



**Détermination de
Valeurs Guides Environnementales (VGE) mollusques
alternatives aux
Normes de Qualité Environnementale (NQE) eau
définies dans la DCE**

Rapport final

***SIRE Alizée (Ifremer)
Amouroux Isabelle (Ifremer)***

Janvier 2016

Programmation Onema 22-4 « Risques liés à la contamination chimique des milieux aquatiques »
Action 33

Les auteurs

Alizée SIRE

Ingénieur chimie marine

Cellules ARC et ROCCH

Alizee.Sire@ifremer.fr

Ifremer Nantes

Rue de l'Île d'Yeu

BP 21105

44311 Nantes cedex 3

Isabelle Amouroux

Ingénieur Analyse Risque Chimique en milieu marin

Cellule ARC

Isabelle.Amouroux@ifremer.fr

Ifremer Nantes

Rue de l'Île d'Yeu

BP 21105

44311 Nantes cedex 3

Les correspondants

Onema : Olivier Perceval, DAST

Référence du document : Ifremer, RBE/BE/ARC/2016.01

Les contributeurs

Jean François Chiffolleau, Ifremer, Chef de projet surveillance chimique, ROCCH

Anne Grouhel, Ifremer, LER/MPL et Ingénieur ROCCH

Céline Tixier, Ifremer, Chef de Laboratoire Biogéochimie des contaminants organiques

Marc Bouchoucha, Ifremer, Chercheur LERPAC

Bruno Andral, Coordinateur DCE

Paul Sorin, Ifremer, DYNECO/VIGIES, Géomaticien

Gaétane Durand, Ifremer, DYNECO/VIGIES, responsable de la cellule Quadrige²

Mélissa Dallet, Ineris, Ingénieur Analyse Risque Chimique en milieu marin

Document validé par :

Thierry Burgeot, Ifremer, responsable unité Biogéochimie et Ecotoxicologie

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

DETERMINATION DE VALEURS GUIDES ENVIRONNEMENTALES (VGE) MOLLUSQUES ALTERNATIVES
AUX NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE (NQE) EAU DEFINIES DANS LA DCE
SIRE ALIZÉE, AMOUROUX ISABELLE

RÉSUMÉ

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE), vise l'atteinte du bon état général (chimique et écologique) des différentes masses d'eau du territoire européen. Les Normes de Qualités Environnementales (NQE) sont les outils utilisés pour évaluer l'état chimique des eaux. Initialement ces normes sont définies pour la matrice eau, mais compte tenu des difficultés analytiques et de la faible représentativité spatiale et temporelle des échantillons d'eau, la surveillance des contaminants doit être réalisée sur des matrices intégratrices, comme les mollusques et particulièrement les moules.

Parmi les 45 substances prioritaires et dangereuses prioritaires de la DCE (DCE 2013/39/UE), 25 substances sont hydrophobes et bioaccumulables. L'objectif principal de cette étude est de proposer, pour ces 25 substances, des Valeurs Guides Environnementales (VGE) applicables aux mollusques qui soient aussi protectrices que les NQE déjà définies pour l'eau. Pour cela, l'étude se déroule en trois étapes. En premier lieu, l'état des connaissances sur les relations existantes entre la concentration d'un contaminant dans l'eau et sa concentration dans la moule est fait au travers de la description des facteurs de bioconcentration (BCF) et de bioaccumulation (BAF). Il existe plusieurs méthodes pour déterminer un BCF ou un BAF fiable : le BCF peut être défini expérimentalement ou à partir des modèles Quantitative Activity-Structure Relationship (QSAR). Le BAF peut être déterminé sur le terrain, en laboratoire, par modélisation ou par des modèles QSAR. En second lieu, une étude bibliographique est menée pour recenser les concentrations en contaminants disponibles dans les eaux sur les côtes françaises métropolitaines, et les comparer aux concentrations mesurées dans les moules *via* différents programmes de surveillance (ROCCH et RINBIO), dans le but de déterminer le BAF ($C_{\text{moules}} / C_{\text{eau}}$) terrain. Parallèlement, des BCF fiables sont également déterminés selon différentes méthodes : la méthode expérimentale et le calcul par QSAR. Quand cela a été possible, une comparaison des valeurs de BAF et de BCF a été réalisée. La troisième étape permet de lister pour les 25 substances étudiées, les résultats de BCF ou de BAF obtenu, et de proposer des critères de choix si nécessaire pour définir la valeur à retenir, valeur qui sera retenue pour déterminer la VGE correspondante applicable aux mollusques. Cette étude permet de proposer une VGE pour 23 des 25 substances étudiées. Elle met également en évidence la nécessité de définir une méthodologie d'acquisition des BAF en vue d'obtenir des données fiables et le manque de données permettant de comparer les données de concentration dans l'eau et la moule pour une même substance.

MOTS CLÉS

Norme de Qualité Environnementale ; Valeur Guide Environnementale ; Mollusques ; Moules ; Facteur de bioconcentration (BCF) ; Facteur de bioaccumulation (BAF) ; Modèles QSAR ; Directive Cadre sur l'Eau.

DETERMINATION OF THRESHOLDS IN MARINE MUSSELS AS ALTERNATIVE TO ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARDS (EQS) IN MARINE WATER DEFINED IN WFD.
SIRE ALIZÉE, AMOUROUX ISABELLE

ABSTRACT

The Water Framework Directive (DCE 2000/60/CE), aims to achieve the good conditions (chemical and ecological) of different waters in Europe. The Environmental Quality Standards (EQS) are the tools used to evaluate the chemical condition waters. Initially, the EQS are defined for the water matrix, but with the analytical difficulties and low spatial and temporal representativity of water samples, the monitoring of contaminants must be carried out on alternative matrices, as mollusks and particularly the mussels.

Among the 45 priority and dangerous priority substances establishes by the WFD 2013/39/UE, 25 substances are hydrophobic and bioaccumulable. The main goal of this study is to determine thresholds applicable in the mussels at least as protective as EQS in marine water. For it, the study takes place in three steps. First, the state of knowledge about the relations between the concentrations of contaminants in the marine water and mussels is realized through the description of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF). There are several methods to determine available BCF or BAF: the BCF can be defined by experimental method or using Quantitative Activity-Structure Relationship (QSAR) models. The BAF can be determined in the field, in laboratory, by modelisation or using QSAR models. Second, a literature review is conducted to identify concentrations of contaminants data in the waters on metropolitan French coast (C_{water}), and compare them with concentrations in mussels (C_{mussels}) obtained through French monitoring network (ROCCH and RINBIO), to determine field BAF ($C_{\text{mussels}} / C_{\text{water}}$). In parallel, valid BCF were also determined according to different methods: experimental method and calculation by QSAR. Where possible, a comparison between BAF and BCF values was realized. The third step allows to list the results obtained for BCF or BAF for the 25 substances studied, and if necessary to propose the selection criteria, to set the value to remember. This value will be retained to determine the corresponding thresholds applicable to mollusks. This study allows to propose the thresholds for 23 of the 25 substances studied. It also highlights the need to define a methodology for the acquisition of available BAF and the lack of data to compare the concentrations in water and in mussels for the same substance.

KEY WORDS

Environmental Quality Standards; Thresholds; Mollusks; Mussels; Bioconcentration factor (BCF); bioaccumulation factor (BAF); QSAR models; Water Framework Directive.

DETERMINATION DE VALEURS GUIDES ENVIRONNEMENTALES (VGE) MOLLUSQUES ALTERNATIVES
AUX NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE (NQE) EAU DEFINIES DANS LA DCE
SIRE ALIZEE, AMOUROUX ISABELLE

SYNTHESE OPERATIONNELLE

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE a pour objectif l'atteinte du bon état écologique et chimique des différentes masses d'eau du territoire européen d'ici 2020. Pour pouvoir estimer si le bon état chimique des masses d'eau est atteint, des Normes de Qualités Environnementales (NQE) sont fixées pour les 45 substances prioritaires (directive 2013/39/UE). Ces NQE représentent la concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement. Pour la majorité des substances, ces NQE sont fixées sur la matrice eau.

Néanmoins, compte tenu des difficultés de prélèvement des échantillons d'eau, d'analyses, pour la recherche de substances hydrophobes et bioaccumulables à des niveaux de traces, ultra-trace, et de la faible représentativité spatiale et temporelle de ces échantillons, il est préconisé un suivi de la contamination chimique dans des matrices alternatives comme le biote ou le sédiment. Les mollusques bivalves et plus particulièrement les moules (*Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis*) sont très largement utilisées comme indicateurs quantitatifs de contamination dans les réseaux de surveillance du milieu marin car la teneur en contaminants dans leurs tissus à la capacité de refléter les concentrations en contaminants dans le milieu. Ces propriétés intégratrices peuvent donc être utilisées pour améliorer la sensibilité des analyses chimiques pour certaines substances qui disposent de NQE définies dans l'eau mais pour lesquelles ce suivi n'est pas adapté.

Cette étude VGE mollusques a pour objectif de proposer des Valeurs Guides Environnementales (VGE) définies pour les mollusques qui soient aussi protectrices que les NQE définies pour l'eau. Ce travail est réalisé pour une liste de 25 substances chimiques (23 substances organiques et 2 métaux) qui sont présentes dans l'annexe I de la DCE 2013/39/UE et qui sont caractérisées comme hydrophobes et bioaccumulables.

Dans un premier temps, un bilan des connaissances en milieu marin sur les relations existantes entre les concentrations en contaminants dans l'eau et dans les mollusques (moules) est réalisé, permettant de faire le point sur les facteurs de conversions utilisés pour transposer des NQE eau en VGE mollusques : facteur de bioconcentration (BCF) et facteur de bioaccumulation (BAF). Un point méthodologique permet de décrire les différentes possibilités d'acquisition de ces données. Deux méthodes sont envisageables pour l'acquisition de données de BCF fiables : l'approche expérimentale en suivant des normes spécifiques et adaptées et l'utilisation de modèles mathématiques : les Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR). En ce qui concerne les BAF, ils peuvent être déterminés sur le terrain, par une approche expérimentale, par la modélisation ou par l'utilisation des modèles QSAR.

Dans un deuxième temps, une déclinaison pratique de cet aspect méthodologique est réalisée pour les 25 substances étudiées, avec recherche ou détermination lorsque les données le permettent de valeurs BCF et de BAF. Pour cela, une étude bibliographique a été menée afin de recenser les concentrations en contaminants disponibles dans les eaux sur les côtes françaises métropolitaines. La mise en parallèle

des données obtenues avec les concentrations en contaminants disponibles dans les moules permet la détermination de BAF terrain. Les données BCF ont été obtenues *via* une étude bibliographique (BCF expérimentaux, basée sur le recensement des BCF réalisé par Arnot et Gobas en 2006) et par calcul en utilisant les équations QSAR (BCF QSAR).

Enfin, la troisième étape de cette étude permet de lister les résultats de BAF et de BCF obtenus pour les 25 substances considérées en fonction des différentes méthodes. Pour la plupart des substances les valeurs ont été obtenues *via* les modèles QSAR uniquement, mais quelques-unes disposent de plusieurs valeurs simultanément. Quand un choix se présente, des critères sont proposés pour définir quelle est la valeur à retenir prioritairement, et ainsi proposer une VGE mollusques.

Au terme de cette étude, il a été possible de déterminer des VGE mollusques alternative aux NQE eau pour 23 des 25 substances hydrophobes et bioaccumulables. Pour deux substances (le DEHP et la cyperméthrine) et pour 2 des 4 pesticides cyclodiennes (aldrine et isodrine), aucune valeur de BAF/BCF n'a pu être déterminée, ne permettant pas de proposer une VGE mollusques. Cette étude permet également de souligner, dans un premier temps, la nécessité de définir une méthodologie d'acquisition de valeurs de BAF terrain qui soient considérées comme fiables et utilisables pour le passage des NQE eau en VGE mollusques. Dans un deuxième temps, elle met en évidence le manque de données de concentrations en contaminants dans l'eau qui permettent une mise en relation pertinente des concentrations dans l'eau et dans les moules dans le but d'obtenir des BAF faibles pour chaque substance chimique étudiée.

SOMMAIRE

Introduction	9
1. Quelle relation entre la concentration d'un contaminant dans l'eau et sa concentration dans le mollusque ? - état des connaissances -	13
1.1. Définitions des différents facteurs	13
1.2. Quelle espèce de mollusque considérer ?	15
1.3. Comment déterminer un BCF ?	16
1.3.1. Approche expérimentale	16
1.3.2. Approche par les QSAR	18
1.3.2.1. QSAR basé sur le logarithme du coefficient de partage Octanol-Eau	18
1.3.2.2. QSAR basé sur le logarithme de la solubilité dans l'eau	24
1.3.2.3. QSAR basé sur les descripteurs moléculaires	24
1.4. Comment déterminer un BAF ?	25
1.4.1. Approche terrain	25
1.4.2. Approche expérimentale	26
1.4.3. Approche par modélisation	27
1.4.3.1. Les modèles cinétiques à un compartiment	27
1.4.3.2. Les modèles cinétiques à base physiologique	28
1.4.3.3. Les modèles Dynamic Energy Budget Model (DEB) : couplage croissance et bioaccumulation	28
1.4.4. Approche par les QSAR	30
2. Détermination d'un BCF	31
2.1. Approche expérimentale	31
2.2. BCF calculé par QSAR	33
3. Détermination d'un BAF	37
3.1. Recherche de données terrain	37
3.1.1. BAF utilisant des données issues de moules sauvages	37
3.1.1.1. Données issues de la recherche bibliographique	37
3.1.1.2. Programme Seine-Aval	44
3.1.2. Données issues de moules encagées en Méditerranée	48
3.1.2.1. Utilisation des données du RINBIO	48
3.1.2.2. Utilisation des données issues de la thèse de S. Casas (2005)	53

4. Comparaison des BCF et BAF et détermination de VGE mollusques	55
4.1. Bilan des données obtenues.....	55
4.1.1. Variabilité des valeurs de BAF et de BCF.....	58
4.1.2. Absence de méthodologie d'acquisition de BAF terrain.....	60
4.1.3. Quelle valeur BAF ou BCF choisir pour chaque substance pour déterminer une VGE mollusques utilisable dans le cadre de la DCE ?	61
Conclusion.....	67
Documents de référence.....	69
Bibliographie.....	71
Annexes	77

Introduction

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE¹), vise l'atteinte du bon état général (chimique et écologique) des différentes masses d'eau du territoire européen en préservant et restaurant l'état des eaux superficielles (eaux douces et eaux côtières) et des eaux souterraines d'ici 2020. Afin d'estimer l'état chimique des masses d'eau, des valeurs seuils, les Normes de Qualité Environnementale (NQE) sont fixées par la directive 2013/39/UE² pour chacune des 45 substances prioritaires définies. Ces NQE représentent la concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement. Parmi les substances prioritaires de la DCE, 25 substances hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$) et bioaccumulables, disposent d'une NQE définie uniquement sur la matrice eau.

Or, compte tenu des difficultés de collecte d'échantillons valides pour les analyses de traces dans l'eau et de la faible représentativité spatiale et temporelle de ceux-ci, la surveillance des contaminants porte en priorité sur des matrices intégratrices, organismes et sédiment. Approprié au suivi des substances hydrophobes et bioaccumulables, les mollusques bivalves, moules et huîtres sont utilisés comme indicateurs quantitatifs de contamination, en partant du fait que les teneurs en contaminants, mesurées dans les tissus des organismes, reflètent les concentrations dans le milieu. Ce principe est à la base de nombreux programmes de surveillance continue en milieu marin, dont notamment en France le ROCCH (Réseau d'Observation de la Contamination Chimique) depuis 1979 et le RINBIO (Réseau Intégrateur Biologiques) depuis 1996 ou aux Etats-Unis le programme Mussel Watch de la NOAA (National Centers for Coastal Ocean Science) depuis 1976.

La présente étude a pour objectif de déterminer des seuils, les Valeurs Guides Environnementales (VGE), sur les mollusques, alternatifs aux NQE définis dans l'eau pour les 25 substances hydrophobes et bioaccumulables de la DCE (23 substances organiques et 2 contaminants métalliques, la liste est précisée tableau 1). Les seuils doivent permettre de disposer de valeurs équivalentes ou au moins aussi protectrices que les NQE définies dans l'eau.

Pour répondre à cet objectif, trois étapes sont définies :

En premier lieu, un bilan des connaissances sur les relations existantes entre la concentration d'un contaminant dans l'eau et sa concentration dans la moule est fait au travers de la description des facteurs de bioconcentration (BCF) et de bioaccumulation (BAF), facteurs qui seront utilisés pour transposer les NQE eau en VGE mollusques. Un point méthodologique permet de décrire quelles sont les différentes possibilités d'acquisition de ces données, notamment le recours aux données terrain, aux protocoles expérimentaux, à la modélisation ou aux modèles mathématiques QSAR (Quantitative Activity-Structure Relationship).

Dans un second temps, une déclinaison pratique de cet aspect méthodologique sera réalisée avec la détermination de valeurs de BCF et de BAF pour les 25 substances retenues, en s'appuyant sur des données recueillies via la bibliographie (BAF terrain et BCF expérimentaux) ou calculées en utilisant

¹ Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau

² Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12/08/2013 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.

les équations QSAR (BCF). L'utilisation de données terrain permettra de mettre en vis à vis les données de concentration dans l'eau aux données de concentration dans les moules, en considérant d'une part les moules sauvages et d'autre part les moules encagées, dans le but de déterminer un BAF.

Enfin la troisième partie liste les résultats obtenus pour les 25 substances chimiques retenues dans cette étude suivant les différentes méthodes, propose des critères de choix sur la valeur à retenir lorsque plusieurs BAF ou BCF ont été trouvés pour une même substance et pour finalement permettre de proposer des VGE mollusques pour les substances disposant de BAF ou de BCF.

Tableau 1 : Liste des 25 substances retenues, poids moléculaire et log Kow (en fond vert) retenus pour la détermination des VGE mollusques.

N° DCE	N° CAS	Substance	Usage	Log de Kow		Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)
				Fiches EQS 2005 & 2011	Portail substances chimiques (INERIS)	
2	120-12-7	Anthracène	Intermédiaire chimique	4,68	4,45	178,23
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	Alliages, batteries, pigments ...	Pas applicable	Pas applicable	112,4
7	85535-84-8	Chloroalcane, C10-13	Caoutchouc, peintures, adhésifs ...	49% de Chlore: 4,39 - 6,93 60% de Chlore: 4,48 - 7,38 63% de Chlore: 5,47 - 7,30 70% de Chlore : 5,68 - 8,69 71% de Chlore: 5,37 - 8,01		320-500
8	470-90-6	Chlorfenvinphos	Insecticide organophosphate	isomère Z: 3,85 isomère E: 4,22	isomère Z: 3,85 isomère E: 4,22	359,57
9	2921-88-2	Chlorpyrifos	Insecticide, termiticide	4,69 - 5,30	4,69 - 5,30	350,59
9 bis	309-00-2	Aldrine	Insecticide		6,5	364,9
9 bis	60-57-1	Dieldrine	Insecticide		5,4	380,91
9 bis	72-20-8	Endrine	Insecticide		3,2 (expérimentation mais non validé)	380,9
9 bis	465-73-6	Isodrine	Insecticide		6,5 (calculé mais non validé)	364,91
9 ter	50-29-3	pp' DDT	Insecticide, acaricide		6,91 (expérimentation, mais non validé)	354,49
9 ter	789-02-6	op' DDT	Insecticide, acaricide		6,79 (calculé, mais non validé)	354,49
9 ter	72-55-9	pp' DDE	Insecticide, acaricide		6,51 (expérimentation, mais non validé)	318,03
9 ter	72-54-8	pp' DDD	Insecticide, acaricide		6,02 (expérimentation, mais non validé)	320,05
12	117-81-7	Di(2-ethylhexyle)phthalate	Plastifiant, peintures et fluides	environ 7,5		390,6
14	115-29-7	Endosulfan	Insecticide	4,7	4,7	406,9
18	319-84-6	Alpha HCH	Insecticide	3,77 (moyenne, n = 5)	3,8 (expérimentation, mais non validé)	290,83
18	319-85-7	Beta HCH	Insecticide	3,85 (moyenne, n = 7)	3,78 (expérimentation, mais non validé)	290,83
18	319-86-8	Delta HCH	Insecticide		4,14 (expérimentation, mais non validé)	290,83
18	58-89-9	Gamma HCH (Lindane)	Insecticide	3,5	3,2 - 3,9	290,83
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	Plomberie, peinture, cartouches ...	Pas applicable	Pas applicable	207,2
22	91-20-3	Naphtalène	Intermédiaire de synthèse	3,34		128,17
24	25154-52-3	Nonylphénols (mélange technique)	Détergents, résines, plastiques ...		4,48 (mesuré)	220,35
24	84852-15-3	4-nonylphénol ramifié	Détergents, résines, plastiques ...		4,48 (mesuré)	220,35
24	104-40-5	4-nonylphénol linéaire	Détergents, résines, plastiques ...		4,48 (mesuré)	220,35
25	1806-26-4	4-octylphénol linéaire	Intermédiaire chimique		3,7 - 5,3	206,33
25	140-66-9	4-tert-octylphenol	Intermédiaire chimique	3,7 - 5,3	3,7 - 5,3	206,33
26	608-93-5	Pentachlorobenzène	Fongicide	5,03 - 5,18		250,34
27	87-86-5	Pentachlorophénol	Fongicide	pH 4 = 4,5 pH 7 = 3,32 pH 10 = 1,3	pH 4 = 4,5 pH 7 = 3,32 pH 10 = 1,3	266,34
30	688-73-3	Composés du TBT	Peintures antisalissures		3,1 - 4,1	596,07
30	36643-28-4	Tributyltin cation	Peintures antisalissures		3,1 - 4,1	596,07
31	120-82-1	1,2,4 Trichlorobenzene	Intermédiaire chimique	4,05	4,05	181,46
31	87-61-6	1,2,3 Trichlorobenzene	Intermédiaire chimique		3,75 - 4,22	186,46
31	108-70-3	1,3,5 Trichlorobenzene	Intermédiaire chimique		4,19 - 4,49	181,46
33	1582-09-8	Trifluraline	Herbicide	5,27 à 20°C (100% pure)	5,07 - 5,34	335,28
36	124495-18-7	Quinoxylène	Fongicide	4,66	4,66	308,14
38	74070-46-5	Aclonifène	Herbicide	4,37	4,37 (expérimentation, mais non validé)	269,77
39	42576-02-3	Bifénox	Herbicide	3,64	3,64	342,13
40	28159-98-0	Cybutryne (Irgarol)	Herbicide	3,95	3,95	262,42
41	52315-07-8	Cyperméthrine	Insecticide	6,6	6,6	416,3
45	886-50-0	Terbutryne	Herbicide sélectif	3,48	3,65 (expérimentation, mais non validé)	241,36

1. Quelle relation entre la concentration d'un contaminant dans l'eau et sa concentration dans le mollusque ? - état des connaissances -

Le Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards : TGD-EQS (EC, 2011) fixe un cadre méthodologique pour la détermination des Normes de Qualité Environnementale (NQE). Il définit les compartiments et les récepteurs à risque ainsi que les objectifs de protection dans le contexte de la DCE³. Ce document propose une équation qui permet, via l'utilisation des facteurs de bioaccumulation (BAF), de bioconcentration (BCF), de bioamplification (BMF) de convertir les concentrations dans l'eau en concentrations équivalentes dans le biote :

$$QS_{\text{biote}} = QS_{\text{eau}} \times BAF$$
$$QS_{\text{biote}} = QS_{\text{eau}} \times BCF \times BMF_1 \times BMF_2$$

- Avec :
- QS_{biote} : Quality Standard biote
 - QS_{eau} : Quality Standard eau
 - BAF : facteur de bioaccumulation
 - BCF : facteur de bioconcentration
 - BMF : pour le milieu marin, il existe deux facteurs de bioamplification: BMF_1 et BMF_2 .

1.1. Définitions des différents facteurs

Aujourd'hui, il reste relativement difficile de faire une nette distinction entre le BCF et le BAF, puisque leurs définitions dans la littérature divergent en fonction des auteurs. Néanmoins, celles de Gobas et Morrison (2000) sont de plus en plus présentées comme les standards de la littérature (Mackay et Fraser, 2000) :

- **La bioconcentration** dans un organisme implique l'accumulation d'une substance chimique uniquement *via* l'eau, par la respiration ou par le contact direct avec la peau. Il y a bioconcentration quand la concentration en contaminant dans l'organisme est supérieure à la concentration de ce même contaminant dans l'eau. Le facteur de bioconcentration (BCF) est alors défini comme le ratio entre la concentration en contaminant dans l'organisme (C_B) sur la concentration en contaminant total dans l'eau (C_{ET}) ou la concentration en contaminant dissous dans l'eau (C_{ED}) :

$$BCF = \frac{C_B}{C_{ET}} \text{ ou } BCF = \frac{C_B}{C_{ED}}$$

Il est préférable d'utiliser C_{ED} parce qu'il ne prend en compte que la fraction de la substance chimique qui est biologiquement disponible pour l'accumulation par un organisme.

- **La bioamplification** ou **biomagnification** s'effectue par le biais de l'alimentation, et à travers tout le réseau trophique. La concentration de la substance chimique augmente au fur et à mesure que l'on avance dans la chaîne alimentaire, des producteurs et consommateurs primaires vers les poissons, puis des prédateurs aquatiques jusqu'aux prédateurs supérieurs (mammifères et oiseaux) (Dallet et

³ Pour plus de précisions sur la méthodologie de dérivation d'une NQE dans le biote il est possible de se référer au rapport de l'INERIS (Amara et Andres, 2015)

Andres, 2012). Le facteur de bioamplification (BMF) représente le ratio à l'équilibre entre la concentration dans le prédateur (C_B) et la concentration dans sa proie (C_A):

$$BMF = \frac{C_B}{C_A}$$

- **La bioaccumulation** est le processus qui permet l'augmentation de la concentration d'une substance chimique dans un organisme aquatique en comparaison avec la concentration de cette même substance dans l'eau, via toutes les voies d'exposition possibles (alimentation, respiration, contact direct avec la peau). Selon le TGD-EQS (EC, 2011), la bioaccumulation est donc considérée comme la combinaison de la bioconcentration et de la bioamplification :

$$BAF = BCF \times BMF_1 \times BMF_2$$

- **Quelques propriétés des BAF-BCF** : dans le TGD-EQS (EC, 2011), toutes les NQE définies dans l'eau (pour les substances organiques et pour les métaux) sont exprimées sur la base de la concentration dissoute du contaminant dans l'eau. Pour cette raison les BAF et les BCF utilisés pour le passage des NQE eau aux VGE mollusques doivent être déterminés à partir de la concentration dissoute (Moermond et Verbruggen, 2012). Néanmoins, pour certaines substances qui peuvent s'adsorber très fortement sur la matière en suspension, ces auteurs suggèrent que la VGE soit exprimée sur la concentration totale (dissoute + particulaire). Ces valeurs seraient dans ce cas dépendantes de la concentration en matières en suspension présents dans l'eau, qui peut être très variable en fonction de la saison et de la turbidité notamment. **Les BAF s'expriment ainsi en poids humide et sur la base de la fraction dissoute (L.Kg⁻¹ P.H.).**

De plus, il est important de souligner qu'il existe des différences fondamentales entre les propriétés physiques, chimiques et toxicologiques d'une substance organique et d'une substance inorganique, ce qui implique que les modèles de détermination des facteurs de bioaccumulation et de bioconcentration qui sont valables pour un groupe de substance ne le seront pas pour un autre groupe (McGeer *et al.*, 2003). Pour les métaux, les mécanismes sont plus complexes puisque la plupart des espèces peuvent réguler intérieurement leurs concentrations en métaux par une régulation active, par un stockage ou par la combinaison de ces deux processus (DeForest *et al.*, 2007).

D'après la chaîne alimentaire simplifiée pour les niveaux trophiques marins (figure 1), le processus de bioamplification (BMF) n'intervient que chez les organismes de niveau trophique élevé (poissons et prédateurs supérieurs).

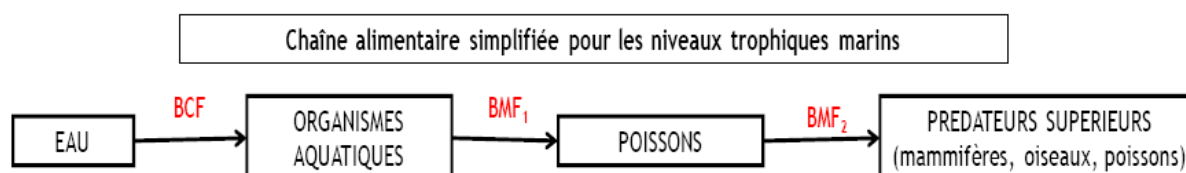


Figure 1: Chaîne alimentaire simplifiée pour le milieu marin avec les différents niveaux trophiques (TGD-EQS (EC, 2011)).

