



## Rapport de soutenance de stage :

Etude de la contamination chimique dans les sédiments de l'estuaire et de la baie de Seine



**2<sup>ème</sup> année de Master B2E**

Parcours : Bioressources **Aquatiques et écologie** en  
Environnements **Méditerranéen et Tropical**

**Septembre 2021**

**Nom :** KAAIOU-LESAGE Mehdi

**Maître de stage :** MENET-NEDELEC Florence  
(02 31 51 56 30, Florence.Menet@ifremer.fr)

**Organisme d'accueil :** Laboratoire  
Environnement-Ressource de Normandie  
(Port-en-Bessin)



## Remerciements

Un grand merci à l'équipe du **LER/N** pour l'accueil convivial et professionnel ainsi que pour le partage de connaissances et expériences. Je tiens à remercier tout particulièrement ma maître de stage, madame **Menet Florence** de m'avoir accueilli au sein de son équipe et de m'avoir accompagné lors de mon stage. Un grand merci pour ton partage de connaissances en chimie de l'environnement et pour m'avoir permis de faire une sortie terrain à Antifer et au Havre. Merci pour ta bonne humeur et ta bienveillance, merci également pour la relecture de mon rapport.

Je remercie également **Jestin Emmanuel** et **Fisson Cédric** pour leurs conseils et le partage de connaissances concernant la Seine, ainsi que pour m'avoir permis de participer à certaines réunions concernant les stratégies et plans d'échantillonnage au niveau de l'estuaire. Ces réunions m'ont notamment aidé pour l'interprétation des résultats.

Aussi, un grand merci à **Normand Julien**, **Lancelot Théo**, **Ropert Michel** et **Clavel Anaïs** pour leurs avis et conseils concernant mes démarches analytiques, grâce à qui j'ai pu perfectionner mon utilisation du logiciel R. Merci à **Trinquet Rémi** et **Dominique Soudant** pour m'avoir accordé du temps concernant l'application d'un DLM (Dynamic Linear Model).

Je tiens également à remercier l'équipe pédagogique de la faculté des sciences de Montpellier pour les enseignements et les connaissances acquises durant mes années de master. Les cours de remise à niveau de **Mérigot Bastien** ainsi que les cours de SIG de **Sofonea Mircea** m'ont été d'une grande aide pour la réalisation de ce stage.

Pour finir, je remercie madame **Bonnet Delphine** en tant que responsable du master 2 BAEMT, pour son implication auprès de ses élèves, pour son encadrement tout au long de l'année et pour son aide concernant la recherche de stage et la préparation aux entretiens.

# Table des matières

<b>I. Présentation de l'organisme d'accueil</b> .....	1
I.1. L'Ifremer .....	1
I.2. La structure d'accueil : Le LER/N.....	1
<b>II. Introduction</b> .....	2
II.1. Un bassin versant anthropisé.....	2
II.2. Évolution des apports de contaminants dans l'estuaire .....	2
II.3. Le fonctionnement hydro-sédimentaire de l'estuaire de la Seine et de la baie .....	4
II.4. Objectifs du stage.....	4
<b>III. Matériels et méthodes</b> .....	5
III.1. Étude bibliographique.....	5
III.2. La zone d'étude.....	5
III.3. Les réseaux de surveillance.....	6
III.3.1. <i>Présentation</i> .....	6
III.3.2. <i>Stratégie de surveillance et prélèvements</i> .....	6
III.4. Analyse critique et prétraitements des données.....	7
III.4.1. <i>Présentation des jeux de données</i> .....	7
III.4.2. <i>Choix des substances pour l'analyse des données</i> .....	7
III.5. Normalisation.....	8
III.6. Analyses statistiques .....	8
III.6.1. <i>Analyses descriptives</i> .....	8
III.6.2. <i>Analyses multivariées</i> .....	8
III.7. Evolution spatio-temporelle.....	9
<b>IV. Résultats</b> .....	10
IV.1. Analyse critique des jeux de données.....	10
IV.2. Profils de contamination par secteur .....	12
IV.3. Exploration de la contamination globale.....	13
IV.4. Profils de contamination en HAP par secteur.....	13
IV.5. Evolution spatio-temporelle des concentrations en HAP par secteur .....	15
IV.1. Profils de contamination en HAP par stations.....	15
<b>V. Interprétations et discussion</b> .....	18
V.1. Evolution des stratégies de surveillance .....	18
V.2. Evolution spatio-temporelle des contaminants dans le sédiment.....	18
V.3. Impacts biologiques de la contamination des sédiments.....	19
<b>VI. Conclusions et perspectives</b> .....	20

## Liste des abréviations

ACP : Analyse en Composante Principale  
AESN : Agence de l'Eau Seine-Normandie  
CAH : Classification Hiérarchique Ascendante  
CHOPIN : Contaminants organoHalogénés histORiques et d'intérêt émergent : Présence et transfert vers la sole commune – Impact de la contamination sur la nourricerie et conséquences sur la population  
DCE : Directive Cadre sur l'Eau  
EPIC : Etablissement Public à Caractère Industriel et Commercial  
EPOC (UMR) : Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux  
GIP Seine-Aval : Groupement d'Intérêt Public Seine-Aval  
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques  
HBCDD : Hexabromocyclododécane  
Ifremer : Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer  
LER/N : Laboratoire Environnement-Ressource de Normandie  
MES : Matière En Suspension  
OSPAR : Oslo-Paris (convention)  
PCB : PolyChloroBiphényl  
PCDD : polychlorodibenzo-p-dioxines  
PCDF : polychlorodibenzo-furanes  
PFAS : per- et polyfluoroalkylées (substances)  
RNO : Réseau National d'Observation  
ROCCHSed : Réseau d'Observation de la Contamination Chimique dans le sédiment  
UV : Ultra-violet

### *Substances :*

ACEPHTE : Acénaphène  
AG : Argent  
ANTHRAC : Anthracène  
BZAANT : Benzo(a)anthracène  
BZAPYR : Benzo(a)pyrène  
BZKFLU : Benzo(k)fluoranthène  
CB101 : Congénère de PCB 101  
CB105 : Congénère de PCB 105  
CB118 : Congénère de PCB 118  
CB123 : Congénère de PCB 123  
CB138 : Congénère de PCB 138  
CB153 : Congénère de PCB 153  
CB156 : Congénère de PCB 156  
CB157 : Congénère de PCB 157  
CB167 : Congénère de PCB 167  
CB180 : Congénère de PCB 180  
CB189 : Congénère de PCB 189  
CB28 : Congénère de PCB 28  
CB52 : Congénère de PCB 52

CB81 : Congénère de PCB 81  
CD : Cadmium  
CHRYSEN : Chrysène  
CO : Cobalt  
CO3 : Carbonates  
CORG : Carbone organique  
CR : Chrome total  
CU : Cuivre  
DBZAHANT : Dibenzo(a,h)anthracène  
FE : Fer  
FLUORAN: Fluoranthène  
FRINF063 : Fraction < 63 µm  
HG : Mercure  
IND123PY : Indeno(1,2,3-cd) pyrène  
MN : Manganèse  
NAPHTAL : Naphtalène  
NI : Nickel  
PB : Plomb  
PCDD-4 : 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxine  
PCDD-6-2 : 1,2,3,6,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxine  
PCDD-6-3 : 1,2,3,7,8,9-hexachlorodibenzo-p-dioxine  
PCDD-7 : 1,2,3,4,6,7,8- heptachlorodibenzo-p-dioxine  
PCDD-8 : octachlorodibenzo-p-dioxine  
PCDF-4 : 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran  
PCDF-5-1 : 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzofuran  
PCDF-5-2 : 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran  
PCDF-6-1 : 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofuran  
PCDF-6-2 : 1,2,3,6,7,8-hexachlorodibenzofuran  
PCDF-6-4 : 2,3,4,6,7,8-hexachlorodibenzofuran  
PCDF-7-1 : 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran  
PCDF-7-2 : 1,2,3,4,7,8,9-heptachlorodibenzofuran  
PCDF-8 : octachlorodibenzofuranne  
PHENATH : Phénanthrène  
PYRENE : Pyrène  
V : Vanadium  
ZN : Zinc

## **Table des illustrations**

### **Figures**

**Figure 1 :** Représentation schématique du zonage de l'estuaire de la Seine.

**Figure 2 :** Distribution des proportions de fraction fine dans les sédiments de la baie de Seine et l'estuaire.

**Figure 3 :** Représentations des ACP des contaminants organiques et inorganiques sur les dimensions 1 et 2, sans le secteur amont.

**Figure 4 :** Evolution temporelle des concentrations normalisées des HAP pyrolytiques par secteur.

**Figure 5 :** Estimations de l'évolution temporelle des concentrations en HAP par secteur.

**Figure 6 :** A) représentations des clusters sur le plan factoriel et B) représentations graphiques des moyennes et écarts-types de chaque substance du groupe significativement différentes des moyennes globales.

**Figure 7 :** Distribution de la contamination des sédiments en HAP dans l'estuaire et la baie de Seine.

### **Tableaux :**

**Tableau 1 :** Tableau récapitulatif de l'agrégation des concentrations normalisées de chaque substance.

**Tableaux 2 :** Récapitulatifs des résultats des CAH.

## Glossaire

**Anthropique** : Relatif aux activités humaines.

**Apports diffus** : Apports par l'atmosphère ou par les rivières.

**Baie** : Echancre du littoral, elle correspond à l'entrée d'une mer, d'un océan ou d'un lac dans le continent.

**Bassin versant** : Espace géographique alimentant un cours d'eau et drainé par ce dernier.

**Benthique** : Relatif au fond des eaux, vivant au fond des eaux.

**Berges** : Bord relevé d'un cours d'eau, d'un chenal.

**Bioaccumulable** : Qui est susceptible d'être accumulé dans la chaîne alimentaire.

**Bioamplifiable** : Qui est susceptible d'être amplifié dans la chaîne alimentaire.

**Biodisponibilité** : Capacité d'une substance à interagir avec les organismes vivants

**Biométrie** : Correspond à la mesure des caractéristiques morphologiques du « vivant ».

**Biote** : Ensemble d'organisme vivant dans un habitat particulier.

**Bouchon vaseux** : Zone d'accumulation sédimentaire.

**Bras mort** : Division d'un cours d'eau que partagent des îles.

**Bruit de fond (géochimique)** : Abondance naturelle d'un élément dans un matériau terrestre stérile.

**Cancerigène** : Qui est susceptible de provoquer des cancers

**Chronique (effet)** : Désigne les effets néfastes se manifestant après une exposition répétée, sur la longue durée et à une faible concentration de substance.

**Clapage** : Déversement en mer des sédiments de dragages.

**Crue** : Elévation du niveau d'un cours d'eau.

**Cycle biogéochimique** : Processus de transport et de transformation cyclique d'un élément entre la géosphère, l'atmosphère, l'hydrosphère, dans lesquels se retrouve la biosphère.

**Débit (eau)** : Volume d'eau qui traverse un point donné du cours d'eau, dans un laps de temps déterminé.

**Demi-vie** : Temps requis pour que la concentration originelle d'une substance diminue de moitié dans les différents compartiments environnementaux.

**Dragage** : Fait de prélever du sédiment sur le fond.

**Ecotoxique** : Qui est toxique pour l'environnement.

**Estran** : Partie du littoral périodiquement recouvert par la marée.

**Estuaire** : Zone de rencontre entre eaux douces fluviales, et eaux salées marines

**Etiage** : Baisse périodique d'un cours d'eau.

**Fleuve marin côtier** : Entité sédimentaire et écologique spécifique constitué du panache estuarien de la Seine.

**Frayères** : Zones de ponte pour les poissons.

**Génotoxique** : Susceptible d'altérer le génome

**Hydrologie** : Etude des eaux, de leurs propriétés

**Hydrophiles** : Qui a une affinité avec les molécules d'eau

**Intertidale** : Se dit de l'espace côtier compris entre les limites extrêmes atteintes par la marée.

**Isomère** : Se dit de deux composés chimiques formés des mêmes éléments dans les mêmes proportions, mais ayant des propriétés différentes.

**Lessivage** : Transport d'éléments, présents sur une surface, par l'eau de pluie en direction des nappes phréatiques.

**Lipophiles** : Qui a une affinité avec les graisses.

**Liposolubilité** : Se dit d'une substance soluble dans les graisses.

**Macrofaune** : Ensemble des organismes visibles à l'œil nu.

**Marnage** : Différence de niveau entre la marée haute et la marée basse.

**Métabolite** : Produits intermédiaires des réactions métaboliques, de petite taille.

**Mutagène** : Qui est susceptible de causer des mutations.

**Niveau trophique** : Rang occupé par un organisme dans un réseau trophique.

**Nourriceries** : Qui fait office de zone propice pour l'alimentation des poissons.

**Panache (Seine)** : Entité sédimentaire à l'embouchure de l'estuaire de la Seine

**Pétrogéniques (HAP)** : Formés à partir de produits pétroliers ou des dérivés des produits pétroliers

**Pleuronectiformes (poissons)** : Se dit des poissons plats vivant au fond de l'eau.

**Pyrolytiques (HAP)** : Formés par combustion de matériel organique

**Rémanence** : Persistance d'une substance, dont le temps de demi-vie est supérieure à 8 semaines.

**Reprotoxique** : Qui est susceptible d'altérer la reproduction.



**Réseau trophique** : Ensemble des relations trophiques entre espèces au sein d'un écosystème.

**Sédiment** : Dépôts naturel dû à l'action d'agents externes (vent, etc.).

**Spéciation (d'un élément chimique)** : Distinction entre les différentes formes de liaisons possibles de cet élément dans un environnement donné. Correspond, par extension, à la caractérisation du mode de fixation d'un élément ou d'une molécule sur des particules.

**Vasières** : Habitat littoral, estuarien ou d'eau douce constitué de matériaux fins non sableux.

## I. Présentation de l'organisme d'accueil

### I.1. L'Ifremer

L'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER (Ifremer), créé le 5 juin 1984, est un Etablissement Public à Caractère Industriel et Commercial (EPIC). Son siège social se situe à Plouzané (Brest), et compte 4 centres en métropole basés à Brest, Nantes, Boulogne-sur-Mer et Toulon. L'institut est placé sous la tutelle conjointe des Ministères de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, le Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire et le Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation.

Cet institut pluridisciplinaire a pour objectif de s'inscrire à l'échelle nationale, européenne et internationale dans une double perspective de développement durable et de partage des résultats. Il participe à la protection et à la restauration des océans, à l'exploitation des ressources marines de manière durable et responsable tout en conduisant et promouvant-valorisant des travaux de recherches, en réalisant des expertises et en créant des innovations technologiques et industrielles.

### I.2. La structure d'accueil : le LER/N

La station, située à Port-en-Bessin dans le Calvados, est rattachée au centre Manche Mer du Nord basé à Boulogne-sur-Mer. Elle est composée de 2 laboratoires : le Laboratoire Environnement Ressources de Normandie (LER/N) dans lequel a été réalisé ce stage, et comprenait 16 CDI (chercheurs, ingénieurs, techniciens), 1 CDD, une apprentie et 1 contrat de thèse à mon arrivée ; et le laboratoire Ressources Halieutiques, comprenant 12 CDI, 2 CDD et 2 contrats de thèse. La station apporte son expertise scientifique et technique en couvrant 4 départements de la Normandie (Manche, Calvados, l'Eure et la Seine Maritime) pour un linéaire côtier de près de 750 km. Il intervient dans les champs suivants :

- Appui aux services déconcentrés de l'état et collectivités territoriales des trois départements par le biais d'expertises et d'avis (Calvados, Manche et Seine-Maritime),
- Mise en œuvre des réseaux d'observation et de surveillance de l'environnement littoral et de la ressource conchylicole dans la zone de compétence géographique du LER/N,
- Réalisation d'études et projets de recherche en collaboration avec les unités thématiques de l'Ifremer et les partenaires académiques locaux, dans les domaines suivants : écologie de l'environnement littoral, impacts anthropiques, et ressources conchylicoles.

Le LER/N est organisé en plusieurs laboratoires pour : l'identification du phytoplancton, les analyses hydrologiques, les analyses microbiologiques, la métrologie, et la biométrie des mollusques. Pour ces activités analytiques, il est équipé de balances, micropipettes, centrifugeuses, rampes de filtration, loupes binoculaires et microscopes, hottes d'extraction ou à flux laminaire, et d'une station PCR et de cabines de stérilisation UV. Les techniques analytiques utilisées incluent un auto-analyseur Technicon, un Chromatographe en Phase Liquide à Haute Performance à détection à barrette de diode ou fluorimètre, un spectrophotomètre, un kit Elisa, et des turbidimètres. Pour finir, les échantillons sont conservés dans des réfrigérateurs ou congélateurs (dont un à -80°C).

Pour les déploiements *in situ*, le laboratoire dispose de sondes multi-paramètres, et de bouées dérivantes Iridium. La station dispose également de 2 pneumatiques et 1 catamaran pour les prélèvements en mer, et un quad pour l'estran.

## II. Introduction

L'atteinte du bon état écologique et chimique des masses d'eau constitue un enjeu national et international, en réponse à la Convention Oslo-Paris (OSPAR, 1992) puis à la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000/60/CE). Ce stage s'inscrit dans l'objectif d'une valorisation commune Ifremer – Agence de l'Eau Seine-Normandie (AESN) – GIP Seine-Aval dédiée à l'étude de l'évolution de la contamination chimique dans les sédiments de l'estuaire de la Seine et de la baie de Seine orientale.

### II.1. Un bassin versant anthropisé

Le bassin versant de la Seine couvre environ 80 000 km<sup>2</sup> et est drainé par 23 000 km de cours d'eau pour un débit moyen de près de 14 milliards de m<sup>3</sup>/an (Lemoine et Vernay, 2015). Il est composé d'une partie amont jusqu'au barrage de Poses, puis d'une partie intra-estuarienne jusqu'à la mer.

Le bassin versant de la Seine et l'estuaire de la Seine sont particulièrement exposés aux pressions anthropiques de par leurs intérêts socio-économiques. L'aménagement de l'estuaire, impulsé dans la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle, a principalement été motivé par le développement et le maintien des activités anthropiques. De ce fait, il accueille actuellement d'importantes activités industrielles, portuaires, urbaines et agricoles (Foussard *et al.* 2010). En 2015, le bassin versant de la Seine représentait 40 % de l'activité économique nationale pour une population de 17,5 millions d'habitants (Lemoine et Verney, 2015) contre 18,5 millions, soit 28 % de la population française en 2018 (AESN, Etat des lieux 2019). Le fleuve de la Seine traverse notamment la métropole parisienne (12 millions d'habitants en 2018) qui se situe à près de 200 km de l'estuaire, et contribue majoritairement aux apports amont en contaminants (GIP Seine-aval, 2015). Les sources intra-estuariennes proviennent en grande partie du réseau urbain qui s'articule principalement autour de 2 pôles : la métropole Rouen Normandie (près de 500 000 habitants pour 71 communes) et la communauté d'agglomération du Havre (250 000 habitants pour 17 communes). Le bassin versant intra-estuarien est sujet à des pressions liées aux activités industrialo-portuaires dans ces agglomérations, et des pressions liées à l'agriculture dans les autres secteurs. De plus, l'accès aux Grands Ports Maritimes de Rouen et Le Havre par les navires à gros gabarits nécessite un dragage de sédiments pour l'entretien et/ou l'aménagement des chenaux de navigation. Concernant la situation en baie de Seine, cette dernière comporte des sites de clapages de ces sédiments de dragage (site du Kannik (fermé en 2017) puis Machu à l'embouchure, et le site d'Octeville plus au Nord), et des sites d'extraction de granulats. Ainsi, les activités anthropiques dans le bassin versant de la Seine vont avoir un impact sur les apports en contaminants dans l'estuaire et la baie.

