.03</td><td>0.05 - 0.12</td><td>100</td><td>0.15 ± 0.10</td><td><lod -="" 0.26<="" td=""><td>75</td></lod></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.09 ± 0.03</td><td>0.05 - 0.12</td><td>100</td><td>0.15 ± 0.10</td><td><lod -="" 0.26<="" td=""><td>75</td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>0.09 ± 0.03</td><td>0.05 - 0.12</td><td>100</td><td>0.15 ± 0.10</td><td><lod -="" 0.26<="" td=""><td>75</td></lod></td></lod<>	0	0.09 ± 0.03	0.05 - 0.12	100	0.15 ± 0.10	<lod -="" 0.26<="" td=""><td>75</td></lod>	75
lish	BDE 154	0.11 ± 0.04	0.08 - 0.16	100	0.06 ± 0.05	<lod -="" 0.15<="" td=""><td>91</td><td>0.14 ± 0.04</td><td>0.08 - 0.19</td><td>100</td><td>0.34 ± 0.08</td><td>0.21 - 0.42</td><td>100</td><td>0.28 ± 0.22</td><td>0.06 - 0.59</td><td>100</td></lod>	91	0.14 ± 0.04	0.08 - 0.19	100	0.34 ± 0.08	0.21 - 0.42	100	0.28 ± 0.22	0.06 - 0.59	100
-	BDE 153	0.06 ± 0.01	0.05 - 0.07	100	0.03 ± 0.01	<lod -="" 0.04<="" td=""><td>18</td><td>0.07 ± 0.02</td><td>0.04 - 0.09</td><td>100</td><td>0.29 ± 0.07</td><td>0.17 – 0.37</td><td>100</td><td>0.16 ± 0.09</td><td><lod -="" 0.26<="" td=""><td>75</td></lod></td></lod>	18	0.07 ± 0.02	0.04 - 0.09	100	0.29 ± 0.07	0.17 – 0.37	100	0.16 ± 0.09	<lod -="" 0.26<="" td=""><td>75</td></lod>	75
	BDE 183	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td></lod<>	0
	BDE 209	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td></lod<>	0
	∑pbde	2.1 ± 0.28	1.9 – 2.5	100	0.52 ± 0.47	0.07 - 1.7	100	1.3 ± 0.2	0.97 – 1.5	100	9.5 ± 2.0	7.3 – 12	100	4.1 ± 1.7	2.61 - 6.52	100
	∑PBDE _{WFD}	2.0 ± 0.24	1.8 – 2.4	100	0.51 ± 0.45	0.07 – 1.7	100	1.2 ± 0.22	0.92 – 1.5	100	9.0 ± 2.0	6.9 - 11	100	3.8 ± 1.6	2.45 - 6.15	100

Table SI-4: Concentrations of PBDEs (ng.g⁻¹ ww) and lipid content in invertebrates and whole body of fish

			Site 1			Site 3		Site 5			
		mean ± std deviation	min - max	detection frequency (%)	mean ± std deviation	min - max	detection frequency (%)	mean ± std deviation	min - max	detection frequency (%)	
	Lipid content (%)	8 ± 1	7 – 9		4 ± 3	1-7		5 ± 1	3 – 5		
	BDE 28	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td>0.01</td><td><lod -="" 0.01<="" td=""><td>33</td><td>0.03 ± 0.01</td><td>0.02 - 0.03</td><td>100</td></lod></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td>0.01</td><td><lod -="" 0.01<="" td=""><td>33</td><td>0.03 ± 0.01</td><td>0.02 - 0.03</td><td>100</td></lod></td></lod<>	0	0.01	<lod -="" 0.01<="" td=""><td>33</td><td>0.03 ± 0.01</td><td>0.02 - 0.03</td><td>100</td></lod>	33	0.03 ± 0.01	0.02 - 0.03	100	
	BDE 49	0.04 ± 0.01	0.03 - 0.04	100	0.03	<lod -="" 0.03<="" td=""><td>33</td><td>0.03 ± 0.01</td><td>0.02 - 0.04</td><td>100</td></lod>	33	0.03 ± 0.01	0.02 - 0.04	100	
	BDE 47	1.0 ± 0.15	0.85 – 1.2	100	0.41 ± 0.27	0.21 - 0.72	100	0.86 ± 0.11	0.76 – 0.99	100	
	BDE 66	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td></lod<>	0	
(j	BDE 100	0.15 ± 0.04	0.09 - 0.18	100	0.04 ± 0.03	0.02 - 0.08	100	0.18 ± 0.03	0.15 – 0.22	100	
ish (fille	BDE 99	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td></lod<>	0	
	BDE 126	0.01	<lod -="" 0.01<="" td=""><td>25</td><td>0.02</td><td><lod -="" 0.02<="" td=""><td>33</td><td>0.02 ± 0.002</td><td>0.02 - 0.03</td><td>100</td></lod></td></lod>	25	0.02	<lod -="" 0.02<="" td=""><td>33</td><td>0.02 ± 0.002</td><td>0.02 - 0.03</td><td>100</td></lod>	33	0.02 ± 0.002	0.02 - 0.03	100	
1	BDE 154	0.09 ± 0.03	0.06 - 0.11	100	0.05 ± 0.01	0.05 – 0.06	100	0.10 ± 0.02	0.08 - 0.12	100	
	BDE 153	0.07 ± 0.04	0.02 - 0.11	100	0.03 ± 0.01	<lod -="" 0.03<="" td=""><td>67</td><td>0.04 ± 0.01</td><td>0.03 - 0.04</td><td>100</td></lod>	67	0.04 ± 0.01	0.03 - 0.04	100	
	BDE 183	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td></lod<>	0	
	BDE 209	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0</td></lod<>	0	
	∑pbde	1.3 ± 0.23	1.1 – 1.6	100	0.54 ± 0.33	0.28 – 0.92	100	1.3 ± 0.18	1.1 – 1.4	100	
	$\sum \text{PBDE}_{\text{WFD}}$	1.3 ± 0.23	1.0 - 1.6	100	0.53 ± 0.31	0.28 – 0.87	100	1.2 ± 0.17	1.0 - 1.4	100	