Les mollusques se placent à un niveau trophique 2 (organismes aquatiques), pour lequel les phénomènes de bioamplification sont présumés faibles ou inexistant. Le BMF décrit les phénomènes de bioamplification des substances chimiques qui peuvent avoir lieu des petits poissons ou des organismes aquatiques aux plus grands poissons (BMF₁ sur la figure 1) qui sont à leur tour la proie de prédateurs supérieurs (BMF₂ sur la figure 1) (Moermond et Verbruggen, 2012). Ainsi, pour les substances organiques et à faible niveau trophique, les BAF peuvent être considérés comme proches/équivalents aux BCF (BAF ≥ BCF). Pour les métaux, les phénomènes de bioamplification dans les organismes aquatiques sont rarement observés (EC, 2011).

De ce fait, la détermination de VGE mollusques à partir des NQE définies dans l'eau peut se faire en utilisant l'équation suivante du TGD : $QS_{\text{biote}} = QS_{\text{eau}} \times BCF$

Ainsi, cela se traduit par : $VGE_{\text{mollusques}} = NQE_{\text{eau}} \times BCF$

Compte tenu des éléments précédents (BAF ≥ BCF), pour les mollusques (faible niveau trophique (NT ≤ 3)) :

$$VGE_{\text{mollusques}} \geq NQE_{\text{eau}} \times BAF$$

Ainsi, dans une démarche protectrice, le seuil le plus bas sera obtenu en considérant le BAF égal au BCF, soit :

$$VGE_{\text{mollusques}} = NQE_{\text{eau}} \times BAF$$

1.2. Quelle espèce de mollusque considérer ?

A niveau de contamination égal dans l'eau, les moules et les huîtres ne concentrent pas tous les contaminants dans la même proportion, que ce soit pour les contaminants organiques ou pour les contaminants métalliques. Selon les lignes directrices de la surveillance des contaminants dans le milieu marin (Commission OSPAR, 2012), les moules (*Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis*) sont caractérisées comme espèce de premier choix pour la surveillance dans le milieu marin, car elles sont présentes dans les eaux peu profondes et sur la presque totalité des côtes métropolitaines française. Les huîtres, *Crassostrea gigas* sont considérées comme une espèce de second choix, et sont échantillonnées lorsque aucune espèce de premier choix n'est pas disponible. De plus, aucune distinction n'est faite entre *Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis* puisque ces deux espèces sont difficilement discernables (Commission OSPAR, 2012). Afin de pouvoir comparer au mieux les résultats, la présente étude s'appuie sur les données obtenues sur les moules dans le cadre de la surveillance.

1.3. Comment déterminer un BCF ?

Etant donné que le facteur de bioconcentration reflète uniquement la contamination *via* l'eau, il ne peut pas être déterminé dans le milieu naturel puisque les voies trophiques et directes y sont indissociables l'une de l'autre (Amiard, 2011). De plus, la valeur d'un BCF peut varier largement en fonction de (Papp, 2010 ; Ernst, 1977):

- la composition de l'eau, du pH et de la teneur en carbone organique dissous ou particulaire,
- l'organisme et en particulier de sa teneur en lipides et de sa capacité à métaboliser la substance chimique,
- la substance chimique, et en particulier de ses propriétés physico-chimiques et de sa capacité à se métaboliser ou à se dégrader dans un organisme.

Il existe ainsi deux méthodes de détermination des BCF : l'approche expérimentale et l'approche par calcul (QSAR).

1.3.1. Approche expérimentale

Dans le but de réduire au maximum la variabilité de la mesure, il est nécessaire de travailler en conditions contrôlées afin de pouvoir « fixer » et suivre la composition de l'eau et le comportement de la substance chimique étudiée dans cette matrice. Pour cela des normes pour mesurer le BCF d'une substance chimique ont été développées pour différents organismes aquatiques. Pour les mollusques marins il existe deux normes :

- Norme ASTM (American Society for Testing and Materials) E1022 : Standard Guide for Conducting Bioconcentration Tests with Fishes and Saltwater Bivalve Mollusks, écrite en 1994 et révisée en 2013
- Norme US EPA (Environmental Protection Agency aux Etats Unis), OPPTS 850.1710 Oyster BCF, de 1996.

La norme ASTM est applicable pour tous les bivalves marins tandis que la norme US EPA utilise l'huître comme organisme modèle, néanmoins il est précisé en son sein qu'elle est applicable pour tout autre mollusque estuarien et marin. De plus, les deux tests sont applicables aux contaminants organiques et aux métaux.

Le principe du test est simple, pour chaque contaminant ou mélange de contaminants deux groupes d'organismes de la même espèce sont répertoriés, dont un témoin. L'exposition à une concentration précise de polluant dans l'eau est réalisée jusqu'à ce que l'état d'équilibre entre l'accumulation et l'élimination du contaminant dans l'organisme soit atteint ou que la phase d'accumulation ait duré au maximum 28 jours. La phase d'élimination (ou de dépuración), est réalisée lorsque la concentration en contaminant dans les organismes est inférieure à 10% de la valeur de la concentration mesurée à l'état d'équilibre ou jusqu'à ce que la concentration soit inférieure à la limite de détection des appareils utilisés, cette phase ne dépasse que rarement les 28 jours. La normalisation des résultats se fait sur la

base du taux de lipides, elle est réalisée dans le but de réduire la variabilité des résultats, de pouvoir comparer les différentes valeurs de BCF mesurées pour chaque espèce, pour pouvoir convertir les valeurs de BCF obtenues pour un organe spécifique en BCF valable pour l'organisme entier et pour augmenter le niveau de qualité de la modélisation. Les conditions du test de bioconcentration pour les deux normes sont identiques sauf sur la durée de la phase d'accumulation de la substance chimique : pour l'ASTM elle est fixée à 28 jours alors que pour l'US EPA elle est de 14 jours. Dans le traitement des résultats, il est primordial de prendre en compte tous les biais liés aux modes de contamination artificielle que cela inclus.

Au terme de ces tests, il est possible de définir un BCF qui est calculé à l'état d'équilibre (Boillot et *al.*, 2015 ; Yakan et *al.*, 2011 ; Serrano et *al.*, 1997). L'état d'équilibre est considéré comme atteint lorsque les moyennes des concentrations du contaminant dans l'organisme, pour au moins trois échantillonnages consécutifs, ne sont pas statistiquement différentes les unes des autres. Dans ce cas un **BCF apparent** peut être calculé en faisant la moyenne géométrique des BCF obtenus à l'état d'équilibre, ces derniers étant calculés en réalisant le rapport entre la concentration en contaminant dans l'organisme et la concentration en contaminant dans l'eau :

$$\text{BCF} = \frac{C_{\text{organisme}}}{C_{\text{eau}}}$$

Si l'état d'équilibre n'est pas atteint au bout de la phase d'accumulation, il est possible de simuler la forme de la courbe d'accumulation, ce qui permet de calculer les constantes de vitesses des phases d'accumulation (k_1) et d'élimination (k_2) du contaminant dans l'organisme dans le but de déterminer un **BCF projeté**, qui sera calculé selon l'équation suivante (Gomez et *al.*, 2012 ; Kosian et *al.*, 1981) :

$$\text{BCF} = \frac{k_1}{k_2}$$

Pour une substance donnée, les constantes de vitesses d'accumulation et d'élimination peuvent varier considérablement en fonction de l'espèce, de la taille et des conditions physiques de l'organisme étudié ainsi que des paramètres physico-chimiques du test (ASTM, 2013; Ernst, 1977). Pour cette raison leurs calculs sont standardisés, il est alors possible de les calculer de façon séparée (méthode séquentielle) ou de manière concomitante (méthode simultanée) (OECD, 2012). Le principal inconvénient à l'utilisation de cette approche est que les constantes de vitesses d'accumulation et d'élimination peuvent être plus complexes dans la réalité que dans le modèle (Davies et Dobbs, 1983). Par exemple, plusieurs auteurs (Könemann et Van Leeuwen, 1980 ; Trujillo et *al.*, 1981) ont mis en évidence que la constante d'élimination était dépendante du temps, celle-ci va donc varier en fonction de la durée de la phase d'élimination. Avant tout test de bioconcentration, il est donc fortement conseillé d'estimer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre, soit en utilisant les résultats obtenus par un test de bioconcentration pour les mêmes ou pour des contaminants similaires mais réalisé sur des espèces différentes. Il est également possible de calculer ce temps en le dérivant des paramètres de solubilité de l'eau ou du coefficient de partage Octanol-Eau (log de Kow). A partir de ce résultat, il sera possible d'estimer les temps des phases d'accumulation et d'élimination. Il est tout

de même nécessaire de souligner que l'état d'équilibre semble plus rapide à atteindre pour les mollusques que pour les poissons dans des conditions de tests comparables (ASTM, 2013). Les différentes étapes des tests en laboratoire sont répertoriées dans la figure 2.

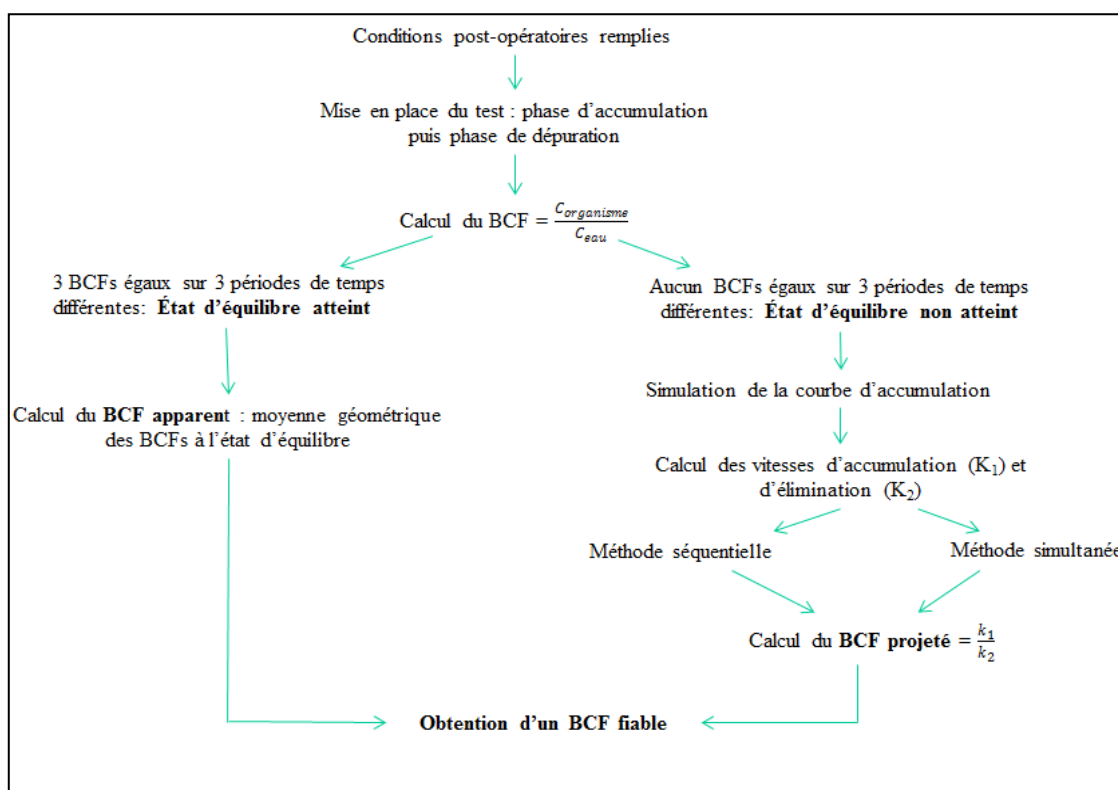


Figure 2 : Les différentes étapes d'un test en laboratoire (selon les normes ASTM E1022 et US EPA OPPTS 850.1710) pour déterminer le BCF d'une substance chimique.

1.3.2. Approche par les QSAR

Une alternative aux tests en laboratoires a été développée, notamment pour répondre aux exigences de REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and restriction of Chemicals), il s'agit des modèles linéaires Quantitative-Structure Activity Relationship (QSAR). Ils ont pour objectif principal de prédire des effets (comme la toxicité) ou des propriétés (comme la bioaccumulation) des substances chimiques à partir de leur structure moléculaire, à l'aide d'un modèle mathématique simple ou complexe qui lie les deux paramètres (Amiard, 2011). Selon les scientifiques et la police de REACH, ils sont identifiés comme l'outil majeur pour obtenir de l'information à moindre coût puisqu'ils permettent de s'affranchir des expérimentations sur les animaux tout en comblant les lacunes sur les valeurs de BCF disponibles dans la littérature (Grisoni et al., 2015 ; Geyer et al., 1982).

1.3.2.1. QSAR basé sur le logarithme du coefficient de partage Octanol-Eau

L'utilisation des QSAR permet notamment de mettre en relation le facteur de bioconcentration (log de BCF) avec son coefficient de partage octanol-eau (log de Kow), qui reflète le caractère hydrophobe de la substance chimique étudiée (Yakan et al., 2011). Ce type d'équation n'est applicable que pour les

composés organiques, puisque les métaux ne disposent pas de log de Kow. Pour les substances organiques, il est indispensable de disposer de valeurs de log de Kow valides afin de pouvoir appliquer les relations. La majorité des QSAR sont définis par des modèles simples de régression linéaire selon l'équation suivante (Grisoni et al., 2015 ; Yakan et al., 2011 ; Meylan et al., 1999) :

$$\text{Log BCF} = a \log \text{Kow} + b$$

a et b sont des constantes et indiquent, respectivement, la pente et l'origine de l'équation.

Une recherche bibliographique sur les équations QSAR permet de mettre en évidence que les valeurs des constantes a et b peuvent varier en fonction de l'organisme (poissons, mollusques ou daphnies) et de la substance étudiée. Certains auteurs ont donc développé des relations spécifiques à certaines classes de substances. Il existe également des équations plus générales qui sont applicables pour un grand nombre de substances (ECHA, 2014). De plus, certains organismes ont la capacité de métaboliser une substance en particulier, alors que pour les autres composés ce phénomène n'aura pas lieu. Pour pouvoir utiliser les équations QSAR il ne faut pas que les substances soient métabolisées par l'organisme, étant donné que chez la moule il n'y a pas de phénomène de métabolisation les équations QSAR sont applicables (Hawker et Connell, 1985). De ce fait, **les équations valables pour un niveau trophique (ou groupes d'organismes) ou pour un groupe de substances particulières ne seront pas applicables pour un autre niveau trophique ou pour une autre classe de substances.**

L'étude bibliographique permet d'identifier 12 équations applicables aux mollusques marins et utilisables pour plusieurs classes de substances (tableau 2). Parmi elles, seules quatre équations apparaissent valides et/ou adaptées à la présente étude, et sont donc retenues pour la suite.

- **L'équation 1** décrite par Hawker et Connell en 1985 est déterminée à partir d'un jeu de données issu de la littérature, de log de BCF et de log de Kow définies pour les mollusques et pour différentes substances chimiques,

- **Les équations 2 et 3** définies par Geyer et al. en 1991 pour la moule (*Mytilus edulis*) sont déterminées selon deux méthodes. L'équation 2 utilise la méthode de régression des moindres carrés (least-square regression), elle est largement utilisée en ecotoxicologie pour dériver une relation linéaire entre deux variables. Elle part du postulat qu'une variable est mesurée avec une erreur et/ou avec de la variabilité naturelle alors que l'autre variable reste fixe, dans notre cas c'est le log de BCF qui est variable et le log de Kow qui est fixé. Selon Halfon en 1985 de nombreuses valeurs de Kow sont recensées pour une même substance, entraînant un biais dans les résultats si la valeur du log de Kow utilisée est fautive. Aussi, une méthode alternative, l'équation 3, a été développée, utilisant la méthode de régression de la moyenne géométrique (Geometric mean functional regression method). Ici les valeurs du log de Kow sont considérées comme des variables, au même titre que le log de BCF. En comparaison avec la première méthode, la méthode géométrique paraît plus adaptée à la présente étude. Néanmoins, une étude d'Angleton en 1995 effectue une comparaison des deux méthodes. Selon lui la variance des erreurs de mesure des valeurs de Kow est relativement faible en comparaison à la variance des erreurs expérimentales des valeurs des facteurs de bioconcentration. De plus, il met en évidence une plus grande facilité de calcul des limites de confiance du test quand la méthode de

régression des moindres carrés est employée. Chaque méthode possède donc ses avantages et ses inconvénients.

- **L'équation 4** définie par Arnot et Gobas en 2006 est déterminée pour les invertébrés aquatiques sur la base de la sélection de données fiables parmi un grand jeu de données de BCF qui sont issues d'une recherche bibliographique. Une évaluation de confiance des données de BCF acquises est réalisée par les auteurs sur la base de 6 critères. Ainsi, seules les données considérées comme fiables sont retenues et permettent d'élaborer cette équation.

Les autres équations ne seront pas retenues dans la présente étude :

- **L'équation 5** déterminée par Arnot et Gobas en 2006 est définie pour les invertébrés aquatiques sur l'ensemble des valeurs de BCF disponibles dans la littérature pour différents niveaux trophiques. Elle est définie en amont de l'évaluation de la qualité des données (telle que conduite et permettant la détermination de l'équation 4), et repose sur l'ensemble du set de données intégrant des données valides, mais aussi invalides. Cette équation n'est donc pas retenue dans cette étude.

- **L'équation 6** définie par Zaroogian et *al.* en 1985 définit une relation QSAR pour les moules à partir de relations définies pour les organismes d'eau douce. Aujourd'hui, il est possible de déterminer des relations en utilisant directement les organismes marins, aussi l'équation 6 n'est donc pas retenue dans cette étude.

- **Les équations 7 et 8** définies par Donkin et *al.* en 1989 et 1991 sont valables uniquement pour les composés aromatiques polycycliques (HAP) et pour les alcanes (substances non étudiées dans la présente étude), elles ne sont pas retenues dans le cadre de cette étude.

- **Les équations 9 et 10** définies par Pruel et *al.* en 1986 sont basées sur une expérience de contamination des moules par le sédiment. La contamination de l'organisme n'étant pas réalisée à partir de l'eau, ces équations ne seront pas utilisées dans cette étude.

- **Les équations 11 et 12** décrites dans le Technical Guidance Document on Risk Assessment : TGD (EC, 2003) ont été déterminées pour les poissons. N'étant pas adaptées aux mollusques, ces équations ne sont donc pas retenues pour cette étude.

Tableau 2 : Liste des équations QSAR utilisables pour la moule et identification des équations retenues pour la suite de l'étude (fond vert)

a (erreurs standards)	b (erreurs standards)	n _{substance}	n _{BCF}	r ²	Organisme	Détails	Référence	Numéro équation
0,844	- 1,235	34		0,692	Mollusques		Hawker and Connell, 1985	Equation 1
0,858	- 0,808	16		0,914	<i>Mytilus edulis</i>	Least-square regression method	Geyer et al. , 1991	Equation 2
0,899	- 0,970	16		0,914	<i>Mytilus edulis</i>	Geometric mean functional regression method	Geyer et al. , 1991	Equation 3
1,02 (0,06)	- 1,67 (0,26)	22	215	0,61	Invertébrés aquatiques	Après l'évaluation de confiance	Arnot et al. , 2006	Equation 4
0,35 (0,02)	0,98 (0,12)	53	749	0,23	Invertébrés aquatiques	Avant l'évaluation de confiance	Arnot et al. , 2006	Equation 5
0,66	- 0,05	6		0,98	<i>Mytilus edulis</i>	déduite de l'eau douce	Zaroogian et al. , 1985	Equation 6
1,10 (0,29)	- 2,4	11		0,943	<i>Mytilus edulis</i>	Valable pour les HAP et les alcanes	Donkin et al. , 1989	Equation 7
1,03 (0,07)	- 2,11	16		0,93	<i>Mytilus edulis</i>	Valable pour les HAP et les alcanes	Donkin et al. , 1991	Equation 8
0,965	- 1,40	13			<i>Mytilus edulis</i>	Contamination par les sédiments	Pruell et al. , 1986	Equation 9
0,594	1,73	13			<i>Mytilus edulis</i>	Contamination par les sédiments	Pruell et al. , 1986	Equation 10
0,85	- 0,70				<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Quand log de Kow = 2 - 6	TGD, 2003	Equation 11
-0,20.logKow ² +2,74.logKow	-4,72				<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Quand log de Kow > 6	TGD, 2003	Equation 12

Néanmoins, il existe certaines limites à l'utilisation de ces équations QSAR. Selon le TGD-EQS (EC, 2011) elles ne sont applicables que pour les substances organiques dont le poids moléculaire est inférieur à 700 et dont le log de Kow inférieur à 6. Pour les substances qui ont des log de Kow supérieur à 6, la relation linéaire qui unit le log de BCF au log de Kow n'est plus valable (Pavan et al., 2006 ; Arnot et Gobas, 2006 ; EC, 2003). Plusieurs raisons peuvent en être l'origine (ECHA, 2014) :

- La réduction de la biodisponibilité et les difficultés à mesurer les concentrations d'exposition due à la faible solubilité de la substance dans l'eau,
- L'impossibilité d'atteindre l'état d'équilibre, à cause du passage lent des grosses molécules au travers des membranes lipidiques des organismes,
- La dilution pondérale, la métabolisation, la dégradation ...

De ce fait, des modèles plus complexes de QSAR ont été développés (Pavan et al., 2006 ; EC, 2003):

$$\text{Log BCF} = a \log \text{Kow} + b (\log \text{Kow})^2 + c$$

a, b et c sont des constantes.

Dans la littérature, aucune publication mettant en œuvre cette équation n'a été trouvée pour les mollusques marins, alors que de nombreux exemples sont recensés pour les poissons. Ces modèles ne seront donc pas applicables dans le cadre de cette étude.

Dans le but de fournir un cadre harmonisé, un document guide pour la validation des modèles Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) a été développé par l'OECD en 2007 (Gramatica, 2007, OECD, 2007). Il y est préconisé que les QSAR utilisés à des fins réglementaires remplissent les conditions suivantes :

- un endpoint défini,
- un algorithme sans ambiguïté,
- un domaine d'applicabilité défini,
- des mesures appropriées pour la qualité de l'ajustement, la robustesse et la prédictivité,
- une interprétation mécaniste si possible.

Pour chaque modèle QSAR utilisé une liste de contrôle, afin de vérifier si les 5 critères sont validés, est disponible dans le guide de l'OECD. Les critères et la liste de contrôle constituent un cadre conceptuel pour orienter la validation des modèles QSAR, mais ils ne sont en aucun cas destinés à fournir des critères pour leur acceptation réglementaire. La définition de ces critères d'acceptation, si nécessaire, est de la responsabilité des autorités des différents pays membres. Les quatre équations définies au préalable répondent à ces critères de validation (tableau 3). Etant donné que l'interprétation mécaniste n'est pas obligatoire dans le document guide, les équations utilisées dans cette étude sont donc toutes utilisables pour de la surveillance à des fins réglementaires.

Tableau 3 : Critères de validation définis dans le document guide de l'OECD (2007)

Critère de validité	Equations QSAR utilisées
Endpoint défini	Le facteur de bioconcentration (BCF)
Algorithme sans ambiguïté	Equation clairement défini
Domaine d'applicabilité défini	3 < log de Kow < 6
Qualité de l'ajustement	R ² défini
Interprétation mécaniste	Pas réalisée

1.3.2.2. QSAR basé sur le logarithme de la solubilité dans l'eau

Le logarithme de la solubilité dans l'eau (log de S) d'une substance chimique peut également être utilisé pour déterminer le BCF de la substance étudiée (Geyer *et al.*, 1982). Le log de S correspond à la capacité d'une substance (le soluté) à se dissoudre dans l'eau (le solvant) pour former un mélange homogène. Là encore, ce type d'équation est applicable uniquement aux composés organiques, puisque les métaux sont insolubles dans l'eau. Sur les mêmes modèles de régression linéaire QSAR que le log de Kow, l'équation suivante permet de relier le log S et le log du BCF :

$$\text{Log BCF} = a \log S + b$$

a et b sont des constantes et indiquent, respectivement, la pente et l'origine de l'équation.

Tout comme pour le log de Kow il est impossible d'avoir une équation unique permettant de relier le log de S et le log du BCF pour la moule et pour un grand nombre de substances organiques. Une recherche bibliographique permet d'identifier trois équations QSAR applicables pour les moules (tableau 4) :

Tableau 4: Bilan des différentes équations QSAR utilisables pour la moule et qui permettent de déterminer le BCF d'une substance chimique à partir du log de S.

a (erreurs standards)	b	n	r ²	Organisme	Référence
- 0,843	5,15		0,9618	Mollusques	Ernst, 1977
-0,42	2,86	6	0,84	<i>Mytilus edulis</i>	Zarogian, 1983
- 0,75 (0,28)	4,95	10	- 0,911	<i>Mytilus edulis</i>	Donkin <i>et al.</i> , 1989

La solubilité dans l'eau d'une substance chimique peut varier en fonction de plusieurs paramètres comme par exemple la température de l'eau : plus elle sera élevée et plus il y aura de soluté dissous. De plus, il n'existe actuellement pas de norme pour calculer cette propriété physico-chimique en conditions contrôlées, ce qui rend difficile l'obtention d'une valeur fixe et fiable. Ces équations ne sont donc pas retenues pour la suite de l'étude.

1.3.2.3. QSAR basé sur les descripteurs moléculaires

Due à l'inhérente difficulté d'une part de trouver un modèle commun représentatif d'un groupe d'organismes et applicable pour une large gamme de substances chimiques hydrophobes et d'autre part à la difficulté d'avoir une base de données fiables pour les différents paramètres physico-chimiques d'une substance, d'autres modèles se sont développés (Parvan *et al.*, 2006). Ces modèles reposent sur l'utilisation de descripteurs moléculaires théoriques (1D, 2D et 3D) afin de déterminer le potentiel de bioconcentration d'une substance chimique à partir de sa structure moléculaire (Gramatica et Papa, 2003 ; Amiard, 2011). Ils ont pour but d'améliorer la précision des résultats et de prendre en compte la complexité des processus qui définissent le comportement d'une substance chimique dans un organisme. L'énergie de solvation (LSER) (Ivanciuc, 1998), les indices de connectivité (Dietrich *et al.*, 1980), les fragments constants (Tao *et al.*, 2001), les descripteurs de chimie quantique (Wei *et al.*, 2001) et divers autres descripteurs théoriques (Gramatica et Papa, 2003) vont donc pouvoir être utilisés pour déterminer le BCF d'une substance chimique.

Le principal avantage de ces modèles est qu'ils sont capables de fournir une valeur de BCF fiable pour un plus grand nombre de substances chimiques en comparaison aux relations QSAR qui utilisent le log de Kow ou le log de S. De plus, ces modèles ne sont pas dépendent de la variabilité de la propriété choisie, ce qui peut être le cas avec l'utilisation des propriétés vu précédemment.

Cependant, la plupart du temps ces modèles exigent un certain degré de compétence pour déterminer si l'ensemble du modèle est pertinent pour la substance chimique étudiée, ils sont donc difficilement utilisables pour des personnes non expertes. De ce fait, si leur utilisation est requise ce choix doit être justifié et le modèle doit être décrit avec minutie. De plus, aucune application de ces modèles dans la littérature n'a été trouvée pour les moules, tous les exemples se basaient sur les poissons. Ces modèles QSAR ne vont donc pas être retenus pour la détermination de BCF dans l'étude VGE mollusques.

En conclusion : la détermination de BCF en conditions expérimentales doit être réalisée en suivant les indications définies dans les normes. C'est cette méthode qui doit être utilisée en priorité puisque c'est elle qui permet l'obtention des valeurs les plus fiables (Burnison, 1998 ; Papp, 2010 ; Nations Unies, 2007). Néanmoins, pour répondre aux exigences de REACH, des méthodes alternatives se sont développées. Avec l'aide de différents paramètres physico-chimiques et de différents descripteurs moléculaires il est alors possible d'utiliser des modèles QSAR afin de déterminer le facteur de bioconcentration d'une substance chimique donnée. L'utilisation du log de Kow reste la méthode la plus répandue, la plus commune et la plus importante pour définir un BCF fiable (Zhao et al., 2008) à partir de la méthode QSAR.

1.4. Comment déterminer un BAF ?

Il y a quatre approches différentes permettant de quantifier les phénomènes de bioaccumulation : une approche terrain, une approche expérimentale, la modélisation et une approche par calcul (QSAR).

1.4.1. Approche terrain

L'approche terrain consiste à calculer le ratio entre la concentration en contaminant dans un organisme et la concentration de ce même contaminant dans l'eau (dissous ou dissous + particulaire) au sein du milieu naturel. Le BAF obtenu sera alors le reflet de la concentration de la substance dans l'organisme *via* toutes les voies d'exposition : eau, sédiments et alimentation.

Il n'existe aucune norme permettant de définir une méthodologie d'acquisition des BAF sur la base de données terrain. Seule la norme ASTM : E2122-02 (ASTM, 2013b) qui concerne l'acquisition de données via les moules encagées, définit la procédure pour réaliser des expérimentations *in situ* et peut être utilisée pour déterminer un BAF terrain. Le protocole préconise une exposition des moules d'une durée de 60-90 jours pour mesurer les niveaux de contaminants et les effets biologiques qu'ils induisent.