### II.2. Évolution des apports de contaminants dans l'estuaire

Le bassin versant à l'amont du barrage de Poses contribue 10 à 20 fois plus aux apports en contaminants que les apports intra-estuariens, et plusieurs centaines de fois plus que les apports diffus tels que le ruissellement des rejets industriels et urbains (GIP Seine-Aval, 2015). Les réglementations sur la réduction et l'autosurveillance des rejets, l'amélioration des procédés et capacités de traitement des eaux usées, et l'évolution des pratiques agricoles et industrielles ont conduit à une amélioration progressive de la qualité de l'eau de la Seine depuis les années 1970 (Thevenot *et al.* 2009 ; GIP Seine-Aval. 2015 ; AESN, Etat des lieux 2019).

Parmi les micropolluants historiques, **les métaux** comportent des métaux essentiels pour certaines fonctions biologiques (comme le fer, le cuivre, etc.), et des métaux non-essentiels potentiellement toxiques (comme le cadmium, le mercure, etc.). Les métaux ont des comportements différents entre les matrices eau-biote-sédiment du fait de leur cycle biogéochimique et de leur spéciation. Ils ont particulièrement une affinité pour la fraction fine

du sédiment. Cette grande famille a connu la diminution la plus importante dans la Seine (Fisson, 2014a).

Les **pesticides** (herbicides, insecticides, biocides) largement utilisés dans le bassin versant pour l'agriculture, se retrouvent dans les milieux aquatiques notamment par le lessivage des sols. Malgré les mesures de gestion prises, leur utilisation ne baisse pas significativement. Du fait de leur caractère hydrophile, de nombreux pesticides sont très peu présents dans les sédiments (Menet-Nedelec, *comm. pers.*), mais sont encore détectés principalement dans l'eau et dans les organismes vivants dans l'estuaire de la Seine (Fisson, 2014a ; AESN Etat des lieux 2019 ; Menet-Nedelec, *comm. pers.*).

Les **Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques** (HAP), dont la présence dans l'environnement est principalement d'origine anthropique dans le bassin Seine-Normandie, sont principalement apportés par les retombées atmosphériques. Ils se fixent préférentiellement à la matière en suspension (MES) et peuvent ainsi être stockés dans le sédiment (GIP Seine-Aval, 2008). Ces HAP sont potentiellement génotoxiques, reprotoxiques et perturbent le développement d'organismes ayant été en contact avec du sédiment contaminé (GIP Seine-Aval, 2008 ; Poisson *et al.* 2011).

Les **dioxines et les furanes** (PCDD et PCDF) sont des sous-produits de synthèse chimique. Ces substances sont émises lors de processus de fabrication industrielle, ou de la combustion incomplète de déchets chlorés (par incinération). Les émissions par incinération étant très réglementée depuis 2002, les principales sources d'émission sont les industries manufacturières et le chauffage résidentiel. Ces substances sont persistantes dans l'environnement, bioamplifiables et bioaccumulables dans les tissus organiques. Elles sont classées comme perturbateurs endocriniens, cancérigènes et reprotoxiques. Elles peuvent altérer le système immunitaire et le développement cérébral chez le fœtus, et causer des lésions cutanées et hépatiques (OMS ; GIP Seine-Aval, 2008 ; Cancer environnement, 2018).

Les **PolyChloroBiphényle** (PCB), regroupant 209 composés organochlorés dérivés du biphényle, ont été largement utilisés jusque dans les années 1980 comme isolants électriques. Ils sont interdits depuis 1987, mais sont encore détectés du fait de leur très forte rémanence dans le sédiment et de leur liposolubilité. Ce sont des substances toxiques, écotoxiques et reprotoxiques (perturbateurs endocriniens). Ce groupe comporte 12 congénères de PCB de type dioxine (PCB dioxine-like ou PCB-DL) qui ont des effets toxiques similaires à ceux des dioxines. Les autres congénères, qualifiés de PCB non-dioxine-like (ou PCB-NDL) ont des effets toxiques différents de ceux des dioxines (GIP Seine-Aval, 2008 ; Cournu, 2012 ; Cancer environnement, 2018).

Les contaminants présentés ci-dessus sont globalement lipophiles (pour les substances organiques) et bioaccumulables, et se retrouvent dans les tissus organiques constituant ainsi un enjeu sanitaire pour l'homme. L'alimentation en produits de la mer est en effet la principale source d'exposition à ces contaminants, si bien que la commercialisation et la consommation de poissons prélevés dans la Seine est interdite depuis 2008 (Fisson, 2016b ; arrêté préfectoral n°08-0785). En 2019, quatre zones de production de coquillages ont été classées en zone D pour dépassement de seuil tolérés pour les PCB, interdisant leur pêche et leur élevage (arrêté préfectoral n° 17/2019). En outre, ces contaminants ont également des impacts écologiques, notamment sur les poissons pleuronectiformes interagissant avec les sédiments, et pour lesquels les vasières et herbiers de la baie offrent des zones de frayères et de nourriceries (Livingstone *et al.* 1993 ; Rabaut *et al.*, 2010 ; Hily et Karninon, 2012 ).

Certains de ces contaminants ayant une affinité pour la fraction fine du sédiment, il est donc important de comprendre la dynamique hydro-sédimentaire du milieu étudié qui aura un impact sur leur distribution.

### ***II.3. Le fonctionnement hydro-sédimentaire de l'estuaire de la Seine et de la baie***

La baie est principalement influencée par l'arrivée d'eau douce provenant de l'estuaire de la Seine (85 %), mais aussi dans une moindre mesure par l'Orne qui traverse la ville de Caen (au sud-est de la baie). Les apports en eau dans l'estuaire proviennent 1) de la Seine, 2) des affluents de la Seine et 3) des nappes d'eaux souterraines. Le bassin versant en **amont du barrage** est soumis à un climat océanique tempéré avec de fortes variations saisonnières des débits du fleuve, *i.e.* les périodes de crue/étiage (Larsonneur *et al.* 1985 ; Lemoine et Vernay, 2015). Dans la zone **intra-estuarienne**, les apports souterrains sont aussi importants que les apports de surface (Lemoine et Vernay, 2015).

L'hydrologie continentale, en interaction avec la marée dynamique, influence la dynamique sédimentaire. Les apports marins ainsi que les apports en produits d'érosion du bassin versant amont et intra-estuariens, permettent d'alimenter l'estuaire en Matière en Suspension (MES) particulaire d'origine minérale, soit 1 million de tonnes/an de particules sédimentaires (Lemoine et Verney, 2015). Ces particules sédimentaires sont composées de particules minérales et organiques inférieures à 63  $\mu\text{m}$ . Du fait des forces ioniques, ces particules vont interagir entre elles et avec les contaminants, qui vont alors être adsorbés (fixés à leur surface) ou incorporés dans les particules (Duriez, 2010). Après la sédimentation de ces particules, les contaminants associés vont ainsi être stockés dans le sédiment, et leur distribution dépendra de la dynamique hydro-sédimentaire couplée au cycle des MES (Annexe I). En effet, ce dernier est principalement forcé par la marée le long du continuum de l'estuaire couplée aux vagues à l'embouchures, et est modulé de manière saisonnière par l'hydrologie de la Seine (Lesueur, 1999). Du fait de la marée et de la rencontre entre les eaux estuariennes et marines plus denses, une zone d'accumulation de MES appelée « bouchon vaseux » se forme, et permet d'alimenter les vasières intertidales. L'étendue de ce bouchon vaseux et sa concentration en MES varient alors spatialement et temporellement (Lesueur, 1999 ; Lemoine et Verney, 2015), avec un transport plus important en période de crue qu'en période d'étiage (crue de juin 2016) (Larsonneur *et al.* 1985 ; Lemoine et Verney, 2015). En outre, les activités de dragages et de clapages remettant en suspension des sédiments potentiellement contaminés, sont de potentielles sources diffuses de contamination en plus des apports ponctuels (Zoumis *et al.* 2001 ; Wölz *et al.* 2010 ; Achard, 2013 ; GIP Seine-Aval, 2015).

### ***II.4. Objectifs du stage***

Malgré l'amélioration de la qualité physico-chimique de l'estuaire observée ces 50 dernières années, la plupart de ces contaminants est encore détectée dans les différents compartiments de l'estuaire et jusque dans la baie de Seine. Des réseaux d'observation et de surveillance existent afin d'évaluer la qualité des milieux marins et suivre d'éventuelles tendances. Le sédiment est analysé pour son rôle intégrateur vis-à-vis des contaminants, permettant ainsi de retracer d'éventuelles tendances. Pour ce stage, deux jeux de données ont été exploités : de l'AESN dans la partie intra-estuarienne, et des campagnes de l'Ifremer essentiellement dans la baie de Seine orientale. L'objectif de ce stage étant d'étudier l'évolution spatio-temporelle, ces 20 dernières années, de la contamination du sédiment dans ce continuum estuarien et marin, les différents sous-objectifs étaient les suivants :

- Réaliser une analyse critique de ces jeux de données afin de sélectionner les contaminants et les stations qui seront traités.
- Définir une méthode commune de normalisation et d'interprétation des données.
- Confronter ces données par des analyses statistiques afin d'identifier une éventuelle évolution spatio-temporelle.
- Proposer une/des méthodes d'agrégation des données pour leur représentation synthétique.

### III. Matériels et méthodes

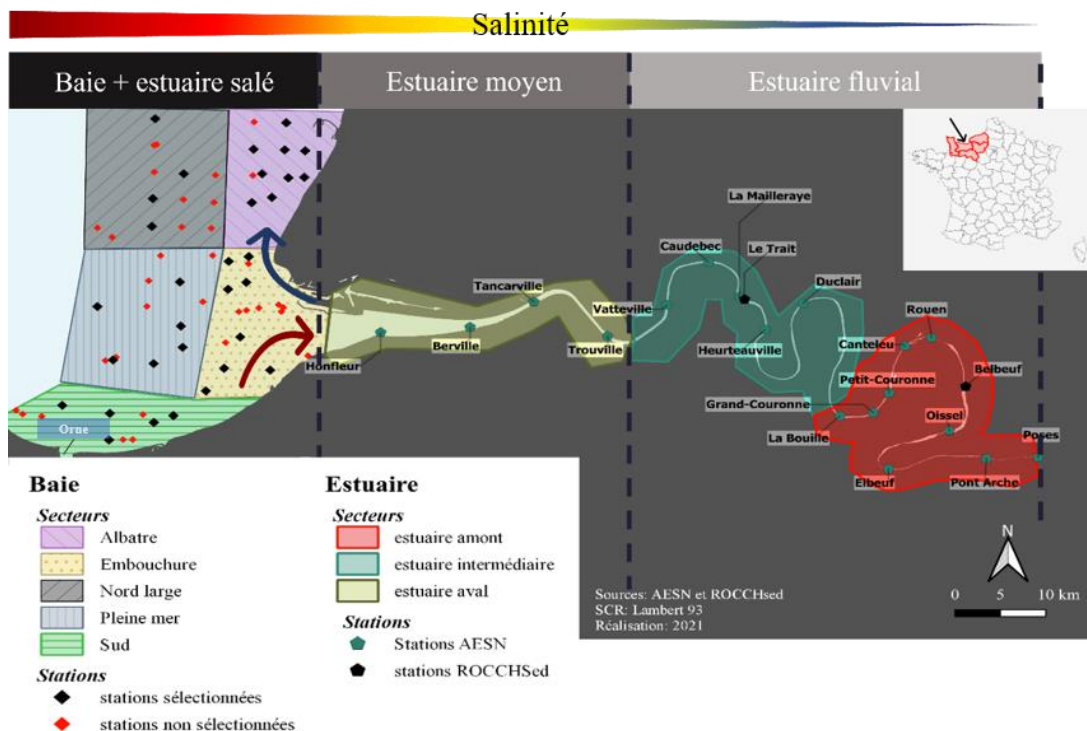
#### III.1. Étude bibliographique

La première phase du stage consistait en une caractérisation de la zone d'étude et des sédiments à partir des données mises à disposition, complétée par une synthèse bibliographique. Cela a permis de comprendre les stratégies d'échantillonnage et d'avoir un regard critique sur les objectifs, méthodes / fréquence / période d'échantillonnage et sur les méthodes d'analyse du sédiment. Cette phase de recherche bibliographique a été réalisée sur les plateformes de recherches : Google Scholar, Archimer, ResearchGates et Web of science principalement. La compilation des références bibliographiques a été réalisée sur Zotero.

#### III.2. La zone d'étude

Les données mises à disposition par l'Ifremer et l'AESN ont été acquises le long de l'estuaire, du barrage de Poses jusqu'à l'embouchure de l'estuaire, et dans la partie orientale de la baie de Seine. La Seine fait partie des 5 plus grands fleuves de France du fait de son marnage (de l'ordre de 8 m) lui conférant un caractère macro-tidal (Lemoine et Vernay, 2015).

L'estuaire correspond à la rencontre des eaux douces de la Seine avec les eaux salées de la Manche et s'étend à partir du barrage de Poses, faisant office d'obstacle physique à la propagation de la marée, jusqu'à la baie de Seine. Il correspond aux derniers 170 kilomètres du fleuve, et peut être décomposé en 3 zones d'amont en aval : estuaire fluvial, estuaire moyen et estuaire salé (Figure 1).



**Figure 1 :** Représentation schématique du zonage de l'estuaire de la Seine selon la dynamique hydro-sédimentaire et le gradient de salinité, avec l'influence de la marée (Flèche bleue : transport d'eau estuarienne, flèche rouge : entrée d'eau marine) (inspiré de Lemoine et Verney, 2015 et Fisson et al. 2014). Les milieux et leur gamme de salinité (en PSU) sont : en rouge : Euhalin (>30), en orange : Polyhalin (18-30) à Mésohalin (5-18), en vert : oligohalin (0,5-5) et en bleu : limnique (<0,5).

Dans l'Estuaire amont, il existe des vasières et de nombreux bras morts ainsi que des îles pouvant avoir une influence sur la dynamique d'accumulation des sédiments fins, et donc sur la distribution des contaminants associés. L'Estuaire aval est occupé par un bouchon vaseux entre Tancarville et Honfleur.

Concernant l'Embouchure et la baie, la résiduelle de marée est dirigée vers le Nord-Est le long de la côte d'Albâtre. Conjuguée à des vents dominants du Sud-Ouest, cela crée une entité hydro-sédimentaire appelée « fleuve marin côtier » s'étendant jusqu'aux côtes Picardes. Ce phénomène explique en partie le transit sédimentaire de ce secteur. En outre, l'essentiel de la couverture sédimentaire de la baie est composé de sables et de sédiments vaseux (Annexe IIb). Ces phénomènes ont un impact sur la distribution des contaminants dans les sédiments.

Aussi, afin de faciliter l'interprétation des données, une partition en secteurs géographiques des stations a été réalisée en prenant en compte les masses d'eau DCE en estuaire, et la dynamique hydro-sédimentaire en baie de Seine. Ainsi, la baie est découpée en 5 secteurs et l'estuaire en 3 (Figure 1).

### ***III.3. Les réseaux de surveillance***

#### ***III.3.1. Présentation***

L'observation de la contamination chimique dans les sédiments marins a débuté dans les années 1980 avec le Réseau National d'Observation (RNO) en réponse à une prise de conscience des enjeux de la pollution marine. Le réseau a évolué avec la convention OSPAR en 1992, afin d'évaluer la qualité du milieu marin dans l'ensemble de l'Atlantique Nord. Le Réseau d'Observation de la Contamination Chimique (ROCCH) a remplacé le RNO en 2008 afin de répondre à la réglementation DCE avec le même objectif, *i.e.* connaître l'état et l'évolution de la qualité du littoral français (Amiard-Triquet *et al.* 1999 ; Chiffolleau, 2001). Le ROCCHSed est cofinancé par l'AESN et l'Ifremer, qui est maître d'ouvrage.

Concernant la surveillance de la Seine, celle-ci a été coordonnée par le Service de Navigation de la Seine (SNS) entre 2000 et 2006, puis par la Direction Départementale de l'Équipement (DDE) entre 2007 et 2011, et enfin l'AESN est le maître d'ouvrage et passe des marchés pour les prestations de prélèvements et d'analyses depuis 2012 (Fisson, Justin et Menet-Nedelec, *comm. pers.*). Cette surveillance avait dans un premier temps pour objectif de surveiller l'évolution de la qualité de l'eau et des sédiments de la Seine, et a été adaptée depuis pour l'application de la DCE en 2006.

#### ***III.3.2. Stratégie de surveillance et prélèvements***

Le ROCCHSed comprend 66 sites de prélèvements de sédiments pour les campagnes 2003, 2009, 2013 et 2019, répartis dans la baie de la Seine et 2 sites en estuaire (Le Trait et Belbeuf) (Figure 1). Le plan d'échantillonnage repose sur la recherche des zones propices au dépôt de particules fines (Menet-Nedelec *et al.* 2016). Les prélèvements réalisés par l'Ifremer ont été effectués au carottier de type « micro Reineck » en mer, et à l'aide de spatules sur l'estran et les berges. Seul le premier centimètre est prélevé afin d'étudier la contamination récente, car il est admis que celui-ci correspond à une contamination des 6 dernières années (Menet-Nedelec, *communication personnelle*). Les analyses sont effectuées par des laboratoires prestataires sélectionnés par l'Ifremer, excepté pour les métaux dont les analyses sont effectuées par le Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Métalliques Ifremer de Nantes. Les données sont ensuite bancarisées par la Coordination nationale du ROCCH, et sont disponibles dans la base de données Quadrigé<sup>2</sup>.

Dans l'estuaire, les changements de coordination du réseau s'accompagnent de suivis plus ou moins réguliers dans le temps pour les 18 stations. Les prélèvements et analyses physico-chimiques ont été effectués par différents prestataires sélectionnés, à marée descendante à l'aide d'une pelle à main en inox le long des berges en amont, et sur les vasières en aval. Ils sont réalisés sur le sédiment fin au moins une fois par an, et les sites sont sélectionnés selon les mêmes critères que le plan d'échantillonnage du ROCCHSed cité ci-dessus. Les coordinateurs

du suivi (SNS, DDE puis AESN) étaient responsables de la bancarisation des données, et plusieurs systèmes ont donc été utilisés au cours du temps.

### **III.4. Analyse critique et prétraitements des données**

#### **III.4.1. Présentation des jeux de données**

Les données ROCCHSed ont été extraites à partir de la base de données Quadrigé<sup>2</sup> et fournies sous format Excel. Lors des 4 campagnes de 2003 à 2019, 198 paramètres ont été analysés, répartis dans 18 familles, sur les 68 stations de prélèvements, ce qui représente près de 14 000 données recueillies. L'Ifremer finançait 4 prestataires, sachant que plusieurs organismes pouvaient réaliser des analyses pour la même campagne. Au total, 62 paramètres étaient suivis en 2003 (soit 32 % des 198 paramètres suivis), 83 en 2009 (soit 42 %), 100 en 2013 (soit 50 %) et 151 en 2019 (soit 76 %).