Table SI-5: Concentrations of PBDEs (ng.g⁻¹ ww) and lipid content in fillet of fish

Figures SI-1: Box plot of δ^{13} C and δ^{15} N in invertebrate and fish samples



Box plot of $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ in invertebrate and fish samples. Identical letters indicate the absence of significant difference



Figures SI-2: Isotopic signatures of fish and invertebrates from the 5 sites

Isotopic signatures of fish and invertebrates from the 5 sites. $\delta^{15}N vs \delta^{13}C$ for site 1 (a), site 2 (b), site 3 (c), site 4 (d) and site 5 (e)

Geographic range	Ecosystem	Туре	TL range	Fish fraction	Adjustment to lipid content?	TMF BDE 47	TMF BDE 99	TMF BDE 100	Reference
Arctic	М	Coastal	1.0 - 4.5	WB/F	Yes	1.60	0.76	0.96	(Kelly et al., 2008)
Sub-tropical	FW	Reservoir	2.0 - 4.6	F	Yes	2.28	0.53	2.64	(Wu et al., 2009)
Sub-tropical	М	Estuary	2.4 - 3.7	F	Yes	2.29	2.63	2.95	(Yu et al., 2009)
Temperate	FW	Lake	1.0 - 2.4	F	Yes	5.20	1.50	3.00	(Law et al., 2006)
Temperate	FW	Lake	2.0 - 5.0	F	Yes	1.31	1.39	1.82	(Hu et al., 2010)
Temperate	FW	Lake	2.0 - 4.2	F	Yes	5.82	2.43	-	(Borgå et al., 2012a)
Temperate	FW	Lake	1.1 - 3.5	F	Yes	1.97	1.59	2.95	(Yu et al., 2012)
Temperate	FW	Lake	NR	F	Yes	1.80	1.50	1.30	(Poma et al., 2014c)
Temperate	FW	Lake	3.5 - 5.0	WB	No*	1.90	0.90	1.60	(Pérez-Fuentetaja et al., 2015)
Temperate	FW	Lake	NR	WB	Yes	1.58	1.81	1.35	(Zhou et al., 2016)
Temperate	М	Coastal	2.0 - 3.9	F	Yes	4.85	1.56	3.23	(Wan et al., 2008)
Temperate	Μ	Coastal	3.1 - 4.5	F	Yes	4.10	3.20	4.70	(Losada et al., 2009)
Temperate	Μ	Coastal	1.9 - 3.4	F	Yes	3.19	1.93	3.21	(Ma et al., 2013)
Temperate	Μ	Coastal	1.7 - 3.1	F	Yes	3.31	2.57	3.09	(Shao et al., 2016)
Temperate	М	Estuary	2.0 - 3.5	WB/F	Yes	1.65	0.98	1.66	(Kobayashi et al., 2015)
Temperate	М	Sea	NR	F	No	1.22	-	-	(Harmelin-Vivien et al., 2012)