Les résultats de BAF obtenus par une approche terrain sont dans la plupart des cas soumis à des erreurs et peuvent être très variables car la bioaccumulation d'une substance est conditionnée par les caractéristiques physico-chimiques des contaminants (spéciation et biodisponibilité), les facteurs biologiques des organismes (taille, croissance, reproduction...), et par les facteurs environnementaux

(température, salinité, quantité d'oxygène dissous...) (Casas, 2005). Les valeurs de BAF peuvent, en effet, être affectées par des variations de l'écosystème étudié, comme la variation naturelle spatiale et temporelle du milieu, par les relations entre les substances et la colonne d'eau qui peuvent exister, par les changements de températures du milieu, par l'exposition simultanée aux mélanges des substances et des nutriments, et par la variation de la concentration en contaminant due aux conditions passées et actuelles (ECHA, 2014). Ces différents facteurs peuvent donc interférer sur les BAF, ce qui peut conduire à une sous-estimation ou une surestimation de ce dernier.

Un point particulier est à mettre en évidence pour les métaux. Il existe en effet, une relation inverse entre le BAF d'un métal et sa concentration dans l'eau ; plus la concentration de la substance dans l'eau est faible, plus le BAF mesuré dans l'organisme va être fort et inversement (McGeer et al., 2003 ; EC, 2011). Ce phénomène peut être expliqué par le fait que quand la concentration dans l'eau est faible les organismes vont accumuler les métaux essentiels (et non-essentiels par les mêmes mécanismes) plus activement afin de répondre à leurs besoins métaboliques, c'est le stockage. A contrario, quand la concentration en métal dans l'organisme est trop forte, un mécanisme de régulation active se met en place afin de limiter son accumulation en éliminant le métal en excès. Le TGD-EQS (EC, 2011) recommande donc pour les valeurs de BAF mesurées pour les métaux une étude au cas par cas. Pour cela, il est nécessaire d'avoir des informations sur :

- le mode d'action du métal et les contrôles homéostatiques des organismes pour ce dernier,
- le caractère essentiel du métal,
- le BMF (pour les espèces de niveau trophique > 3),
- la toxicité du métal considéré.

De ce fait, il reste difficile d'obtenir une valeur de BAF pour les composés organiques et les métaux qui soit relativement fiable par l'approche terrain. C'est pour cela que des tests en laboratoire se sont développés afin de reproduire le plus fidèlement possible les conditions du milieu naturel (Arnot et Gobas, 2006 ; Burnison, 1998).

1.4.2. Approche expérimentale

Des lignes directrices se sont développées, notamment la ligne directrice OECD 305 créée en 1996 et révisée en 2012 qui permet de caractériser le potentiel de bioaccumulation par la nourriture d'une substance chimique dans les poissons. Le test en laboratoire est constitué d'une phase d'accumulation (7 à 14 jours) où les organismes sont exposés à de la nourriture contaminée (la proie). Dans un deuxième temps, une phase d'élimination (ou de dépuración) est réalisée, sa durée peut varier suivant la concentration en contaminant et la taille du poisson, mais souvent elle ne dépasse pas 28 jours. Au terme de l'expérience il est possible de calculer le **BMF apparent** à l'équilibre en faisant la moyenne géométrique des BMF obtenus à l'état d'équilibre, ces derniers étant calculés en réalisant le rapport entre les concentrations en contaminant dans l'organisme ($C_{\text{prédateur}}$) sur la concentration en contaminant dans la nourriture (C_{proie}) :

$$\text{BMF} = \frac{C_{\text{prédateur}}}{C_{\text{proie}}}$$

Là encore, si l'état d'équilibre n'est pas atteint au bout des 28 jours de la phase d'accumulation, il est possible de calculer un **BMF projeté** selon l'équation suivante :

$$\text{BMF} = \frac{k_1}{k_2}$$

Les vitesses des phases d'accumulation et d'élimination seront déterminées par les mêmes méthodes que pour la détermination du BCF(cf. §1.2.1).

Ce type de test est valable uniquement pour les substances qui sont peu solubles dans l'eau (quand leur log de Kow est supérieur à 5) et pour lesquelles la contamination des organismes se fait majoritairement par la nourriture, l'accumulation *via* l'eau étant négligeable. A partir de ce test et d'une valeur de BCF déterminée en condition expérimentale, il devient possible d'obtenir une valeur de BAF pour une substance chimique selon l'équation déjà présentée : $\text{BAF} = \text{BCF} \times \text{BMF}$

Néanmoins, les résultats de ces tests expérimentaux sont à utiliser avec une grande prudence puisqu'aucun critère ne permet de s'assurer de la qualité du jeu de données obtenu. De plus, ces résultats ne peuvent pas être le reflet exact des valeurs de BAF mesurées directement sur le terrain car les nombreux processus écosystémiques présents dans l'environnement ne sont pas bien caractérisés. Enfin, la norme OECD 305 est valide uniquement pour le poisson, et non pour les bivalves.

1.4.3. Approche par modélisation

L'approche par modélisation permet de calculer des BAF à partir de modèles de régression qui fournissent une moyenne et un meilleur ajustement des résultats, mais ils requièrent une plus grande base de données sur les substances et les organismes étudiés, et plus particulièrement sur la respiration, la vitesse de prise de nourriture et la capacité d'accumulation. Ces modèles ont l'avantage d'inclure les effets de la dilution pondérale et les phénomènes de métabolisation qui peuvent avoir lieu et qui sont spécifiques à chaque substance (Mackay et Fraser, 2000). Aujourd'hui, plusieurs modèles pour décrire la bioaccumulation ont été développés et se différencient par leur complexité et donc leur capacité à imiter au mieux les conditions du milieu naturel.

1.4.3.1. Les modèles cinétiques à un compartiment

Les modèles cinétiques à un compartiment sont les plus simples. Un compartiment est un milieu homogène contenant un composé qui transite à travers ses limites avec simplement un taux d'entrée (k_u) et un taux d'élimination (k_e). Ainsi, la moule est représentée par un unique compartiment où l'accumulation et les pertes sont liées à la concentration en contaminant dans le milieu (figure 3), indépendamment de l'état physiologique de l'organisme bioindicateur (Casas, 2005).

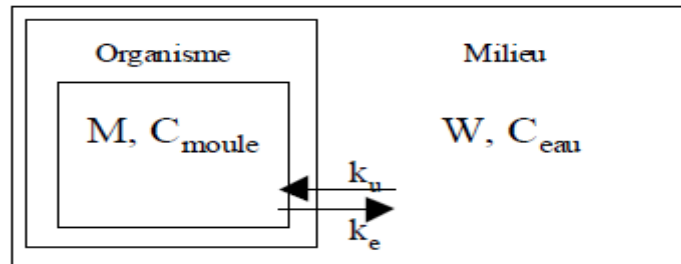


Figure 3: Schéma du modèle cinétique de bioaccumulation à un compartiment pour la moule (Casas, 2005).

Mais ces modèles étant jugés trop simplistes, de nouveaux se sont développés : les modèles cinétiques à base physiologique.

1.4.3.2. Les modèles cinétiques à base physiologique

Ils ont l'avantage de tenir compte de la physiologie de l'individu en plus de traiter les transferts de contaminant qui s'effectuent entre les différents compartiments. De ce fait, il est nécessaire d'avoir des connaissances sur les efficacités d'accumulation des substances chimiques à partir de l'eau et de la nourriture, sur les taux de filtration, d'ingestion, de croissance et d'élimination des contaminants par les organismes. Ces modèles permettent d'expliquer les différences de bioaccumulation entre les diverses espèces par les différences de cinétiques d'entrée et de sortie. Ils permettent aussi de comparer et de quantifier l'importance de la voie d'entrée : dissoute ou trophique (Amiard, 2011).

Dans le but de prendre en compte les avantages et les limites des modèles cinétiques à compartiments et des modèles cinétiques à base physiologique un autre modèle s'est développé : le modèle cinétique à base énergétique.

1.4.3.3. Les modèles Dynamic Energy Budget Model (DEB) : couplage croissance et bioaccumulation

Dans ce modèle l'accumulation de contaminant via l'eau et/ou la nourriture et l'élimination via la reproduction et/ou directement dans l'environnement va être dépendante des conditions physiologiques (nutrition et taux de lipides) des organismes qui changent au cours du temps, et notamment lors de la période de reproduction. Les modèles DEB ont été développés pour évaluer la croissance de l'organisme de façon très précise. En plus de prédire cette évolution allométrique, ils tiennent compte de la biologie de l'individu en le compartimentant et suivent l'évolution énergétique de différentes composantes telles que le volume structural, les gonades ou les réserves. Ainsi, ils étudient les flux d'énergie entre les différents organes en proposant un bilan énergétique général (figure 4).

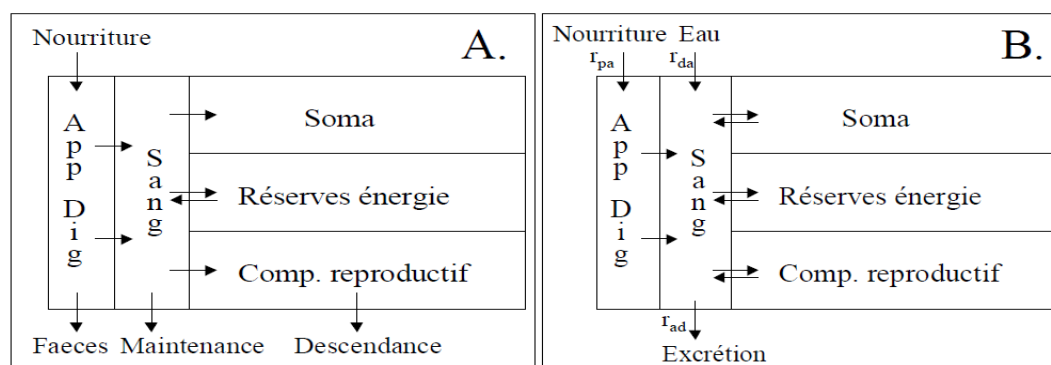


Figure 4: Schéma des différents compartiments et flux de l'individu (A.) et du processus de bioaccumulation (B.) d'après van Haren et Kooijman, 1994. r_{da} et r_{pa} : taux d'entrée du contaminant sous forme dissoute et particulaire, r_{ad} : taux d'élimination du contaminant.

Ce type de modèle a été appliqué par Casas en 2005 afin de décrire la bioaccumulation des métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule *Mytilus galloprovincialis* en milieu méditerranéen.

Dans un premier temps, l'auteur a réalisé une expérience de contamination des moules par différentes substances métalliques en conditions naturelles en utilisant la technique de transplants des moules sur plusieurs sites d'étude et pendant un temps plus ou moins long. En parallèle, il a effectué la modélisation de la croissance de la moule en milieu méditerranéen en utilisant le modèle de croissance à budget énergétique dynamique (DEB). Dans ce modèle, la température de l'eau et la concentration en phéopigments dans l'eau sont utilisées comme des variables forçantes, entraînant des performances de croissance différentes selon les sites étudiés. Il reproduit donc avec réalisme l'évolution temporelle du poids de chair total et de la longueur de la coquille de la moule sur les sites d'étude, qui ont des caractéristiques trophiques et environnementales différentes. Par la suite, une modélisation de la bioaccumulation des métaux traces a été réalisée en couplant le modèle de croissance de budget énergétique dynamique à un modèle cinétique d'accumulation à base énergétique. Par ce couplage une troisième variable environnementale forçante va venir gouverner les cinétiques de bioaccumulation : c'est la concentration en contaminants sous forme dissoute et particulaire mesurée dans l'eau. En plus de ces variables, la physiologie de la moule (cycle biologique, croissance, amaigrissement, repos sexuel et ponte) va être prise en compte dans ce modèle. Les résultats obtenus pour les différents métaux étudiés ont été comparés aux valeurs mesurées lors de l'expérimentation en conditions naturelles, dans le but de pouvoir mesurer les écarts entre l'estimation (le modèle) et les observations (le terrain).

En ce qui concerne le cadmium et le plomb, le modèle s'ajuste relativement bien aux données observées sur le terrain, avec des écarts entre estimations et observations qui sont inférieurs à 30 %. Mais pour certains métaux (notamment le cuivre et le zinc) la reproductibilité des cinétiques observées est plus difficile de part des variations très importantes de leurs concentrations et de part une régulation de l'organisme étudié.

Par la suite, ce modèle a été développé et appliqué pour modéliser la bioaccumulation des contaminants organiques hydrophobes (PCB, DDT et HAP) sur les mêmes sites d'études et sur le même organisme (Casas, 2007). L'évolution temporelle de la concentration en PCB total, en DDT

total et en HAP total dans la chair des moules sur des sites aux caractéristiques trophiques et chimiques différentes est reproduit avec réalisme par le modèle. Par contre pour les HCH, la reproduction des cinétiques observées est plus difficile de part des variations très importantes de leurs concentrations et une faible contamination des organismes étudiés.

Etant donné que le modèle cinétique à base énergétique décrit dans la thèse de Stélio Casas décrit relativement bien les concentrations en contaminants mesurées dans la moule pour certains métaux et pour quelques contaminants organiques, il pourrait constituer une bonne approche dans le cadre de la présente étude pour la détermination de valeurs de BAF fiables. Néanmoins, des précautions doivent être prises quant aux résultats du modèle, puisque ce dernier a été vérifié et validé uniquement sur des sites d'études précis, qui même s'ils se veulent représentatifs les milieux méditerranéens restent toutefois spécifiques en terme de contamination métallique et de richesse trophique.

1.4.4. Approche par les QSAR

La dernière approche pour déterminer le BAF d'une substance chimique consiste à utiliser les modèles QSAR. Quelques modèles ont été développés pour déterminer le facteur de bioaccumulation d'une substance chimique (Barder *et al.*, 1991) dans les chaînes alimentaires aquatiques. Mais ces modèles sont jugés invalides, d'une part parce qu'une valeur de BAF est souvent spécifique à un site environnemental particulier et d'autre part à cause des propriétés physico-chimiques particulières de la substance étudiée (Arnot et Gobas, 2003). De plus, ces modèles demandent beaucoup de calculs et de paramètres qui sont difficiles à mettre en place, ce qui les rend difficile d'utilisation. En effet, des différences entre les modèles de prédictions et les valeurs de BAF mesurées sur le terrain sont mis en évidence dans la littérature. Ces différences sont dues dans un premier temps, aux phénomènes de biotransformation des substances par les organismes ce qui tend à sous-estimer la concentration disponible de la substance dans l'eau. Dans un deuxième temps, les différences observées entre une mesure sur le terrain et les résultats obtenus par les QSAR sont dues aux comportements des organismes au sein d'une chaîne alimentaire qui sont spécifiques au site environnemental dans lequel ils se situent, alors que dans les modèles ce sont des hypothèses génériques qui sont appliquées (taux de croissance, structure de la chaîne alimentaire, variation de la concentration d'exposition en fonction du temps et de l'espace, ...) (ECHA, 2014). Enfin, ces QSAR fournissent des estimations du potentiel de bioaccumulation d'une substance chimique pour les espèces de poissons se situant au plus haut niveau trophique de la chaîne alimentaire (Arnot et Gobas, 2003), ils ne seront donc pas applicables aux moules.

Conclusion : Le BAF reflète ce qui se passe dans le milieu, et représente ainsi la donnée nécessaire pour une « transposition » réaliste des données de NQE eau en VGE mollusques. Selon le TGD-EQS (EC, 2011), ce sont les valeurs de BAF terrain qui doivent être utilisées en priorité. Néanmoins, il est difficile d'avoir une donnée de qualité puisque toutes les méthodes employées pour les déterminer possèdent des limites et il faut souligner qu'aucune norme ne définit le protocole d'acquisition de données de BAF fiables pour les mollusques.

2. Détermination d'un BCF

2.1. Approche expérimentale

De nombreuses publications recensent la détermination de BCF pour une substance chimique donnée selon une approche expérimentale. Les auteurs Arnot et Gobas ont réalisé en 2006 un bilan des données des BCF déterminées de manière expérimentale disponibles dans la littérature pour une liste importante de substances chimiques et d'organismes. Ils ont alors recensé 5 317 valeurs de BCF réparties au sein de 380 publications qui ont été rédigées entre 1966 et 2005 (70% ont été écrites entre 1995 et 2005). Pour les invertébrés aquatiques, il y a 764 valeurs de BCF pour 53 substances chimiques et pour 109 espèces.

Dans le but de juger de la fiabilité des résultats, dont certains sont antérieurs à l'existence des normes US EPA et ASTM, les auteurs ont défini six critères de confiance en se basant sur les recommandations de l'Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), de l'US Environmental Protection Agency (US EPA) et sur plusieurs publications qui ont travaillé sur la détermination de BCF en laboratoires (comme Gobas et Zhang, 1992). Cette évaluation de confiance est réalisée pour réduire l'incertitude sur les valeurs de BCF, mais elle ne permet pas d'éliminer entièrement les erreurs expérimentales. Les six critères de confiance sont décrits en annexe 1 et portent sur l'analyse de l'eau ; l'utilisation de la méthode radio-labelled ; la solubilité de l'eau ; la durée de la phase d'accumulation ; l'analyse des tissus ; les autres facteurs considérés : la toxicité, la qualité et la température de l'eau, les propriétés physico-chimiques.

Pour chaque critère de confiance, la valeur de BCF étudiée se voit attribuer un score de 1, 2 ou 3 pour haut, moyen et bas niveau de confiance respectivement. Enfin, un score final est déterminé pour chaque valeur, un résultat de 1 signifiant que la donnée est valide et peut être utilisée. Pour les invertébrés aquatiques, 218 valeurs de BCF pour 22 substances chimiques ont été jugées valides après l'évaluation de confiance.

Par la suite, les données disponibles ont été examinées afin de sélectionner les données acquises sur les moules et pour les 25 substances qui nous intéressent ici. Cinq substances disposent de données de BCF expérimentaux jugées fiables au regard des critères d'Arnot et Gobas :

- le chlorpyrifos,
- le gamma HCH,
- le nonylphénol,
- le pentachlorophénol,
- le pentachlorobenzène

A noter que, pour le chlorpyrifos, les données répertoriées dans le tableau d'Arnot et Gobas n'étant pas les mêmes que celles figurant sur la publication originelle (Serrano et *al.*, 1997), le tableau 5 présente les résultats de la publication de Serrano et *al.* (et non celles affichées par Arnot et Gobas). Pour le nonylphénol, après étude de la publication originelle (McLeese et *al.*, 1980), il ressort que les moules, en milieu expérimental, sont exposées à un produit alimentaire contenant du nonylphénol et ne sont pas exposées à la substance pure comme elle devrait l'être. Aussi, nous n'utiliserons pas cette donnée car elle ne nous paraît pas fiable. Pour le pentachlorophénol, les données considérées comme

valides par Arnot et Gobas concernent les huîtres (*Crassostrea gigas*). Après étude de la publication originelle (Faas et Moore, 1979), il ressort un manque d'informations important sur les métadonnées et sur le traitement des résultats, ce qui ne nous permet pas de juger de la fiabilité des valeurs de BCF obtenues.

De plus, certaines valeurs utilisées dans cette présente étude ont été obtenues suite à une courte durée d'exposition, par exemple 2 jours pour le lindane et en utilisant un BCF apparent (et non pas un BCF projeté) (tableau 5). Les auteurs ayant jugé ces résultats valides (la durée d'exposition était suffisamment longue pour 80% de l'état d'équilibre soit atteint), ces données sont donc exploitées dans ce rapport.

Tableau 5 : Bilan des BCF expérimentaux déterminés valides par Arnot et Gobas (2006) pour les 25 substances retenues

N° DCE	N° CAS	Substance	Organisme	Log Kow	Durée de l'exposition (jours)	Calcul BCF	C° eau moyenne ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Log BCF (L.Kg ⁻¹ P.H.)	BCF (L.Kg ⁻¹ P.H.)
9	2921-88-2	Chlorpyrifos	<i>Mytilus edulis</i>	4,96	15	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1000		385*
					20	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	3100		303*
					33	K_1/K_2	1000		482*
					42	K_1/K_2	3100		280*
18	58-89-9	Gama HCH (Lindane)	<i>Mytilus edulis</i>	3,72	8	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,3	2,38	240
					8	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,5	2,61	407
					21	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,7	2,08	120
					2	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,1	2,59	389
					4	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,3	2,38	240
					14	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,7	2,15	141
					4	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1	2,55	355
					8	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,1	2,36	229
					4	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,6	2,18	151
					8	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	0,9	2,62	417
					2	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,6	2,26	182
					21	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,9	2,04	110
					7	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,6	2,04	110
					N/A	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	0,84	2,00	100
					N/A	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,32	1,98	95
N/A	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	0,34	2,04	110					
N/A	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,97	1,95	89					
N/A	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	2,61	1,87	74					
N/A	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	2,98	1,96	91					
N/A	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,38	1,95	89					
N/A	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	290	2,54	347					
24	25154-52-3	Nonylphénol	<i>Mytilus edulis</i>	5,76	4	K_1/K_2	1130	1,00	10
26	608-93-5	Pentachlorobenzène	<i>Mytilus edulis</i>	5,17	21	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,4	3,59	3890
					21	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,2	3,63	4266
					7	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,4	3,52	3311
					14	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,3	3,51	3236
					3	$C_{\text{org}}/C_{\text{eau}}$	1,7	3,28	1905
27	87-86-5	Pentachlorophénol	<i>Crassostrea virginica</i>	5,12	4	ND	2,8	1,52	33
					4	ND	26	1,82	66
					4	ND	26	1,82	66

* : données issues de la publication Serrano et al., 1997

Par la suite, la médiane des BCF valides est réalisée pour chaque substance chimique (tableau 6).

Tableau 6 : Bilan des BCF valides selon l'évaluation de confiance réalisée par Arnot et Gobas (2005).

N° DCE	N° CAS	Substance	Espèce	Nombre de données	Log Kow	Log BCF (médiane) (L.Kg ⁻¹ P.H.)	BCF (médiane) (L.Kg ⁻¹ P.H.)
9	2921-88-2	Chlorpyrifos	<i>Mytilus edulis</i>	4	4,96		344*
18	58-89-9	Gama HCH (Lindane)	<i>Mytilus edulis</i>	21	3,72	2,15	141
24	25154-52-3	Nonylphénol	<i>Mytilus edulis</i>	1	5,76	1,00	10
26	608-93-5	Pentachlorobenzène	<i>Mytilus edulis</i>	6	5,17	3,51	3274
27	87-86-5	Pentachlorophénol	<i>Crassostrea virginica</i>	2	5,12	1,67	50

* : données issues de la publication Serrano et al., 1997

Sur le même principe, McGeer et ses co-auteurs (2003) ont réalisé un état de l'art des valeurs de BCF pour les métaux obtenus en laboratoire. Un recensement des valeurs de BAF obtenus *via* des échantillonnages en milieu naturel a également été effectué. Etant donné que les deux facteurs sont calculés de la même manière, aucune distinction n'est faite entre les valeurs de BAF et de BCF. Par la suite, les auteurs ont jugé de la validité de ces résultats, ils sont considérés valides quand :

- les concentrations en métaux dans l'eau et dans les organismes sont analysées par des techniques analytiques acceptables. Le test en laboratoire doit également être réalisé selon le protocole d'une ligne directrice appropriée à la détermination du BCF,
- les valeurs sont déterminées sur la base du corps entier,
- la durée minimale d'exposition au contaminant doit être au minimum de 28 jours pour les poissons et de 14 jours pour les invertébrés et les plantes, ou elle doit avoir durée jusqu'à l'atteinte de l'état d'équilibre. Pour les valeurs de BAF mesurées dans le milieu naturel, il a été considéré que l'état d'équilibre été atteint mais il n'y a pas, dans la plupart des cas, d'informations suffisantes pour le vérifier,
- les valeurs dans la base de données sont exprimées en poids humide,
- la concentration du métal dans l'eau est donnée par une plage de valeurs, la moyenne doit être calculée et doit être répertoriée dans la base de données,
- dans quelques cas, les concentrations des échantillons témoins sont situées en dessous des limites de quantification des appareils. Si c'est le cas c'est la valeur de la limite de quantification qui est prise en compte.

Des valeurs de BAF – BCF jugées valides sont disponibles pour les moules (*Mytilus edulis*) pour le cadmium et le plomb. Néanmoins, un manque d'information entraîne l'impossibilité d'une étude approfondie des résultats. En effet, il n'y a aucune indication sur la concentration en contaminant dans l'eau : est-elle mesurée sur l'eau dissoute, sur le particulaire ou sur la concentration totale ? Au vu de ce manque d'information, les valeurs disponibles dans cette publication ne sont pas exploitées dans la présente étude.

2.2. BCF calculé par QSAR

Comme vu précédemment, (§ 1.2.2), il existe plusieurs types d'équations QSAR qui vont différer en fonction des propriétés physico-chimiques qui sont employées. Etant donné que l'utilisation du log de Kow reste la méthode la plus répandue, la plus commune et la plus importante, seuls les résultats obtenus à partir de ces modèles vont être présentés.

Toutes les substances retenues dans cette étude ont un poids moléculaire inférieur à 700 (tableau 1), les quatre équations QSAR définies pour les moules (§ 1.2.2.1.) peuvent donc être appliquées. Pour que les BCF soient les plus fiables possibles, il est indispensable de travailler avec des valeurs de log de Kow qui soient valides. Les valeurs de log Kow utilisées pour ces équations sont précisées dans le tableau 1. Ces valeurs sont issues en premier lieu des fiches Environmental Quality Standard (EQS, 2005 ou 2011). A défaut de valeurs dans les fiches EQS, la valeur de Log Kow est issue du site du Portail Substances Chimiques⁴, géré par l'INERIS. Ce portail permet d'avoir accès aux caractéristiques physico-chimiques et écotoxicologiques de substances chimiques, celles-ci étant extraites des différents dossiers validés au niveau national, européen ou international.

Pour les chloroalcanes C10-13, le chlorfenvinphos, le chlorpyrifos, le 4-tert-octylphénol, le pentachlorobenzène et le pentachlorophénol, il n'a pas été possible d'utiliser une valeur de log de Kow fixe puisque celle-ci varie en fonction du pH de l'eau, de la quantité de chlore présent dans la substance ou selon les publications. Pour ces substances une plage de données est donc utilisée (tableau 1).

Rappelons que l'utilisation de ces équations QSAR n'est possible que pour des substances dont le log Kow est inférieur à 6. Par conséquent, au-delà de ce seuil la relation n'est plus valide, c'est le cas pour l'aldrine, l'isodrine, les DDT totaux, le DEHP et la cyperméthrine. Pour les chloroalcanes C10-13, les log de Kow s'étendaient à des valeurs supérieures à 6, elles donc été tronquées (* dans le tableau 7). De plus, pour le pentachlorophénol à pH 10 le log de Kow est de 1,3, une substance étant considérée comme bioaccumulable à partir d'un log de Kow de 3, les équations QSAR ne seront donc pas applicables.

Les BCF ainsi calculés suivant les quatre équations pour les 25 substances sont présentés tableau 7. Les résultats varient suivant les équations considérées. A ce jour, il est impossible d'avoir une équation unique définie pour un organisme particulier car les conditions expérimentales dans lesquelles ont été obtenues les valeurs de BCF pour chaque substance chimique ne sont pas identiques (ECHA, 2014). Comme indiqué sur le tableau 2, § 1.2.2.1, plusieurs éléments sont manquants par rapport à l'élaboration de ces équations QSAR (notamment nature des substances considérées, nombre de données de BCF utilisées ...); aussi, nous ne disposons pas de tous les éléments permettant de faire un choix suffisamment éclairé par rapport à l'utilisation de telle ou telle équation. La pertinence du choix de l'équation repose sur les éléments qui ont conduit à faire cette équation. Ce qui peut être dit en première approche c'est que les équations 2 et 3 sont spécifiques aux moules, et par conséquent correspond à ce que nous souhaitons ici. L'équation 1 peut être appliquée aux mollusques, donc un niveau plus large en termes d'espèces considérées que les équations 2 et 3. Et l'équation 4 s'applique à un niveau encore plus large avec les invertébrés aquatiques.

De plus, de nombreuses études ont évalué la validité des équations QSAR (ECHA, 2014). De celles-ci ressort que les paramètres les plus importants à prendre en compte sont le coefficient de corrélation (R^2), l'écart type (ou standard de déviation (SD)) et l'erreur type (ou erreur moyenne (ME)). La SD et la ME sont considérés comme les meilleurs descripteurs de la précision de la méthode en comparaison

⁴ <http://www.ineris.fr/substances/fr/>

aux valeurs de R^2 . On considère alors que plus la SD et la ME sont bas ou que plus le R^2 est élevé et plus la précision de la méthode est bonne. En l'absence des données sur la SD et la ME pour les 4 équations QSAR sélectionnées, c'est le R^2 qui va être utilisé pour juger de leur validité. Ce sont les équations 2 et 3 qui possèdent le R^2 le plus élevé (0,914), ce qui vient confirmer le choix de les sélectionner préférentiellement pour expliquer la relation BCF entre la concentration dans l'eau et la concentration dans les moules. Les équations 1 et 4 sont moins spécifiques au niveau des espèces sélectionnées, ces équations présentent donc un R^2 plus faible (respectivement 0,69 et 0,61). Pour l'étude VGE mollusques, l'équation 3 semble la plus adaptée car les deux variables (le log de Kow et le log de BCF) ne sont pas fixes (§ 1.2.2.1), ce qui permet l'obtention de résultats jugés plus fiables.