Les données Seine ont été extraites à partir de la base de données Naiades et fournies sous format Excel. Une première partie des données mises à disposition concernait les périodes 2000-2010, avec l'analyse de 407 paramètres. Durant cette période, les prélèvements étaient réalisés par 3 prestataires, et les analyses par 3 autres. La deuxième partie des données Seine concernait la période 2010-2019, avec 345 paramètres supplémentaires suivis depuis 2010. Durant cette période, l'AESN a passé un marché avec 5 prestataires pour les prélèvements et 2 prestataires pour les analyses en laboratoire. Ces suivis concernent donc au total 752 paramètres analysés depuis 2000 sur les 18 stations. Ce jeu de données comprenait respectivement près de 30 000 données et 70 000 pour les périodes 2000-2010 et 2010-2019.

**⇒ Les deux jeux de données mis à disposition pour ce stage représentaient donc environ 114 000 résultats à traiter sur les 20 années considérées.**

#### **III.4.2. Choix des substances pour l'analyse des données**

La mise en forme, les traitements et l'exploration des données des deux jeux fournis ont été réalisés sur Excel et sur R studio version 3.6.3 avec les packages dplyr et tidy.

Avant toute autre manipulation des données, une harmonisation des unités de mesures (*i.e.*  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  pour les substances organiques,  $\text{mg.kg}^{-1}$  pour les métaux, proportion en % pour les paramètres normalisateurs) a été réalisée. Les 3 fichiers de données pour la Seine et ROCCHSed ont ensuite été fusionnés afin d'obtenir une série complète depuis 20 ans sur la zone d'étude.

Le choix des substances retenues pour l'analyse des données a été réalisé à partir des critères suivants décrits ci-dessous : 1) disponibilité des paramètres normalisateurs, 2) analyse effectuée dans la fraction < 2 mm du sédiment (norme NF X 31-150), 3) paramètres communs en Seine et ROCCHSed, 4) nombre de mesures des substances, et 5) taux de quantification des substances.

(1) Afin de pouvoir interpréter les mesures de contaminants dans le temps et l'espace, il est nécessaire de disposer des résultats des paramètres normalisateurs (voir § III.4.3). Ceux-ci sont classiquement : la granulométrie, le carbone organique particulaire, et l'aluminium. Pour cela, la première étape a été d'identifier les campagnes/années ne disposant pas de ces données.

(2) Un certain nombre de mesures dans le jeu de données Seine n'a pas été réalisé dans la fraction fine du sédiment, et a donc dû être écarté.

(3) Les substances communes entre les jeux de données Seine et ROCCHSed ont été sélectionnées avec un focus sur celles inscrites dans la liste prioritaire de la DCE.

(4) Les substances retenues sont celles dont les suivis spatio-temporels étaient relativement complets : au moins 3 ans de suivis pour le ROCCHSed, et au moins 2003-2009-2013 et 2019 pour la Seine.



(5) Les changements de laboratoire impliquent souvent un changement de méthodes d'analyse, et surtout des Limites de Quantification (LQ). La dynamique de quantification de chaque substance a alors été déterminée grâce au calcul du taux de dépassement de la LQ pour un paramètre et une année donnée : rapport du nombre de valeurs dépassant la LQ sur le nombre de valeurs totales multiplié par 100. Un gradient de couleur a par la suite été appliqué par classe de proportion dans un tableau (10 classes, Annexe III) : les couleurs les plus sombres indiquant un fort taux de quantification, et les couleurs plus claires un faible taux. Enfin, les substances identifiées ont été groupées dans 3 tableaux selon leur dynamique de quantification, respectivement : i) les paramètres peu quantifiés, ii) les substances ayant une quantification variable dans le temps, et iii) les substances à quantification stable dans le temps d'intérêt pour les analyses statistiques (Annexe III).

### III.5. Normalisation

Les concentrations de contaminants entre échantillons ne peuvent être comparées directement que si des séries homogènes sont étudiées, car celles-ci dépendent fortement de la granulométrie et des propriétés physico-chimiques du sédiment (Cauwet, 1987). En effet, les métaux trace ont une affinité particulière avec l'argile présente dans la fraction fine du sédiment, capable de fixer les métaux dissous dans l'eau, de même pour la matière organique pour les substances organiques. C'est pourquoi l'aluminium est communément utilisé comme paramètre normalisateur, en tant que bon indicateur de ces minéraux, et le carbone organique particulaire pour la matière organique (RNO, 2005). L'approche retenue a été de normaliser les concentrations des substances à une valeur donnée du paramètre normalisateur identique pour tous les échantillons. Les valeurs appliquées sont de 5 % pour l'aluminium et 2,5 % pour le carbone organique particulaire comme préconisé par la Convention OSPAR (1992), selon les formules suivantes :

$$(a) : C_{norm\ x} = \frac{C_{mesurée\ x} \times 5\%}{teneur\ Al_{\%}} \quad (x : \text{Métaux})$$

$$(b) : C_{norm\ y} = \frac{C_{mesurée\ y} \times 2,5\%}{teneur\ Cor_{\%}} \quad (y : \text{Contaminants organiques})$$

### III.6. Analyses statistiques

#### III.6.1. Analyses descriptives

Les courbes de l'évolution des concentrations normalisées par familles et sous familles ont été représentées en fonction des stations et par année pour voir si les évolutions spatio-temporelles se ressemblent entre chaque contaminant. Les substances d'une même famille ayant des courbes d'évolution semblables pourront être agrégées (*i.e.* sommées), afin de faciliter la représentation des distributions spatiales de chaque famille de contaminants. Cette représentation permet également d'identifier les secteurs présentant de fortes concentrations pour chaque famille, et des incohérences dans les jeux de données (*e.g.* doublons, erreurs d'unités etc.) pour leur correction.

#### III.6.2. Analyses multivariées

L'analyse exploratoire des données depuis 2003 pour chaque famille de contaminants a été effectuée par des Analyses en Composante Principale (ACP), afin d'étudier les ressemblances entre stations au sein d'un même secteur et les relations entre variables. Pour cela, les packages sous R « FactoMineR » et « factoextra » ont été utilisés. Les ellipses de confiance de chaque secteur ont ensuite été représentées à partir des coordonnées de chaque station, afin d'identifier les différences significatives entre secteurs, et les stations éloignées du barycentre. Pour se faire, la variable « secteur » a été utilisée comme variable qualitative

supplémentaire. En outre, les données ont été centrées-réduites pour standardiser chaque variable, afin qu'elles aient toutes le même poids dans l'ACP. Les données manquantes ont été gérées par ACP itératives avec le package « MissMDA ». L'ACP itérative consiste à construire, par itération, l'ACP en projetant les individus après avoir imputer les valeurs manquantes sur  $n$  dimensions, et ce, jusqu'à convergence avec les points ayant des données complètes. Enfin, ces ACP ont été représentées à l'aide de Biplots afin de projeter simultanément les variables et les individus dans 2 dimensions pour toutes les années étudiées. Ces Biplots ont été complétés par la représentation en histogramme des concentrations moyennes des substances des stations de chaque secteur comparé aux moyennes des concentrations globales de la zone d'étude.

L'analyse des profils de contamination par station et par campagne (2003, 2009, 2013 et 2019) a été effectuée par ACP suivie d'une Classification Hiérarchique Ascendante (CAH) avec le package « FactoMineR ». L'objectif de cette analyse était d'identifier des groupes (clusters) de stations ayant des compositions en contaminants similaires, et de différencier ces clusters les uns des autres. L'indice d'agrégation de Ward a été appliqué afin regrouper les individus minimisant l'augmentation de l'inertie intra-classe à chaque itération, tout en maximisant l'inertie inter-classe lors des regroupements. Le calcul de dissimilarité (ou distance) entre chaque individu est réalisé par la mesure de la distance euclidienne. La partition de chaque arbre hiérarchique (dendrogramme) obtenu en  $n$  groupes est déterminée en définissant la hauteur de la partition ayant la plus grande perte d'inertie relative, et expliquant donc le maximum de variance. Pour finir, les typologies obtenues sont représentées dans un plan factoriel et sont caractérisées en regardant les substances permettant de regrouper les stations dans un même cluster (donc les substances significativement représentatives du cluster avec une  $p$ -value < 0,05), et de voir en quoi les clusters se différencient les uns des autres. Pour cela, les moyennes des substances dans le groupe ont été comparées à leurs moyennes globales, puis les stations les plus représentatives de chaque cluster ont été identifiées en déterminant leur proximité avec le barycentre de leur groupe respectif. La zone estuarienne ayant une série annuelle, une CAH a également été appliquée afin de déterminer s'il y a eu des années qui se distinguaient les unes des autres (Annexe IV).

### **III.7. Evolution spatio-temporelle**

Chaque substance étant mesurée une fois par station et par campagne, les tendances d'évolution temporelles de concentrations des familles de contaminants d'un même secteur ont été représentées par des régressions locales pondérées (loess) avec le package « ggplot2 ». Les courbes ont été ajustées localement au nuage de point par pondération des points les plus proches les uns des autres, et lissées avec un coefficient span = 0,75 à chaque itération. Un point représente alors la valeur mesurée d'un paramètre d'une même famille pour une station du secteur en question. Les intervalles de confiances à 95 % pour chaque courbe, permettent de montrer l'étendue de la variabilité des concentrations normalisées du secteur au cours du temps.

Afin de représenter de façon synthétique les distributions spatiales des concentrations des substances agrégées au sein de chaque famille, des cartes ont été réalisées sur Qgis 3.02.

Au vu de la répartition spatiale des stations en baie de Seine, une interpolation de pondération par la distance inverse a été appliquée avec un coefficient de distance de 4. Cela permet d'optimiser la pondération sur des points proches, et d'estimer les valeurs en chaque point d'une grille à partir des stations où les concentrations ont été mesurées. En estuaire, les concentrations agrégées sont représentées par des points dont la taille et la couleur est proportionnelle à la valeur normalisée, afin de rendre la lisibilité optimale. Les coordonnées des stations ROCCHSed (WGS 84) ont été converties en coordonnées LAMBERT-93 grâce à l'outil Geofree.

Contaminants	Familles	Σ des concentrations normalisées
Organiques	HAP	BZAPYR ; BZBFLU ; BZGHIPER ; BZKFLU ; FLUORAN ; IND123PY
	PCB indicateurs	CB118 ; CB101 ; CB138 ; CB153 ; CB180 ; CB28 ; CB52
	PCBDL	CB118 ; CB105 ; CB156 ; CB123 ; CB167 ; CB189 ; CB81
	Dioxines	PCDD-6-2 ; PCDD-6-3 ; PCDD-7 ; PCDD-8 ; PCDF-4 ; PCDF-5-1 ; PCDF-6-1 ; PCDF-6-2 ; PCDF-6-4 ; PCDF-7-1
Inorganiques	Métaux	Ag ; Cd ; Co ; Cr ; Cu ; Hg ; Ni ; Pb ; V ; Zn

Tableau 1 : Tableau récapitulatif de l'agrégation des concentrations normalisées de chaque substance sélectionnée.

Concernant les métaux, les représentations reposent sur les facteurs d'enrichissement, qui permettent de comparer les niveaux de contamination de chaque station à partir d'une même grille d'interprétation en 5 classes, et donc de s'affranchir des différences d'ordre de grandeur entre les concentrations. Ce facteur est calculé en fonction des valeurs du bruit de fond géochimique local de chaque métal, selon la formule :

$$(c) \quad EF = \left( \frac{[Metal]}{[AL]} \right)_{echant} / \left( \frac{[Metal]}{[AL]} \right)_{geoch}$$

echant = concentrations mesurée dans l'échantillon

geoch = valeur du bruit de fond géochimique

5 classes de niveaux de contamination : EF < 2 faiblement enrichi ; EF 2-5 modérément enrichi ; EF 5-20 significativement enrichi ; EF 20-40 très hautement enrichi ; > 40 extrêmement enrichi (Hamzeh *et al.* 2013).

## IV. Résultats

### IV.1. Analyse critique des jeux de données

Malgré les difficultés rencontrées du fait du jeu de données de l'estuaire incomplet et des différences de méthodes de bancarisation entre les deux jeux de données, notamment sur les modalités de saisie (*e.g.* identification des substances, de la fraction analysée), au total, 148 substances ont été sélectionnées, représentant ainsi près de 100 000 données. Bien que les laboratoires du suivi de l'estuaire fournissent plus de résultats pour de nombreux paramètres facultatifs en plus des paramètres prioritaires, la grande majorité concernait des substances hydrophiles (comme les pesticides) ou volatiles. Représentant près de 42 % des paramètres suivis dans la Seine, seulement 1 % étaient très faiblement détectés dans le sédiment (cas du DDT pp' et de son métabolite, le DDE pp').

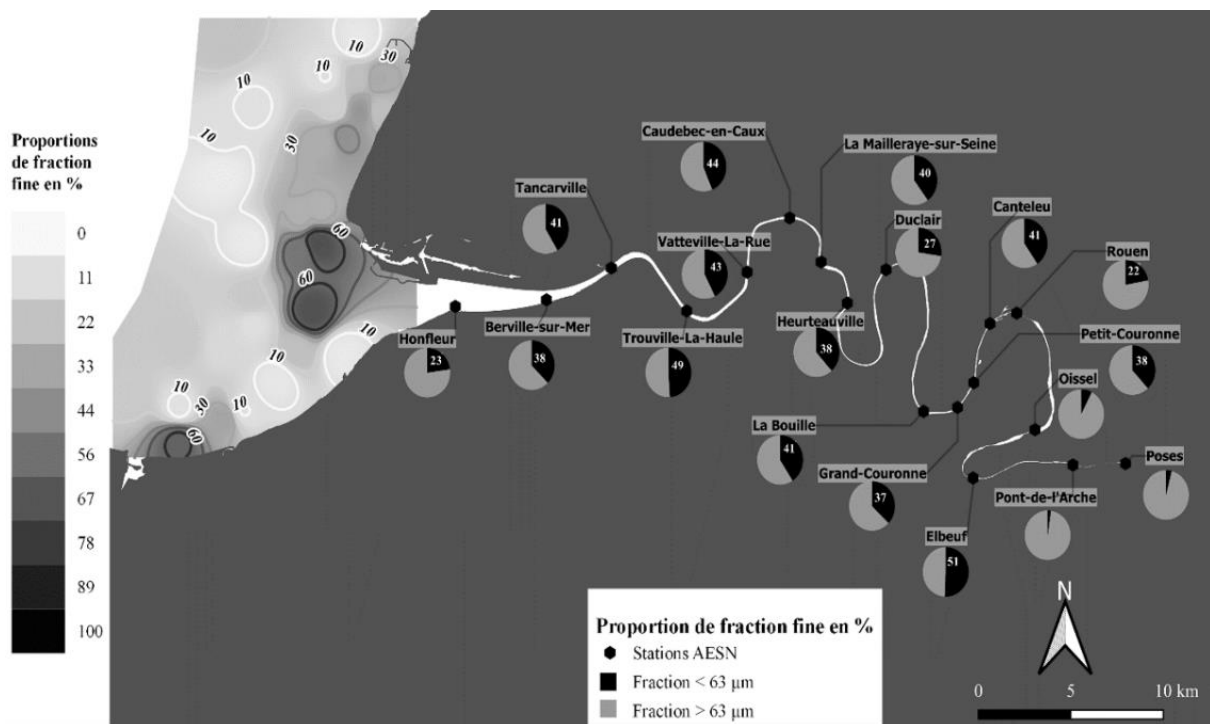
Parmi les 18 familles de paramètres suivies par les 2 réseaux, les HAP, les PCB, les PCBDL, les dioxines et les métaux ont été retenus car la quantification des paramètres a été relativement stable dans le temps et entre les stations (Figure 2). Cependant, certains paramètres au sein d'une même famille n'étaient pas suivis et présentaient de nombreuses données annuelles manquantes. Ce qui a été le cas du fer et du manganèse qui n'avaient pas de données mesurées entre 2010 et 2015 en zone estuarienne, des PCB entre 2016 et 2018 suivis uniquement à Poses en zone estuarienne, et du cobalt en 2003 dans la baie. Ainsi, le Co, Fe et Mn n'ont pas été pris en compte dans les analyses statistiques multivariées, et les PCB ont été conservés en excluant Poses entre 2016 et 2018.

De plus, les extrapolations suivantes ont été appliquées. Lorsque le résultat était inférieur à la limite de quantification, celui-ci a été remplacé par la valeur de la LQ divisée par 2. Ce compromis permet d'éviter d'exclure une donnée informant sur des concentrations très basses d'une substance dont la série est relativement complète. De même, le carbone organique n'ayant pas été mesuré dans la zone estuarienne en 2009, une extrapolation a alors été réalisée afin

d'estimer les valeurs de ce paramètre normalisateur pour chaque station. Pour cela, la moyenne des concentrations en carbone organique des 2 années encadrant 2009 a été effectuée en veillant à ce que les écarts à la moyenne ne soient pas trop importants (Annexe X). Enfin, lorsque la série était relativement complète avec moins de 15 % données manquantes, les valeurs ont été estimées lors des analyses statistiques par ACP itératives.

Les suivis spatiaux des deux réseaux ne sont pas réguliers : sur les 66 stations en baie de Seine, seules 33 ont un suivi d'au moins 3 ans (soit 49 %), avec seulement 7 stations avec 3 campagnes de suivis (soit 79 %). Ces 33 stations ont donc été sélectionnées pour les analyses. Les suivis en estuaire ne sont pas réguliers dans le temps mais le nombre de paramètres suivi est relativement complet, les 18 stations ont donc été sélectionnées.

Les premiers graphiques produits montrant une variation spatiale et temporelle des proportions en fraction fine et en carbone organique dans les données, il semblait donc nécessaire de normaliser les concentrations des contaminants chimiques afin de compenser les variations granulométriques et minéralogiques, et afin de comparer correctement les résultats obtenus entre stations. Au préalable, une cartographie de la variabilité spatiale de la fraction fine a été réalisée (Figure 2), permettant de voir l'hétérogénéité spatiale de la répartition des proportions en fraction fine du sédiment.



*Figure 2 : Distribution des proportions de fraction fine dans les sédiments de la baie de Seine et de l'estuaire lors de la campagne 2013. L'essentiel de la fraction fine se trouvait dans les sédiments à l'embouchure de l'estuaire de la Seine et de l'Orne, présentant près de 60 % de fraction fine. Les sédiments à l'Estuaire aval et intermédiaire étaient globalement composés de près de 40 % de fraction fine, et l'Estuaire amont était majoritairement composé de fraction > 63 µm.*

Afin de réaliser les analyses statistiques, 6 HAP pyrolytiques, dont le fluoranthène qui a un profil mixte, parmi les 15 sélectionnés (9 pyrolytiques et 6 pétrogéniques) présentaient une série relativement complète sur 20 ans (alors que les 8 autres n'ont été suivis qu'à partir de 2006) et ont donc définitivement été sélectionnés. Les 7 PCB indicateurs, 11 dioxines (4 dioxines et 7 furanes), 9 métaux et 8 PCB DL ont été sélectionnés pour les mêmes raisons citées précédemment (Tableau 1). Les analyses statistiques et cartographiques ont conduit à la production de nombreuses figures (une trentaine par famille soit plus d'une centaine au total).