 Table SI-6: Literature review of TMFs for PBDE congeners

M: marine; FW: freshwater; F: fillet; WB: whole-body; NR: not reported



Figure SI-3: Comparison of TMF values from lakes with the current study





Marine versus Freshwater ecosystems

Publications et communications

Publications :

Laporte M., Pavey S.A., Rougeux C., Pierron F., Lauzent M., Budzinski H., Labadie P., Geneste E., Couture P., Baudrimont M., Bernatchez L. RAD sequencing reveals within-generation polygenic selection in response to anthropogenic organic and metal contamination in North Atlantic Eels, Molecular Ecology (2016) 25, 219–237

Caron A., Pannetier P., Rosabal M., Budzinski H., Lauzent M., Labadie P., Nasri B., F. Pierron F., Baudrimont M., Couture P. Organic and inorganic contamination impacts on metabolic capacities in American and European yellow eels, Journal canadien des sciences halieutiques et aquatiques, (2016), 73, (10), 1557-1566.

Munoz G., Budzinski H., Babut M., Drouineau H., Lauzent M., Le Menach K., Lobry J., Selleslagh J., Simonnet-Laprade C., Labadie P. Evidence for the Trophic Transfer of Perfluoroalkylated Substances in a Temperate Macrotidal Estuary. Environ. Sci. Technol., (2017), 51 (15), 8450–8459.

Publications en préparation :

Lauzent M., Labadie P., Le Ménach K., Budzinski H. Developments for the multiresidue determination of novel flame retardants in environmental samples using gas chromatography coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry

Lauzent M., Labadie P., Peluhet L., Le Ménach K, Couture P., Baudrimont M., Budzinski H. Contamination d'*Anguilla anguilla* et *Anguilla rostrata* par les polluants organiques persistants : comparaison des systèmes fluvio-estuariens de la Gironde et du Saint-Laurent

Lauzent M., Budzinski H., Augagneur S., Le Menach K., Munoz G., Simonnet-Laprade C., Ferrari B., Babut M., Perceval O., Labadie P. Biomagnification study of hexabromocyclododecane (HBCD) diastereoisomers in five river ecosystems

Lauzent M., Babut M., Ferrari B., Labadie P., Le Menach K., Peluhet L., Perceval O., Budzinski H. Variability of Trophic Magnification Factors for PBDEs in riverine food-webs

Communications orales :

Lauzent M., Labadie P., Peluhet L., Couture P., Baudrimont M., Budzinski H. Persistent organic pollutants in European eels (*A. anguilla*) and American eels (*A. rostrata*): comparison between the Saint-Lawrence estuary and the Gironde estuary – SETAC Europe 2015 (Barcelone, Espagne, 3-7 Mai 2015). Lauzent M, Le Menach K., Labadie P., Budzinski H.

Development of a multiresidue method for the analysis of novel flame retardants in environmental samples using gas chromatography coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry – Environmental and Food MS meeting (Agilent) (Bristol, Angleterre, 19-21 Janvier 2016).

Lauzent M., Labadie P., Simonnet-Laprade C., Munoz G., Augagneur S., Le Menach K., Ferrari B.J.D, Babut M., Budzinski H.

Biomagnification of hexabromocyclododecane isomers in freshwater fish and invertebrates – SETAC Europe 2016 (Nantes, France, 22-26 Mai 2016).

Communications par affiche :

Lauzent M., Labadie P., Peluhet L., Couture P., Baudrimont M., Budzinski H. Niveaux de contamination en polluants organiques persistants d'*Anguilla Anguilla* et *Anguilla* rostrata : comparaison des systems fluvio-estuariens de Gironde et du Saint-Laurent – Colloque GAGILAU (Toulouse, France, 14-16 Mai 2014)

Lauzent M., Labadie P., Peluhet L., Couture P., Baudrimont M., Budzinski H. Etude des polluants organiques persistants dans les anguilles européennes et américaines : comparaison des systèmes fluvio-estuariens de la Gironde et du Saint-Laurent – Journées de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de Bordeaux (Talence, France, 16 avril 2015)

Lauzent M., Labadie P., Le Menach K., Geneste E., Budzinski H.

Preliminary developments for the multiresidue determination of novel flame retardants in environmental samples using gas chromatography coupled to high-resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry – SETAC Europe 2015 (Barcelone, Espagne 3-7 Mai 2015).

Lauzent M., Le Menach K., Budzinski H., Labadie P.

Evaluation of sediment contamination by legacy POPs and alternative flame retardants in the Gironde estuary – SETAC Europe 2016 (Nantes, France, 22-26 Mai 2016).