Tableau 7 : Détermination des BCF en fonction des différentes équations QSAR déterminées pour les moules

N° DCE	N° CAS	Substance	Log de Kow	BCF (L.Kg ⁻¹ P.H.)			
				Equation 1	Equation 2	Equation 3	Equation 4
2	120-12-7	Anthracène	4,68	513	1622	1738	1259
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	pas applicable				
7	85535-84-8	Chloroalcanes, C10-13	49% Cl = 4,39 - 6* 60% Cl = 4,48 - 6* 63% Cl = 5,47 - 6* 70% Cl = 5,68 - 6* 71% Cl = 5,37 - 6*	49% Cl = 295 - 6761* 60% Cl = 355 - 6761* 63% Cl = 2399 - 6761* 70% Cl = 3631 - 6761* 71% Cl = 1995 - 6761*	49% Cl = 912 - 21878* 60% Cl = 1096 - 21878* 63% Cl = 7762 - 21878* 70% Cl = 11749 - 21878* 71% Cl = 6309 - 21878*	49% Cl = 955 - 26301* 60% Cl = 1148 - 26301* 63% Cl = 8912 - 26301* 70% Cl = 13803 - 26301* 71% Cl = 7244 - 26301*	49% Cl = 646 - 28184* 60% Cl = 794 - 28184* 63% Cl = 8128 - 28184* 70% Cl = 13182 - 28184* 71% Cl = 6456 - 28184*
8	470-90-6	Chlorfenvinphos	isomère Z = 3,85 isomère E = 4,22	isomère Z = 102 isomère E = 214	isomère Z = 309 isomère E = 646	isomère Z = 309 isomère E = 661	isomère Z = 182 isomère E = 427
9	2921-88-2	Chlorpyrifos	4,69 - 5,30	525 - 1738	1660 - 5495	1778 - 6166	1288 - 5495
9 bis	309-00-2	Aldrine	6,5	-	-	-	-
9 bis	60-57-1	Dieldrine	5,4	2089	6761	7586	6918
9 bis	72-20-8	Endrine	3,2	29	87	81	39
9 bis	465-73-6	Isodrine	6,5	-	-	-	-
9 ter	50-29-3	pp' DDT	6,91	-	-	-	-
9 ter	789-02-6	op' DDT	6,79	-	-	-	-
9 ter	72-55-9	pp' DDE	6,51	-	-	-	-
9 ter	72-54-8	pp' DDD	6,02	-	-	-	-
12	117-81-7	Di(2-ethylhexyle)phthalate	7,5	-	-	-	-
14	115-29-7	Endosulfan	4,7	537	1659	1778	1318
18	319-84-6	Alpha HCH	3,77	89	269	263	151
18	319-85-7	Beta HCH	3,85	102	316	309	182
18	319-86-8	Delta HCH	4,14	182	550	562	355
18	58-89-9	Gama HCH (Lindane)	3,5	52	157	150	79
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	pas applicable	-	-	-	-
22	91-20-3	Naphtalène	3,34	38	219	107	55
24	25154-52-3	Nonylphénols (mélange technique)	4,48	355	575	1148	794
24	84852-15-3	4-nonylphénol ramifié	4,48	355	575	1148	794
24	104-40-5	4-nonylphénol linéaire	4,48	355	575	1148	794
25	1806-26-4	4-octylphénol linéaire	3,7 - 5,3	78 - 1738	234 - 5495	229 - 6166	126 - 5495
25	140-66-9	4-tert-octylphénol	3,7 - 5,3	78 - 1738	234 - 5495	229 - 6166	126 - 5495
26	608-93-5	Pentachlorobenzène	5,03 - 5,18	1023 - 1380	3236 - 4365	3548 - 4898	2884 - 4074
27	87-86-5	Pentachlorophénol	pH 7 = 3,32 pH 10 = 1,3	pH 7 = 38 pH 10 : non valide	pH 7 = 112 pH 10 : non valide	pH 7 = 104 pH 10 : non valide	pH 7 = 54 pH 10 : non valide
30	688-73-3	Composés du TBT	3,1 - 4,1	24 - 170	71 - 513	66 - 525	31 - 324
30	36643-28-4	Tributyltin cation	3,1 - 4,1	24 - 170	701 - 513	66 - 525	31 - 324
31	120-82-1	1,2,4 Trichlorobenzene	4,05	151	468	468	288
31	87-61-6	1,2,3 Trichlorobenzene	3,75 - 4,22	85 - 214	257 - 645	251 - 661	145 - 427
31	108-70-3	1,3,5 Trichlorobenzene	4,19 - 4,49	199 - 354	616 - 1096	631 - 1175	398 - 813
33	1582-09-8	Trifluraline	5,07 - 5,34	1096 - 1862	3467 - 5888	3890 - 6761	3162 - 6026
36	124495-18-7	Quinoxifène	4,66	501	1549	1659	1202
38	74070-46-5	Aclonifène	4,37	282	871	912	617
39	42576-02-3	Bifénox	3,64	69	209	199	110
40	28159-98-0	Cybutryne (Irgarol)	3,95	126	380	380	229
41	52315-07-8	Cyperméthrine	6,6	-	-	-	-
45	886-50-0	Terbutryne	3,48	50	151	144	76

* pour les chloroalcanes C10-13 c'est la valeur de log de Kow la plus élevée (8,69) qui a été fixée à 6.

3. Détermination d'un BAF

3.1. Recherche de données terrain

Pour les 25 substances retenues, les données de concentration dans les moules ont été recherchées par le biais, d'une part, de biomonitorage passif : utilisation de populations indigènes de moules sauvages ou cultivées en utilisant le réseau de surveillance ROCCH (données bancarisées dans Quadrige²) ; d'autre part, de biomonitorage actif : utilisation de populations de moules transplantées provenant d'un site de référence en utilisant le programme RINBIO et la thèse de S. Casas (2005).

En parallèle, les données de concentrations dans l'eau pour ces mêmes substances ont été recherchées dans la littérature (Web Of Science, Science direct, google Scholar), dans les programmes d'études ou dans les programmes de surveillance (Archimer).

Suivant le set de données obtenu, un rapprochement des données de concentration pour les matrices moule et eau est réalisé afin de déterminer un BAF sur la base des données terrain.

3.1.1. BAF utilisant des données issues de moules sauvages

3.1.1.1. Données issues de la recherche bibliographique

Deux échantillonnages par an sont réalisés dans le cadre du ROCCH. L'échantillonnage du 1^{er} trimestre est réalisé dans un objectif sanitaire de protection de la santé des consommateurs des mollusques bivalves, et permet de mesurer les plus fortes concentrations en contaminants dans les coquillages. Le deuxième opéré au trimestre 4, dans un objectif de suivi environnemental (Commission OSPAR, 2012). En effet, durant la fin de l'année les moules sont dans un état physiologique stable puisque la gamétogénèse (où les organismes peuvent perdre jusqu'à 50% du poids de leurs tissus mous) se produit en général entre la fin du printemps et le début de l'été. Ce sont les données acquises lors de ce 4^{ème} trimestre qui nécessitent d'être utilisées dans le cadre de la présente étude.

Dans un premier temps, un bilan des données ROCCH existantes sur les moules a été réalisé pour les 25 substances retenues (tableau 8) :

- 12 substances présentent un jeu de données exploitable (nombre de données > 8 résultats) et sont réparties sur un nombre de masse d'eau allant de 3 (pesticides cyclodiènes) à 71 (cadmium et plomb),
- 7 substances disposent d'un suivi annuel mais aucune donnée n'est utilisable puisque tous les résultats sont situés en dessous des limites de quantification (LQ) des appareils de mesures (nombre de données < 7 résultats),
- 6 substances ne sont pas suivies par le ROCCH, donc aucune donnée n'est disponible.

Tableau 8 : Bilan des résultats ROCCH exploitables sur les moules pour les 25 substances retenues et nombre correspondant de masse d'eau disposant de résultats

N° DCE	N° CAS	Substance	Nombre de résultats exploitables		Nombre de masse d'eau DCE
			1er trimestre	4ème trimestre	
2	120-12-7	Anthracène	33	439	55
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	1813	1528	71
7	85535-84-8	Chloroalcanes, C10-13	0	< LQ	28
8	470-90-6	Chlorfenvinphos	0	< LQ	43
9	2921-88-2	Chlorpyrifos	0	< LQ	43
9 bis	-	Pesticides cyclodiènes	0	9	3
9 ter	-	DDT totaux	1931	3483	69
12	117-81-7	Di(2-ethylhexyle)phtalate (DEHP)	0	42	18
14	115-29-7	Endosulfan	0	67	19
18	608-73-1	Hexachlorocyclohexane	1604	1884	66
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	1808	1521	71
22	91-20-3	Naphtalène	0	355	55
24	-	Nonylphénols	0	110	23
25	-	Octylphénols	0	8	7
26	608-93-5	Pentachlorobenzène	0	2	2
27	87-86-5	Pentachlorophénol	0	1	1
30	-	Composés du tributylétain	0	48	22
31	12002-48-1	Trichlorobenzène	0	1	1
33	1582-09-8	Trifluraline	0	4	4
36	124495-18-7	Quinoxifène	pas de suivi	pas de suivi	-
38	74070-46-5	Aclonifène	pas de suivi	pas de suivi	-
39	42576-02-3	Bifénox	pas de suivi	pas de suivi	-
40	28159-98-0	Cybutryne	pas de suivi	pas de suivi	-
41	52315-07-8	Cyperméthrine	pas de suivi	pas de suivi	-
45	886-50-0	Terbutryne	pas de suivi	pas de suivi	-

Dans Quadrigé², les concentrations mesurées dans la matière vivante pour le ROCCH sont exprimées en poids sec. Pour permettre la comparaison des résultats aux concentrations mesurées dans l'eau, une conversion du poids sec en poids humide a été réalisée en utilisant le facteur de conversion de 0,19 préconisé par la Commission OSPAR (2012) pour les moules (*Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis*).

Dans un deuxième temps, la recherche bibliographique a été menée afin de répertorier les concentrations en contaminants chimiques mesurées dans l'eau (annexe 2) pour les 25 substances retenues. Dans le but d'obtenir des résultats cohérents avec les données du ROCCH, la recherche s'est axée sur des mesures qui avaient été faites près des côtes françaises métropolitaines et à une faible profondeur. De plus, seuls les résultats obtenus par des techniques « classiques » de mesures d'eau (et non les mesures par échantillonneurs passifs par exemple) ont été prises en compte, dans le but de refléter au maximum les conditions du milieu naturel.

Au total, 13 publications disposent de données pour 10 contaminants (tableau 9). Pour la plupart, ce sont des contaminants historiques, qui ont largement été étudiés dans le passé, mais quelques données sont également retrouvées pour la cybutryne et la terbutryne qui sont classés substances prioritaires par la DCE depuis 2013.

Tableau 9 : Bilan des données de concentration dans l'eau répertoriées dans la littérature pour les substances sélectionnées – France métropolitaine

N° DCE	N° CAS	Substance	Nombre de données	Mois	Année	Zone géographique	Référence bibliographique
2	120-12-7	Anthracène	10	Octobre	2005	Baie de Marennes Oléron	Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
2	120-12-7	Anthracène	2	Février	1999 et 2000	Bretagne - Pays de la Loire	Tronczynski <i>et al.</i> , 2004
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	21	Septembre	1990	Baie de Marennes Oléron	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	5	Octobre - novembre	1987	Loire	Boutier <i>et al.</i> , 1993
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	1	Septembre - octobre	1985	Mer d'Iroise	Amiard <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	4	Juin	1996	Seine	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996
9 ter	-	DDT totaux	6	Mars ou Septembre	2015	Banyuls sur Mer	Garcia-Flor <i>et al.</i> , 2005
18	608-73-1	HCH totaux	4	Mars ou Septembre	2015	Banyuls sur Mer	Garcia-Flor <i>et al.</i> , 2005
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	5	Mars ou Octobre - novembre	1987 - 1990	Loire	Boutier <i>et al.</i> , 1993
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	1	Juin	1981	La Manche	Brugmann <i>et al.</i> , 1985
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	1	Septembre - octobre	1985	Mer d'Iroise	Amiard <i>et al.</i> , 1991
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	1	-	-	Golfe du Lion	Morley <i>et al.</i> , 1990
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	1	Avril	1981	Mer Méditerranée	Laumond <i>et al.</i> , 1984
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	4	Juin	1996	Seine	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996
22	91-20-3	Naphtalène	8	Octobre	2005	Baie de Marennes Oléron	Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
22	91-20-3	Naphtalène	2	Février	1999 et 2000	Bretagne - Pays de la Loire	Tronczynski <i>et al.</i> , 2004
24	104-40-5	4-Nonylphénol linéaire	2	Mars ou juillet	2003	Seine	Budzinski <i>et al.</i> , 2005
30	688-73-3	Composés du TBT	8	Juillet - septembre	1997	Nord de la France	Michel and Averty, 1999
30	688-73-3	Composés du TBT	2	Avril	2001	Seine	Boutier <i>et al.</i> , 2002
30	688-73-3	Composés du TBT	17	Mai - juin	1995	Ports et marinas de France	Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	17	Mai - juin	1995	Ports et marinas de France	Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	17	Mai - juin	1995	Ports et marinas de France	Tolosa <i>et al.</i> , 1996

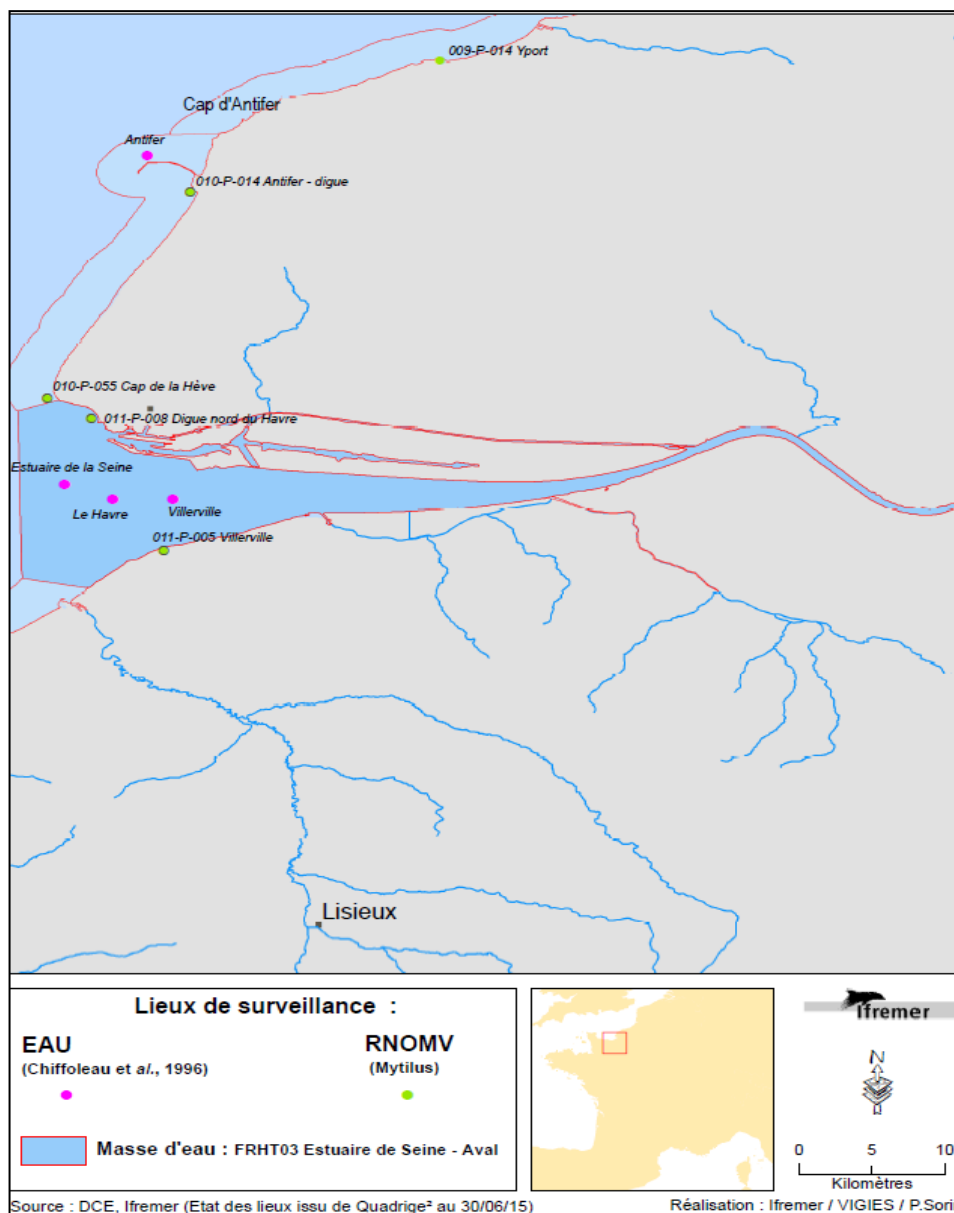
Par la suite et dans le but de calculer des BAF, le rapprochement des données de concentration mesurées dans l'eau et dans les moules est réalisé lorsque deux critères sont respectés :

- une période d'échantillonnage cohérente. Une comparaison des résultats sur la même année a été privilégiée pour s'affranchir au maximum des changements brutaux des concentrations en contaminants mesurés dans l'eau qui pourraient entraîner une sous-estimation ou une surestimation des valeurs de BAF. De plus, étant donné qu'une variation des valeurs de BAF peut être observée en fonction de la saison, il est préférable que les mesures dans l'eau et dans les moules soient réalisées au cours du même trimestre de l'année.
- une localisation géographique cohérente. La comparaison des concentrations dans l'eau et dans le biote a été effectuée à l'échelle de la même masse d'eau DCE, quand cela été possible un rapprochement au même point de prélèvement a été réalisé.

Afin de répondre à la recommandation du TGD-EQS (EC, 2011) qui préconise l'utilisation de BAF basé uniquement sur la concentration en contaminant dissous dans l'eau, dans le tableau 10 les résultats sont présentés sur la phase dissoute (BAF « dissous »). Au total, seuls 19 résultats de concentration eau (fraction dissoute) - moule sont cohérents en terme de période et de localisation (même masse d'eau), permettant de calculer le rapport $(C_{\text{moule}})/(C_{\text{eau}})$ correspond au BAF (poids humide) pour 4 substances chimiques : l'anthracène, le naphtalène, le cadmium et le plomb (tableau 10).

Néanmoins, après études des résultats pour l'estuaire de Seine (Havre, du Cap de la Hève et d'Antifer), il s'avère que les concentrations en cadmium et en plomb mesurées dans les moules sont élevées par rapport aux concentrations mesurées dans l'eau. Cela peut être expliqué par le fait que les échantillonnages ROCCH ont lieu à proximité de zones contaminées (port, ou séparé par une digue)

alors que les échantillonnages d'eau sont plus éloignés des sources de contamination (carte 1). Ces données ne seront pas retenues dans la suite de l'étude, car les niveaux de contaminants auxquels sont exposés les moules et l'eau ne sont pas équivalents. De même, le résultat en terme de BAF pour l'anthracène déterminé au niveau du Croisic après la catastrophe de l'Erika (36480 L.Kg⁻¹, février 2000) n'est pas retenu. La valeur est très élevée par rapport à l'année antérieure (5 067 L.Kg⁻¹, février 1999) et l'atteinte d'un éventuel état d'équilibre n'est pas fait. Les BAF obtenus au niveau de ces points ne seront donc pas exploités dans le cadre de cette étude



Carte 1 : Cadmium et plomb - Localisation des points de suivi ROCCH et EAU dans l'estuaire de la Seine

Dans l'estuaire de Loire, trois points ont été échantillonnés sur la matrice eau pour mesurer la concentration dissoute en cadmium et en plomb par Boutier et *al.* en 1993 (carte 2). Pour le cadmium, les concentrations dans l'eau sont relativement stables (entre 35 et 40 ng.L⁻¹), les concentrations dans le ROCCH auxquelles elles ont été rapprochées permettent d'estimer la médiane du BAF pour ces

valeurs : 12 397 L.Kg⁻¹. Pour le plomb, les valeurs de concentration dans l'eau sont plus élevées et plus variables (de 111 à 184 ng.L⁻¹), la médiane du BAF s'établit à 7 305 L.Kg⁻¹.



Carte 2 : Cadmium et plomb – Localisation des points de suivi ROCCH et Eau dans l'estuaire de la Loire

La médiane des BAF « dissous » a été calculée, en écartant les valeurs non retenues, pour chaque substance :

- anthracène : 3 065 L.Kg⁻¹ P.H.
- cadmium : 12 350 L.Kg⁻¹ P.H.
- plomb : 7 473 L.Kg⁻¹ P.H.
- naphthalène : 5 671 L.Kg⁻¹ P.H.

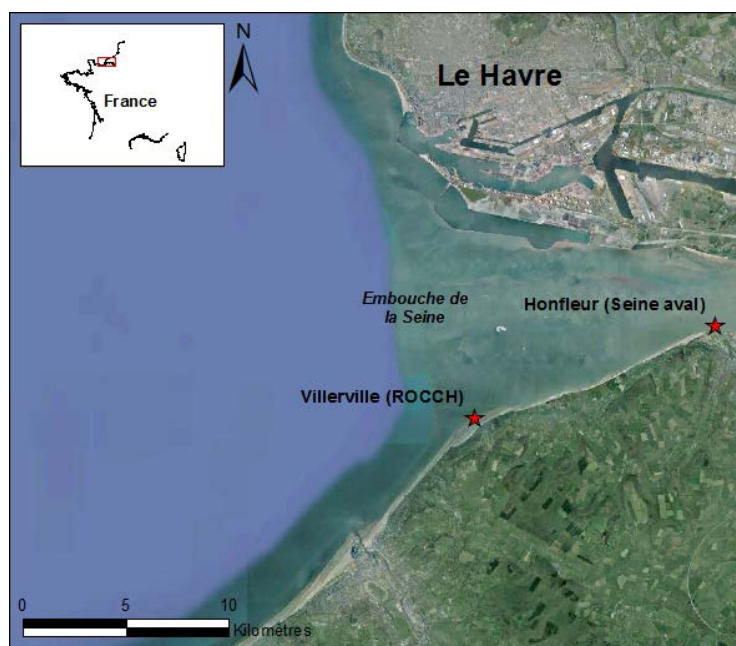
Néanmoins, la majorité des données disponibles et exploitables sont localisées dans les estuaires. Or, dans ces zones estuariennes, les concentrations en contaminant dans l'eau peuvent varier très largement au cours d'un cycle de marée, deux échantillons d'eaux réalisées à quelques heures d'intervalle peuvent donc donner des résultats significativement différents et font de fait varier le BAF. Ainsi ces valeurs de BAF déterminées sur la base de données ponctuelles de suivi en estuaire ne sont pas appropriées à la détermination de BAF et doivent donc être considérées avec précaution.

Tableau 10 : Calcul d'un BAF « dissous » sur les données « terrains » issues de la littérature scientifique pour quatre substances : anthracène, cadmium, plomb et naphtalène.

N° DCE	N° CAS	Substance	Echantillonnage eau				Echantillonnage ROCCH			BAF "dissous" (L.Kg ⁻¹ P.H.)	Commentaire
			Période	Point de prélèvement	C° dissous (µg.L ⁻¹)	Référence	Date	Point de prélèvement	C° moules (µg.Kg ⁻¹ P.H.)		
2	120-12-7	Anthracène	Février 1999	Le Croisic	0,000075	Tronczynski <i>et al.</i> , 2004	26 novembre 1999	068-P-008 Le Croisic	0,38 (avant Erika)	5067	
2	120-12-7	Anthracène	Février 2000	Le Croisic	0,000125	Tronczynski <i>et al.</i> , 2004	23 février 2000	068-P-008 Le Croisic	4,56 (après Erika)	36480	Non retenu
2	120-12-7	Anthracène	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	<0,0001	Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008	14 novembre 2005	081-P-006 La Mouclière	0,11	1064	
6	7440-43-9	Cadmium	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	0,016	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991	20 août 1990	081-P006 La Mouclière	197,6	12350	
6	7440-43-9	Cadmium	Mars 1990	Paimboeuf	0,040	Boutier <i>et al.</i> , 1993	27 février 1990	070-P-026 Le Pointeau	501,6	12397	
6	7440-43-9	Cadmium	Mars 1990	Villes-Martin	0,036	Boutier <i>et al.</i> , 1993	26 février 1990	070-P-025 Villes - Martin	437	12149	
6	7440-43-9	Cadmium	Mars 1990	Entrée estuaire	0,038	Boutier <i>et al.</i> , 1993	26 février 1990	069-P-025 Pointe de Chemoulin	577,6	15113	
6	7440-43-9	Cadmium	Juin 1996	Villerville	0,069	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996	7 mai 1996	011-P-005 Villerville	279300	4048	
6	7440-43-9	Cadmium	Juin 1996	Le Havre	0,060	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996	19 mai 1996	011-P-008 Digue nord du Havre	986,1	16435	Non retenu
6	7440-43-9	Cadmium	Juin 1996	Estuaire de la Seine	0,038	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996	19 mai 1996	010-P-055 Cap de la Hève	547,2	14400	Non retenu
6	7440-43-9	Cadmium	Juin 1996	Antifer	0,021	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996	20 mai 1996	010-P-014 Antifer digue	421,8	20086	Non retenu
20	7439-92-1	Plomb	Mars 1990	Paimboeuf	0,184	Boutier <i>et al.</i> , 1993	27 février 1990	070-P-026 Le Pointeau	988	5358	
20	7439-92-1	Plomb	Mars 1990	Villes-Martin	0,112	Boutier <i>et al.</i> , 1993	26 février 1990	070-P-025 Villes - Martin	855	7641	
20	7439-92-1	Plomb	Mars 1990	Entrée estuaire	0,122	Boutier <i>et al.</i> , 1993	26 février 1990	069-P-025 Pointe de Chemoulin	893	7305	
20	7439-92-1	Plomb	Juin 1996	Villerville	0,052	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996	7 mai 1996	011-P-005 Villerville	988	19000	
20	7439-92-1	Plomb	Juin 1996	Le Havre	0,051	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996	19 mai 1996	011-P-008 Digue nord du Havre	2185	42843	Non retenu
20	7439-92-1	Plomb	Juin 1996	Estuaire de la Seine	0,039	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996	19 mai 1996	010-P-055 Cap de la Hève	1254	32154	Non retenu
20	7439-92-1	Plomb	Juin 1996	Antifer	0,019	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996	20 mai 1996	010-P-014 Antifer digue	665	35000	Non retenu
22	91-20-3	Naphtalène	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	0,026	Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008	14 novembre 2005	081-P006 La Mouclière	146,3	5671	

3.1.1.2. Programme Seine-Aval

Au travers du programme Seine-Aval, des données de concentrations en cadmium dans l'eau mesurées dans l'estuaire de la Seine entre 1976 et 2005 sont disponibles (Guérit et Bocquené, 2007). Ce dernier étant considéré comme un des estuaires les plus contaminés d'Europe, une analyse du risque environnemental a été conduite de manière rétrospective tout le long de l'estuaire de la Seine (programme Seine-Aval). Une comparaison entre le site d'Honfleur et les concentrations mesurées dans les moules par le ROCCH sur le site de Villerville (011-P-005) situé dans la même masse d'eau DCE FRHT03 « Estuaire de Seine-Aval » a été réalisée (carte 3).



Carte 3 : Localisation des points de suivi des programmes Seine aval et ROCCH

Les concentrations en cadmium mesurées dans l'eau en phase dissoute entre les années 1993 et 2003 étant relativement stables, ce sont donc ces données qui ont été utilisées et comparées aux données obtenues dans les moules via le ROCCH pendant la même période. Cette comparaison permet de disposer de 42 valeurs de BAF « dissous » (tableau 11).

Le jeu de données permettant le rapprochement des concentrations dans l'eau et dans la moule est bon, avec un suivi trimestriel dans une même masse d'eau pendant 10 ans. Les gammes de concentrations restent relativement stables dans l'eau, avec une variation de $0,005 \mu\text{g.L}^{-1}$ (le 7/11/1994) à $0,22 \mu\text{g.L}^{-1}$ (le 17/02/1999), alors qu'une variation plus importante de la concentration dans les moules est à souligner, de $66,50 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ P.H. (le 23/08/2001) à $1\,140 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ P.H. (le 11/02/1993).

Les données des concentrations dans les moules varient très nettement en fonction de la saison. Le calcul de la médiane des BAF du cadmium sur 10 et 5 ans a été effectué en fonction des trimestres (figure 5). Les concentrations les plus basses sont obtenues durant le trimestre 3 (juillet, août et septembre) et le trimestre 4 (octobre, novembre et décembre) de l'année, avec des médianes de l'ordre de $3\,000 \text{ L.Kg}^{-1}$; alors que les concentrations les plus hautes sont mesurées au cours du trimestre 1

(janvier, février et mars), avec une médiane de l'ordre de 13 000 L.Kg⁻¹ et du trimestre 2 (avril, mai et juin), avec une médiane de l'ordre de 17 700 L.Kg⁻¹ pour la période de 1998 à 2002.