## IV.2. Profils de contamination par secteur

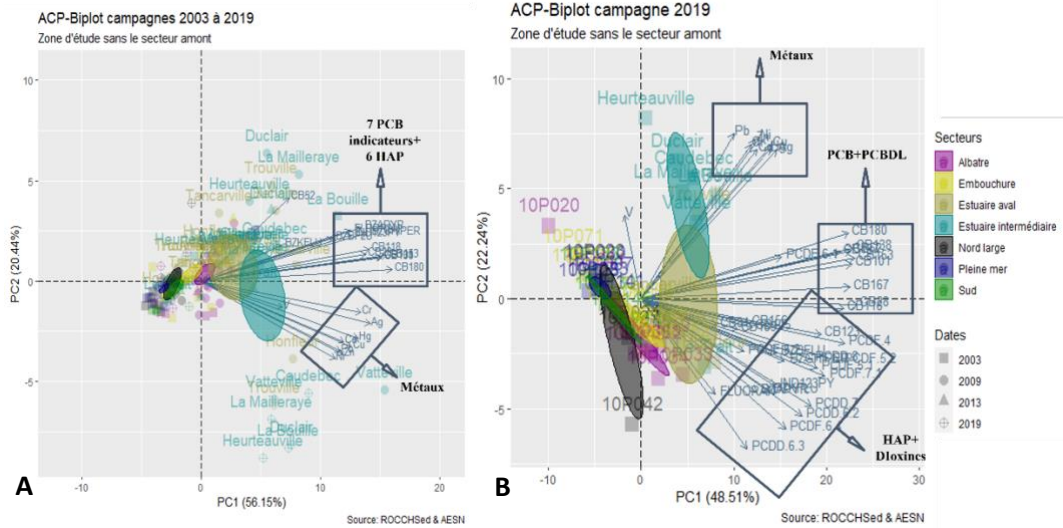


Figure 3 : Représentations des ACP des contaminants organiques et inorganiques sur les dimensions 1 et 2, sans le secteur amont. Concentrations des contaminants organiques normalisées à 2,5 % de carbone organique, et à 5 % d'aluminium pour les métaux. A) Métaux, HAP et PCB indicateurs, N= 190 et B) Campagne 2019 avec les 5 familles, N= 166.

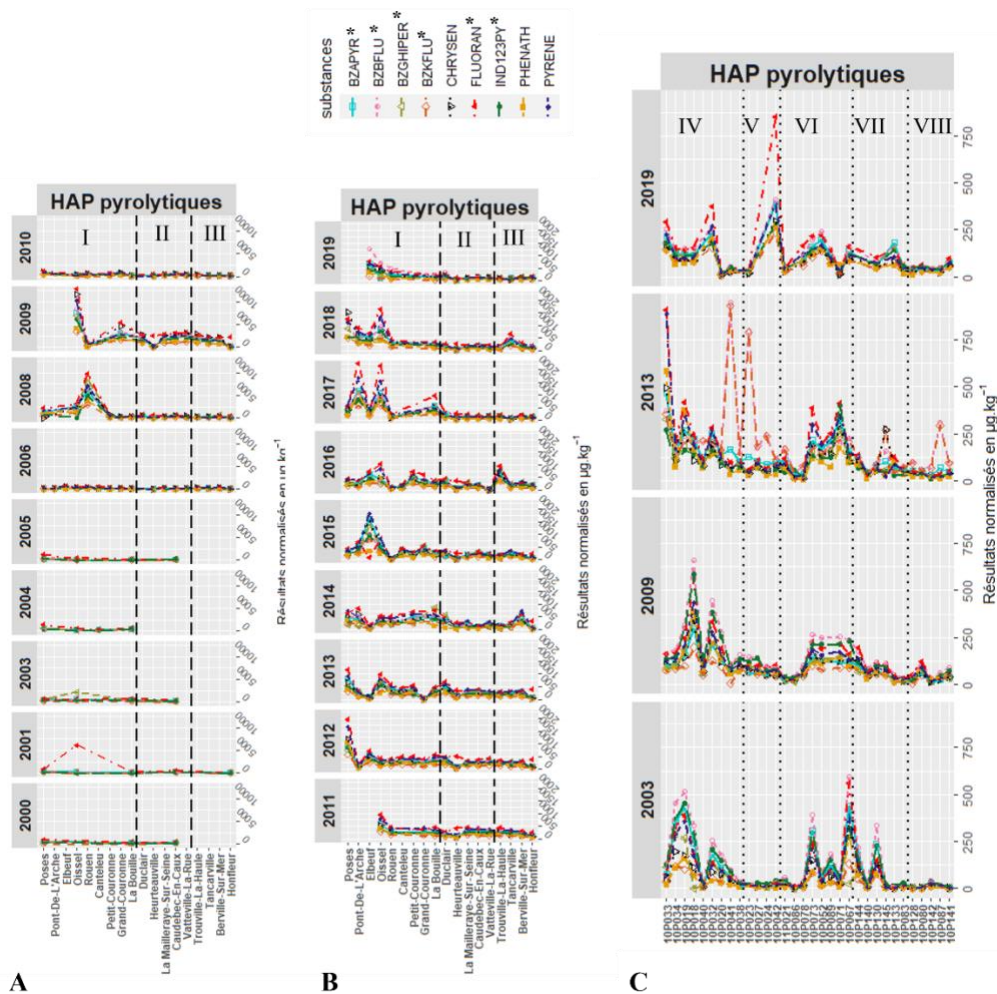


Figure 4 : Evolution temporelle des concentrations normalisées des HAP pyrolytiques par secteur. A) Seine 2000 - 2019, B) Seine 2011 - 2019, et C) Baie de Seine. Secteurs I : Estuaire amont, II : Estuaire intermédiaire, III : Estuaire aval, IV : Albatre, V : Nord large, VI : Embouchure, VII : Plaine mer, VIII : Sud. \* 6 HAP utilisés pour les analyses statistiques.

### **IV.3. Exploration de la contamination globale**

Les dioxines et les PCB DL étant analysés seulement depuis 2019, une ACP se focalisant sur la campagne 2019 permet de compléter celle des 4 campagnes pour lesquelles il n'y avait que les 7 PCB indicateurs, les HAP et les métaux suivis depuis 2003 (Figure 3). Les premières ACP réalisées sur l'ensemble des données sélectionnées ont montré que les stations du secteur Estuaire amont expliquaient à elles seules toute la variance observée (Annexe Va). Ceci semble indiquer une composition de contamination plus forte dans ce secteur, avec une plus grande variabilité des concentrations. Par exemple, les concentrations en HAP y sont supérieures d'un ordre de grandeur par rapport aux autres secteurs (Figure 4 ; Figure 5). En plus de contribuer très fortement, à elle seule, à la construction de l'axe 1 (près de 80 % pour l'ACP de la campagne 2019), il semblerait que Belbeuf soit la station avec les plus fortes concentrations en HAP, en dioxines et en PCB, ces variables étant fortement corrélées entre elles (Annexe Va). Oissel présentait des concentrations plus fortes pour la plupart des PCB DL en 2019. Oissel et Elbeuf semblaient présenter des concentrations plus fortes en métaux en 2003 et 2009 (Annexe Vb). Aussi, afin de pouvoir étudier plus finement les autres secteurs, il a été décidé d'écarter le secteur Estuaire amont des ACP.

Les représentations des ACP (Figure 3), sont présentées sur les dimensions 1 et 2 car elles expliquent plus de 70 % de la variance. Les variables s'orientent systématiquement à droite du graphe. Les contaminants organiques contribuant principalement à la construction de l'axe 1, ils sont corrélés positivement entre eux avec des niveaux de contamination croissants de gauche à droite du graphe. Les HAP étaient fortement corrélés avec les PCB (Figure 3A) et avec les dioxines en 2019 (Figure 3B). Les PCB et PCB DL étaient fortement corrélés entre eux en 2019 (Figure 3B). Les métaux contribuent à la construction de l'axe 2 en 2019 (Figure 3B) et sont systématiquement fortement corrélés entre eux depuis 2003 (sauf le vanadium qui contribue plutôt à l'axe 5 pour les 2 ACP).

La plupart des stations de la baie et de l'Estuaire aval se répartissent le long de l'axe 1 et se distinguent des stations de l'Estuaire intermédiaire selon leur niveau de contamination en HAP et PCB (Figure 3A). La plupart des stations de l'Estuaire intermédiaire ainsi que quelques-unes de l'Estuaire aval se répartissent sur l'axe 2 à droite du graphe, et se séparent en 2 groupes : les stations en zone estuarienne présentant de plus fortes concentrations en contaminants organiques de 2003 à 2013, et les stations estuariennes présentant de plus fortes contaminations en métaux lors de la campagne 2019. Les HAP, fortement corrélés entre eux sur l'axe 3 pour la campagne 2019, contribuent à la construction de cet axe. L'ACP sur les axes 1 et 3 montre ainsi que l'ensemble de l'Estuaire intermédiaire présentait de fortes concentrations en métaux en 2019 bien que la station Le Trait semblait se distinguer de ce secteur par de plus fortes concentrations en HAP (Annexe Va et b). Les résultats spatio-temporels apparaissant relativement similaires entre les familles des contaminants organiques tout en se distinguant des métaux, les résultats des HAP uniquement seront ici présentés et discutés plus finement.

### **IV.4. Profils de contamination en HAP par secteur**

Les courbes des concentrations en contaminants par station et campagne, montrent que chaque substance au sein d'une même famille semble suivre la même évolution, et mettent en évidence les substances dominantes. Dans le cas des HAP pyrolytiques (Figure 4), le benzo(b)fluoranthène et le fluoranthène sont globalement les substances dominantes avec des pics de concentration jusqu'à plus de 500  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  à l'Embouchure (station 10P067 en 2003), en Côte d'Albâtre (station 10P018 en 2009, et 10P033 en 2013), et de près de 800  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  au large (10P042 en 2019). Le benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène ont atteint des pics de plus de 700  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  en 2013 dans le secteur Côte Albâtre (station 10P041), et à l'Embouchure (station 10P023).



Ces figures montrent également l'hétérogénéité des hotspots de contaminations bien que les concentrations les plus importantes soient majoritairement mesurées en Estuaire amont, avec un pic de plus de 10 000  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  en fluoranthène à Oissel en 2009. En effet, les concentrations moyennes y sont plus fortes que les concentrations moyennes globales de la zone d'étude, avec une forte variabilité spatiale et temporelle illustrée par de forts écarts types (Annexe VI). La concentration moyenne en fluoranthène en Estuaire amont depuis 2000 est d'environ 800  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  contre des concentrations moyennes globales comprises entre des valeurs proches de la LQ et des valeurs très dispersées. Le benzo(a)pyrène, le benzo(k)fluoranthène et le benzo(g,h,i)pérylène ont de fortes variations autour de leur moyenne (près de 500  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ), entre la LQ et des valeurs 2 à 3 fois plus importantes, soit des valeurs (autour de la moyenne) de près de 1000  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  pour le benzo(a)pyrène, de 1400  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  pour le benzo(k)fluoranthène et de 1500  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  pour le benzo(g,h,i)pérylène.

Bien qu'il y ait une variabilité spatiale et temporelle dans les secteurs Intermédiaires et Aval de l'estuaire, les moyennes au sein de ces 2 secteurs d'étude sont peu différentes avec celles de la zone (Annexe VI). En effet, la plupart des substances ont des concentrations moyennes avoisinant 250  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , comparables à la moyenne globale de la zone d'étude, avec des variations semblables pour le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(g,h,i)pérylène et l'indéno(1,2,3)pyrène (maximum entre 450 et 480  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  en amont). Le fluoranthène reste la substance la plus abondante avec des concentrations moyennes d'environ  $400 \pm 550 \mu\text{g.kg}^{-1}$ .

De plus, le signal en baie de Seine est globalement plus faible qu'en estuaire. Les ellipses des secteurs correspondant à la zone d'influence du fleuve marin côtier (« **Albâtre** » et « **Embouchure** ») sont aussi placées au centre du graphe et se chevauchent (Figure 3A et B). Ceci suggère une composition en contaminants relativement proche de la contamination globale de la zone d'étude, bien que leurs moyennes soient globalement 2 fois plus faibles qu'en Estuaire aval ( $\sim 250 \mu\text{g.kg}^{-1}$  contre environ 100 à 150  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  en Albâtre et Embouchure (Annexe VI)). Par ailleurs, ces secteurs semblent se distinguer des secteurs plus au large (« **Pleine mer** » et « **Nord large** » et « **Sud** »), où les concentrations moyennes sont plus faibles que pour le reste de la zone d'étude (Annexe VI,  $< 150 \mu\text{g.kg}^{-1}$  pour la plupart des substances). Cependant, l'ACP de la figure 4 montre également une grande variabilité spatiale des niveaux de concentrations en HAP au niveau de la baie. Les stations 10P133 au Sud, 10P032 en Albâtre et 10P042 au Nord large semblaient présenter des concentrations plus fortes en HAP que le reste de la baie en 2019, avec des valeurs proches de celles mesurées en Estuaire intermédiaire.

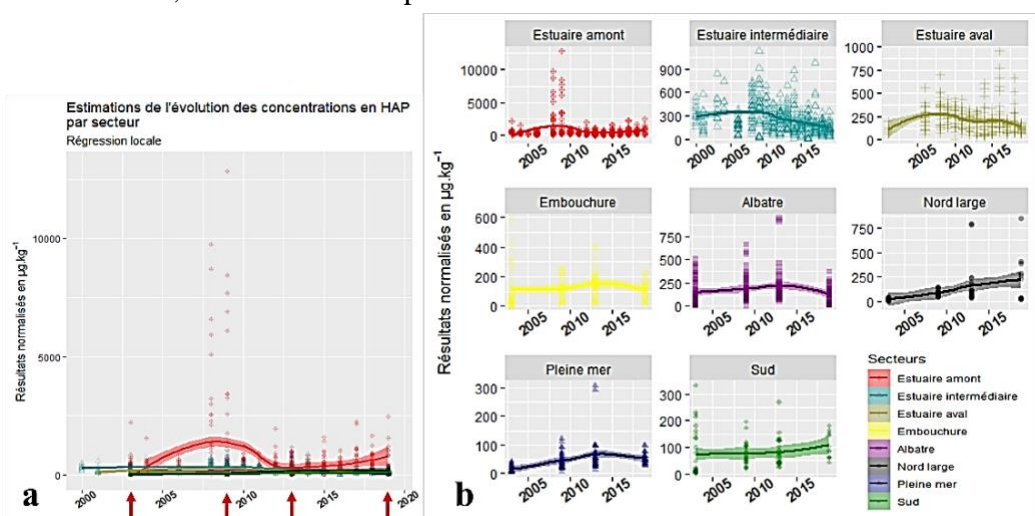


Figure 5 : Estimations de l'évolution temporelle des concentrations en HAP par secteur : a) échelle commune (intervalle de confiance à 95 %), et b) échelle par secteur. Flèches rouges : campagnes ROCCHSed et Seine communes.

#### IV.5. Evolution spatio-temporelle des concentrations en HAP par secteur

Les courbes de régression locales montrent globalement une relative stabilité des concentrations dans la zone d'étude ces 20 dernières années pour chacune des familles de contaminants (Figure 5 et Annexe VII). Cependant, l'Estuaire amont se distingue des autres secteurs pour certaines années et notamment pour les contaminants organiques, dont la courbe n'est pas stable, avec généralement des différences d'ordre de grandeur d'un facteur 10 avec les autres secteurs, et présentant un intervalle de confiance plus étendu (Figure 6a). Dans le cas des 6 HAP mesurés de façon continue ces 20 dernières années (Figure 6), la courbe dans l'Estuaire amont montre que les concentrations mesurées ont été plus fortes entre 2003 et 2012, avec un pic de 9 762  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  à Rouen pour le fluoranthène en 2008, et un pic de 12 840  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  à Belbeuf en 2019, suivi d'une diminution progressive pour revenir à une période de stabilité entre 2012 et 2015. Cette période est caractérisée par des niveaux de concentrations en amont relativement proches des niveaux de concentration en Estuaire intermédiaire et aval, soit des valeurs de près de 300  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (Figure 6b). Les concentrations apparaissent donc similaires dans l'ensemble de l'estuaire durant ces 3 années. Puis une nouvelle augmentation progressive des concentrations depuis 2013 est visible en amont, avec un plus grand intervalle de confiance indiquant une variabilité des niveaux de contamination dans ce secteur.

Le reste de l'estuaire en revanche montre une relative stabilité des niveaux de contamination autour de 300  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , jusqu'aux alentours des périodes 2008-2010 à partir desquelles une diminution des niveaux de concentration est observée, pour atteindre des valeurs 2 fois moins importantes en 2019, soit d'environ 140  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (Figure 6b).

Lorsqu'on s'intéresse maintenant à l'ensemble de la zone d'étude avec la baie pour les campagnes 2003, 2009, 2013 et 2019 (Figure 6), l'amont présentait les plus fortes valeurs en 2009 et 2019, ces pics concernaient le fluoranthène (Figure 6, Figure 7). Les courbes de l'embouchure et du nord de la baie (Albâtre) montrent une tendance similaire avec des niveaux de contamination proches, *i.e.* une relative stabilité autour de  $\sim 200 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , bien qu'il y ait une légère inflexion dès 2013. Ceci proposant que de plus fortes valeurs aient été mesurées en 2013 au niveau du Fleuve côtier. Plus au large de la baie (« Nord large + Pleine mer), les courbes laissent supposer qu'une augmentation progressive a eu lieu jusqu'en 2019 au Nord ( $\sim 250 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ), puis une augmentation vers des valeurs proches de 100  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  jusqu'en 2013 a eu lieu en pleine mer, suivi d'une légère diminution autour de 50  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (Figure 6b). Le sud de la baie montre une tendance stable au cours du temps, autour de 100  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ .

#### IV.1. Profils de contamination en HAP par stations

**a**

Substances	v-test	Moyenne dans la catégorie	Moyenne globale	Facteurs	sd in category	Overall sd	p-value	Groupe
BZGHIPER	-2	18	151	8	16	380	2,39E-02	Groupe1
BZKFLU	-4	10	59	6	6	83	1,09E-04	Groupe1
FLUORAN	-4	20	166	8	14	240	8,61E-05	Groupe1
BZAPVR	-5	19	151	8	16	189	6,04E-06	Groupe1
BZBFLU	-5	35	183	5	25	197	1,06E-06	Groupe1
IND123PY	-5	29	142	5	22	147	7,06E-07	Groupe1
FLUORAN	4	570	166	3	205	240	7,46E-06	Groupe3
BZBFLU	4	487	183	3	80	197	3,90E-05	Groupe3
IND123PY	4	365	142	3	57	147	5,53E-05	Groupe3
BZAPVR	4	433	151	3	73	189	7,06E-05	Groupe3
BZKFLU	4	175	59	3	66	83	2,26E-04	Groupe3
BZGHIPER	5	2235	151	15	0	380	4,08E-08	Groupe4
BZKFLU	3	338	59	6	0	83	7,86E-04	Groupe4
BZAPVR	3	713	151	5	0	189	2,92E-03	Groupe4
FLUORAN	2	706	166	4	0	240	2,42E-02	Groupe4
BZBFLU	2	625	183	3	0	197	2,46E-02	Groupe4
IND123PY	2	471	142	3	0	147	5,53E-02	Groupe4

**c**

Substances	v-test	Moyenne dans la catégorie	Moyenne globale	Facteurs	sd in category	Overall sd	p-value	Groupe
BZKFLU	-3	118	179	2	75	158	3,74E-03	Groupe1
BZBFLU	-4	136	218	2	70	180	5,25E-05	Groupe1
FLUORAN	-5	97	276	3	69	274	1,24E-06	Groupe1
IND123PY	-5	54	137	3	28	122	5,53E-07	Groupe1
BZGHIPER	-5	68	167	2	36	146	4,06E-07	Groupe1
BZAPVR	-5	87	202	2	41	162	1,62E-07	Groupe1
BZKFLU	6	858	179	5	70	158	8,79E-10	Groupe2
BZBFLU	5	872	218	4	77	180	2,13E-07	Groupe2
BZGHIPER	4	282	167	2	83	146	1,39E-04	Groupe3
IND123PY	4	214	137	2	75	122	2,05E-04	Groupe3
FLUORAN	4	448	276	2	205	274	2,19E-04	Groupe3
BZAPVR	4	302	202	1	81	162	2,92E-04	Groupe3
BZKFLU	5	752	202	4	72	162	1,29E-06	Groupe4
IND123PY	5	530	137	4	37	122	4,24E-06	Groupe4
BZGHIPER	5	628	167	4	94	146	6,17E-06	Groupe4
FLUORAN	4	1083	276	4	90	274	2,99E-05	Groupe4
BZBFLU	3	595	218	3	36	180	2,83E-03	Groupe4

**b**

Substances	v-test	Moyenne dans la catégorie	Moyenne globale	Facteurs	sd in category	Overall sd	p-value	Groupe
BZGHIPER	-5	171	348	2	170	1018	8,82E-08	Groupe1
BZAPVR	-5	166	369	2	173	1148	4,55E-08	Groupe1
FLUORAN	-6	250	601	2	251	1920	1,92E-08	Groupe1
BZKFLU	-6	98	194	2	83	516	1,25E-08	Groupe1
BZBFLU	-6	237	487	2	196	1296	3,05E-09	Groupe1
IND123PY	-6	186	371	2	151	945	1,90E-09	Groupe1
IND123PY	2	2571	371	7	0	945	2,00E-02	Groupe2
BZBFLU	2	3255	487	7	0	1296	3,27E-02	Groupe2
BZGHIPER	6	6900	348	20	0	1018	1,23E-10	Groupe3
BZAPVR	6	7300	369	21	0	1148	1,42E-10	Groupe3
FLUORAN	6	12840	601	21	0	1920	1,83E-10	Groupe3
BZKFLU	6	3440	194	18	0	516	3,07E-10	Groupe3
BZBFLU	6	8460	487	17	0	1296	7,00E-10	Groupe3
IND123PY	6	6110	371	16	0	945	1,28E-09	Groupe3

**d**

Substances	v-test	Moyenne dans la catégorie	Moyenne globale	Facteurs	sd in category	Overall sd	p-value	Groupe
BZBFLU	-5	151	193	1	108	263	1,51E-07	Groupe1
BZAPVR	-5	118	150	1	81	202	1,29E-07	Groupe1
FLUORAN	-5	165	233	1	152	419	8,02E-08	Groupe1
BZKFLU	-5	75	97	1	48	136	7,50E-08	Groupe1
IND123PY	-5	107	135	1	60	169	7,34E-08	Groupe1
BZGHIPER	-5	105	133	1	60	170	7,16E-08	Groupe1
BZGHIPER	5	1050	133	8	0	170	7,16E-08	Groupe2
IND123PY	5	1045	135	8	0	169	7,34E-08	Groupe2
BZKFLU	5	827	97	9	0	136	7,50E-08	Groupe2
FLUORAN	5	2483	233	11	0	419	8,02E-08	Groupe2
BZAPVR	5	1218	150	8	0	202	1,29E-07	Groupe2
BZBFLU	5	1571	193	8	0	263	1,51E-07	Groupe2

Tableaux 2 : Récapitulatifs des résultats des CAH. En a) 2003, b) 2009, c) 2013 et d) 2019. Les p-value au sein d'un groupe sont classées par ordre croissant. Les v-test : écarts entre la moyenne du groupe et la moyenne globale exprimant les variables caractéristiques du groupe.



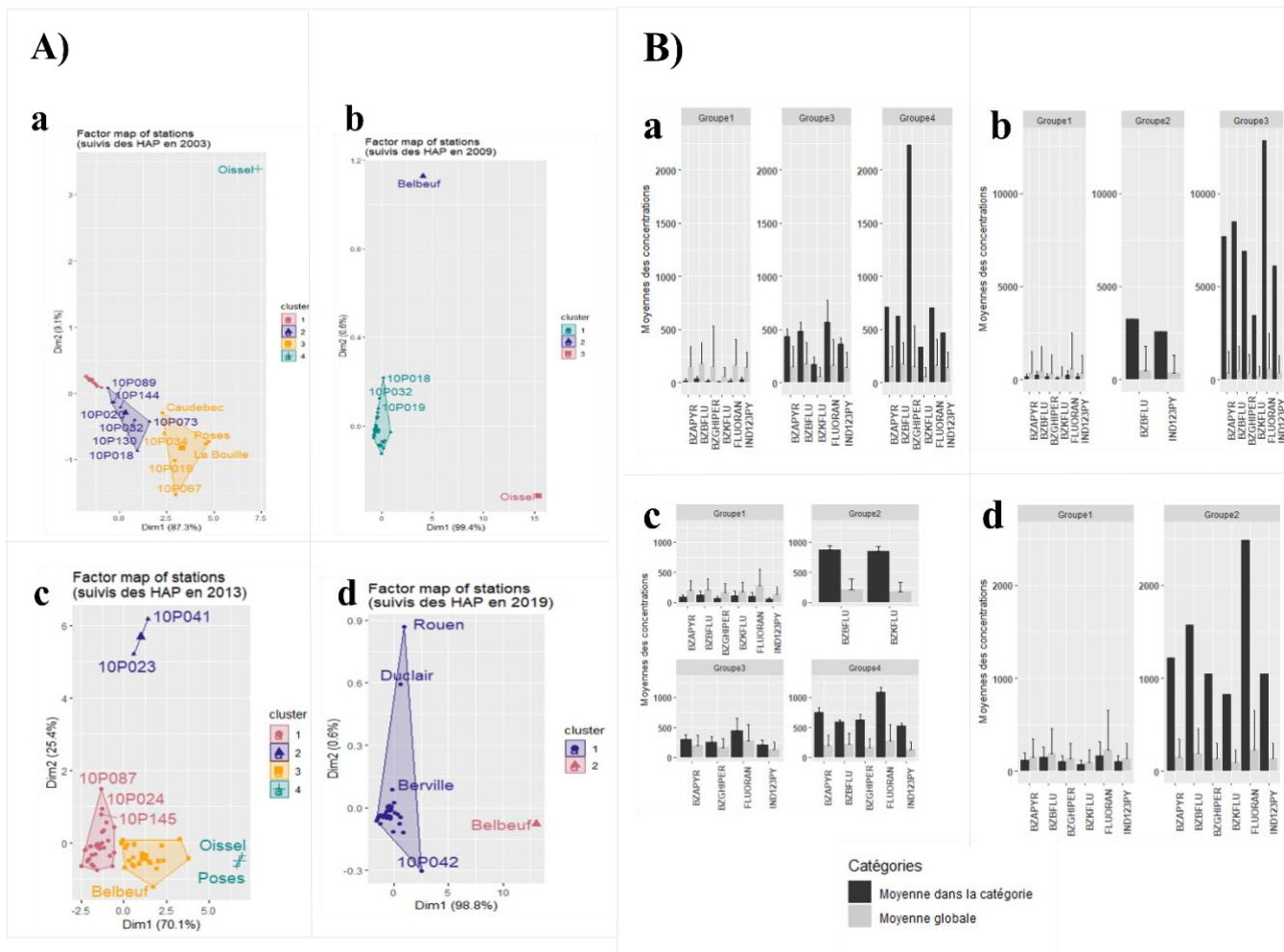


Figure 6 : A) représentations des clusters sur le plan factoriel et B) représentation graphique des moyennes et des écarts-types de chaque substance du groupe significativement différentes des moyennes globales. Les résultats sont présentés respectivement pour les campagnes en a) 2003, b) 2009, c) 2013 et d) 2019. Le groupe 2 en B)a) n'est pas représenté car les moyennes locales de chaque congénère ne sont pas significativement différentes des moyennes globales.

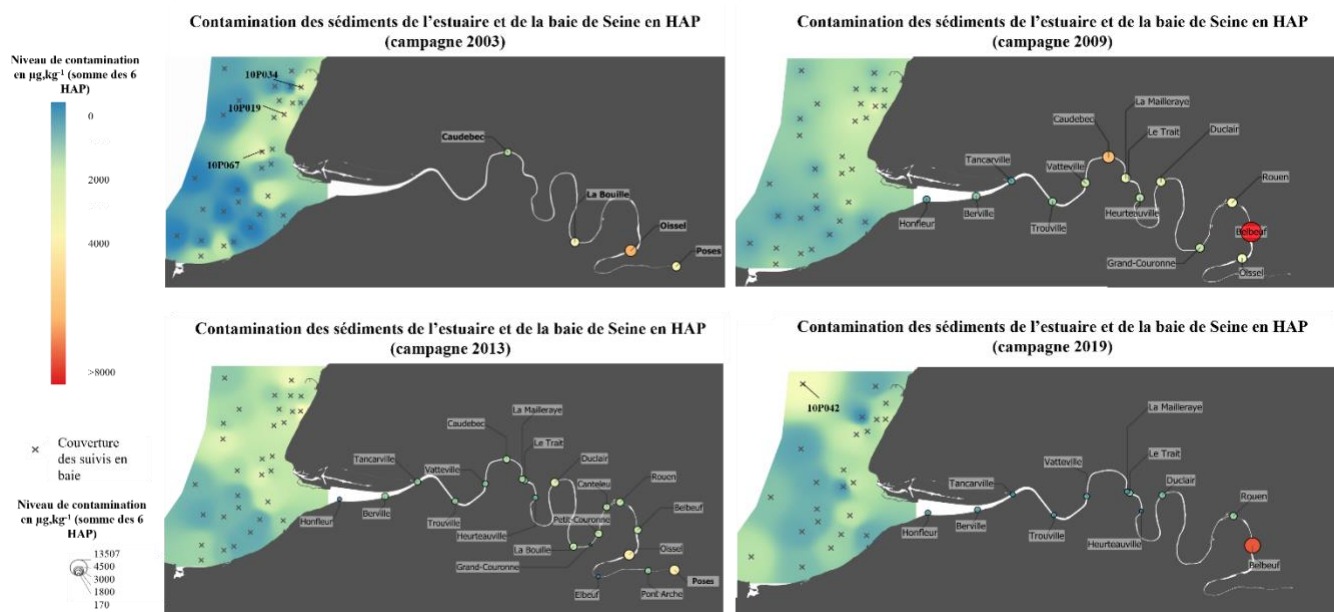


Figure 7 : Distribution de la contamination des sédiments en HAP dans l'estuaire et la baie de Seine. La matrice correspond au premier centimètre de sédiment analysé sur la fraction < 2mm. Les concentrations agrégées correspondent aux concentrations normalisées à 2,5 % de carbone organique.

Les figures 6 et 7 confirment que certaines stations de l'Estuaire amont se distinguent systématiquement du reste de la zone d'étude par des concentrations annuelles locales nettement supérieures aux concentrations moyennes annuelles de la zone d'étude, notamment à Poses, Oissel et Belbeuf.

**En 2003**, Oissel présente un niveau de contamination élevé, avec près de  $5\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  pour les 6 HAP agrégés (Figure 7). Cette dernière se démarque significativement des autres groupes de stations de la Figure 6A)a, par des concentrations annuelles 3 à 15 fois supérieures aux concentrations annuelles pour les 6 HAP, notamment en benzo(g,h,i)pérylène (p-value  $< 0,05$ ) (Tableaux 2 et figure 6B)a). En effet, ce dernier a atteint une valeur de  $2\,235\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  contre une moyenne globale de  $151\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , soit 15 fois plus que la zone d'étude. Le reste de la zone estuarienne formait un cluster avec les stations 10P019 et 10P034 en Albâtre, et 10P067 à l'Embouchure (groupe 3). Les stations de ce groupe sont réparties uniformément autour du barycentre bien que les stations 10P034 et 10P019 soit les stations les plus proches, donc les plus représentatives de ce groupe (Figure 6A)a). La figure 7 indique que ces stations présentaient des niveaux de contamination en HAP entre 2 000 et 3000  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Les fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, indéno(1,2,3)pyrène, benzo(a)pyrène et benzo(k)fluoranthène sont les 5 HAP significativement associés à ce groupe, avec des concentrations 3 fois plus fortes que celles de la zone d'étude en 2003 (Figure 6B)a). La baie, présentant des niveaux de contamination en HAP inférieure à  $2\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Figure 7) est représentée par 2 clusters, dont le groupe 1 qui rassemble la plupart des stations, avec une composition de 5 à 8 fois moins importante que la contamination globale (Tableaux 2 et Figure 6A)a). Le groupe 2, rassemblant 7 stations de la baie, présente des concentrations proches des concentrations moyennes de la zone d'étude. Les plus représentatives étant les stations 10P020 et 10P033 en Albâtre, et 10P144 au Sud.

**En 2009**, la contamination était répartie de façon relativement homogène (Figure 7) car l'essentiel des stations de la zone d'étude présentait des niveaux de concentrations 2 fois plus faibles que le reste de la zone d'étude (Figure 6A)b et Figure 6B)b). Cependant, Oissel s'est à nouveau démarquée par un niveau de contamination en HAP 2,7 fois plus important qu'en 2003 (Figure 7) et des concentrations 16 à 21 fois supérieures à celles de la zone d'étude (Tableaux 2). En effet, les 6 HAP sont significativement associés à Oissel, avec le benzo(g,h,i)pérylène qui lui est le plus significativement associé (p-value  $< 0,05$ ) et avec le fluoranthène qui y était 21 fois plus concentré (pic de  $12\,840\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  contre  $601\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Belbeuf, se distinguait aussi des autres stations par des concentrations en indéno(1,2,3)pyrène et en benzo(b)fluoranthène 7 fois plus importantes que le reste de la zone d'étude.

**En 2013**, la contamination était à nouveau répartie de façon hétérogène dans la zone d'étude, qui présente 4 clusters (Figure 6A)c et Figure 6B)c). L'essentiel de la zone estuarienne ainsi que la plupart des stations à l'Embouchure et en Albâtre présentaient des niveaux de contamination entre  $2\,500$  et  $1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Figure 7), et des concentrations 4 et 5 fois supérieures aux concentrations globales pour le benzo(k)fluoranthène et le benzo(b)fluoranthène respectivement (Tableaux 2). Le reste de la baie ainsi que Honfleur à l'entrée de l'estuaire, Heurteville en zone intermédiaire, et Grand-Couronne en amont, présentaient des concentrations 2 à 3 fois moins importantes. L'amont se distinguait par Oissel et Poses qui présentaient des niveaux 3 à 4 fois plus importants, avec des concentrations agrégées de près de  $4\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Figure 7).

**En 2019**, les niveaux de contamination à Belbeuf étaient 8 à 11 fois plus importants que le reste de la zone, qui forme un deuxième cluster (Figure 6A)d, Figure 6B)d et Figure 7). Le reste de la zone d'étude présentait alors en moyenne des niveaux 1 fois plus faibles. Le fluoranthène était le plus abondant à Oissel avec  $2\,483\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  contre  $233\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Cependant, il est important de noter que 10P042, Rouen et Duclair semblent peu représentatives de ce

groupe car très éloignées de son barycentre. En effet ces stations présentent des niveaux de contamination entre 2 400 et 1 250  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (Figure 7).

## V. Interprétations et discussion

### V.1. Evolution des stratégies de surveillance

L'impact de l'évolution des stratégies de surveillance a été mis en évidence lors de ce stage. L'adoption de la DCE en 2000 par les Etats membres, a eu pour effet l'augmentation du nombre de paramètres suivis dans les deux réseaux depuis 2008, illustrant ainsi les enjeux croissant que constituent les rejets anthropiques, et la volonté de limiter leurs impacts sur l'environnement. Cependant, suite à la liquidation judiciaire du laboratoire responsable des analyses du réseau Seine en 2019, un nombre réduit de résultats a été rendu. En outre, dans un objectif d'optimisation des moyens dans le cadre du ROCCHSed, le nombre de stations en baie où la totalité des substances DCE sont analysées, a été réduit depuis 2019.

Les deux réseaux étant pilotés par des organismes différents, les laboratoires d'analyse sélectionnés pour chaque campagne sont différents. Chaque laboratoire ayant ses propres performances analytiques du fait de leur méthode et équipements d'analyse, la limite de quantification de chaque famille de paramètre peut significativement varier. Cela est le cas entre les jeux de données des réseaux ROCCHSed et Seine, mais aussi d'une campagne sur l'autre pour chaque réseau. Or, le fait qu'un paramètre ne soit pas quantifié ne signifie pas forcément qu'il est absent dans le sédiment, mais indique que la méthode ne permet pas de fournir un résultat significativement différent du bruit analytique. Il n'est donc pas souhaitable d'exclure les séries de données où quelques valeurs sont inférieures à la LQ, d'où le choix ici de prendre comme résultat la LQ divisée par deux. Cependant, les changements de LQ très importants peuvent engendrer des variations interannuelles « artificielles » dans la série de données, ce qui a été observé principalement en Seine.

Les changements de coordinateurs du réseau Seine entre 2000 et 2012 ont eu un impact sur la continuité du suivi, ainsi que sur la méthode de bancarisation. En effet, certains paramètres normalisateurs ont pu être omis dans la commande au laboratoire d'analyses, par exemple pour le carbone organique en 2009 et l'aluminium en 2004, 2008 et 2009. En outre, d'autres paramètres n'ont pas été analysés pour une raison inconnue, par exemple les PCB indicateurs sur la plupart des stations en 2016, 2017 et 2018. Enfin, le changement de systèmes de bancarisation dans le temps a mené à de la perte de données, des modifications ou erreurs d'unités de mesure, de saisie de métadonnées (comme la fraction support de l'analyse), etc.