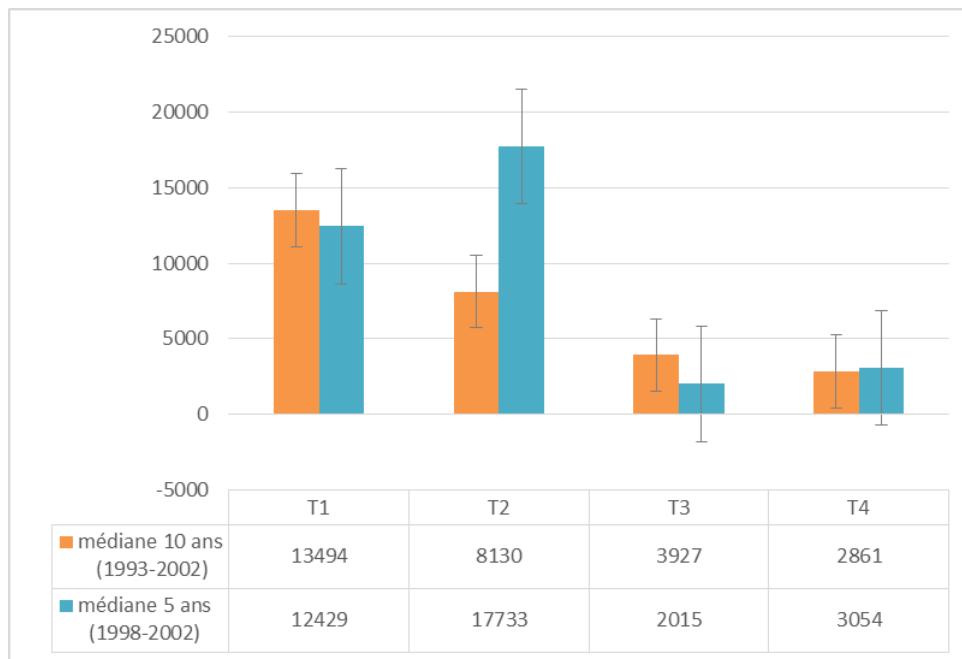


Figure 5 : Cadmium - Evolution du BAF (L.Kg-1 P.H.) par trimestre (avec erreur type)

De plus, une relation inverse entre la concentration du cadmium dans l'eau et le BAF « dissous » mesuré est observé (tableau 11 et figure 6). En effet, quand la concentration dans l'eau est de 0,005 µg.L⁻¹ le BAF « dissous » est de 106 020 L.Kg⁻¹ P.H. (11/1994), alors qu'il est de 1 226 L.Kg⁻¹ P.H. (02/1999) quand la concentration mesurée dans l'eau est de 0,22 µg.L⁻¹. Cela correspond au phénomène préalablement décrit (cf. § 1.3.1), à savoir une accumulation plus active des métaux essentiels (et non-essentiels par les mêmes mécanismes) quand la concentration en métal dans l'eau est faible, afin de répondre aux besoins métaboliques de la moule et a contrario, quand la concentration en métal dans l'organisme est trop forte, un mécanisme de régulation active se met en place afin de limiter l'accumulation du métal en éliminant ce qui est en excès (EC, 2011). Le BAF « dissous » varie ainsi suivant le niveau de concentration de la substance dans l'eau. Pour une concentration dans l'eau se situant proche de la NQE_{eau} du cadmium (soit 0,2 µg.L⁻¹ ± 0,1), la médiane du BAF (n=6) est de 2 106 L.Kg⁻¹.

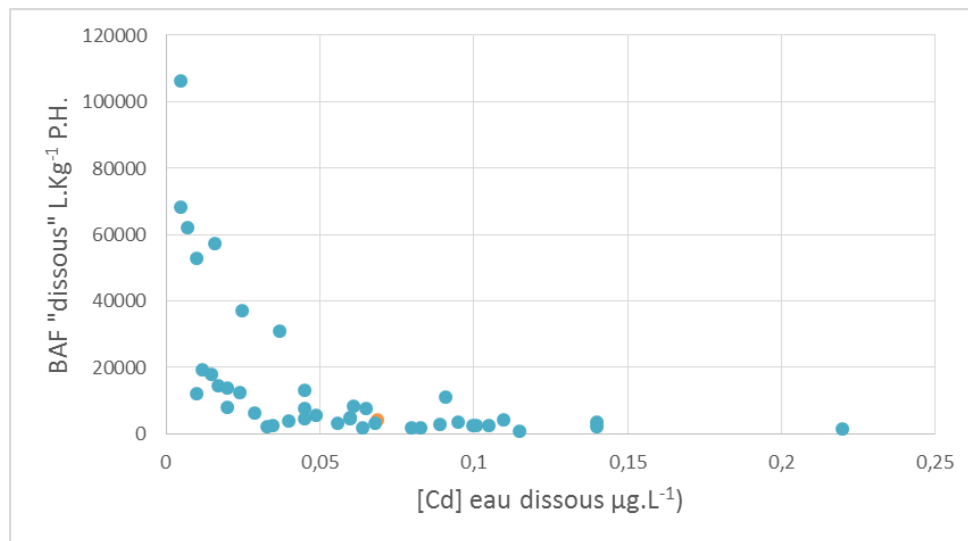


Figure 6 : Cadmium – Evolution du BAF « dissous » en fonction de la concentration dans l’eau dissoute.

Points bleu : BAF « dissous » obtenus par les programmes Seine-Aval et ROCCH.

Point orange : BAF « dissous » obtenu par Chiffolleau et al.(1996) dans la partie 2.2.1.a.

Enfin, une comparaison des concentrations en cadmium dans les moules avec la médiane nationale est possible. Celle-ci est déterminée sur 5 ans et permet d’une part, de connaître l’évolution de la contamination chimique à l’échelle de l’ensemble du littoral et d’autre part, le positionnement local d’un point par rapport à cette médiane nationale pour la même espèce (Belin et *al.*, 2015). La médiane nationale pour les moules sur la période de 2010 à 2014 est de 0,69 mg.Kg⁻¹ poids sec (P.S.). A partir des résultats, une médiane sur 5 ans est calculée entre les années 1999 et 2003, qui sont considérées comme relativement stables en terme de concentrations en cadmium dans les moules. La médiane est de 0,65 mg.Kg⁻¹ P.S., le site de Villerville se situe donc au niveau de la médiane des niveaux de contamination observé au niveau national.

Pour le calcul des VGE mollusques, ce sont les BAF « dissous » mesurés au cours du trimestre 4 de l’année (en fond vert sur le tableau 10) qui vont être utilisés.

Tableau 11 : Détermination du BAF « dissous » pour le cadmium à partir des données des programmes Seine-Aval et ROCCH.

MOULES		EAU DISSOUS		BAF "dissous" (L.Kg ⁻¹ P.H.)
Date	C° (µg.Kg ⁻¹ P.H.)	Date	C° (µg.L ⁻¹)	
11/02/1993	1140,00	10/02/1993	0,037	30811
05/05/1993	989,90	25/05/1993	0,091	10878
02/08/1993	461,70	18/08/1993	0,11	4197
15/11/1993	456,00	04/11/1993	0,14	3257
23/02/1994	919,60	16/02/1994	0,025	36784
24/05/1994	495,90	16/05/1994	0,061	8130
10/08/1994	258,40	24/08/1994	0,06	4307
07/11/1994	530,10	23/11/1994	0,005	106020
14/02/1995	528,20	22/02/1995	0,01	52820
03/05/1995	913,90	03/05/1995	0,016	57119
02/08/1995	279,30	03/08/1995	0,06	4655
07/11/1995	260,30	15/11/1995	0,14	1859
15/02/1996	478,80	26/02/1996	0,065	7366
07/05/1996	330,60	07/05/1996	0,095	3480
06/08/1996	235,60	28/08/1996	0,1	2356
21/11/1996	237,50	14/11/1996	0,089	2669
11/02/1997	433,20	26/02/1997	0,007	61886
21/05/1997	338,20	07/05/1997	0,045	7516
08/08/1997	191,90	20/08/1997	0,045	4264
27/11/1997	239,40	05/11/1997	0,101	2370
02/02/1998	247,00	18/02/1998	0,105	2352
25/05/1998	266,00	14/05/1998	0,015	17733
10/08/1998	89,30	24/09/1998	0,115	777
02/11/1998	85,50	24/11/1998	0,035	2443
16/02/1999	269,80	17/02/1999	0,22	1226
03/06/1999	210,90	02/06/1999	0,068	3101
10/08/1999	148,20	25/08/1999	0,083	1786
23/11/1999	171,00	25/11/1999	0,056	3054
17/02/2000	575,70	09/02/2000	0,045	12793
15/05/2000	266,00	24/05/2000	0,049	5429
03/08/2000	176,70	16/08/2000	0,029	6093
15/11/2000	155,80	16/11/2000	0,02	7790
08/02/2001	298,30	28/02/2001	0,024	12429
28/05/2001	228,00	10/05/2001	0,012	19000
23/08/2001	66,50	22/08/2001	0,033	2015
13/11/2001	110,20	21/11/2001	0,064	1722
25/02/2002	241,30	27/02/2002	0,017	14194
23/05/2002	340,10	15/05/2002	0,005	68020
07/08/2002	146,30	21/08/2002	0,04	3658
05/11/2002	119,70	26/11/2002	0,01	11970
17/02/2003	275,50	19/02/2003	0,02	13775
06/11/2003	123,50	26/11/2003	0,08	1544

3.1.2. Données issues de moules engagées en Méditerranée

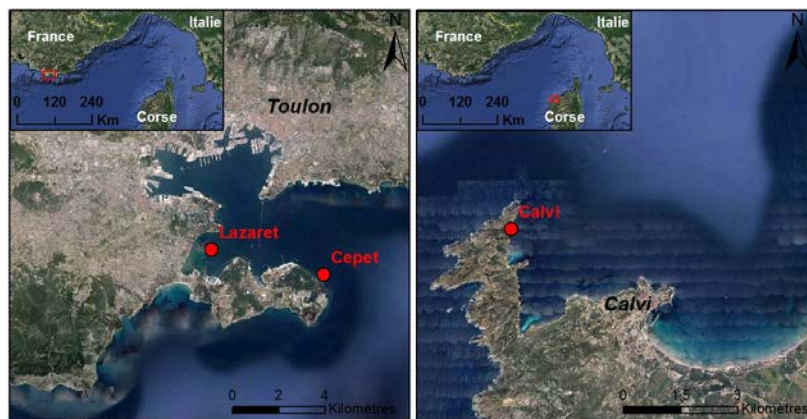
3.1.2.1. Utilisation des données du RINBIO

Le Réseau Intégrateurs Biologiques (RINBIO) effectue un biomonitorage actif, ce qui permet de combiner le contrôle expérimental que l'on peut avoir en laboratoire avec le réalisme des expériences pratiquées sur le terrain. Cette technique offre de nombreux avantages car, d'une part, elle permet de fixer la période d'exposition et de sélectionner les stations étudiées, et d'autre part, les mesures sont optimisées par l'utilisation d'échantillons homogènes au regard de la population d'origine, de la taille, de l'âge et de leur environnement. Cette technique permet également de déployer stratégiquement des stations le long de gradients physiques et chimiques ou de les placer près de sources potentielles de pollution, comme les zones de rejet en mer (Casas, 2005).

Une étude menée en 2011, avait pour objectif principal d'évaluer le BAF de la moule (*Mytilus galloprovincialis*) pour un certain nombre de contaminants métalliques. De ce fait, les cinétiques d'accumulation des contaminants par les moules transplantées et par les techniques « classiques » d'échantillonnage d'eau ont été suivies à fréquence hebdomadaire du 12 avril au 5 juillet 2011 sur trois sites spécifiques (carte 4) :

- Baie du Lazaret (dans la rade de Toulon, soumit à de fortes pressions anthropiques),
- Cap Cepet (sortie de la rade de Toulon, éloigné des pressions anthropiques et conditions hydrodynamiques fortes)
- Baie de Calvi (Corse, site de référence qui est le moins contaminé).

Les données brutes ainsi que le rapport (Gonzalez et *al.*, 2013 ; non encore publié) nous ont été transmis par Jean-Louis Gonzalez, Marc Bouchoucha et Bruno Andral.



Carte 4 : Localisation des points de suivi : Baie du Lazaret, le Cap Cepet et la Baie de Calvi pour le programme RINBIO.

Pour calculer un BAF pertinent, il faut que l'état « d'équilibre » moule / environnement soit atteint autant que possible. En milieu ouvert, les niveaux de concentration en contaminant sont en rééquilibre permanent. Aussi, dans le cas de moules engagées, la première étape est d'examiner si l'état d'équilibre peut être considéré comme atteint ou non. Cette notion d'équilibre va correspondre à une « stabilisation » des niveaux de concentration dans la moule vis-à-vis d'un niveau relativement constant du contaminant dans l'eau. La fréquence bimensuelle des échantillonnages du RINBIO permet de suivre l'évolution de la concentration en plomb et en cadmium dans les moules et dans l'eau

(fraction dissoute) sur les trois stations et sur la base des données brutes (sans normalisation) (figure 7).

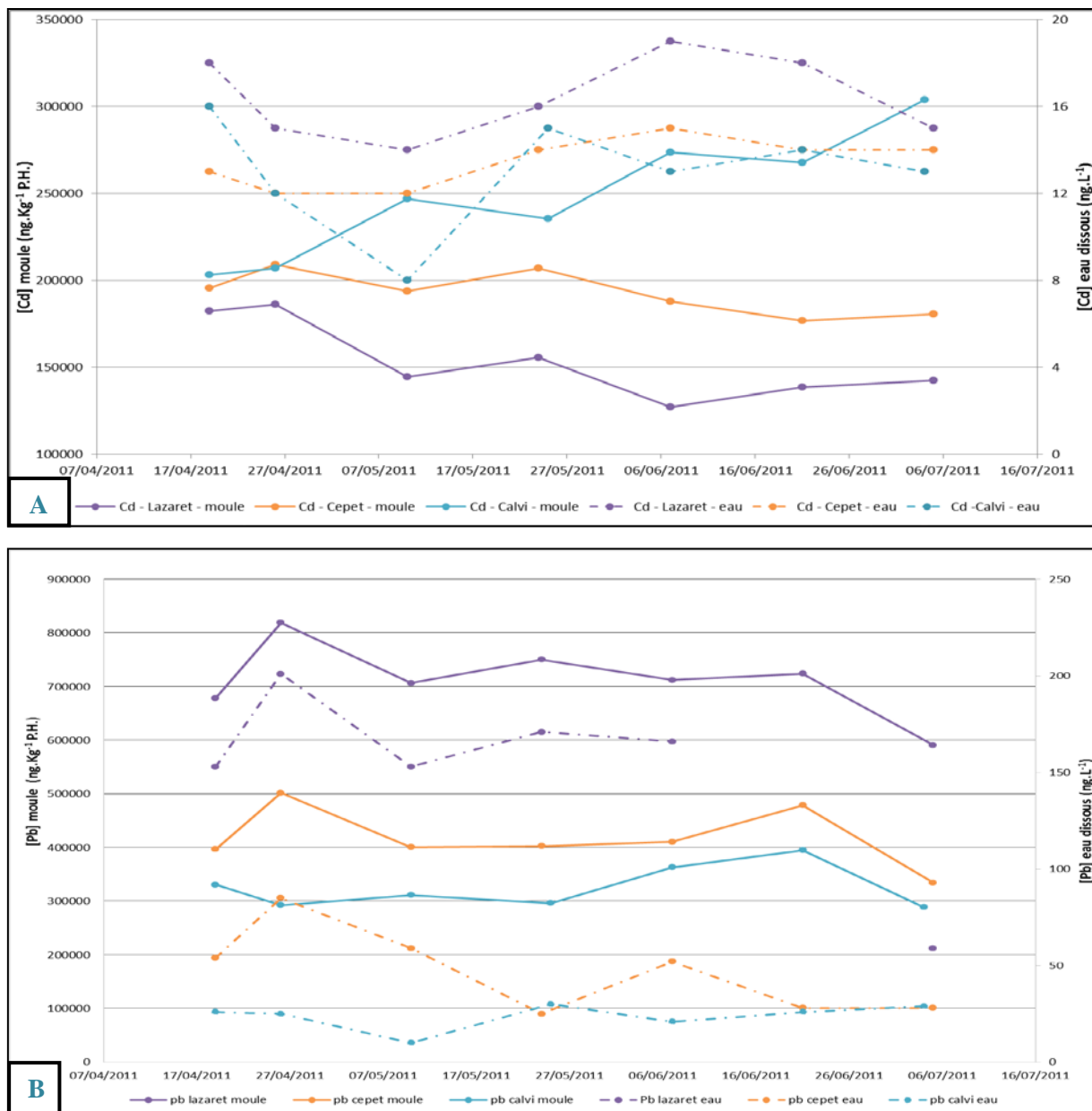


Figure 7 : Evolution des niveaux de concentration en Cd (A) et Pb (B) dans les moules et l'eau (fraction dissoute) dans les trois points de suivi RINBIO (2011).

Dans le rapport RINBIO (Gonzalez et *al.*, 2013), l'équilibre est considéré comme atteint à l'issue des 3 mois d'immersion. Pour le cadmium, cela s'avère juste pour deux points de suivi en fin de période (Lazaret et Cepet), après une phase de décroissance de la teneur en contaminant (figure 7). Par contre ce n'est pas le cas pour Calvi, pour lequel on observe toujours une phase d'augmentation de la teneur en cadmium au terme de l'expérience. Si l'on considère la teneur de contaminant dans l'eau au regard de la teneur de contaminant dans la moule pour ce dernier point, une phase d'équilibre peut être

considérée les 7 et 21 juin 2011, la médiane du BAF correspondant est de 20 091 L.Kg⁻¹ P.H. pour une concentration dans l'eau de 13,5 ng.L⁻¹ (tableau 12).

Pour le plomb, dès la première semaine le niveau de concentration dans les moules est différent entre les 3 points de suivi (figure 7). L'évolution de la concentration dans les moules est similaire à celle observée sur l'eau pour le site du Lazaret en particulier. L'équilibre semble être atteint entre le 24/05 et le 21/06/2011, puis la dernière valeur présente une nette diminution de la concentration, cette baisse étant observée également dans l'eau. Aussi, l'utilisation des dernières valeurs mesurées ici pour déterminer le BAF n'est pas retenue, et c'est la période de relative stabilité (et disposant de valeur dans l'eau) qui est retenue pour déterminer le BAF. La médiane du BAF est calculée en considérant les deux valeurs restantes : 4 341 L.Kg⁻¹ P.H. et ce pour une concentration dans l'eau de 168 ng.L⁻¹ (tableau 12). Pour les deux autres points de suivi, de façon similaire, ce n'est pas la ou les dernières valeurs qui sont retenues comme représentative de l'état d'équilibre (tableau 12). Les courbes mettent alors en évidence un rééquilibrage permanent pour le plomb.

Le tableau 12 présente notamment les valeurs retenues comme étant les plus proches de l'équilibre (fond vert), ce en adoptant le même principe d'identification des données à l'équilibre pour chacun des points suivis et pour chaque élément trace métallique considéré. Les BAF pour le cadmium et pour le plomb présentent des valeurs croissantes suivant le site considéré : de 8 600 à 20 091 L. Kg⁻¹ P.H. pour le cadmium et de 4 341 à 21 432 L. Kg⁻¹P.H. pour le plomb, du plus contaminé au moins contaminé. En cela, on observe le même principe de relation inverse, qui était mis en évidence sur les données du Programme Seine-aval, entre la concentration en contaminant dans l'eau et le BAF (figure 8 et tableau 12).

Les valeurs de BAF retenues figurent en fond vert sur le tableau 12. Néanmoins, ces données sont acquises dans une période qui ne correspond pas à la période souhaitée pour les données à vocation environnementale (4^{ème} trimestre). Les niveaux de concentration obtenus dans l'eau pour les trois sites suivis sont bien inférieurs aux NQE définies dans l'eau pour le plomb et le cadmium (respectivement : 1 300 ng.L⁻¹ et 200 ng.L⁻¹).

Tableau 12 : Données RINBIO 2011 des concentrations (C) en cadmium et plomb dans l'eau et dans la moule, détermination des C moule / C eau (en dissous (D) et dissous + particulaire (D+P), sélection des données « à l'équilibre » (cellule en fond vert) pour détermination des BAF.

N° DCE	N° CAS	Substance	Site	Date	C _{eau totale} (ng.L ⁻¹)	C _{eau dissous} (ng.L ⁻¹)	C _{moules} (ng.Kg ⁻¹ P.H.)	C _{moule/ C_{eau D+P}} (L.Kg ⁻¹ P.H.)	C _{moule/ C_{eau D}} (L.Kg ⁻¹ P.H.)	BAF D+P (L.Kg ⁻¹ P.H.)	BAF D (L.Kg ⁻¹ P.H.)
6	7440-43-9	Cadmium	Lazaret	14/04/2011	18,09	18					
				19/04/2011	18,39	18	182400	9918	10133		
				26/04/2011	15,14	15	186200	12299	12413		
				10/05/2011	14,04	14	144400	10285	10314		
				24/05/2011	16,1	16	155800	9677	9738		
				07/06/2011	19,15	19	127300	6648	6700		
				21/06/2011	18,11	18	138700	7659	7706	8560	8603
				05/07/2011	15,06	15	142500	9462	9500		
6	7440-43-9	Cadmium	Cepet	14/04/2011	15,09	15					
				19/04/2011	13,1	13	195700	14939	15054		
				26/04/2011	12,08	12	209000	17301	17417		
				10/05/2011	12,09	12	193800	16030	16150		
				24/05/2011	14,2	14	207100	14585	14793		
				07/06/2011	15,16	15	188100	12408	12540		
				21/06/2011	14,06	14	176700	12568	12621	12707	12757
				05/07/2011	14,05	14	180500	12847	12893		
6	7440-43-9	Cadmium	Calvi	12/04/2011	17,67	17					
				19/04/2011	16,22	16	203300	12534	12706		
				26/04/2011	12,13	12	207100	17073	17258		
				10/05/2011	8,12	8	247000	30419	30875		
				25/05/2011	15,15	15	235600	15551	15707		
				07/06/2011	13,23	13	273600	20680	21046	19546	20091
				21/06/2011	14,55	14	267900	18412	19136		
				04/07/2011	13,11	13	304000	23188	23385		
20	7439-92-1	Plomb	Lazaret	14/04/2011	150	108					
				19/04/2011	265	153	678300	2560	4433		
				26/04/2011	315	201	818900	2600	4074		
				10/05/2011	233	153	706800	3033	4620		
				24/05/2011	294	171	750500	2553	4389	2501	4341
				07/06/2011	291	166	712500	2448	4292		
				21/06/2011	112		723900	6463			
				05/07/2011	81	59	590900	7295	10015		
20	7439-92-1	Plomb	Cepet	14/04/2011	65	44					
				19/04/2011	72	54	397100	5515	7354		
				26/04/2011	134	85	501600	3743	5901		
				10/05/2011	95	59	400900	4220	6795		
				24/05/2011	33	25	402800	12206	16112	8839	12002
				07/06/2011	75	52	410400	5472	7892		
				21/06/2011	40	28	478800	11970	17100		
				05/07/2011	31	28	334400	10787	11943		
20	7439-92-1	Plomb	Calvi	12/04/2011	39	26					
				19/04/2011	29	26	330600	11400	12715		
				26/04/2011	30	25	292600	9753	11704	14614	21432
				10/05/2011	16	10	311600	19475	31160		
				25/05/2011	33	30	296400	8982	9880		
				07/06/2011	35	21	362900	10369	17281		
				21/06/2011	33	26	395200	11976	15200		
				04/07/2011	31	29	288800	9316	9959		

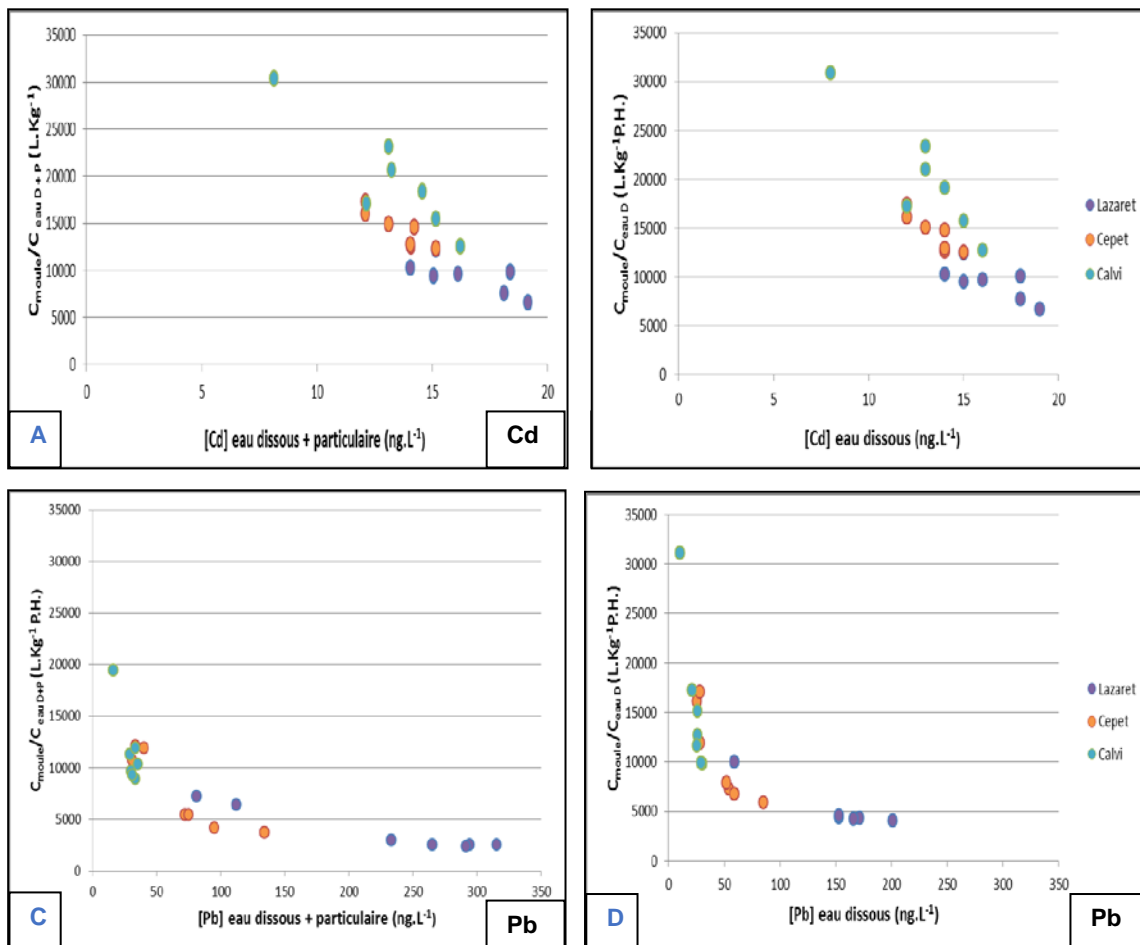


Figure 8 : BAF en fonction de la concentration du métal dans l'eau sur 3 points de Méditerranée.

A. Cadmium - BAF « dissous + particulaire »

B. Cadmium – BAF « dissous »

C. Plomb - BAF « dissous + particulaire »

D. Plomb - BAF « dissous »

Comme précisé précédemment, le BAF s'exprime par rapport aux contaminants dissous (cf. § 1.1.), qu'il s'agisse de contaminants organiques ou métalliques. Pourtant techniquement la contamination de la moule est bien le résultat de l'interaction avec l'ensemble de son environnement et la répartition des contaminants dans le milieu (fraction dissoute + fraction particulaire) qui est dépendante de chaque substance et des conditions du milieu, aussi qu'en est-il si l'on considère à la fois la fraction dissoute et la fraction particulaire ?

La figure 8 et le tableau 12 permettent de visualiser les résultats C_{moule}/C_{eau} d'une part en ne considérant que la fraction dissoute (D) et d'autre part en considérant la fraction dissoute et particulaire (D+P). Il ressort que pour le cadmium les valeurs sont très proches, la fraction particulaire étant très réduite. Par contre, pour le plomb, les valeurs de C_{moule}/C_{eau} (D) sont plus élevées que les valeurs C_{moule}/C_{eau} (D+P), et ceci alors que la quantité de matières en suspension (MES) est la même pour les deux métaux. Les valeurs de BAF sont ainsi de 2 501 L. Kg⁻¹ (D+P) contre 4 341 L. Kg⁻¹ (D) pour le site du Lazaret qui présente les plus fortes teneurs en plomb des trois sites. L'estimation de la distribution des éléments métalliques entre la phase dissoute et particulaire a été réalisée par Gonzalez *et al.* (2013). Cette évaluation montre que la plupart des éléments sont présents dans la colonne d'eau

sous forme dissoute, pour le cadmium 98,87% (moyenne des 3 sites d'études) du métal est sous forme dissoute. Néanmoins pour certains métaux la fraction particulaire est importante, pour le plomb 69,33% (moyenne des 3 sites d'études) du métal est sous forme dissoute.

La part fraction dissoute n'est effectivement pas la seule voie de contamination de la moule, mais cela présente l'avantage pour la détermination de BAF, d'être d'une part plus facile à travailler, d'autant que cela permet de comparer les données entre elles et les résultats des différents sites entre eux. Le TGD-EQS (EC, 2011) préconise, d'ailleurs l'utilisation de BAF dissous pour le passage du biote à l'eau, ce sont donc ces valeurs qui sont utilisées dans la présente étude.