### V.2. Evolution spatio-temporelle des contaminants dans le sédiment

Concernant l'évolution spatiale des niveaux de contamination en HAP, une décroissance d'amont en aval est généralement observée avec une influence de l'estuaire en baie (par le biais du panache) sur la distribution des contaminants le long du fleuve côtier jusqu'en Albâtre et au Nord large (Figure 5), et une dilution au large de la baie de Seine (Figure 7). L'influence de l'Orne n'est pas à négliger au Sud de la baie. En effet, la figure 2 évoque des apports en sédiments fins au Sud *via* l'Orne. Des apports en HAP par l'Orne sont également suggérés par la figure 7, notamment en 2003, mettant en évidence des niveaux en HAP au Sud proches des niveaux en HAP à l'embouchure de la Seine. Les résultats ont montré une hétérogénéité des niveaux de contamination à l'échelle des secteurs estuariens, particulièrement présente en amont de l'estuaire à partir de la grande agglomération de Rouen, et dans une moindre mesure en baie de Seine. Cette hétérogénéité entre secteurs 1) peut s'expliquer par l'environnement changeant de l'estuaire et de la baie, *i.e.* le gradient de salinité, l'hydrodynamisme et les entités sédimentaires présentes à l'embouchure (fleuve côtier et bouchon vaseux) et en amont de l'estuaire (îles, bras morts, vasières intertidales) ; et 2) peut être liée aux variations spatio-temporelles des paramètres normalisateurs qui impact ainsi le devenir des contaminants dans

les sédiments. En effet, il existe un biais de salinité illustrant le point 1 cité précédemment, influencé par l'échantillonnage lors la remontée en bateau pendant la marée descendante, pouvant expliquer les fortes concentrations mesurées entre Honfleur et Tancarville en plus de la présence du bouchon vaseux. De plus, le fait d'avoir majoritairement de la fraction grossière mesurée (Figure 3) en amont illustre le point 2) et rajoute une très forte incertitude sur les réelles valeurs de contaminants pour ces sites, induisant probablement une sous-estimation des niveaux concentrations dans le sédiment à Poses, Pont de l'Arche et Oissel pour 2013.

Les sites de l'agglomération de Rouen, présentant de très forts niveaux de concentrations en contaminants comparés aux sites plus en aval, sont généralement des zones industrielles :

**Oissel** présente notamment de nombreuses zones d'activités et de zones urbaines concentrées le long des berges susceptibles de rejeter des contaminants organiques (AESN, communication personnelle). **Elbeuf**, qui est l'une des 4 grandes zones industrielles majeures avec Rouen, le Havre et Port-Jérôme, présente de nombreuses STEP ainsi qu'une usine de fabrication de moteur ayant recours au traitement de surface susceptible de relarguer des métaux (Fisson et Jestin, *comm. pers.*). **Belbeuf** est la station qui semble être systématiquement la plus contaminée, avec des concentrations de l'ordre du  $\text{mg.kg}^{-1}$  pour les HAP notamment (Figure 7). Le taux de sédimentation n'y est pas connu (Menet-Nedelec, 2021).

Les sédiments sont plus souvent remis en suspension en baie et à l'entrée de l'estuaire qu'en amont de Rouen du fait d'aménagements des berges, des activités de dragages combinés aux courants, ce qui suggère que les sédiments sont souvent renouvelés en aval alors que l'amont constitue une zone d'accumulation du fait des entités sédimentaires citées plus haut, couplé à l'historique industriel de la zone et à la courantologie moindre en amont. Les sédiments en amont sont donc susceptibles de relarguer de très grande quantité de contaminants lors de leur remise en suspension, suite à des événements exceptionnels. La légère augmentation à partir de 2016 (Figure 5b) suggère un enrichissement ponctuel et accidentel en amont pouvant être dû à la crue de juin 2016, survenue suite aux fortes précipitations du mois de mai. Il a notamment été montré que cette crue a eu des impacts sur la qualité de l'eau et sur la dynamique hydro-morpho-sédimentaires du fleuve, avec des conséquences biologiques (Fisson, 2017 ; Flipo *et al.* 2018 ; Le Gall *et al.* 2018) et écotoxiques (GIP Seine-Aval, 2015). Cependant, le reste de l'estuaire a connu une légère diminution, voire une stabilisation des niveaux de contamination en HAP entre 2016 et 2019, suggérant plutôt des apports locaux par ruissellement en amont. Une autre source potentielle de remise en suspension accidentelle est la destruction du barrage de Martot, à proximité d'Elbeuf en 2019, mais qui n'a pas été suivie cette même année (AESN, *comm. pers.*).

Les résultats et interprétations pour les HAP peuvent être généralisés aux autres contaminants organiques (*i.e.* PCB indicateurs, PCB DL, dioxines) étudiés pendant ce stage. Concernant les métaux, les niveaux de contamination sont relativement proches des bruits de fond géochimique dans l'ensemble sauf pour l'amont qui présente des stations significativement enrichies à extrêmement enrichies en plomb, mercure, zinc, cuivre, chrome et cadmium avec une tendance à (Annexe VIII). Cependant, il est important de noter que les concentrations en mercure sont très faibles, expliquant les forts facteurs d'enrichissement.

### ***V.3. Impacts biologiques de la contamination des sédiments***

Pour finir, les HAP, en plus des PCB, dioxines et métaux sont des substances persistantes dans le sédiment. Il est important de noter que la plupart de ces contaminants sont biotransformables par les microorganismes du sédiment, pouvant alors produire des métabolites biodisponibles et potentiellement plus toxiques que leur molécule mère (Fechner *et al.* 2018). Ces substances sont également détectées dans le biote car bioaccumulables dans les organismes filtreurs. Il a notamment été montré qu'entre 1995 et 2006, les niveaux de contamination en fluoranthène, en cadmium et en PCB dans les moules prélevées à l'embouchure restaient élevés

voire très élevés (GIP Seine-Aval, 2008). Ces niveaux élevés peuvent avoir des conséquences biologiques sur les organismes benthiques ou vivants à proximité des sédiments (Livingstone *et al.* 1993 ; GIP Seine-Aval, 2008, Rabaut *et al.*, 2010 ; Hily et Karninon, 2012 ; Labadie, 2021). Il existe notamment des seuils de qualité environnementale fixés par la convention OSPAR, *e.g.* les **EAC** (Ecological Assessment Criteria) correspondant à la concentration maximale au-dessous de laquelle aucun effet chronique n'est attendu pour les espèces marines et **ERL** (Effects Range Low) défini comme étant le plus bas 10<sup>e</sup> percentile des données qui seraient associées à des effets biologiques (Menet-Nedelec *et al.* 2016). Le bulletin de surveillance Ifremer de 2019 a mis en évidence des niveaux de contamination variables au cours du temps dans les moules prélevées à Villerville (à l'embouchure), mais globalement inférieures au EAC. Toutefois, il a été montré que les sédiments prélevés à Oissel présentaient des niveaux élevés en HAP, et avaient des niveaux élevés de dangerosité génotoxique liés à ces forts taux (Poisson *et al.* 2011) ; avec des effets mutagènes et cancérigènes, pouvant également altérer le cycle de développement chez des poissons testés expérimentalement (Cachot *et al.* 2005 ; Cachot *et al.* 2006 ; Cachot *et al.* 2007). Des études histologiques ont également mis en évidence des impacts négatifs sur le développement des gonades et les capacités de reproduction de gardons prélevés à Elbeuf et à Poses (Poisson *et al.* 2011). Au vu du rôle de nourricerie de la Seine et des constats concernant la qualité chimique médiocre des habitats, le projet CHOPIN\* coordonné par Pierre Labadie (EPOC) et impulsé en 2017, avait pour objectif de décrire l'état, la dynamique et la bioamplification de la contamination dans le réseau trophique des juvéniles de soles pendant leur phase de nourricerie par les COH, les PCB, les isomères de l'HBCDD et les PFAS. Ce projet a particulièrement mis en évidence 3 secteurs de contamination du sédiment et de la macrofaune benthique en zone aval de l'estuaire, avec une augmentation du transfert de contaminants avec le niveau trophique, ainsi que des niveaux de contamination mesurés dans les juvéniles de soles qui varient au cours de leur développement (Labadie, 2021).

## VI. Conclusions et perspectives

Ce stage a permis de mettre en évidence certaines stations présentant des niveaux de contaminations préoccupants, dépassant nettement les critères d'évaluation OSPAR (Menet *et al.* 2016). Au vu des différences d'ordre de grandeur, ces sites généralement en amont de l'estuaire ne sont pas représentatifs de ce qu'il se passe dans le reste de la zone d'étude et constituent alors des enjeux locaux qui nécessitent des mesures ciblées à l'échelle locale. De plus, face à la problématique croissante des contaminants émergents, il est important de connaître leurs sources, leur distribution et leur devenir dans l'environnement. Il serait donc intéressant de compléter ces résultats avec des études visant à identifier les sources locales pour ces sites. Belbeuf a notamment été le point de référence lors de l'incendie des entrepôts Lubrizol, basés à Rouen, survenue le 23 septembre 2019 relarguant principalement des HAP dans l'air. Cependant, la campagne annuelle dans la Seine ayant été effectuée avant cette date, les résultats post-Lubrizol n'ont donc pas été pris en compte dans ce stage afin de ne pas biaiser l'interprétation. Une étude comparative entre les niveaux de contamination avant et après cet incident pourrait être envisagée également afin de mettre en avant d'éventuels impacts environnementaux. Ce stage s'inscrit également dans la compréhension de la variabilité spatio-temporelle des apports et de la contamination du sédiment, mettant en évidence le caractère ubiquiste des métaux, HAP, PCB et dioxines. Ceci offre ainsi des perspectives en lien avec des projets existants comme le projet CHOPIN en confrontant les résultats de ce rapport aux résultats obtenus dans le biote afin d'étudier le devenir de certains contaminants dans le réseau trophique. Pour finir, les prélèvements pour les campagnes du réseau dans la Seine étant effectués sur les berges, il serait intéressant de confronter les résultats de ce rapport avec les niveaux de contamination dans les sédiments de dragages prélevés au plus profond du fleuve.

## Résumé

Les nombreuses études menées sur l'estuaire et la baie de la Seine depuis les années 1970 ont permis de mettre en évidence une amélioration progressive de la qualité physico-chimique de l'eau et du sédiment en réponse aux mesures de gestion prises. Le sédiment constitue une matrice intégratrice utilisée pour suivre l'évolution des contaminants dans le milieu. Ce stage, d'une durée de 4 mois et demi au sein du LERN, avait pour objectif principal de mettre en lumière d'éventuelles tendances spatio-temporelles concernant les contaminants organiques et inorganiques incorporés dans les sédiments de la baie et de l'estuaire de la Seine. Il a notamment permis de confronter les bases de données de 2 réseaux de surveillance, le ROCCHSed coordonné par l'Ifremer en baie de Seine ; et le suivi en estuaire, coordonné par l'AESN, depuis une vingtaine d'année. Une grande part du stage consistait à explorer les jeux de données et à les harmoniser afin d'appliquer par la suite les analyses statistiques. Il a finalement permis de confirmer le rôle de l'estuaire dans la régulation des flux de contaminants, en participant à l'épuration des eaux de la Seine et en les acheminant jusqu'en baie de Seine. Cependant, certaines stations en amont ont été identifiées, se démarquant des autres par des niveaux nettement élevés en contaminants organiques et métalliques avec de potentiels risques biologiques et sanitaires pour l'homme.

*Mots clés : baie de la Seine, estuaire de la Seine, sédiment, contaminants organiques et inorganiques, réseaux de surveillance, Ifremer, AESN, ROCCHSed.*

## Abstract

The many studies carried out on the Seine estuary and bay since the 1970s have shown a gradual improvement in the physico-chemical quality of the water and sediment in response to the management measures taken. The sediment constitutes an integrating matrix used to monitor the evolution of contaminants in the environment. The main objective of this 4.5-month internship at the LERN was to highlight possible spatio-temporal trends in organic and inorganic contaminants incorporated in the sediments of the Seine Bay and Estuary. In particular, it enabled the databases of two monitoring networks to be compared, the ROCCHSed coordinated by Ifremer in the Seine Bay and the monitoring in the estuary, coordinated by the AESN, for the past twenty years. A large part of the internship consisted of exploring the data sets and harmonising them in order to subsequently apply the statistical analyses. It was finally possible to confirm the role of regulator in the flows of contaminants, by participating in the purification of the waters of the Seine and by conveying them to the Seine Bay. However, some stations upstream of the estuary were identified as having clearly elevated levels of organic and metallic contaminants with potential biological and health risks for humans.

*Keywords: Seine Bay, Seine Estuary, sediment, organic and inorganic contaminants, monitoring networks, Ifremer, AESN, ROCCHSed.*

## Bibliographie

Achard, R. Dynamique des contaminants inorganiques dans les sédiments de dragage: rôle spécifique de la matière organique naturelle (*Doctoral dissertation, Université de Toulon*). (2013).

Agence de l'Eau Seine-Normandie, Etat des lieux 2019 du bassin de la Seine et des cours d'eaux côtiers Normands (2019).

Amiard-Triquet, C., Burgeot, T., & Claisse, D. La surveillance de la qualité du milieu marin: l'expérience du Réseau National d'Observation (RNO) et le développement de biomarqueurs. *Océanis*, 25(4), 651-684. (1999).

Arrêté préfectoral n°08-0785, Rouen, (30 septembre 2008)

Arrêté préfectoral n°08-0101, Rouen, (23 Janvier 2008)

Arrêté préfectoral n°DDPP 76-2013-050, (10 avril 2013).

Arrêté préfectoral n°17/2019, Caen, (24 décembre 2019).

Birner, G., Werner, M., Ott, M. M., & Dekant, W. Sex differences in hexachlorobutadiene biotransformation and nephrotoxicity. *Toxicology and applied pharmacology*, 132(2), 203-212. (1995).

Brignon, J.M (Coord)., Soleille, S., Chloroalcanes C10-C13, *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France*. (2005).

Brignon, J.M (Coord)., Soleille, S., Martinez, E., 1,2-Dichloroéthane, *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France*. (2006).

Brignon, J.M (Coord)., Gouzy, A., 1,2-Hexabromocyclododecane, *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France*. (2011).

Cachot J., Lacroix S., Winn R., Norris M., Budzinski H., Le Menach K. et Law M., 2006. Evaluation des effets biologiques résultant d'une exposition chronique à des mélanges d'hydrocarbures aromatiques polycycliques sur un poisson modèle, le medaka japonais, *Oryzias latipes*. Phase I. Contamination par voie directe des embryons de medaka. Rapport Seine-Aval, thème 3, 19 p. (2005).

Cachot, J., Geffard, O., Augagneur, S., Lacroix, S., Le Menach, K., Peluhet, L., ... & Budzinski, H. Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of the Seine estuary (Normandy, France). *Aquatic toxicology*, 79(3), 257-267. (2006).

Cachot, J., Law, M., Pottier, D., Peluhet, L., Norris, M., Budzinski, H., & Winn, R. Characterization of toxic effects of sediment-associated organic pollutants using the  $\lambda$  transgenic medaka. *Environmental science & technology*, 41(22), 7830-7836. (2007).

Cauwet, G. Influence of sedimentological features on the distribution of trace metals in marine sediments. *Marine chemistry*, 22(2-4), 221-234. (1987).

Chapalain, M. Dynamique des matières en suspension en mer côtière: caractérisation, quantification et interactions sédiments/matière organique. (*Doctoral dissertation*) *Océanographie. Université de Bretagne occidentale- Brest*, (2019).

Chiffolleau, JF. La contamination métallique, vol 8. *Editions Quae*, (2001).

Daskalakis, K. D., & O'Connor, T. P. Distribution of chemical concentrations in US coastal and estuarine sediment. *Marine Environmental Research*, 40(4), 381-398. (1995).

D'Ariane, F. Loi canadienne sur la protection de l'environnement *Santé*, 62, 53-3. (1999).

Dange C., Etude du comportement des éléments traces en milieu estuarien : approche expérimentale et modélisation : Application à l'étude de la spéciation de Cd, Co et Cs dans les estuaires majeurs français (Seine, Loire, Gironde, Rhône). *PhD Thesis, Université de Reims Champagne- Ardenne*. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00000/183/> (2002).

Dupont JP., Guezennec L., Lafite R., Le Hir P., Lesueur P., Matériaux fins. Le cheminement des particules en suspension. *Editions Quae*. (2004).

Duriez, C. Physico-chimie des matières en suspension de la Moselle et de ses affluents (*Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine*). (2010).

Fechner, L., Compere, C., Berthe, T., Petit, F., & Duran, R. Rôle des micro-organismes dans la biodisponibilité des contaminants. (2018).

Fisson C., Imprégnation des cours d'eau haut- normands par les PCB – exploitation des résultats du plan local PCB Haute-Normandie 2008-2011. *Étude réalisée par le GIP Seine-Aval*, 29p. (2012a).

Fisson C., Imprégnation du compartiment aquatique de Haute-Normandie par les contaminants chimiques. *Étude réalisée par le GIP Seine-Aval*, 30p. et annexes cartographiques. (2012b).

Fisson C. (coord.), Le Boulenger F., Lecarpentier T., Moussard S., Ranvier G., L'estuaire de la Seine : état de santé et évolution. *Fascicule Seine-Aval 3.1*, 55p, (2014a).

Fisson C. (coord.), Qualité des eaux de l'estuaire de la Seine. *Fascicule Seine-Aval 3.2*, 52p, (2014b).

Fisson C. & Lemoine J.P., Les niveaux d'eau en estuaire de Seine : risque inondation et changement climatique. *Fascicule Seine-Aval 3.5*, 46p, (2016).

Fisson C. Impact de la crue de juin 2016 sur l'estuaire de la Seine. *Rapport réalisé par le GIP Seine-Aval*, 36p, (2017).

Flipo, N., Mouchel, JM., Fisson, C, *et al.* Les effets de la crue de juin 2016 sur la qualité de l'eau du bassin de la Seine. Nicolas Flipo, Jean-Marie Mouchel, Cédric Fisson. *Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'eau et l'environnement du bassin de la Seine* (PIREN Seine), (2018).

Foussard V. (coord.), Cuvilliez A., Fajon P., Fisson C., Lesueur P., Macur O., Évolution morphologique d'un estuaire anthropisé de 1800 à nos jours. *Fascicule Seine-Aval n°2.3*, 43p, (2010).



Garnier J. (coord.), Barles S., Billen G., Bognon S., Romero E., Le Gendre R., Silvestre M., Ramarson A., Thieu V., Théry S., Castaings J, Riou. P., Projet RESET : « Rôle de l'Estuaire de Seine dans l'Ecologie Territoriale de la Normandie : cycles des nutriments et systèmes hydro-agro-alimentaires », *Rapport de recherche du programme Seine-Aval 5*, 73 p. (2018).

GIP Seine-Aval. Dynamique des nutriments dans l'estuaire de la Seine. *Fiche thématique du système d'observation de l'état de santé de l'estuaire de la Seine et de son évolution*. 6p, (2009)

GIP Seine-Aval, Oiseaux migrateurs dans l'estuaire de la Seine. *Fiche thématique du système d'observation de l'état de santé de l'estuaire de la Seine et de son évolution*. 6p, (2010).

GIP Seine-Aval, Les flux de contaminants. *Fiche thématique du système d'observation de l'état de santé de l'estuaire de la Seine et de son évolution*. 6p. (2015).

Guigues N., Coroller., Étude de l'influence des matières en suspension sur la concentration en phosphore, bore, cuivre, zinc et métaux lourds, en aval d'une centralenucléaire située dans la vallée de la Loire, *Rapport final réalisé par le BRGM*, 79p. (2004).

Grouhel-Peellouin A., ROCCHSED - RNOSED, <https://doi.org/10.18142/163> (1991).

Hamzeh, M., Ouddane, B., El-Daye, M., & Halwani, J. Profile of trace metals accumulation in core sediment from Seine river estuary (docks basin). *Environmental technology*, 34(9), 1107-1116. (2013).

Hily, C., & Kerninon, F. Habitats particuliers de l'infra littoral. Sous-région marine Mers celtiques. Evaluation initiale DCSMM. (2012).

Labadie, P., & Chevreuil, M. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environmental pollution*, 159(2), 391-397. (2011).