3.1.2.2. Utilisation des données issues de la thèse de S. Casas (2005)

Stélio Casas (2005) a étudié l'interaction entre les contaminants et les barrières biologiques des organismes afin de comprendre les phénomènes écotoxicologiques et d'interpréter la bioaccumulation et le transfert des contaminants métalliques à travers les chaînes trophiques marines. De ce fait, des expérimentations sur le terrain en utilisant la technique de transplants des moules (*Mytilus galloprovincialis*) ont été mises en place. Les sites d'études sont (carte 5) :

- la Baie du Lazaret
- l'étang de Bages (situé entre Narbonne et Perpignan)

Les données brutes n'étant pas accessibles, seules les données présentées dans sa thèse (2005) pour le plomb et le cadmium et dans son post-doctorat (2007) pour les contaminants organiques seront utilisées ici.



Carte 5 : Localisation des points de suivis : Baie du Lazaret et Etang de Bages.

Pour ces deux sites, l'expérimentation consistait en une immersion des moules pendant une période de 6 mois (octobre 2002 à mars 2003) ou de 3 mois (décembre 2002 à mars 2003), avec un échantillonnage tous les 15 jours en vue de suivre la concentration en contaminants métalliques (Pb et Cd) (Casas, 2005) et organiques (DDT, HCH et HAP) (Casas, 2070) dans les moules. En parallèle, le suivi temporel des concentrations des contaminants dans les fractions dissoutes et particulaires a été effectué dans l'eau par des techniques d'échantillonnage classiques, ce qui permet de déterminer le rapport $C_{\text{moule}}/C_{\text{eau}}$ (D+P). Néanmoins, au cours de l'expérimentation les concentrations en nourriture et en contaminants sous forme particulaire variaient de façon importante. Les rapports $C_{\text{moule}}/C_{\text{eau}}$ ont donc été calculés uniquement à partir de la fraction dissoute pour les métaux, par contre c'est la

fraction dissoute et particulaire qui est utilisée pour les composés organiques. Pour les deux suivis (3 et 6 mois), les BAF (D) et les BAF (D+P) ont été déterminés le dernier jour de la phase d'exposition, afin que l'état d'équilibre soit atteint ou si ce n'est pas le cas dans le but de s'en rapprocher au maximum (tableaux 13 et 14). Aucune autre donnée n'est disponible (données brutes des contaminants dans l'eau, dans la moule, MES...).

Tableau 13 : Détermination du BAF dissous pour le cadmium et le plomb en fonction de la durée et de la période de caging.

N° DCE	N° CAS	Substance	Site	BAF D (L.Kg ⁻¹ P.H.)	BAF D (L.Kg ⁻¹ P.H.)	BAF D (L.Kg ⁻¹ P.H.)
				3 mois (octobre-décembre)	3 mois (janvier-mars)	6 mois (octobre-mars)
6	7440-43-9	Cadmium	Lazaret	14250	21660	26600
6	7440-43-9	Cadmium	Bages	10260	7505	9728
20	7439-92-1	Plomb	Lazaret	9880	50350	57000
20	7439-92-1	Plomb	Bages	12730	15542	13813

Tableau 14 : Détermination du BAF dissous + particulaire pour les DDT, les HCH et les HAP en fonction de la durée et de la période de caging. Pour les DDT c'est la somme des 6 métabolites : p,p' DDD, p,p' DDD, o,p' DDT, p,p' DDT, o,p' DDE et p,p' DDE. Pour l'Hexachlorocyclohexane (HCH) c'est la somme des 3 composés : alpha HCH, beta HCH et gama HCH. Pour les HAP totaux c'est la somme des 15 composés : acénaphthylène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3-cd)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène et benzo(g,h,i)pérylène.

N° DCE	N° CAS	Substance	Site	BAF D+P (L.Kg ⁻¹ P.H.)	BAF D+P (L.Kg ⁻¹ P.H.)	BAF D+P (L.Kg ⁻¹ P.H.)
				3 mois (octobre-décembre)	3 mois (janvier-mars)	6 mois (octobre-mars)
9 ter	-	DDT totaux	Lazaret	51300	70300	70300
9 ter	-	DDT totaux	Bages	64600	51300	64600
18	608-73-1	HCH totaux	Lazaret	361	551	418
18	608-73-1	HCH totaux	Bages	380	494	703
28	-	HAP totaux	Lazaret	3040	2850	3040
28	-	HAP totaux	Bages	3230	3800	2850

Concernant les métaux et les composés organiques (à l'exception des HAP totaux), il ressort au niveau du Lazaret une différence de valeur dans les BAF en fonction de la période : les BAF du 4^{ème} trimestre (octobre-décembre) apparaissant inférieurs à ceux du 1^{er} trimestre que ce soit à l'issue de 3 ou de 6 mois d'immersion (tableau 13 et 14). Pour l'Etang de Bages, la situation est plus contrastée, avec des composés qui présentent le BAF le plus bas au 4^{ème} trimestre (Pb, HCH totaux), d'autres au 1^{er} trimestre ; avec 3 mois d'immersion (Cd, DDT totaux) ou avec 6 mois d'immersion (HAP totaux).

Les valeurs de BAF varient globalement dans les mêmes ordres de grandeur au cours du 4^{ème} trimestre sur les deux points considérés, alors que les différences semblent plus marquées au 1^{er} trimestre (que ce soit après 3 ou 6 mois d'immersion) principalement pour les métaux (Pb, Cd) et avec une différence moins marquée pour les composés organiques (DDT totaux, HCH totaux, HAP totaux).

Les valeurs médianes pour les différents composés obtenus à l'issue de 3 mois d'immersion au 4^{ème} trimestre sur les deux points de suivi sont :

- Cd : 12 255 L.Kg⁻¹
- Pb : 11 305 L.Kg⁻¹
- DDT totaux : 57 950 L.Kg⁻¹
- HCH totaux : 370 L.Kg⁻¹
- HAP totaux : 3 135 L.Kg⁻¹.

4. Comparaison des BCF et BAF et détermination de VGE mollusques

La détermination de VGE mollusques alternatives aux NQE eau nécessite une conversion par l'utilisation de BCF ou de BAF.

De façon préférentielle et selon le TGD-EQS (EC, 2011), les valeurs de BAF « terrain » seront privilégiées si elles existent (pour une substance et un niveau trophique considéré), à défaut ce sont les valeurs de BCF qui seront utilisées : BCF expérimentaux en premier lieu, puis quand ces derniers ne sont pas disponibles, utilisation de BCF calculés par la méthode des QSAR.

4.1. Bilan des données obtenues

Très peu de données terrain (concentration d'une substance dans l'eau vs sa concentration dans les moules) fiables ont pu être exploitées pour déterminer des BAF.

A l'issue de la présente étude, 23 substances disposent d'au moins une valeur de BAF ou de BCF. Le tableau 15 présente pour chaque substance les valeurs de BAF ou de BCF déterminées et le tableau 16 liste les « VGE » par substance correspondantes à chaque BAF / BCF.

- six substances disposent de BAF (une valeur pour les composés organiques : anthracène, DDT totaux, HCH totaux et naphthalène, trois valeurs pour les métaux : plomb et cadmium) ;
- cinq substances disposent de valeurs de BCF expérimentaux (chlorpyrifos, lindane, nonylphénol, pentachlorobenzène et pentachlorophénol), identifiées d'après la publication d'Arnot et Gobas (2006) ; néanmoins uniquement trois substances ont des données considérées comme valides (chlorpyrifos, lindane et pentachlorobenzène) ;
- 20 substances disposent de BCF calculés d'après les équations QSAR ;
- 2 substances ne disposent d'aucune valeur (le DEHP et la cyperméthrine ; pour les pesticides cyclodiènes : 2 des 4 pesticides ne disposent d'aucune donnée : aldrine et isodrine).

La majorité des substances ne disposent que de résultats de BCF calculés par QSAR, mais quelques substances disposent de plusieurs valeurs simultanément : les deux métaux (plomb, cadmium) disposent de plusieurs valeurs de BAF; trois substances disposent à la fois de valeur de BAF et de BCF : l'anthracène, le gamma HCH et le naphthalène, quatre substances disposent à la fois de BCF expérimentaux et de BCF calculés par QSAR : le chlorpyrifos, le gamma HCH, le pentachlorobenzène et le pentachlorophénol.

Avant de proposer quelques critères de choix, deux éléments particulièrement importants sont à prendre en considération : la variabilité des valeurs de BAF et de BCF et l'absence de méthodologie d'acquisition des BAF.

Tableau 15 : Bilan des BCF-BAF pour les 25 substances retenues en fonction des différentes approches.

Substance	BCF (L.Kg ⁻¹ P.H.) (médiane des données)	BCF (L.Kg ⁻¹ P.H.)				Biomonitorage passif BAF (L.Kg ⁻¹ P.H.) (médiane des données)		Biomonitorage actif BAF (L.Kg ⁻¹ P.H.) (médiane des données)		
	Expérimental	QSAR				Publications BAF dissous (nombre de données)	Programme Seine-Aval BAF dissous	RINBIO BAF dissous	Post-doctorat S. Casas BAF dissous + particulaire	Thèse S. Casas BAF dissous
		Equation 1	Equation 2	Equation 3	Equation 4					
Anthracène	-	513	1622	1738	1259	3065 (n = 2)	-	-	-	-
Cadmium et ses composés	-	-	-	-	-	12350 (n = 5)	2861 (novembre -1993/2002) (n = 10)	8560 - 20091 (exposition 3 mois fin en juillet) (n = 6)	-	10260 - 14250 (exposition 3 mois fin en décembre) (n = 2)
Chloroalcane, C10-13	-	49% CI = 295 - 6761* 60% CI = 355 - 6761* 63% CI = 2399 - 6761* 70% CI = 3631 - 6761* 71% CI = 1995 - 6761*	49% CI = 912 - 21878* 60% CI = 1096 - 21878* 63% CI = 7762 - 21878* 70% CI = 11749 - 21878*	49% CI = 955 - 26301* 60% CI = 1148 - 26301* 63% CI = 8912 - 26301* 70% CI = 13803 - 26301*	49% CI = 646 - 28184* 60% CI = 794 - 28184* 63% CI = 8128 - 28184* 70% CI = 13182 - 28184* 71% CI = 6456 - 28184*	-	-	-	-	-
Chlorofenylphos	-	isomère Z = 102 isomère E = 214	isomère Z = 309 isomère E = 646	isomère Z = 309 isomère E = 661	isomère Z = 182 isomère E = 427	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	344	525 - 1738	1660 - 5495	1778 - 6166	1288 - 5495	-	-	-	-	-
Aldrine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dieldrine	-	2089	6761	7586	6918	-	-	-	-	-
Endrine	-	29	87	81	39	-	-	-	-	-
Isodrine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pp' DDT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
op' DDT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pp' DDE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pp' DDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DEHP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan	-	537	1659	1778	1318	-	-	-	-	-
Alpha HCH	-	89	269	263	151	-	-	-	-	-
Beta HCH	-	102	316	309	182	-	-	-	-	-
Delta HCH	-	182	550	562	355	-	-	-	-	-
Gama HCH (Lindane)	141	52	157	150	79	-	-	-	-	-
Plomb et ses composés	-	-	-	-	-	7473 (n = 4)	-	4341 - 21432 (exposition 3 mois fin en juillet) (n = 6)	-	9880 - 12730 (exposition 3 mois fin en décembre) (n = 2)
Naphtalène	-	38	219	107	55	5671 (n = 1)	-	-	-	-
Nonylphénols (mélange technique)	10	355	575	1148	794	-	-	-	-	-
4-nonylphénol ramifié	-	355	575	1148	794	-	-	-	-	-
4-nonylphénol linéaire	-	355	575	1148	794	-	-	-	-	-
4-octylphénol linéaire	-	78 - 1738	234 - 5495	229 - 6166	126 - 5495	-	-	-	-	-
4-tert-octylphénol	-	78 - 1738	234 - 5495	229 - 6166	126 - 5495	-	-	-	-	-
Pentachlorobenzène	3273	1023 - 1380	3236 - 4365	3548 - 4898	2884 - 4074	-	-	-	-	-
Pentachlorophénol	50	pH 7 = 38 pH 10 : non valide	pH 7 = 112 pH 10 : non valide	pH 7 = 104 pH 10 : non valide	pH 7 = 54 pH 10 : non valide	-	-	-	-	-
Composés du TBT	-	24 - 170	71 - 513	66 - 525	31 - 324	-	-	-	-	-
Tributyltin cation	-	24 - 170	701 - 513	66 - 525	31 - 324	-	-	-	-	-
1,2,4 Trichlorobenzène	-	151	468	468	288	-	-	-	-	-
1,2,3 Trichlorobenzène	-	85 - 214	257 - 645	251 - 661	145 - 427	-	-	-	-	-
1,3,5 Trichlorobenzène	-	199 - 354	616 - 1096	631 - 1175	398 - 813	-	-	-	-	-
Trifluraline	-	1096 - 1862	3467 - 5888	3890 - 6761	3162 - 6026	-	-	-	-	-
Quinoxifène	-	501	1549	1659	1202	-	-	-	-	-
Aclonifène	-	282	871	912	617	-	-	-	-	-
Bifénox	-	69	209	199	110	-	-	-	-	-
Cybutryne (Irgarol)	-	126	380	380	229	-	-	-	-	-
Cyperméthrine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Terbutryne	-	50	151	144	76	-	-	-	-	-

* les plages de valeurs de BCF QSAR sont tronquées pour les chloroalcane C10-13.

Tableau 16 : Bilan des VGE mollusques pour les 25 substances retenues en fonction des différentes approches.

Substance	NQE eau (µg.L ⁻¹)	Expérimental	VGE biote (µg.Ag ⁻¹ .P.H.)				Publications	Programme Seine-Aval	RINBIO	Post-doctorat S. Casas	Thèse S. Casas
			Equation 1	Equation 2	Equation 3	Equation 4					
Anthracène	0,1	-	51,3	162,2	173,8	125,9	306,5	-	-	-	-
Cadmium et ses composés	0,2	-	-	-	-	-	2470	572,2	1712 - 4018,2	-	2052 - 2850
Chloroalcane, C10-13	0,4	-	49% CI = 118 - 2704,4* 60% CI = 142 - 2704,4* 63% CI = 959,6 - 2704,4* 70% CI = 1452,4 - 2704,4* 71% CI = 798 - 2704,4*	49% CI = 364,8 - 8751,2* 60% CI = 438,4 - 8751,2* 63% CI = 3104,8 - 8751,2* 70% CI = 4699,6 - 8751,2* 71% CI = 2523,6 - 8751,2*	49% CI = 382 - 10520,4* 60% CI = 459,2 - 10520,4* 63% CI = 3564,8 - 10520,4* 70% CI = 5521,2 - 10520,4* 71% CI = 2897,6 - 10520,4*	49% CI = 258,4 - 11273,6* 60% CI = 317,6 - 11273,6* 63% CI = 3251,2 - 11273,6* 70% CI = 5272,8 - 11273,6* 71% CI = 2582,4 - 11273,6*	-	-	-	-	
Chlorofenvinphos	0,1	-	isomère Z = 10,2 isomère E = 21,4	isomère Z = 30,9 isomère E = 64,6	isomère Z = 30,9 isomère E = 66,1	isomère Z = 18,2 isomère E = 42,7	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	0,03	10,32	15,75 - 52,14	49,8 - 164,85	53,34 - 184,98	38,64 - 164,85	-	-	-	-	-
Aldrine	Z = 0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dieldrine		-	10,44	33,8	37,93	34,59	-	-	-	-	-
Endrine		-	0,14	0,43	0,40	0,19	-	-	-	-	-
Isodrine		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pp' DDT	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DDT totaux	0,025	-	-	-	-	-	-	-	-	1282,5 - 1615	-
DEHP	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan	0,0005	-	0,27	0,83	0,89	0,66	-	-	-	-	-
Alpha HCH	-	-	0,18	0,54	0,53	0,30	-	-	-	-	-
Beta HCH	-	-	0,20	0,63	0,62	0,36	-	-	-	0,72 - 0,76 (HCH totaux)	-
Delta HCH	-	-	0,36	1,1	1,12	0,71	-	-	-	-	-
Gamma HCH (Lindane)	0,002	0,28	0,1	0,31	0,3	0,16	-	-	-	-	-
Plomb et ses composés	1,3	-	-	-	-	-	9714,9	-	5643,3 - 27861,6	-	9139 - 12844
Naphtalène	2	-	76	438	214	110	11342	-	-	-	-
Nonylphénols (mélange technique)	-	-	106,5	172,5	344,4	238,2	-	-	-	-	-
4-nonylphénol ramifié	0,3	-	106,5	172,5	344,4	238,2	-	-	-	-	-
4-nonylphénol linéaire	-	-	106,5	172,5	344,4	238,2	-	-	-	-	-
4-octylphénol linéaire	-	-	0,78 - 17,38	2,34 - 54,95	2,29 - 61,66	1,26 - 54,95	-	-	-	-	-
4-tert-octylphénol	0,01	-	0,78 - 17,38	2,34 - 54,95	2,29 - 61,66	1,26 - 54,95	-	-	-	-	-
Pentachlorobenzène	0,0007	2,29	0,72 - 0,97	2,26 - 3,05	2,48 - 3,43	2,02 - 2,85	-	-	-	-	-
Pentachlorophénol	0,4	-	pH 7 = 15,2	pH 7 = 44,8	pH 7 = 41,6	pH 7 = 21,6	-	-	-	-	-
Composés du TBT	-	-	0,0048 - 0,034	0,0142 - 0,1026	0,013 - 0,105	0,0062 - 0,0648	-	-	-	-	-
Tributylétain cation	0,0002	-	0,0048 - 0,034	0,0142 - 0,1026	0,013 - 0,105	0,0062 - 0,0648	-	-	-	-	-
1,2,4 Trichlorobenzène	0,4	-	60,4	187,2	187,2	115,2	-	-	-	-	-
1,2,3 Trichlorobenzène	0,4	-	34 - 85,6	102,8 - 258	100,4 - 264,4	58 - 170,8	-	-	-	-	-
1,3,5 Trichlorobenzène	0,4	-	79,6 - 141,6	246,4 - 438,4	252,4 - 470	159,2 - 325,2	-	-	-	-	-
Trifluraline	0,03	-	32,88 - 55,86	104,01 - 176,64	116,7 - 202,83	94,86 - 180,78	-	-	-	-	-
Quinoxylène	0,015	-	7,51	23,23	24,88	18,03	-	-	-	-	-
Aclonifène	0,012	-	3,38	10,45	10,94	7,4	-	-	-	-	-
Bifénox	0,0012	-	0,08	0,25	0,24	0,13	-	-	-	-	-
Cybutryne (Irgarol)	0,0025	-	0,31	0,95	0,95	0,27	-	-	-	-	-
Cyperméthrine	0,000008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Terbutryne	0,0065	-	0,32	0,98	0,94	0,49	-	-	-	-	-

* les plages de valeurs de BCF QSAR sont tronquées pour les chloroalcane C10-13.

4.1.1. Variabilité des valeurs de BAF et de BCF

L'interprétation des valeurs de **BAF terrain** est délicate puisqu'elles sont obtenues en mettant en relation une mesure intégrée dans le biote avec une mesure ponctuelle dans le milieu (l'eau) qui peut être hautement variable et d'autant plus que le suivi s'effectue en milieu estuarien.

En milieu naturel aucune information sur l'atteinte de l'état d'équilibre n'est disponible. Pour les moules sauvages, étant donné que l'échantillonnage est réalisé sur des moules de 2 ans d'âge et que ces organismes se déplacent peu, on estime que l'état d'équilibre est dans la majorité des cas atteint. Pour les moules encagées, c'est habituellement la dernière valeur de concentration en contaminant dans l'eau et dans la moule qui est utilisée pour déterminer le BAF, or comme nous l'avons vu précédemment cette valeur n'est pas forcément celle qui doit être privilégiée (cf. § 2.2.1). Si le BAF est déterminé alors que l'état d'équilibre n'est pas atteint, la valeur ne peut être considérée comme valide.

De plus, les valeurs de BAF présentées dans ce rapport sont issues de deux types de biomonitorage (actif et passif). La comparaison des données doit être effectuée avec précaution puisque les processus environnementaux clés qui se produisent dans les systèmes de caging peuvent ne pas être connus. En effet, selon l'ECHA (2014) les animaux encagés n'ont pas les mêmes interactions avec l'environnement que les animaux sauvages, ce qui peut conduire à des différences d'accumulation de la substance chimique. De plus, les expériences présentées dans cette étude moules sauvages / moules encagées se situent sur des façades maritimes différentes (Manche Mer du Nord / Méditerranée) avec des espèces du suivi différentes (*Mytilus edulis* / *Mytilus galloprovincialis*), des conditions environnementales et trophiques très différentes ; des niveaux de contamination différents et des périodes de suivi différentes (4^{ème} trimestre / 3^{ème} trimestre).

Enfin, la valeur du BAF est fonction de la concentration dans le mollusque et de la concentration dans l'eau. Ainsi, s'ajoutent entre elles la variabilité d'une mesure dans le biote pour une espèce donnée qui est fonction de l'état physiologique et des différentes étapes du cycle biologique : nutrition, croissance, amaigrissement et reproduction ; et la variabilité environnementale : température, salinité, pH, conditions trophiques ... A cela, il est nécessaire de rajouter la nature de la substance étudiée : sa biodisponibilité, sa capacité à se fixer à la matière en suspension ... Tous ces paramètres liés les uns aux autres vont pouvoir faire varier la valeur du BAF terrain.

En ce qui concerne les **BCF expérimentaux**, Davies et Dobbs (1984) mettent en évidence une variation des valeurs de BCF en fonction de différents facteurs environnementaux :

- la concentration du contaminant dans l'eau peut faire largement varier le BCF en fonction des substances chimiques étudiées. Une diminution du BCF peut être observée avec une augmentation de la concentration en contaminant dans l'eau, probablement due à l'apparition d'enzymes impliquées dans le métabolisme. Serrano *et al.* (1997) vient corroborer ce résultat avec une diminution des valeurs de BCF en laboratoire sur des moules (*Mytilus edulis*) en fonction de l'augmentation de la concentration de chlorpyrifos. Cette même relation s'observe pour les métaux, résultant d'une régulation des concentrations par les organismes. A l'inverse, une augmentation de la concentration du contaminant dans l'eau peut provoquer une augmentation du BCF. En effet, l'effet toxique de la substance peut induire une augmentation

de l'absorption du contaminant, cela est principalement démontré à des niveaux de concentrations qui induisent des effets toxiques chroniques pour l'organisme étudié,

- la température de l'eau joue également un rôle important puisque son élévation induit une augmentation des valeurs de BCF. Ceci peut être expliqué par une augmentation de la vitesse d'accumulation du contaminant dans l'organisme au cours de la phase d'accumulation, alors que la phase d'élimination ne serait que très peu affectée par cette variable environnementale.
- A l'inverse une augmentation de la salinité de l'eau a tendance à provoquer dans la majorité des cas une diminution de la valeur du BCF, car la vitesse d'accumulation du contaminant dans l'environnement serait réduite.
- Le choix de l'organisme étudié peut également induire une variation des valeurs de BCF. Le BCF diminue à mesure que la complexité des organismes augmente (Amiard, 2011). Si l'on progresse du phytoplancton vers les poissons en passant par le zooplancton, les mollusques et les crustacés, on observe une décroissance de l'accumulation biologique le long du réseau trophique. De plus, l'espèce choisie pour réaliser le test en laboratoire peut également influencer grandement la valeur du BCF en fonction de leurs capacités de métabolisation, de stockage et d'élimination d'une même substance.

Dans le but de réduire au maximum la variabilité de la valeur de BCF utilisée pour les substances organiques, il est donc primordial de s'assurer que le test et l'organisme sélectionnés sont adaptés à l'étude menée et que les conditions opératoires ont été respectées et contrôlées durant toute la durée du test. Le plus délicat étant de réussir à maintenir constante la concentration du contaminant dans l'eau (ASTM, 2013a). De plus, Davies et Dobbs (1984) souligne la nécessité de tester au minimum deux niveaux de concentrations en contaminants différents durant ces essais en laboratoire, ce qui permettra d'améliorer la précision des résultats et peut être de fournir des informations sur le métabolisme ou la toxicité de la substance qui sont précieux pour la prédiction des effets environnementaux.

Les valeurs de **BCF calculés par les QSAR** sont également soumises à une certaine variabilité. En effet, Grisoni et *al.* (2015) et Yakan et *al.* (2011) mettent en évidence que la corrélation entre le log de BCF et le log de Kow de la substance étudiée a certaines limites. Dans un premier temps, cette corrélation ignore les dégradations métaboliques, la croissance pondérale, l'élimination du contaminant par voie fécale, l'excrétion et les interactions spécifiques avec les tissus qui pourraient intervenir au sein d'un organisme. L'impasse sur ces phénomènes peut conduire à terme une surestimation ou une sous-estimation de la valeur du BCF. Dans un deuxième temps, une des principales difficultés dans la prédiction des BCF à partir des équations QSAR est la validité du log de Kow. En fonction des documents étudiés, les valeurs de log de Kow sont différentes pour une même substance chimique, l'utilisation de telle ou telle valeur va donc à terme faire varier la valeur du BCF. Il est donc primordial au préalable de s'assurer de la fiabilité de la valeur de log de Kow utilisée.

4.1.2. Absence de méthodologie d'acquisition de BAF terrain

Si des normes (ASTM et US EPA) sont définies pour l'acquisition de valeurs de BCF expérimentaux, rien n'existe pour l'acquisition de données de BAF terrain pour les mollusques.

Compte tenu de la variabilité du milieu, de l'évolution en continu des niveaux de concentration des différents contaminants et des ré équilibrages permanents entre les différentes matrices, notamment entre l'eau et les moules, il paraît essentiel d'établir une méthodologie en vue d'obtenir des valeurs de BAF aussi fiables que possible. Ainsi, s'agissant d'un BAF déterminé dans le cadre environnemental et en vue d'obtenir des VGE mollusques, nous recommandons d'établir une méthodologie de détermination des BAF. Ce cadre permettrait de fixer certains éléments ou critères, notamment :

- **A partir de quand l'état d'équilibre peut-il être considéré comme atteint ?**

Le BAF terrain doit être déterminé sur la base de plusieurs résultats qui sont à l'état d'équilibre ou qui en sont proche (à l'instar de ce qui se fait pour la détermination de BCF expérimentaux) ; cela suppose un suivi de la cinétique d'évolution de la concentration du contaminant considéré dans les moules et dans l'eau ;

- **Quel niveau de concentration viser pour déterminer un BAF ?**

Les valeurs de BAF varient en fonction des concentrations dans le milieu, l'objectif opérationnelle de la présente étude n'est pas de disposer de BAF pour chacun des sites suivis, mais de définir un seuil pour les mollusques alternatif aux seuils définis dans l'eau, ou a minima aussi protecteur. Seuil qui serait applicable à l'ensemble des mollusques pour une période donnée dans l'année.

Aussi, suivant le contaminant considéré, il serait nécessaire de disposer de valeurs de BAF pour un niveau de concentration dans l'eau proche (autant que possible) de la valeur définie pour la NQE eau. Cette approche serait toutefois à affiner pour chaque contaminant considéré. Lorsque c'est possible, un suivi à un niveau de contamination différent, notamment dans des secteurs plus exposés permettrait de compléter nos connaissances sur la variabilité des valeurs de BAF.

- **Quelle est la variabilité des résultats sur les moules?**

Il serait nécessaire d'acquérir des données nous permettant de mieux connaître la variabilité des résultats acquis sur les moules. Pour cela, il est nécessaire de prélever un grand nombre d'organismes sur un même lieu d'échantillonnage afin de pouvoir constituer trois sous-échantillons de minimum 30 moules homogènes chacun. L'échantillonnage devrait permettre de disposer de ces 3 échantillons de moules et d'un échantillon d'eau prélevés concomitamment, de manière à apprécier la variabilité des résultats.

Ce type de méthodologie permettra l'obtention de valeurs de BAF aussi fiables que possible, qui pourront par la suite être utilisées pour la détermination ou la consolidation de VGE mollusques.

4.1.3. Quelle valeur BAF ou BCF choisir pour chaque substance pour déterminer une VGE mollusques utilisable dans le cadre de la DCE ?

Pour être retenue la valeur doit être aussi valide que possible. Comme indiqué précédemment, l'absence de méthodologie de détermination des BAF, se traduit par l'absence de critères permettant d'apprécier la validité des BAF. Aussi, la difficulté est de savoir à partir de quand un BAF peut être considéré comme valide.