Larsonneur, C., Auffret, J., & Avoine, J. Etudes hydrosédimentaires en Baie de Seine. *Rapport final*, 80 p (1985).

Le Gall, M., Ayrault, S., Evrard, O., *et al.* Investigating the metal contamination of sediment transported by the 2016 Seine River flood (Paris, France). *Environmental Pollution*, vol. 240, p. 125-139, (2018).

Lemoine J.P. (coord.) & Verney R., Fonctionnement hydro-sédimentaire de l'estuaire de la Seine. *Fascicule Seine-Aval 3.3*, 64p, (2015).

Livingstone, D.R., Lemaire, P., Matthews, A., *et al.* Pro-oxidant, antioxidant and 7-ethoxyresorufin O-deethylase (EROD) activity responses in liver of dab (*Limanda limanda*) exposed to sediment contaminated with hydrocarbons and other chemicals. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 26, no 11, p. 602-606. (1993).

Lionard, E., Dabrin, A., & Coquery, M. Méthodologies d'évaluation de tendances spatiales et temporelles des teneurs en contaminants dans les sédiments. (2015).

Lesueur, P., Sables, chenaux, vasières Dynamique des sédiments et évolution morphologique Vol. 3. Editions Quae, (1999).

Luo, Y., Chen, J., Wu, C., Zhang, J., Tang, J., Shang, J., & Liao, Q. Effect of particle size on adsorption of norfloxacin and tetracycline onto suspended particulate matter in lake. *Environmental Pollution*, 244, 549-559. (2019).

Menet-Nedelec F., *Communication personnelle*, 15 mars 2021

Menet-Nedelec, F., Chiffolleau, J. F., & Grouhel-Pellouin, A. Rapport de synthèse de la campagne d'évaluation de la qualité chimique des sédiments (ROCCHSED) 2013 du littoral du bassin Seine-Normandie. (2016).

Müller, G., & Förstner, U., General relationship between suspended sediment concentration and water discharge in the Alpenrhein and some other rivers. *Nature*, 217(5125), 244-245, (1968)

Morin, J., Riou, P., Lemoine, M., Le Pape, O., Bessineton, C., Vedieu, C., & Simon, S.. Etude des nourriceries de la baie de Seine orientale et de l'estuaire de la Seine. Synthèse des connaissances. Identification d'une nourricerie en estuaire de Seine. Analyse de la fonctionnalité de l'estuaire comme nourricerie. (1999).

Pichard, A. (coord), Bisson, M., Heuze, G., Joachim, S., Lacroix, G. Lefevre, J.P., Strub M.P., Tétrachlorure de carbone, *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, INERIS. (2005).

Poisson E., Fisson C., Amiard-Triquet C., Burgeot T., Couteau J., Dur G., Durand F., Forget-Leray J., Letendre J., Souissi S., Xuereb B., Effets de la contamination chimique. Des organismes en danger ? *Fascicule Seine-Aval 2.7*, 68p. (2011).

Rabaut, M., Van de Moortel, L., Vincx, M., & Degraer, S. Biogenic reefs as structuring factor in *Pleuronectes platessa* (Plaice) nursery. *Journal of Sea Research*, 64(1-2), 102-106. (2010).

Stull, J. K., Swift, D. J., & Niedoroda, A. W. Contaminant dispersal on the Palos Verdes continental margin: I. Sediments and biota near a major California wastewater discharge. *Science of the total environment*, 179, 73-90. (1996).

Thevenot, D., Lestel, L., Tusseau-Vuillemin, M. H., Gonzales, J. L., & Meybeck, M. Les métaux dans le bassin de la Seine-Comprendre d'où proviennent et comment circulent les métaux dans un bassin versant fortement exposé aux pressions humaines (Vol. 7, p. 60). *Agence de l'eau Seine-Normandie*. (2009).

Tissier, C., Morvan, C., Bocquéné, G., Grossel, H., James, A. et Marchand, M., Les substances prioritaires de la Directive cadre sur l'eau (DCE), *Fiches de synthèse*. R.INT./DCN-BE/2005.06. (2005).

Wei, X., Han, L., Gao, B., Zhou, H., Lu, J., & Wan, X. Distribution, bioavailability, and potential risk assessment of the metals in tributary sediments of Three Gorges Reservoir: the impact of water impoundment. *Ecological indicators*, 61, 667-675. (2016)

Wölz, J., Fleig, M., Schulze, T., Maletz, S., Lübcke-von Varel, U., Reifferscheid, G., ... & Hollert, H. Impact of contaminants bound to suspended particulate matter in the context of flood events. *Journal of Soils and Sediments*, 10(6), 1174-1185. (2010).

Zoumis, T., Schmidt, A., Grigороva, L., & Calmano, W. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the total environment*, 266(1-3), 195-202. (2001).

## Webographie

BioStatistique Lyon 1, Analyse multivariée (1), disponible sur : [http://pbil.univ-lyon1.fr/R/enseignement\\_div.php?contents=html/tdr5](http://pbil.univ-lyon1.fr/R/enseignement_div.php?contents=html/tdr5)

BioStatistique Lyon 1, Analyse multivariée (2), disponible sur : [http://pbil.univ-lyon1.fr/R/enseignement\\_div.php?contents=html/tdr6](http://pbil.univ-lyon1.fr/R/enseignement_div.php?contents=html/tdr6)

Cancer environnement, les polychlorobiphényles, disponible sur : [Polychlorobiphényles et risque de cancer | Cancer et environnement \(cancer-environnement.fr\)](http://cancer-environnement.fr/Polychlorobiphényles_et_risque_de_cancer)

Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail, repertoire toxicologique, disponible sur : [https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/Pages/fiche-complete.aspx?no\\_produit=116251](https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=116251) (consulté le 13/04/2021)

Institut national de l'environnement industriel et des risques, disponible sur : <https://www.ineris.fr/fr/ineris/institut-bref/ineris-expert-public-maitrise-risques-industriels-environnementaux> (consulté le 15/03/2021)

Institut national de recherche et de sécurité, INRS, fiches toxicologiques, disponible sur : <https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox.html>

Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, Aquaref, disponible sur : <https://www.aquaref.fr/> (consulté le 13/04/2021)

National Library of Medicine, Pubchem, disponible sur : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Organisation mondiale de la santé, Dioxines et substances de type dioxines, disponible sur : [OMS | Dioxines et substances de type dioxine \(bingj.com\)](http://bingj.com/OMS/Dioxines_et_substances_de_type_dioxine)

SAGE Pesticides, Effets toxiques des matières actives, disponible sur : <https://www.sagepesticides.qc.ca/Recherche/RechercheMatiere/DisplayMatiere?MatiereActiveId=112>

Service d'administration nationale des données et référentiels sur l'eau, disponible sur <https://www.sandre.eaufrance.fr/> (consulté le 15/03/2021)

## Bases de données

QUADRIGE<sup>2</sup>

Naiades, disponible sur : <http://www.naiades.eaufrance.fr/>

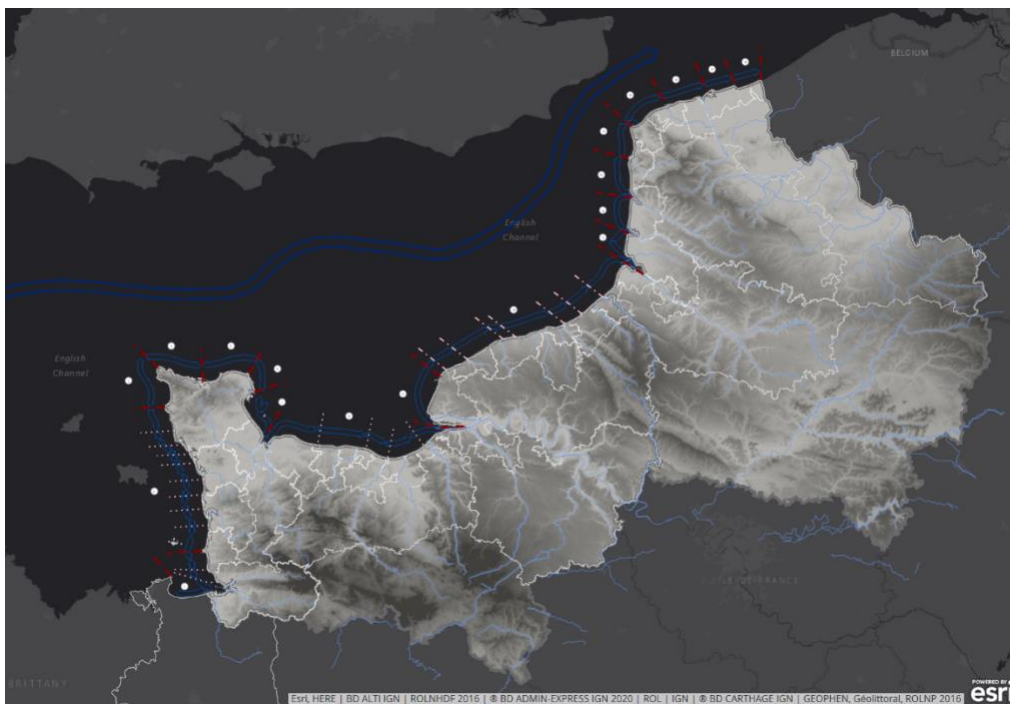
## VII. ANNEXES

### Annexe I : Dynamique et cycle de processus sédimentaire

	Sédiments fins (<63 µm)			Sédiments grossiers (>63µm)			
	Colloïdes	Argiles	Silts	Sables	Granulats	Graviers	Blocs
<b>Tailles (µm)</b>	<0.45	0.45-4	4-63	63-1500	2000-4000	4000-50000	>50000
<b>Mode de transport</b>	Suspension			Saltation		Charriage	
<b>Cycle de processus des MES</b> (GIP Seine-Aval, 2015 ; Chapalin, 2019).	<b>Dans la colonne d'eau :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Flocculation/défloculation : les particules interagissent entre elles et s'agrègent en floccs.</li> <li>- Chute par gravité et sédimentation des floccs en fonction de la taille des flocculats.</li> </ul>			Non cohésifs			
	<b>Dans le sédiment :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dépôt/tassement : les floccs entrent en interaction</li> <li>- Consolidation</li> </ul>						
	<b>Remise en suspension</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dragages</li> <li>- Bioturbation</li> <li>- Érosion du sédiment</li> <li>- Étiage, batillage (vasières) et clapages</li> </ul>						
<b>Comportement</b>	Cohésifs						

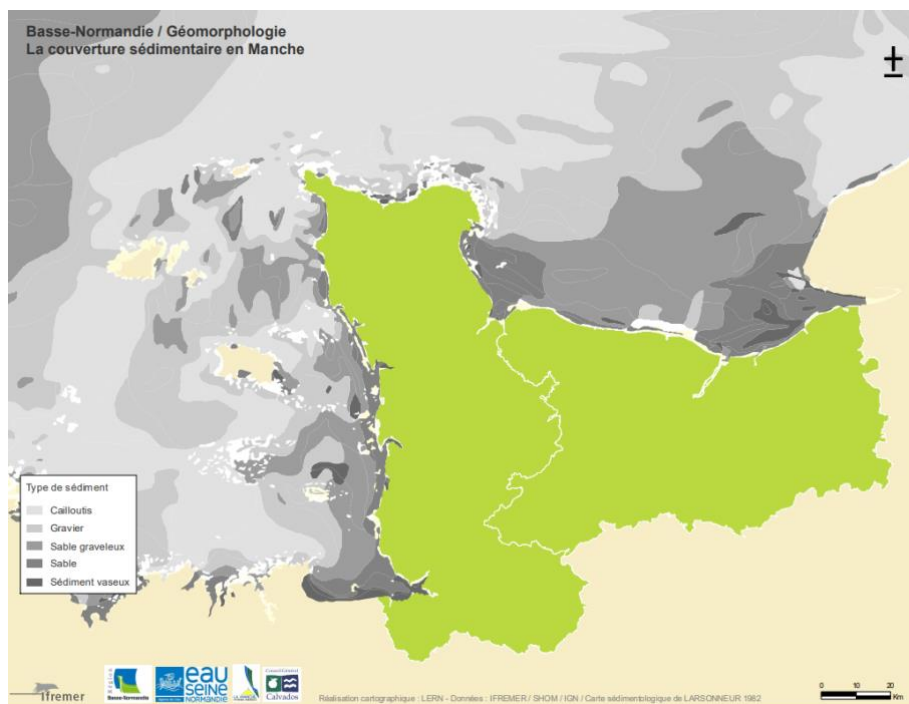
Tableau annexe I : Tableau synthétisant les types de sédiments ainsi que leur mode de transport et le cycle de processus sédimentaire pour la matière en suspension.

### Annexe IIa : Fonctionnement hydro-sédimentaire de la Manche



Localisation des cellules sédimentaires (en pointillés rouges) et de la dérive littorale (en bleu).

## Annexe IIb : Couverture sédimentaire en Manche



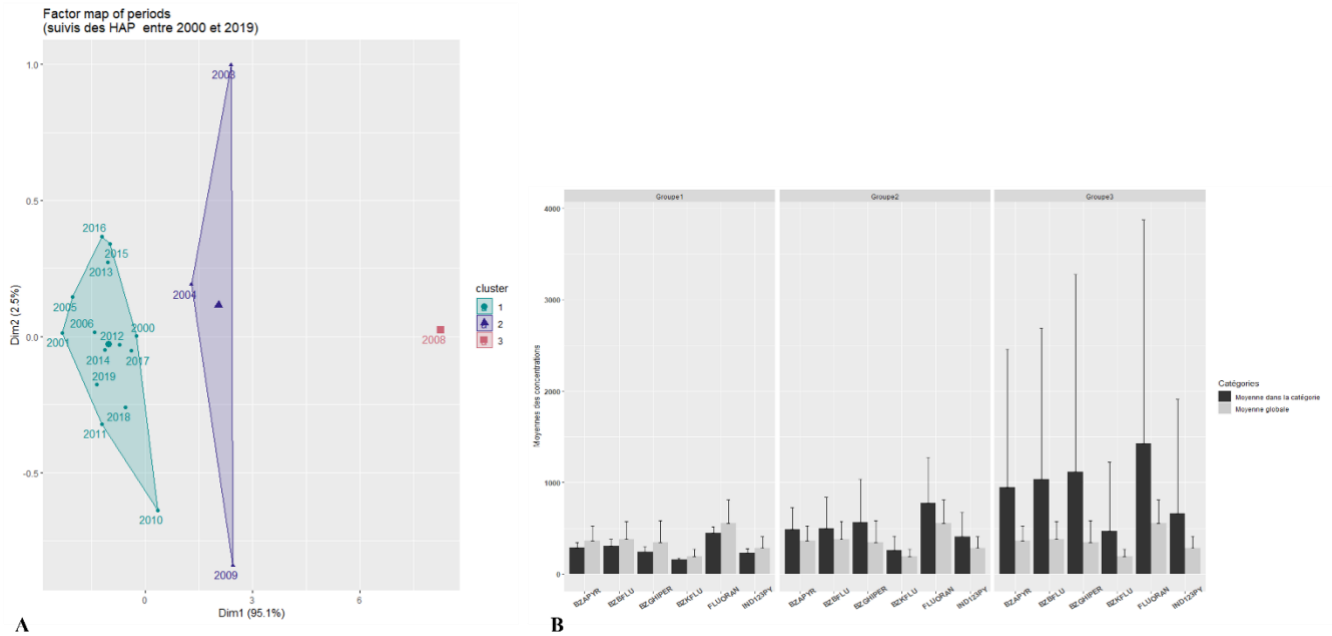
Couverture sédimentaire de la Manche selon les classes granulométriques

## Annexe III : Dynamique de quantification des substances

Paramètres sélectionnés	Valeurs mesurées par Années																									
	ROCCHSed				AESN																					
	Proportion de signal quantifié (en %)																									
Paramètres et code SANDRE	Famille	2003	2009	2013	2019	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	
Aldrine (1103)	Pesticides	NM	NM		NM	0	50	0	0	NM	0	0	0	0	0	0	0	22	0	0	0	0	0	0	0	0
Atrazine (1107)		NM	NM	0	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	0	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	0	0	0	0	0
Dicofol (1172)		NM	NM	NM	0	0	0	0	0	0	NM	0	0	0	0	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0	0
DDD 24' (1143)	Pesticides	NM	NM		NM	100	0	50	25	NM	50	0	0	0	0	0	0	6	21	13	5	0	0	0	20	
DDD 44' (1144)		7	50	39	0	50	50	25	25	NM	0	0	40	0	0	0	0	17	10	6	21	5	19	0	0	
DDE 24' (1145)		NM	NM	NM	0	50	50	0	25	NM	25	0	80	0	0	0	0	0	17	0	0	0	0	0	0	0
Benzo(a)anthracène (1082)	HAP	100	98	95	100	NM	NM	NM	NM	NM	NM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Benzo(a)pyrène (1115)		98	100	98	100	100	100	0	100	NM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Benzo(b)fluoranthène (1116)		100	100	100	100	100	100	0	100	NM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

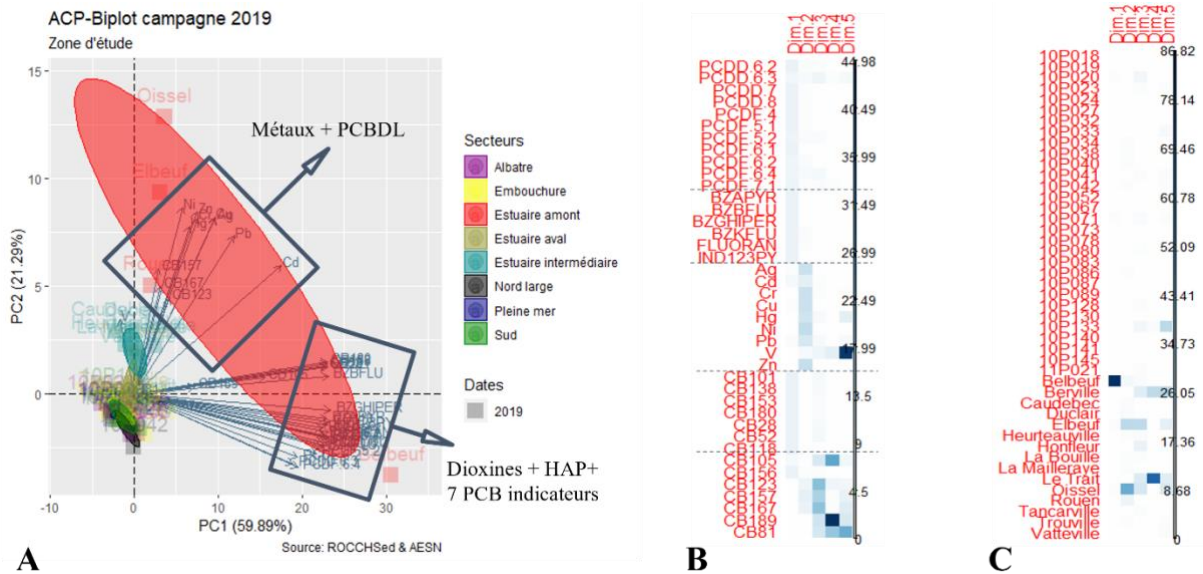
Exemples de substances classées selon leur dynamique de quantification au cours du temps parmi les 148 substances communes aux réseaux ROCCHSed et AESN. NM : Non mesuré

## Annexe IV : Profils annuels de contamination en estuaire



Résultats de la CAH des années de suivis en estuaire pour les 6 HAP. A : Années représentées sur le plan factoriel, B) comparaison des moyennes annuelles du groupe par rapport aux moyennes globales

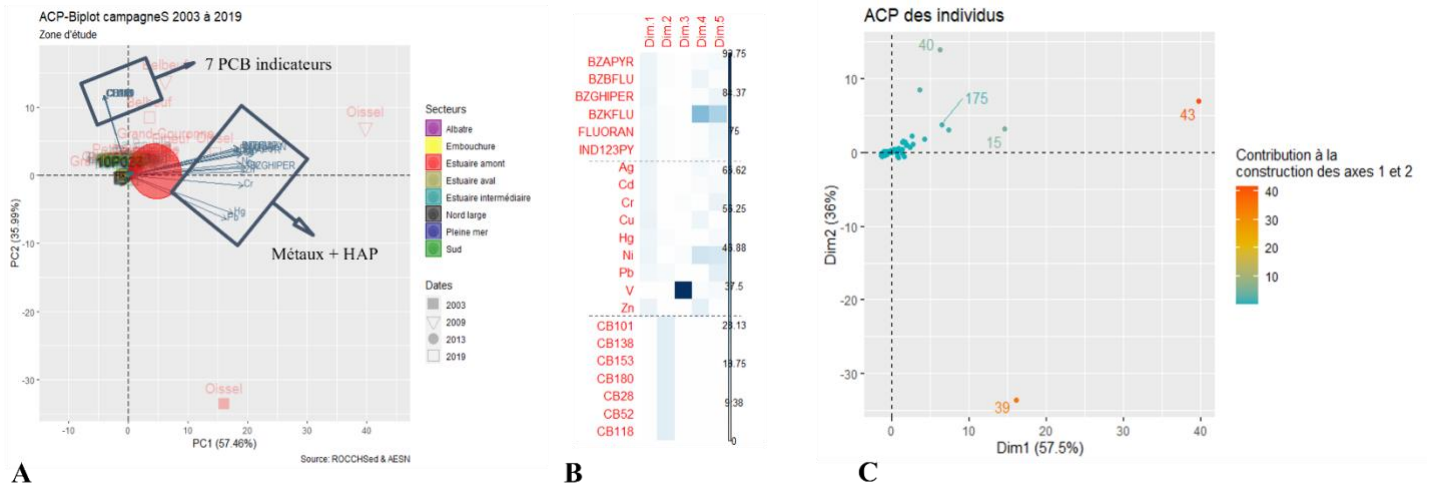
## Annexe Va : Profils par secteur avec le secteur Amont pour la campagne 2019



Profils de contamination par secteur, A : ACP sur les axes 1 et 2 pour la campagne 2019, B : Contribution des variables à la construction des axes 1 à 5, C : Contribution des stations à la construction des axes 1 à 5.