Dans la présente étude, compte tenu des éléments du TGD (EC, 2003) et du faible niveau trophique des moules (NT=2), le BMF a été négligé en première approche dans le calcul du BAF. Comme précisé précédemment (§1.1.), le BCF est inférieur ou égal au BAF. Pour la détermination de VGE mollusques, (équation rappelée ci-après), plus le facteur considéré (BAF ou BCF) sera bas, plus la valeur de la VGE mollusques alternative à la NQE eau sera basse, permettant d'avoir un seuil alternatif le plus protecteur possible (et suivant les données disponibles). Ainsi, selon une approche protectrice le BAF sera considéré comme égal au BCF.

$$VGE_{\text{mollusques}} = BCF \times NQE_{\text{eau}} = BAF \times NQE_{\text{eau}}$$

Métaux :

Le BCF n'apparaît pas comme un bon indicateur de la bioaccumulation des métaux dans les organismes, et il est préférable d'utiliser une valeur de BAF terrain (EC, 2011). La présente étude permet de disposer de valeurs de BAF pour le cadmium et le plomb. Les différences de protocoles entre les données moules encagés (RINBIO, Thèse S. Casas) versus moules sauvages (Seine Aval, « Publications ») ne permettent pas de comparer les données.

Pour le **cadmium**, la valeur de BAF la plus basse est de 2 861 L.kg⁻¹ PH. Ce BAF est déterminé à partir d'un jeu de données conséquent acquis dans le cadre du programme Seine-Aval avec un suivi régulier, pendant 10 ans, et obtenu sur la médiane des valeurs du 4^{ème} trimestre. La concentration dans l'eau est inférieure ou égale à 0,22 µg.L⁻¹, soit un niveau très proche de la NQE eau fixée à 0,2 µg.L⁻¹. La VGE moule correspondante est de 511,2 µg.kg⁻¹ P.H.

Pour le **plomb**, les BAF obtenus via les différents suivis sont cohérents, mais présentent une large plage de données : de 4 341 à 21 432 L.kg⁻¹ PH. Dans une démarche protectrice, il pourrait être retenu le seuil le plus bas pour déterminer la VGE. Ce seuil est obtenu dans le cadre du RINBIO, avec un suivi au trimestre 3, la VGE correspondante est de 5 643,3 µg.kg⁻¹ P.H.

Composés organiques :

Cinq substances présentent à la fois des BCF expérimentaux et des BCF calculés par QSAR. Les BCF calculés par QSAR sont préférentiellement ceux issues de l'équation 3, applicables aux moules.

Pour le **lindane** et le **pentachlorobenzène**, les résultats BCF expérimentaux et BCF QSAR sont très proches (respectivement 141 contre 150 L.kg⁻¹ P.H, et 3 273 contre 3 548 L.kg⁻¹ P.H), les VGE mollusques pourront être basées sur les valeurs de BCF expérimentaux.

Pour le **pentachlorophénol**, le BCF obtenu par les QSAR sur l'équation 3 est deux fois plus important ($104 \text{ L.Kg}^{-1} \text{ P.H.}$) que le résultat obtenu par la méthode expérimentale ($50 \text{ L.Kg}^{-1} \text{ P.H.}$), mais le test en laboratoire portait sur les huîtres (*Crassostrea gigas*). L'équation 3 est appropriée pour les moules, aussi pour comparer ce BCF expérimental obtenu sur des huîtres, à une valeur QSAR, il faut choisir le résultat de l'équation 4 QSAR, utilisable pour les mollusques. Les valeurs des deux BAF (QSAR et expérimentaux) pour les huîtres sont alors proches (BAF QSAR de $54 \text{ L.Kg}^{-1} \text{ P.H.}$). De plus, après étude de la publication originelle (Faas et Moore, 1979) les métadonnées ne sont pas suffisamment explicitées, ce qui ne permet pas de s'assurer de la validité du BCF expérimental (pas de notion de bassin d'essai, de suivi dans le temps de la concentration dans l'eau ...). Aussi, pour déterminer la VGE mollusques, nous retiendrons le BCF QSAR de $104 \text{ L.Kg}^{-1} \text{ P.H.}$, calculé pour des moules.

Pour le **nonylphénol**, le BCF obtenu par les QSAR sur l'équation 3 est beaucoup plus fort que le BCF obtenu expérimentalement ($1\ 148$ vs $10 \text{ L.Kg}^{-1} \text{ P.H.}$). Après étude de la publication originelle (McLeese et al., 1980), les informations disponibles ne permettent pas de s'assurer de la validité du BCF expérimental (mélange de nonylphénol avec d'autres substances et fournit dans l'alimentation). Aussi, pour déterminer la VGE mollusques, nous retiendrons le BCF QSAR de $1\ 148 \text{ L.Kg}^{-1} \text{ P.H.}$

Pour le **chlorpyrifos**, le résultat QSAR est plus élevé que celui déterminé en laboratoire, ($1\ 778 - 6\ 166 \text{ L.Kg}^{-1} \text{ P.H.}$ et $341 \text{ L.Kg}^{-1} \text{ P.H.}$) respectivement. Les auteurs qui ont réalisé le test en laboratoire (Serrano et al., 1997) suggèrent une réaction de biotransformation métabolique au cours. En effet, la faible valeur du BCF peut être attribuée à une augmentation de la vitesse d'élimination du composé due aux réactions de biotransformation métabolique C'est donc le BCF expérimental qui sera retenu pour détermination de la VGE mollusques.

Pour ces quatre substances, les BCF calculés par QSAR présentent des résultats très proches des valeurs de BCF expérimentaux tout en s'affranchissant de certaines contraintes liées à l'expérimentation en laboratoire (coût élevé, utilisation d'un grand nombre d'organismes et mise en place contraignante). Une étude de Yakan et al., réalisée en 2011 vient également corroborer ce résultat. Un test en laboratoire d'une durée de 29 jours afin d'étudier la bioaccumulation du benzo(a)anthracène dans la moule (*Mytilus galloprovincialis*) a été réalisé et comparé à différentes équations QSAR et notamment l'équation 3 de notre étude. Il ressort que les résultats expérimentaux sont compris entre la plus faible et la plus forte valeur de BCF calculée par les QSAR, les résultats sont donc cohérents et comparables.

Trois substances disposent à la fois de données de BAF et de BCF : l'**anthracène**, l'**hexachlorocyclododécane** (produit majoritaire : le lindane) et le **naphtalène**. Dans chacun des cas, les valeurs de BAF sont plus élevées que les valeurs de BCF calculés par les QSAR, avec moins d'un facteur deux pour l'anthracène ($3\ 065$ contre $1\ 738 \text{ L.Kg}^{-1} \text{ P.H.}$) et une différence nettement plus marquée pour le naphtalène ($5\ 671$ contre $107 \text{ L.Kg}^{-1} \text{ P.H.}$). Néanmoins, les résultats de BAF sont basés sur peu de données (1 donnée pour l'anthracène et 2 données pour le naphtalène). Ainsi, deux choix s'offre à nous pour ces substances : l'utilisation d'un BAF terrain avec toute la variabilité et les limites vu précédemment, et l'utilisation d'un BCF QSAR avec également les limites que cela impose.

Seul le lindane possède des données déterminées à partir des 3 méthodes (BAF terrain, BCF expérimental et BCF QSAR). Comme vu précédemment, les BCF obtenus par la méthode

expérimentale et par le calcul par QSAR sont cohérents, 141 L.Kg⁻¹ P.H. et 150 L.Kg⁻¹ P.H. respectivement. Tandis que la valeur de BAF obtenue dans le post-doctorat de S. Casas (2007) est légèrement plus élevée (361-380 L.Kg⁻¹ P.H.). Cette augmentation peut être liée au nombre de substances analysées. En effet, dans le post-doctorat de S. Casas, le BAF terrain est déterminé sur la base des HCH totaux (alpha, beta, delta et gamma), ce qui peut avoir pour conséquence une surestimation de celui-ci. Pour cette substance et pour ce cas de figure, l'utilisation de la valeur du BCF expérimental pour la détermination de la VGE mollusques peut être privilégiée.

Une seule substance dispose uniquement de valeur de BAF : les **DDT totaux**. Cette valeur a été obtenue *via* le post-doctorat de S. Casas (2005), aucune distinction n'est possible entre les 4 DDT (pp' DDT, op' DDT, pp' DDE et pp' DDD). Dans une démarche protectrice, il pourrait être retenu le seuil le plus bas pour déterminer la VGE mollusques, soit un BAF de 51 300 L.Kg⁻¹ P.H., qui permet d'obtenir une VGE de 282,5 µg.Kg⁻¹ P.H..

La majorité des substances dispose uniquement de résultats calculés par QSAR. Cette méthodologie est utilisée dans le cadre de REACH et donne des résultats concluant sur les quatre substances disposant conjointement de résultats de BCF expérimentaux et QSAR. Nous ne connaissons pas les limites d'utilisation de la méthodologie, rien n'est précisé dans la bibliographie ou les textes étudiés sur les substances. En première approche, cette méthode peut être utilisée pour déterminer des VGE mollusques.

Certaines substances ont fait l'objet d'une étude parallèle de l'INERIS (Amara et Andres, 2015 ; en cours de publication), dont trois substances communes à la présente étude : le tributylétain, les chloroalcanes à chaînes courtes (C₁₀₋₁₃) et le pentachlorobenzène. L'objectif était également de définir des seuils applicables pour les moules en suivant une méthodologie différente basée sur la dérivation de normes d'une matrice d'un niveau trophique à un autre niveau trophique en s'appuyant sur le TGD-EQS (EC, 2011), une revue bibliographique des métriques de conversions (BAF, BCF, BMF et TMF (facteur d'amplification trophique)) a été réalisée. Les résultats obtenus pour les deux études sont présentés tableau 17.

Tableau 17 : VGE mollusques déterminées par les études INERIS et Ifremer.

N° DCE	N° CAS	Substance	INERIS	IFREMER	
			Bibliographie QS biote (µg.Kg ⁻¹ P.H.)	Méthode expérimentale VGE mollusques (µg.Kg ⁻¹ P.H.)	Méthode QSARs VGE mollusques (µg.kg ⁻¹ P.H.)
7	85535-84-8	Chloroalcanes C10-13	1230 [moule]	-	49% CI = 382 - 10520,4* 60% CI = 459,2 - 10520,4* 63% CI = 3564,8 - 10520,4* 70% CI = 5521,2 - 10520,4* 71% CI = 2897,6 - 10520,4*
26	608-93-5	Pentachlorobenzène	0,86 [moule]	2,29	2,48 - 3,43
30	688-73-3	Composés du TBT	1,25 [NT≤4]	-	0,013 - 0,105

Les résultats sont relativement proches, avec un facteur compris entre 2,5 et 3,5, hormis pour le **TBT** où la différence est plus marquée (étude Ifremer : 0,013 contre 1,25 µg.kg⁻¹ P.H. dans l'étude INERIS). Néanmoins, pour les **chloroalcanes C10-13**, il est difficile de comparer les résultats des deux études car les VGE mollusques déterminées dans la présente étude varient en fonction du pourcentage de chlore et/ou de la valeur du log de Kow. Toutefois, dans le cadre de notre étude, et pour être protecteur, la valeur seuil retenue est 382 µg.kg⁻¹ P.H. contre 1230 µg.kg⁻¹ P.H. dans l'étude

INERIS. Pour le **pentachlorobenzène**, le seuil VGE proposé par Ifremer est plus élevé que celui proposé par Ineris (2,29 contre 0,86 $\mu\text{g. kg}^{-1}$ P.H.) alors que les données utilisées dans les deux études sont issues de la même publication. Une des différences vient du choix de la valeur retenue : INERIS utilise la dernière valeur de BCF obtenue en fin d'expérimentation (21 jours) alors que nous avons utilisé la médiane des données reconnues comme valides par Arnot et Gobas (valeur ayant atteint 80% de l'état d'équilibre). La deuxième différence est que le BCF a été multiplié par la QS eau ($0,0002 \mu\text{g.L}^{-1}$) pour l'étude INERIS, alors que dans le cadre de l'étude VGE mollusques le BCF a été multiplié par la NQE eau (comme c'est le cas pour chaque substance de l'étude VGE mollusques). Ces différences d'approche méthodologique induisent cette différence de résultat.

Au final, les VGE mollusques déterminées pour les 25 substances sont présentés tableau 18, en fonction des BAF ou BCF retenues et définis sur les moules.

A niveau de contamination égal dans l'eau, les moules et les huîtres ne concentrent pas tous les contaminants dans la même proportion. Néanmoins, les différences sont minimales et non significatives pour les contaminants organiques (RNO, 2006). Pour les métaux, les différences peuvent être plus marquées. Pour le cadmium, les huîtres accumulent de façon plus importante le métal alors que pour le plomb les niveaux sont équivalents. Aussi, pour le cadmium, retenir le BAF / BCF définis pour les moules pour déterminer une VGE sur l'ensemble des mollusques permet d'être protecteur, puisque la bioaccumulation dans les huîtres est plus importante que dans les moules. Aussi, la VGE déterminée à partir des BAF/BCF moules pour les différentes substances étudiées est donc applicable aux mollusques (huîtres et moules).

Tableau 18 : Proposition de VGE mollusques pour les substances étudiées.

N° DCE	N° CAS	Substance	BAF/ BCF retenu (L.Kg ⁻¹ P.H.)	VGE mollusques proposée (µg.kg ⁻¹ P.H.)
2	120-12-7	Anthracène	1738 (BCF _{QSAR}) - 3065 (BAF)	173,8 (BCF _{QSAR}) - 306,5 (BAF)
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	2861	572,2
7	85535-84-8	Chloroalcanes, C10-13	49% CI = 955 - 26301 60% CI = 1148 - 26301 63% CI = 8912 - 26301 70% CI = 13803 - 26301 71% CI = 7244 - 26301	49% CI = 382 - 10520,4 60% CI = 459,2 - 10520,4 63% CI = 3564,8 - 10520,4 70% CI = 5521,2 - 10520,4 71% CI = 2897,6 - 10520,4
8	470-90-6	Chlorfenvinphos	isomère Z = 309 isomère E = 661	isomère Z = 30,9 isomère E = 66,1
9	2921-88-2	Chlorpyrifos	344	10,32
9 bis	309-00-2	Aldrine	-	-
9 bis	60-57-1	Dieldrine	7586	37,93
9 bis	72-20-8	Endrine	81	0,4
9 bis	465-73-6	Isodrine	-	-
9 ter	-	DDT totaux	51300	1282,5
12	117-81-7	DEHP	-	-
14	115-29-7	Endosulfan	1778	0,89
18	319-84-6	Alpha HCH	263	0,53
18	319-85-7	Beta HCH	309	0,62
18	319-86-8	Delta HCH	562	1,12
18	58-89-9	Gama HCH (Lindane)	141	0,28
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	4341	5643,3
22	91-20-3	Naphtalène	107 (BCF _{QSAR}) - 5671 (BAF)	214 (BCF _{QSAR}) - 11342 (BAF)
24	84852-15-3	4-nonylphénol ramifié	1148	344,4
25	140-66-9	4-tert-octylphénol	229 - 6166	2,29 - 61,66
26	608-93-5	Pentachlorobenzène	3273	2,29
27	87-86-5	Pentachlorophénol	104	41,6
30	36643-28-4	Tributylétain cation	66 - 525	0,013 - 0,105
31	120-82-1	1,2,4 Trichlorobenzene	468	187,2
31	87-61-6	1,2,3 Trichlorobenzene	251 - 661	100,4 - 264,4
31	108-70-3	1,3,5 Trichlorobenzene	631 - 1175	252,4 - 470
33	1582-09-8	Trifluraline	3890 - 6761	116,7 - 202,83
36	124495-18-7	Quinoxifène	1659	24,88
38	74070-46-5	Aclonifène	912	10,94
39	42576-02-3	Bifénox	199	0,24
40	28159-98-0	Cybutryne (Irgarol)	380	0,95
41	52315-07-8	Cypermethrine	-	-
45	886-50-0	Terbutryne	144	0,94

Conclusion

Cette étude avait pour objet de proposer des Valeurs Guides Environnementales (VGE) applicables aux mollusques, alternatives et aussi protectrices que les Normes de Qualités Environnementales (NQE) définies dans l'eau, pour 25 substances hydrophobes et bioaccumulables de la DCE. Pour cela, un bilan a été fait sur les connaissances actuelles et sur les modalités de détermination des facteurs permettant de convertir la concentration d'une substance chimique dans l'eau en concentration dans les mollusques (moule) : facteurs de bioconcentration (BCF) et de bioaccumulation (BAF). Le TGD-EQS (EC, 2011) préconise d'utiliser prioritairement les BAF, puis le BCF expérimental, puis le BCF calculé par QSAR pour convertir les données obtenues dans l'eau en données utilisables pour le biote.

Au travers de cette étude, il a été possible de déterminer des valeurs de BAF sur la base de données terrain acquises sur le littoral français, des valeurs de BCF expérimentaux et des valeurs de BCF calculé par QSAR pour 23 des 25 substances étudiées et *in fine* de déterminer des VGE mollusques. Pour deux substances aucune valeur de BAF/BCF n'a pu être déterminée, ne permettant pas de proposer de VGE mollusques : le DEHP et la cyperméthrine. Pour les pesticides cyclodiènes, aucune VGE mollusques ne peut être proposée pour deux des quatre substances (aldrine, isodrine).

Huit substances disposent dans le même temps de plusieurs résultats de BAF, ou de BCF expérimentaux ou QSAR permettant dans un premier temps de comparer les résultats obtenus suivant différentes démarches et dans un second temps d'explicitier quelques critères de choix pour retenir telle ou telle valeur.

De cette étude, il ressort deux aspects importants : l'absence de méthodologie définie pour la détermination de BAF, et le faible nombre de données disponibles permettant de rapprocher les données de concentration des contaminants dans l'eau et dans les moules. Il serait nécessaire de travailler sur ces deux aspects en élaborant dans un premier temps une méthodologie d'acquisition des BAF fiables dans un contexte précis, visant à obtenir des seuils fiables et opérationnels pour la DCE. Dans un second temps, une phase d'acquisition de données pourrait être mise en place afin de connaître la variabilité des BAF et d'observer la cinétique d'évolution des contaminants dans l'eau et dans les moules, permettant de cibler l'atteinte de l'équilibre. Une étude complète permettant un suivi concomitant de la contamination dans des moules sauvages, dans des moules encagées et dans l'eau (cinétique de contamination et de décontamination des moules et de l'eau) pour certaines substances de la DCE pourrait être conduite.

Deux aspects permettraient de compléter l'étude entreprise. Tout d'abord, au cours de cette présente étude, aucune recherche bibliographique complémentaire n'a été menée pour répertorier les éventuelles valeurs de BCF expérimentaux qui auraient pu être déterminées après l'état de l'art réalisé par Arnot et Gobas en 2006. Il serait donc intéressant de compléter le travail entrepris afin d'acquérir les éventuelles données existantes. D'autre part, les données de concentration des différentes substances obtenues dans l'eau via les échantillonneurs passifs n'ont pas été exploitées, ce qui pourrait être fait.

Un autre axe de progrès permettant d'avoir des données aussi fiable que possible consiste à réduire la variabilité des valeurs de BCF obtenus à partir de la méthode QSAR, en déterminant une valeur de log de Kow précise et fiable pour les substances organiques retenues dans cette étude. Notamment pour les chloroalcanes C10-13, pour le 4-tert-octylphenol, le TBT et les trichlorobenzènes qui possèdent des plages de valeurs de log de Kow. La détermination de ces valeurs peut être effectuée dans un laboratoire spécifique (particulièrement avec la ligne directrice OECD 123 de 2006) ou par QSAR.

De plus, dans ce rapport la détermination des VGE mollusques a été réalisée à partir des NQE eau présentes dans la DCE 2013/39/UE. La détermination de ces valeurs est basée sur des normes de qualité spécifique (QS) qui sont déterminées pour chacun des objectifs de protection : eau, sédiment, biote et santé humaine⁵. La NQE eau est alors définie à partir de la valeur de la QS la plus faible, dans le but de protéger le compartiment le plus sensible et ainsi l'ensemble de l'écosystème.

En ce qui concerne la QS biote, elle est dans un premier temps exprimée en quantité de toxique par unité de masse d'individu ($\square\text{g.Kg}_{\text{biote}}^{-1}$). Pour pouvoir comparer cette valeur aux autres QS et ainsi déterminer la NQE eau, le passage à une concentration dans l'eau marine ($\square\text{g.L}^{-1}$) est indispensable et se fait selon l'équation suivante :

$$QS_{\text{marine-sp}} = \frac{QS_{\text{biota-secpois}}}{BCF \times BMF_1 \times BMF_2}$$

Cette équation permet d'obtenir la concentration en contaminant à ne pas dépasser dans l'eau. Ce calcul repose sur l'utilisation de facteurs de conversion (BCF et BMF) issus de la littérature, qui peuvent varier de façon importante en fonction des espèces considérées et de la localisation géographique, et donc en fonction de la concentration de la substance dans le milieu (Chochois et Migné-Fouillen, 2011). Cette conversion induit donc un facteur d'incertitude causé par l'utilisation de ces facteurs, ce qui peut fausser la NQE eau si celle-ci est déterminée à partir de la QS biote.

Pour 3 substances retenues dans l'étude VGE mollusques, la NQE eau est issue de la QS biote : Chloroalcanes C₁₀₋₁₃, DEHP et pentachlorobenzène. Ici les valeurs de NQE eau utilisées pour le passage aux VGE mollusques sont considérées valides, puisqu'elles ont été vérifiées au préalable par un groupe d'experts. Néanmoins pour ces 3 substances, il pourrait être intéressant d'étudier les facteurs de conversion employés, afin de vérifier et de s'assurer de la validité des données. Si ces dernières s'avèrent inappropriées au vu des éléments définis dans cette étude, un nouveau calcul de la NQE eau peut être envisagée.

Enfin, il serait particulièrement intéressant de faire coïncider l'acquisition de données manquantes avec la campagne de déploiement des échantillonneurs passifs prévue en 2017-2018 dans le cadre d'Aquaref ; avec un suivi parallèle des niveaux de concentrations de certaines substances DCE dans l'eau (par les méthodes classiques et par les échantillonneurs passifs) et dans les moules sauvages et/ou encagées. Cette campagne constitue une bonne opportunité pour compléter les données manquantes : BAF ou permettre de confronter les BAF / BCF retenues aux valeurs terrain.

⁵ Pour plus de détails sur la méthodologie générale de détermination de normes de qualité environnementale il est possible de se référer au rapport de l'Ineris (Chochois et Migné-Fouillen, 2011).

Documents de référence

Textes réglementaires ou conventions internationales

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

Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.

Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 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.

Commission OSPAR, 2012. Lignes directrices JAMP de la surveillance des contaminants dans le milieu vivant. Référence No. 1999-02.

Normes et guides techniques

ASTM, 2013a. Standard Guide for Conducting Bioconcentration Tests with Fishes and Saltwater Bivalve Mollusks. E1022-94 (reapproved 2013), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Penn.

ASTM, 2013b. Standard Guide for Conducting In-situ Field Bioassays With Caged Bivalves. E2122-02 (reapproved 2013), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Penn.

ECHA, 2014. Chapter R.7c: Endpoint specific guidance. European Chemicals Agency. November 2014.

EC, 2003. Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances and Directive 98/9/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Part II. Ispra, Italy : European Chemicals Bureau, Institute of Health and Consumer Protection. Report no. EUR 20418 EN8/2..

EC, 2011. TGD-EQS : Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Guidance Document No. 27 for the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report – 2011 – 055.

OECD, 2012. *Test No. 305* : Bioaccumulation in Fish : Aqueous and Dietary Exposure. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, OECD Publishing, Paris, France.

OECD, 2006. *Essai n° 123* : Coefficient de partage (1-octanol/eau) : method du brassage lent. Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 1, OECD Publishing, Paris, France.

OECD, 2007. Guidance document on the validation of (quantitative)structure-activity relationships [(Q)SAR] models . OECD Publishing, Paris, France.

UE, 2005. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 7: C₁₀₋₁₃-Chloralkanes, CAS-No. 85535-84-8. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Final version 31 July 2005, 16 p..

UE, 2005. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 8: Chlorfenvinphos, CAS-No. 470-90-6. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Final version 15 January 2005, 14 p..

UE, 2005. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 9: Chlorpyrifos, CAS-No. 2921-88-2. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Final version 15 January 2005, 12 p..

UE, 2005. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 12: Diethylhexyphthalate (DEHP), CAS-No. 117-87-7. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Final version 31 July 2005, 14 p..

UE, 2005. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 14: Endosulfan (α -Endosulfan & β -Endosulfan & Endosulfan sulphate)), CAS-No. 115-29-7 (959-98-8). Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Final version 15 January 2005, 19 p..

UE, 2005. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 18: Hexachlorocyclohexanes (incl. Lindane), CAS-No. 608-73-1 (HCHs) and 58-89-9 (Lindane). Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Final version 31 July 2005, 22 p..

UE, 2005. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 25: Octylphenols (para-tert-octylphenol), CAS-No. 1806-26-4 and 140-66-9. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Final version 31 July 2005, 17p..

UE, 2005. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 26: Pentachlorobenzene, CAS-No. 608-93-5. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Final version 31 July 2005, 11 p..

UE, 2005. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 27: Pentachlorophenol, CAS-No. 87-86-5. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Final version 15 January 2005, 13 p..

UE, 2005. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 31: Trichlorobenzenes, CAS-No. 12002-48-1. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Final version 15 January 2005, 17 p..

UE, 2005. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 333: Trifluralin, CAS-No. 1582-09-8. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Final version 15 January 2005, 13 p..

UE, 2011. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 2: Anthracene, CAS-No. 120-12-7. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. 26 p..

UE, 2011. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 22: Naphtalene, CAS-No. 91-20-3. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. 31 p..

UE, 2011. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 36: Quinoxifène, CAS-No. 124495-18-7. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. 16 p..

UE, 2011. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 38: Aclonifène, CAS-No. 74070-46-5. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. 22 p..

UE, 2011. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 39: Bifenox, CAS-No. 42576-02-3. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. 13 p..

UE, 2011. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 40: Cybutryne (Irgarol), CAS-No.28159-98-0. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. 35 p..

UE, 2011. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 41: Cyperméthrin, CAS-No.52315-07-8. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. 79 p..

UE, 2011. Environmental Quality Standards (EQS). Substance data sheet for priority substance N. 45: Terbutryne, CAS-No. 886-50-0. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. 30 p..

US-EPA, 1996. Ecological Effects Test Guidelines. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances 850.1710 Oyster BCF. EPA 712-C-96-127.

Bibliographie

Amara A., Andres S., 2015. Méthodologie de conversion des NQEs entre les matrices de mesures (eau-biote) et les niveaux trophiques. Rapport INERIS. *En cours de publication*.

Amiard J.C., 2011. Les risques chimiques environnementaux. Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes. Lavoisier, 782p..

Amiard J.C., Queguiner F., Camus Y., 1991. Variations spatiales des concentrations métalliques (Cd, Cu, Pb) des eaux de la mer d'Iroise. *Oceanologica acta*, 141-150.

- Angleton G.M., Bonham C.D., 1995. Least-squares regression vs geometric mean regression for ecotoxicology studies. *Applied Mathematics and Computation* 72, 21-32.
- Arnot J.A., Gobas F., 2003. A generic QSAR for assessing the bioaccumulation potential of organic chemicals in aquatic food webs. *Qsar & Combinatorial Science* 22, 337-345.
- Arnot J.A., Gobas F., 2006. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews* 14, 257-297.
- Bado-Nilles A., Gagnaire B., Thomas-Guyon H., Le Floch S., Renault T., 2008. Effects of 16 pure hydrocarbons and two oils on haemocyte and haemolymphatic parameters in the Pacific oyster, *Crassostrea gigas* (Thunberg). *Toxicology in Vitro* 22, 1610-1617.
- Barber M.C., Suárez L.A., Lassiter R.R., 1991. Modelling Bioaccumulation of Organic Pollutants in Fish with an Application to PCBs in Lake Ontario Salmonids. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 48, 318-337.
- Belin C., Claisse D., Daniel A., Fleury E., Miossec L., Piquet J.C., Ropert M, Boisseaux A, Lamoureux A, Soudant D., 2015. Qualité du milieu marin littoral. Synthèse nationale de la surveillance 2013. Édition 2015. Rapport Ifremer, ODE/DYNECO/VIGIES/15-07, mars 2015, 75 p..
- Boillot C., Bueno M.J.M., Munaron D., Le Dreau M., Mathieu O., David A., Fenet H., Casellas C., Gomez E., 2015. In vivo exposure of marine mussels to carbamazepine and 10-hydroxy-10,11-dihydro-carbamazepine: Bioconcentration and metabolization. *Science of the Total Environment* 532, 564-570.
- Boutier B., Chiffolleau J.F., Gonzalez J.L., Michel P., Romana L.A., Cossa D., 2002. Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants. Thème : analyse des risques chimiques et microbiologiques. Programme scientifique Seine-Aval. 63 p..
- Boutier B., Chiffolleau J.F., Auger D., Truquet I., 1993. Influence of the Loire river on dissolved lead and cadmium concentrations in coastal waters of brittany. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 36, 133-145.
- Brügmann L., Danielsson L.G., Magnusson B., Westerlund S., 1985. Lead in the North Sea and the north east Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 16, 47-60.
- Budzinski H., Bellocq J., Augagneur S., Le Menach K., Labadie P., Lardy S., 2005. Nouvelles classes de contaminants : Alkylphenols, hormones stéroïdiennes, antibiotiques, analgésiques et hypolipémiants. Thème 1 : morpho-dynamique, cycles des vases et contaminants associés. 21p..
- Burnison B.K., 1998. Review of bioconcentration, bioaccumulation and Kow techniques. *Water Quality Research Journal of Canada*, 33 (2), 213.
- Casas S., 2005. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat. Université du sud – Toulon – Var (France) : 314 pp. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/356/>

Casas S., 2007. Modélisation de la bioaccumulation des contaminants organiques (PCB, DDT et HAP) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Rapport Ifremer, RST/LER/PAC/07-14, mai 2007, 241 p..

Chiffolleau J.F., Auger D., Chartier E., Truquet I., 1996. Identification et devenir des apports intra-estuariens de métaux traces dans l'estuaire de la Seine. Ifremer, 57 p..

Chochois L., Migné-Fouillen V., 2011. Méthodologie utilisée pour la détermination de normes de qualité environnementale (NQE). Rapport d'étude INERIS. DRC-11-118981-08866A, août 2011, 34p..

Dallet M., Andres S., 2012. Elaboration de normes de qualité pour le biote. Pertinences des méthodologies et valeurs produites. Rapport INERIS, février 2012, 63 p..

Davies R.P., Dobbs A.J., 1984. The prediction of bioconcentration in fish. *Water Research* 18, 1253-1262.

DeForest D.K., Brix K.V., Adams W.J., 2007. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: The inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquatic Toxicology* 84, 236-246.

Dietrich S.W., Dreyer N.D., Hansch C., Bentley D.L., 1980. Confidence-interval estimators for parameters associated with quantitative structure-activity-relationships. *Journal of Medicinal Chemistry* 23, 1201-1205.

Donkin P., Widdows J., Evans S.V., Brinsley M.D., 1991. QSAR for the sublethal responses of marine mussels (*mytilus edulis*). *Science of the Total Environment* 109, 461-476.

Donkin P., Widdows J., Evans S.V., Worrall C.M., Carr M., 1989. Quantitative structure activity relationships for the effect of hydrophobic organic-chemicals on rate of feeding by mussels (*mytilus edulis*). *Aquatic Toxicology* 14, 277-294.

Ernst W., 1977. Determination of the bioconcentration potential of marine organisms. A steady state approach: I. Bioconcentration data for seven chlorinated pesticides in mussels (*Mytilus edulis*) and their relation to solubility data. *Chemosphere* 6, 731-740.

Faas L.F., Moore J.C., 1979. Determination of Pentachlorophenol in Marine Biota and Sea Water by Gas-Liquid Chromatography and High-Pressure Liquid Chromatograph. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 27, 554-557.

Frank A.P.C.G., Heather A.M., 2000. Bioconcentration and Biomagnification in the Aquatic Environment. *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals*, CRC Press, 189-231.

Garcia-Flor N., Guitart C., Abalos M., Dachs J., Bayona J.M., Albaiges J., 2005. Enrichment of organochlorine contaminants in the sea surface microlayer: An organic carbon-driven process. *Marine Chemistry* 96, 331-345.

Geyer H., Sheehan P., Kotzias D., Freitag D., Korte F., 1982. Prediction of ecotoxicological behavior of chemicals - relationship between physicochemical properties and bioaccumulation of organic-chemicals in the mussel *mytilus-edulis*. *Chemosphere* 1, 1121-1134.

Geyer H.J., Scheunert I., Bruggemann R., Steinberg C., Korte F., Kettrup A., 1991. QSAR for organic-chemical bioconcentration in daphnia, algae, and mussels. *Science of the Total Environment* 109, 387-394.

Gobas F., Zhang X., 1992. Measuring bioconcentration factors and rate constants of chemicals in aquatic organisms under conditions of variable water concentrations and short exposure time. *Chemosphere* 25, 1961-1971.

Gomez E., Bachelot M., Boillot C., Munaron D., Chiron S., Casellas C., Fenet H., 2012. Bioconcentration of two pharmaceuticals (benzodiazepines) and two personal care products (UV filters) in marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*) under controlled laboratory conditions. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 2561-2569.

Gonzalez J.L., Bouchoucha M., Chiffolleau J.F., Andral B., 2013. Surveillance de la contamination chimique en Méditerranée - Calibrage du capteur moule. Rapport Ifremer, RST.ODE/LER-PAC/13-01, janvier 2013, 114 p.. *Non publié*.

Gonzalez J.L., Boutier B., Chiffolleau J.F., Auger D., Noel J., Truquet I., 1991. Distribution of Cd and Hg in the bay of Marennes-Oleron. *Oceanologica Acta* 14, 559-568.

Gramatica P., 2007. Principles of QSAR models validation: internal and external. *QSAR & Combinatorial Science* 26, 694-701.

Gramatica P., Papa E., 2003. QSAR Modeling of bioconcentration factor by theoretical molecular descriptors. *Qsar & Combinatorial Science* 22, 374-385.

Grisoni F., Consonni V., Villa S., Vighi M., Todeschini R., 2015. QSAR models for bioconcentration: Is the increase in the complexity justified by more accurate predictions? *Chemosphere* 127, 171-179.

Guérit I., Gilles B., 2007. Analyse du risque environnemental lié à la contamination chimique en estuaire de Seine. Thème 3 : tableau de bord et indicateurs opérationnels. Programme Seine-Aval. 41p..

Halfon E., 1985. Regression method in ecotoxicology - a better formulation using the geometric mean functional regression. *Environmental Science & Technology* 19, 747-749.

Hawker D.W., Connell D.W., 1986. Bioconcentration of lipophilic compounds by some aquatic organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 11, 184-197.

Ivanciuc O., 1998. Artificial neural networks applications. Part 7 - Estimation of bioconcentration factors in fish using solvatochromic parameters. *Revue Roumaine De Chimie* 43, 347-354.

Kooijman S., Vanharen R.J.F., 1990. Animal energy budgets affect the kinetics of xenobiotics. *Chemosphere* 21, 681-693.

Kosian P., Lemke A., Studders K., Veith G., 1981. The precision of the ASTM Bioconcentration Test. *Environmental Research Laboratory-Duluth*.

Könemann H., van Leeuwen K. 1980. Toxicokinetics in fish: Accumulation and elimination of six chlorobenzenes by guppies. *Chemosphere* 9, 3-19.

- Laumond F., Copinmontegut G., Courau P., Nicolas E., 1984. Cadmium, copper and lead in the western mediterranean sea. *Marine Chemistry* 15, 251-261.
- Mackay D., Fraser A., 2000. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. *Environmental Pollution* 110, 375-391.
- McGeer J.C., Brix K.V., Skeaff J.M., DeForest D.K., Brigham S.I., Adams W.J., Green A., 2003. Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: Implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 1017-1037.
- McLeese D.W., Sergeant D.B., Metcalfe C.D., Zitko V., Burridge L.E., 1980. Uptake and excretion of aminocarb, nonylphenol, and pesticide diluent 585 by mussels (*Mytilus edulis*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 24, 575-581.
- Meylan W.M., Howard P.H., Boethling R.S., Aronson D., Printup H., Gouchie S., 1999. Improved method for estimating bioconcentration/bioaccumulation factor from octanol/water partition coefficient. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 664-672.
- Michel P., Averty B., 1998. Bilan 1997 de la contamination des eaux côtières françaises par les composés organostanniques. Rapport Ifremer, DEL/PC/RDN/98/05/, juin 1998, 39 p..
- Michel P., Averty B., 1999. Contamination of French coastal waters by organotin compounds: 1997 update. *Marine Pollution Bulletin* 38, 268-275.
- Moermond C.T.A., Verbruggen E.M.J., 2013. An evaluation of bioaccumulation data for hexachlorobenzene to derive water quality standards according to the EU-WFD methodology. *Integrated Environmental Assessment and Management* 9(1), 87-97.
- Morley N.H., Burton J.D., Statham P.J., 1990. Observations on dissolved trace metals in the Gulf of Lions. *Water Pollution Research Reports* 20, 309-328.
- Nations Unies, 2007. Annexe 9. Document guide sur les dangers pour le milieu aquatique. 487-569.
- Papp R., 2010. Les propriétés environnementales des substances. Collège National d'Experts en Environnement de l'Industrie Chimique, juillet 2010, 126 p..
- Pavan M., Netzeva T.I., Worth A.P., 2008. Review of Literature-Based Quantitative Structure–Activity Relationship Models for Bioconcentration. European Commission, EUR 22327, 125 p..
- Pruell R.J., Lake J.L., Davis W.R., Quinn J.G., 1986. Uptake and depuration of organic contaminants by blue mussels (*mytilus edulis*) exposed to environmentally contaminated sediment. *Marine Biology* 91, 497-507.
- RNO 2006. - Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO de la qualité du milieu marin, Edition 2006. Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. ISSN 1620-1124.
- Sorin P., 2015. Atlas cartographique : Suivi des contaminants chimiques dans les moules (mytilus) par masse d'eau DCE. Rapport Ifremer, ODE/DYNECO/VIGIES/15-10/PS, juillet 2015, 113 p..

Serrano R., Hernandez F., Lopez F.J., Pena J.B., 1997. Bioconcentration and depuration of chlorpyrifos in the marine mollusc *Mytilus edulis*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 33, 47-52.

Tao S., Hu H.Y., Xu F.L., Dawson R., Li B.G., Cao J., 2001. QSAR modeling of bioconcentration factors in fish based on fragment constants and structural correction factors. Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes 36, 631-649.

Tolosa I., Readman J.W., Blaevoet A., Ghilini S., Bartocci J., Horvat M., 1996. Contamination of Mediterranean (Cote d'Azur) coastal waters by organotins and Irgarol 1051 used in antifouling paints. Marine Pollution Bulletin 32, 335-341.

Tronczynski J., Munsch C., Heas-Moisan K., Guiot N., Truquet I., Olivier N., Men S., Furaut A., 2004. Contamination of the Bay of Biscay by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) following the T/V "Erika" oil spill. Aquatic Living Resources 17, 243-259.

Trujillo D.A., Ray L.E., Murray H.E., Giam C.S., 1982. Bioaccumulation of pentachlorophenol by killifish (*Fundulus similis*). Chemosphere 11, 25-31.

Veith G.D., Defoe D.L., Bergstedt B.V., 1979. Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 36, 1040-1048.

Wei D.B., Zhang A.Q., Wu C.D., Han S.K., Wang L.S., 2001. Progressive study and robustness test of QSAR model based on quantum chemical parameters for predicting BCF of selected polychlorinated organic compounds (PCOCs). Chemosphere 44, 1421-1428.

Yakan S.D., Henkelmann B., Schramm K.W., Okay O.S., 2011. Bioaccumulation depuration kinetics and effects of benzo(a)anthracene on *Mytilus galloprovincialis*. Marine Pollution Bulletin 63, 471-476.

Zarogian G.E., Heltshe J.F., Johnson M., 1985. Estimation of bioconcentration in marine species using structure activity models. Environmental Toxicology and Chemistry 4, 3-12.

Zhao C.Y., Boriani E., Chana A., Roncaglioni A., Benfenati E., 2008. A new hybrid system of QSAR models for predicting bioconcentration factors (BCF). Chemosphere 73, 1701-1707.

Annexes

Annexe 2 : Critères de confiance utilisés par Arnot et Gobas (2006) pour identifier la validité des valeurs de BCF déterminés de manière expérimentale dans la littérature.

Critère	Suggestions des lignes directrices	Score de confiance de la valeur du BCF		
		1 - Haut	2 - Modéré	3 - Faible
Analyse de l'eau	Durant la phase d'accumulation : - Au moins 5 échantillonnage d'eau - La concentration de l'eau doit être maintenue, avec une différence maximum de 20% entre les valeurs moyennes mesurées	La concentration dans l'eau est mesurée	La concentration dans l'eau n'est pas reportée ou n'est pas clairement documentée	La concentration dans l'eau n'est pas mesurée ou est nominale
Utilisation du radio-labelled	La détermination du BCF doit être basée sur la concentration des composés parents	- Le radio-label n'est pas utilisé ou quand il est corrigé par les composés parents OU - Une méthode pour séparer le signal des composés parents et des métabolites est utilisée		- Le radio-label est utilisé sans correction des composés parents - Aucune méthode claire de correction n'est utilisée
Solubilité de l'eau	La concentration du contaminant dans l'eau doit être inférieure à la solubilité du contaminant dans l'eau	La concentration moyenne rapportée du contaminant dans l'eau est inférieure ou égale à 20% de la solubilité de l'eau	2.A. La concentration moyenne rapportée est inférieure ou égale à la solubilité de l'eau mais avec plus de 20% par rapport à la solubilité de l'eau 2.B. La concentration moyenne rapportée est supérieure à la solubilité de l'eau, mais avec un facteur inférieur à 5 2.C. La concentration dans l'eau n'est pas reportée ou la solubilité de l'eau n'est pas disponible	La concentration moyenne rapportée est supérieure à la solubilité de l'eau avec un facteur 5
Durée de la phase d'accumulation	Elle doit durer 28 jours ou jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint (20% de fluctuation à l'état d'équilibre est considéré comme acceptable)	- Clairement indiqué que l'état d'équilibre est atteint OU - La méthode cinétique est utilisée pour calculer le BCF OU - Le modèle estime que 80% de l'état d'équilibre est atteint	La durée d'accumulation n'est pas reportée dans l'étude	- C'est clairement indiqué que l'état d'équilibre n'est pas atteint OU - La durée d'accumulation n'est pas suffisante pour atteindre 80% de l'état d'équilibre
Analyse des tissus	- Tout le corps de l'organisme doit être utilisé pour déterminer la concentration en contaminant - La teneur en lipides dans les tissus doit être mesurée	Tout le corps de l'organisme est utilisé : 1.A. La quantité de lipides est reportée 1.B. La quantité de lipides n'est pas reportée	- Un tissu spécifique est utilisé et la quantité de lipides dans ce tissu est reportée OU - La méthode cinétique pour le tissu "muscle" est utilisée OU - Le tissu mesuré n'est pas reporté	Un organe (ou tissu) spécifique est mesuré et que la quantité de lipides dans cet organe (ou tissu) n'est pas reportée
Autres facteurs considérés - La toxicité	La concentration du contaminant dans l'eau doit être inférieure à 1% de la concentration létale (LC50)			L'étude a déclaré une déficience évidente de l'organisme
Autres facteurs considérés - La qualité et la température de l'eau	- La teneur en particules naturelles et en carbone organique total doit être la plus basse possible - La température de l'eau ne doit pas varier de plus de 2°C durant le test et doit être adaptée à l'espèce étudiée			- L'étude a des hauts niveaux de carbone organique dans la colonne d'eau (supérieur à 2mg.L-1) - La température est supérieure à 30°C ou inférieure à 3°C
Autres facteurs considérés - Les propriétés physico-chimiques	Dépend principalement du log de Kow		Quand le log de Kow n'est pas fiable, les critères de confiance pour les substances ont tous un score de 2	

Annexe 1: Tableau récapitulatif des concentrations mesurées dans l'eau pour certaines substances chimiques retenues.

N° DCE	N° CAS	Substance	Profondeur prélèvement (m)	Date d'échantillonnage	Lieu d'échantillonnage	Coordonnées point	C° totale (ng.L ⁻¹) Moyenne (± écart-type)	C° dissoute (ng.L ⁻¹) Moyenne (mini/max)	C° particulaire (µg.g ⁻¹) Moyenne (mini/max)	Référence bibliographique
2	120-12-7	Anthracène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	46° 05' 09.53" N - 1°16'00.53" O	< 0,1 (LQ)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
2	120-12-7	Anthracène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	46° 03' 00.10" N - 1° 13' 09.80" O	< 0,1 (LQ)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
2	120-12-7	Anthracène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	46° 03' 09.90" N - 1° 14' 00.20" O	< 0,1 (LQ)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
2	120-12-7	Anthracène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	45° 56' 04.80" N - 1° 08' 04.75" O	< 0,1 (LQ)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
2	120-12-7	Anthracène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	46° 00' 09.70" N - 1° 16' 00.53" O	1,3			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
2	120-12-7	Anthracène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	45° 00' 07.47" N - 1° 09' 02.64" O	< 0,1 (LQ)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
2	120-12-7	Anthracène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	45° 58' 00.00" N - 1° 06' 06.50" O	< 0,1 (LQ)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
2	120-12-7	Anthracène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	45° 52' 04.03" N - 1° 10' 00.60" O	< 0,1 (LQ)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
2	120-12-7	Anthracène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	45° 51' 02.30" N - 1° 10' 00.60" O	2,1			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
2	120-12-7	Anthracène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	45° 46' 09.17" N - 1° 07' 02.78" O	1,8			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
2	120-12-7	Anthracène	2-4	Février 1999 (avant Erika)	Baie de Biscay	NP		Environ 0,075		Tronczynski <i>et al.</i> , 2004
2	120-12-7	Anthracène	2-4	Février 2000 (après Erika)	Baie de Biscay	NP		Environ 0,125		Tronczynski <i>et al.</i> , 2004
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		16	0,32	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		14	0,38	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		15	0,34	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		NP	0,89	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		16	0,57	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		18	0,48	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		18	0,5	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		15	0,49	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		17	0,71	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		19	2,09	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		15	0,74	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	8,5	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		13	0,64	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		15	0,89	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		18	0,58	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	8	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		21	ND	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		23	0,37	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	7	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		23	0,46	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		18	0,46	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	6,5	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		20	0,46	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	surface	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		15	1,15	Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	27,5	Septembre 1990	Baie de Marennes Oléron	NP		16		Gonzalez <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	0,3	24 mars 1990	Rivière de la Loire	NP		40,46		Boutier <i>et al.</i> , 1993
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	0,3	24 mars 1990	Rivière de la Loire	NP		35,97	550	Boutier <i>et al.</i> , 1993
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	0,3	24 mars 1990	Rivière de la Loire	NP		38,22	740	Boutier <i>et al.</i> , 1993
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	0,3	28 octobre 1987 - 9 novembre 1987	Estuaire de la Loire	NP		23,6		Boutier <i>et al.</i> , 1993
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	0,3	28 octobre 1987 - 9 novembre 1987	Baie de la Vilaine	NP		17,98		Boutier <i>et al.</i> , 1993
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	0,3	4 septembre 1985 - 28 octobre 1985	Mer d'Iroise	NP	12,43 (12,84)			Amiard <i>et al.</i> , 1991
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	NP	20 au 24 juin 1996	Estuaire de la Seine	NP		69	0,96	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	NP	20 au 24 juin 1996	Estuaire de la Seine	NP		60	0,84	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	NP	20 au 24 juin 1996	Estuaire de la Seine	NP		38	1,22	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996
6	7440-43-9	Cadmium et ses composés	NP	20 au 24 juin 1996	Antifer	NP		21	0,63	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996

N° DCE	N° CAS	Substance	Profondeur prélèvement (m)	Date d'échantillonnage	Lieu d'échantillonnage	Coordonnées point	C° totale (ng.L ⁻¹) Moyenne (± écart-type)	C° dissoute (ng.L ⁻¹) Moyenne (mini/max)	C° particulaire (µg.g ⁻¹) Moyenne (mini/max)	Référence bibliographique
9 ter	72-55-9	pp' DDE	SML	Mars 2015 ou septembre 2015	Banyuls sur Mer	42°30.3N-3°07.80E		0,03 (mini : 0,006 / max : 0,053)	0,033 (mini : 0,011 / max : 0,082)	García-Flor <i>et al.</i> , 2005
9 ter	72-55-9	pp' DDE	SML	Mars 2015 ou septembre 2015	Banyuls sur Mer	42°30.3N-3°07.80E		0,025 (mini : 0,004 / max : 0,045)	0,005 (mini : 0,001 / max : 0,012)	García-Flor <i>et al.</i> , 2005
9 ter	72-54-8	pp' DDD	SML	Mars 2015 ou septembre 2015	Banyuls sur Mer	42°30.3N-3°07.80E		0,020 (mini : 0,011 / max : 0,038)	0,026 (mini : 0,014 / max : 0,038)	García-Flor <i>et al.</i> , 2005
9 ter	72-54-8	pp' DDD	ULW	Mars 2015 ou septembre 2015	Banyuls sur Mer	42°30.3N-3°07.80E		0,010 (mini : 0,001 / max : 0,029)	0,006 (mini : 0,004 / max : 0,007)	García-Flor <i>et al.</i> , 2005
9 ter	50-29-3	pp' DDT	ULW	Mars 2015 ou septembre 2015	Banyuls sur Mer	42°30.3N-3°07.80E		< 0,05 (LQ)	< 0,05 (LQ)	García-Flor <i>et al.</i> , 2005
9 ter	50-29-3	pp' DDT	ULW	Mars 2015 ou septembre 2015	Banyuls sur Mer	42°30.3N-3°07.80E		< 0,05 (LQ)	< 0,05 (LQ)	García-Flor <i>et al.</i> , 2005
18	319-84-6	Alpha HCH	SML	Mars 2015 ou septembre 2015	Banyuls sur Mer	42°30.3N-3°07.80E		0,097 (mini : 0,073 / max : 0,127)	0,032 (mini : 0,014 / max : 0,040)	García-Flor <i>et al.</i> , 2005
18	319-84-6	Alpha HCH	ULW	Mars 2015 ou septembre 2015	Banyuls sur Mer	42°30.3N-3°07.80E		0,049 (mini : 0,029 / max : 0,062)	0,010 (mini : 0,004 / max : 0,032)	García-Flor <i>et al.</i> , 2005
18	58-89-9	Gamma HCH	SML	Mars 2015 ou septembre 2015	Banyuls sur Mer	42°30.3N-3°07.80E		0,480 (mini : 0,153 / max : 0,651)	0,037 (mini : 0,012 / max : 0,091)	García-Flor <i>et al.</i> , 2005
18	58-89-9	Gamma HCH	ULW	Mars 2015 ou septembre 2015	Banyuls sur Mer	42°30.3N-3°07.80E		0,064 (mini : 0,031 / max : 0,153)	0,017 (mini : 0,003 / max : 0,059)	García-Flor <i>et al.</i> , 2005
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	0,3	24 mars 1990	Rivière de la Loire	ND		184,39	94000	Boutier <i>et al.</i> , 1993
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	0,3	24 mars 1990	Rivière de la Loire	ND		111,89	89000	Boutier <i>et al.</i> , 1993
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	0,3	24 mars 1990	Rivière de la Loire	ND		122,24	91000	Boutier <i>et al.</i> , 1993
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	0,3	28 octobre 1987 - 9 novembre 1987	Estuaire de la Loire	ND		39,37		Boutier <i>et al.</i> , 1993
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	0,3	28 octobre 1987 - 9 novembre 1987	Baie de la Vilaine	ND		248,63		Boutier <i>et al.</i> , 1993
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	0	16 juin 1981	La Manche	50°06.8'N, 00°39.6'W	13,05			Brugmann <i>et al.</i> , 1985
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	0,3	4 septembre 1985 - 28 octobre 1985	Mer d'Iroise	Moyenne de points	36,61 (32,01)			Amiard <i>et al.</i> , 1991
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	surface	NP	Golfe du Lion	Moyenne de points		Entre 8 et 45		Morley <i>et al.</i> , 1990
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	surface	Avril 1981	Mer Méditerranée	Moyenne de points		Entre 30 et 85		Laumond <i>et al.</i> , 1984
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	NP	20 au 24 juin 1996	Estuaire de la Seine	NP		52	84	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	NP	20 au 24 juin 1996	Estuaire de la Seine	NP		51	84	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	NP	20 au 24 juin 1996	Estuaire de la Seine	NP		39	61	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996
20	7439-92-1	Plomb et ses composés	NP	20 au 24 juin 1996	Antifer	NP		19	26	Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996
22	91-20-3	Naphtalène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	NP	15,0 (0,6)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
22	91-20-3	Naphtalène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	NP	14,4 (0,9)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
22	91-20-3	Naphtalène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	46° 05' 09.53" N - 1° 16' 00.53" O	9,2 (0,6)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
22	91-20-3	Naphtalène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	46° 03' 00.10" N - 1° 13' 09.80 O	10,4 (0,3)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
22	91-20-3	Naphtalène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	46° 03' 09.90 N - 1° 14' 00.20" O	25,8 (0,2)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
22	91-20-3	Naphtalène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	45° 56' 04.80" N - 1° 08' 04.75" O	25,8 (0,4)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
22	91-20-3	Naphtalène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	46° 00' 09.70" N - 1° 16' 00.53" O	25,7 (0,5)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
22	91-20-3	Naphtalène	3	Octobre 2005	Baie de Marennes Oléron	45° 00' 07.47" N - 1° 09' 02.64" O	53,8 (0,2)			Bado-Nilles <i>et al.</i> , 2008
22	91-20-3	Naphtalène	2-4	Février 1999 (avant Erika)	Baie de Biscay	45° 58' 00.00" N - 1° 06' 06.50" O		Environ 1,175		Tronczynski <i>et al.</i> , 2004
22	91-20-3	Naphtalène	2-4	Février 2000 (après Erika)	Baie de Biscay	45° 52' 04.03" N - 1° 10' 00.60" O		Environ 1		Tronczynski <i>et al.</i> , 2004
24	104-40-5	4-nonylphénol linéaire	surface	Mars 2003	Honfleur	NP		Environ 20	Environ 800.10 ³	Budzinski <i>et al.</i> , 2005
24	104-40-5	4-nonylphénol linéaire	surface	Juillet 2003	Honfleur	NP		Environ 20	Environ 800.10 ³	Budzinski <i>et al.</i> , 2005
30	688-73-3	TBT	1	Juillet 1997 - septembre 1997	Bassin de Marennes Oléron	45.5830 N - 1.0608		< 0,6 (LQ)		Michel and Averty, 1999
30	688-73-3	TBT	1	Juillet 1997 - septembre 1997	Bénodet	47.5080 N - 4.0250		1,9		Michel and Averty, 1999
30	688-73-3	TBT	1	Juillet 1997 - septembre 1997	Pornichet	47.1549 N - 2.2084		5,5		Michel and Averty, 1999
30	688-73-3	TBT	1	Juillet 1997 - septembre 1997	Port en Bessin	49.1693 N - 0.1484		58,6		Michel and Averty, 1999
30	688-73-3	TBT	1	Juillet 1997 - septembre 1997	Quistreham	49.1693 N - 0.1484		18,7		Michel and Averty, 1999
30	688-73-3	TBT	1	Juillet 1997 - septembre 1997	Cherbourg	49.3948 N - 1.3612		1,9		Michel and Averty, 1999
30	688-73-3	TBT	1	Juillet 1997 - septembre 1997	Saint-Brieuc	48.3214 N - 2.4306		< 0,6 (LQ)		Michel and Averty, 1999
30	688-73-3	TBT	1	Juillet 1997 - septembre 1997	Brest	48.2367 N - 4.2313		4,4		Michel and Averty, 1999

N° DCE	N° CAS	Substance	Profondeur prélèvement (m)	Date d'échantillonnage	Lieu d'échantillonnage	Coordonnées point	C° totale (ng.L ⁻¹) Moyenne (± écart-type)	C° dissoute (ng.L ⁻¹) Moyenne (mini/max)	C° particulaire (µg.g ⁻¹) Moyenne (mini/max)	Référence bibliographique
30	688-73-3	TBT	surface	12 avril 2001	Honfleur	NP		0,2	0,42	Boutier <i>et al.</i> , 2002
30	688-73-3	TBT	surface	12 avril 2001	Honfleur	NP		2,7	0,89	Boutier <i>et al.</i> , 2002
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Monaco port	NP		122,5		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Fontvieille marina	NP		77,1		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cap d'Ail marina	NP		62,2		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Eze plage	NP		< 0,6 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Beaulieu marina	NP		88,7		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cap Ferrat marina	NP		12,3		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Villefranche plage	NP		5,2		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Villefranche marina	NP		22,3		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Nice port	NP		137,8		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Nice plage	NP		2,7		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	St Laurent marina	NP		240,6		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Antibes port	NP		459		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Golfe Juan port	NP		348		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cannes plage	NP		4,6		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cannes port	NP		142,2		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cannes-Canto port	NP		57,4		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
30	688-73-3	TBT	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	St Raphael marine	NP		130,5		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Monaco port	NP		132		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Fontvieille marina	NP		274,5		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cap d'Ail marina	NP		244		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Eze plage	NP		1,8		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Beaulieu marina	NP		361		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cap Ferrat marina	NP		22		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Villefranche plage	NP		< 1,5 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Villefranche marina	NP		46		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Nice port	NP		13,8		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Nice plage	NP		8		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	St Laurent marina	NP		640		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Antibes port	NP		264		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Golfe Juan port	NP		48		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cannes plage	NP		17		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cannes port	NP		70		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cannes-Canto port	NP		179		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
40	28159-98-0	Cybutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	St Raphael marine	NP		218		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Monaco port	NP		184		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Fontvieille marina	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cap d'Ail marina	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Eze plage	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Beaulieu marina	NP		6		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cap Ferrat marina	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Villefranche plage	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Villefranche marina	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Nice port	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Nice plage	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	St Laurent marina	NP		6		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Antibes port	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Golfe Juan port	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cannes plage	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cannes port	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	Cannes-Canto port	NP		5		Tolosa <i>et al.</i> , 1996
45	886-50-0	Terbutryne	Sub-surface	26 mai 1995 - 15 juin 1995	St Raphael marine	NP		< 1,2 (LD)		Tolosa <i>et al.</i> , 1996