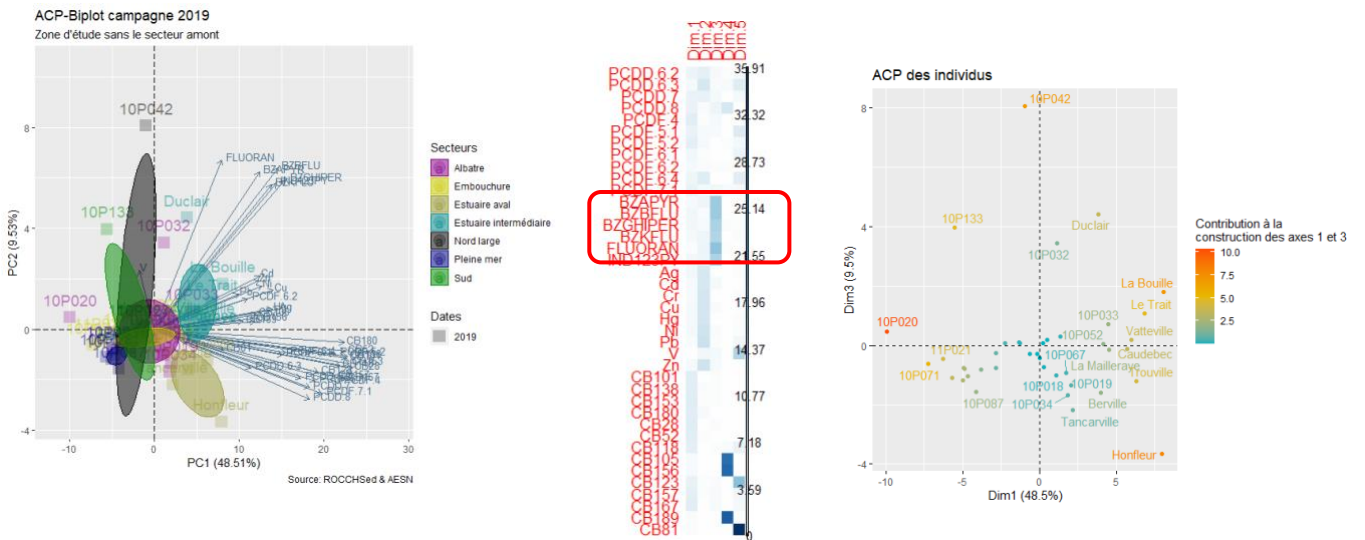


## Annexe Vb : Profils par secteur avec le secteur Amont pour les campagnes 2003, 2009, 2013 et 2019



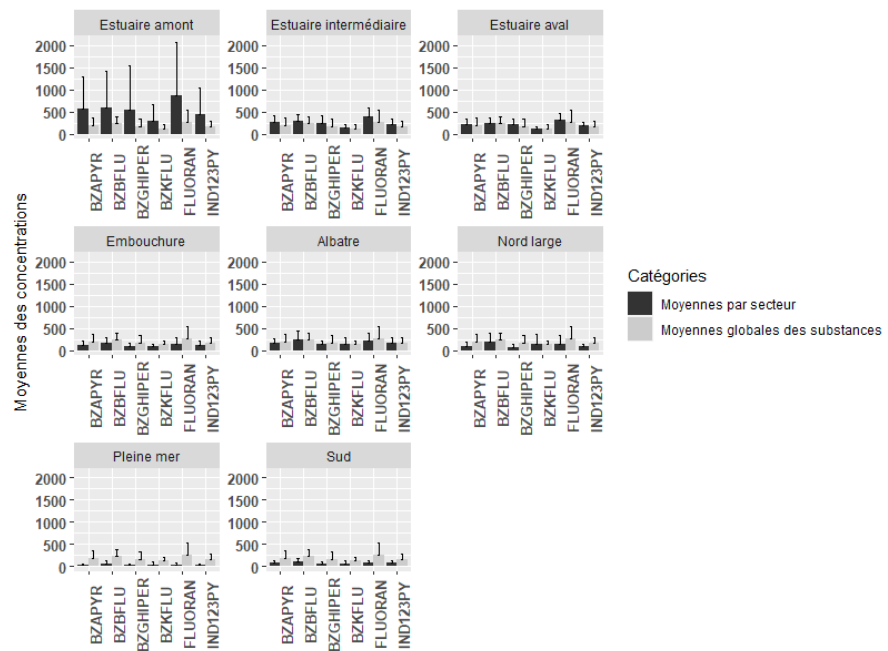
Profils de contamination par secteur, A : ACP sur les axes 1 et 2 pour les campagnes 2003, 2009, 2013 et 2019, B : Contribution des variables à la construction des axes 1 à 5, C : Contribution des stations à la construction des axes 1 à 2

## Annexe Vc : ACP sur les axes 1 et 3 pour la campagne 2019



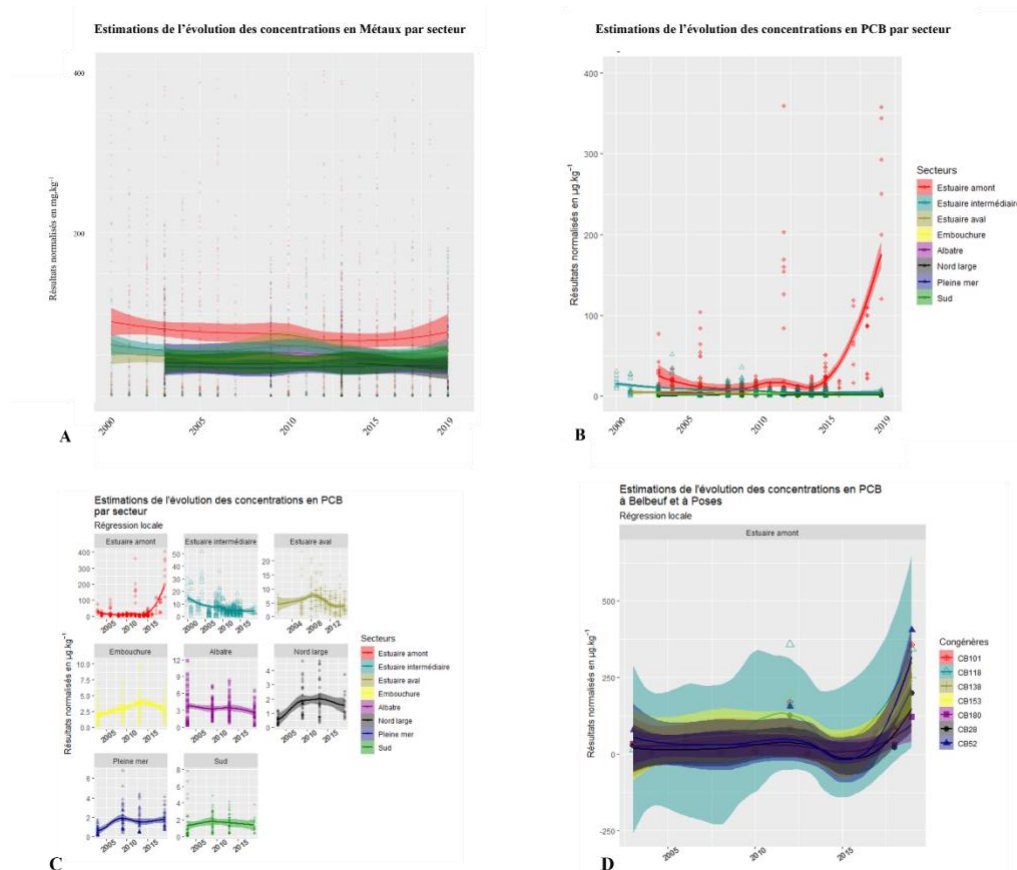
Profils de contamination par secteur, A : ACP sur les axes 1 et 3 pour la campagne 2019, B : Contribution des variables à la construction des axes 1 à 5, C : Contribution des stations à la construction des axes 1 à 3.

## Annexe VI : Moyennes par secteurs comparées aux moyennes globales de la zone d'étude



Comparaisons des moyennes  $\pm$  écarts-types de chaque HAP par secteurs avec celles de la zone d'étude

## Annexe VII : Profils de contamination en métaux et PCB par secteur

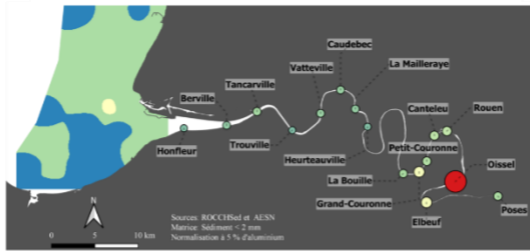


A : Estimations de l'évolution des métaux par secteur, B : Estimations de l'évolution des PCB par secteur, C : Estimations de l'évolution des PCB à l'échelle de chaque secteur, D : Estimations de l'évolution des 7 PCB à Poses et Belbeuf.

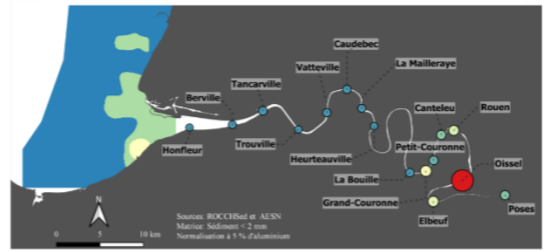


## Annexe VIII : Contamination en métaux dans l'estuaire et la baie en 2003

Contamination en plomb dans la baie et l'estuaire de la Seine en 2003



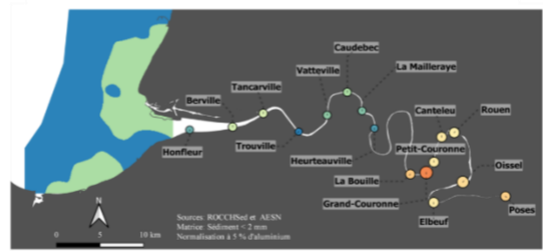
Contamination en mercure dans la baie et l'estuaire de la Seine en 2003



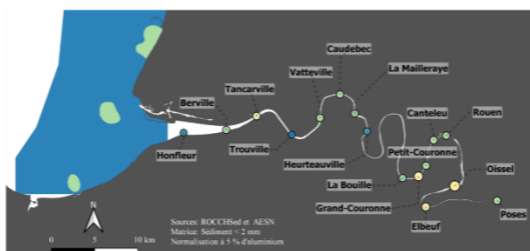
Contamination en cuivre dans la baie et l'estuaire de la Seine en 2003



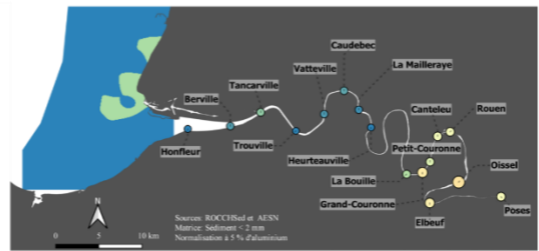
Contamination en cadmium dans la baie et l'estuaire de la Seine en 2003



Contamination en chrome dans la baie et l'estuaire de la Seine en 2003



Contamination en zinc dans la baie et l'estuaire de la Seine en 2003



Contamination en argent dans la baie et l'estuaire de la Seine en 2003



Contamination en nickel dans la baie et l'estuaire de la Seine en 2003



Contamination en vanadium dans la baie et l'estuaire de la Seine en 2003

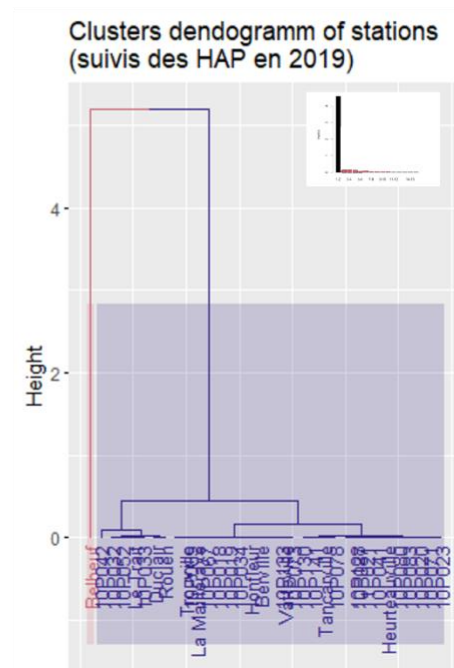
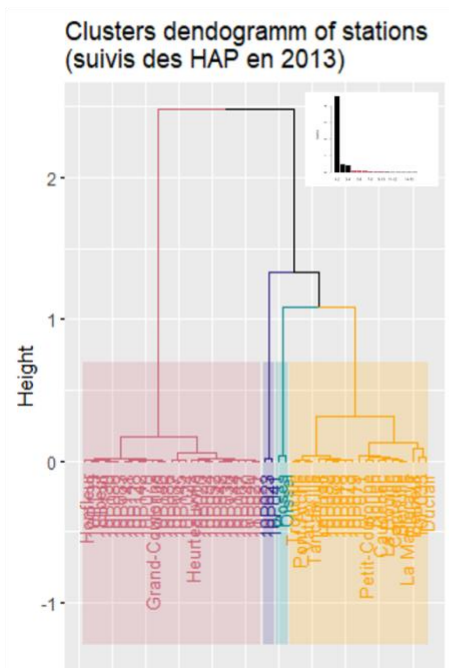
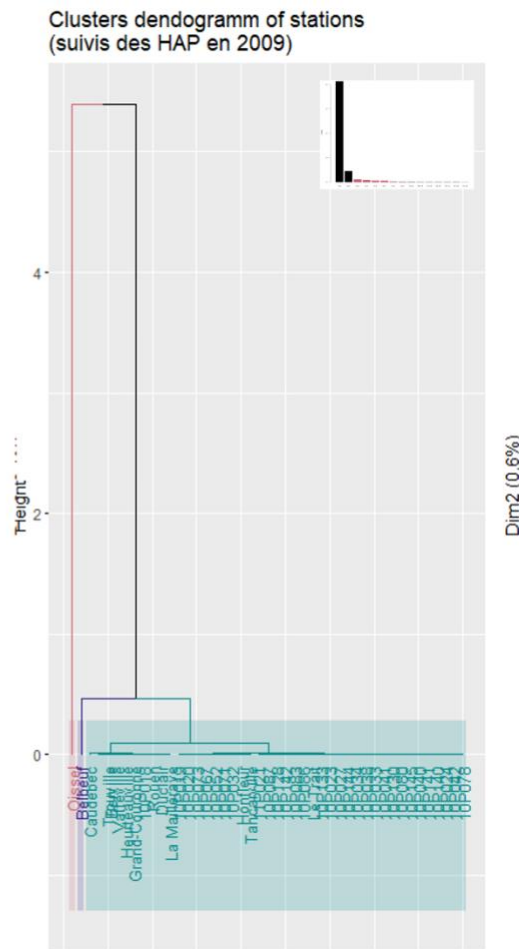
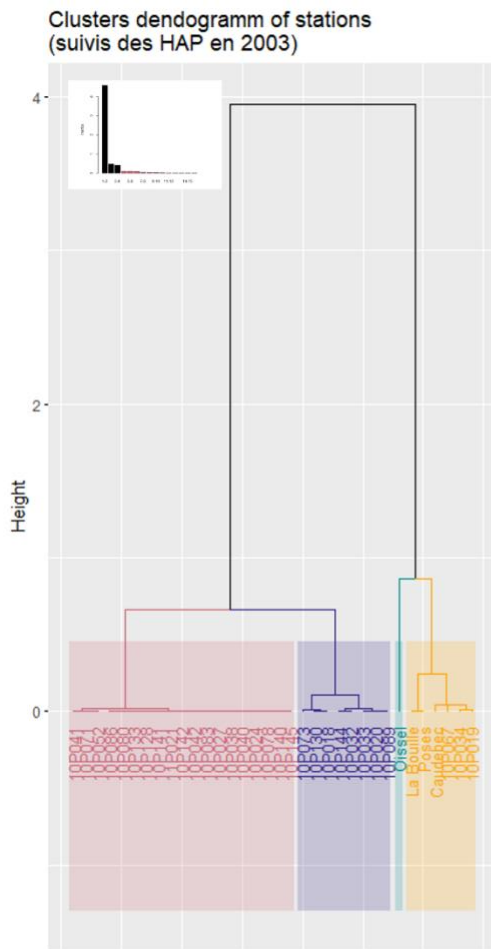


### Facteurs d'enrichissement

- $< 2$
- $2 < EF < 5$
- $5 < EF < 20$
- $20 < EF < 40$
- $EF > 40$

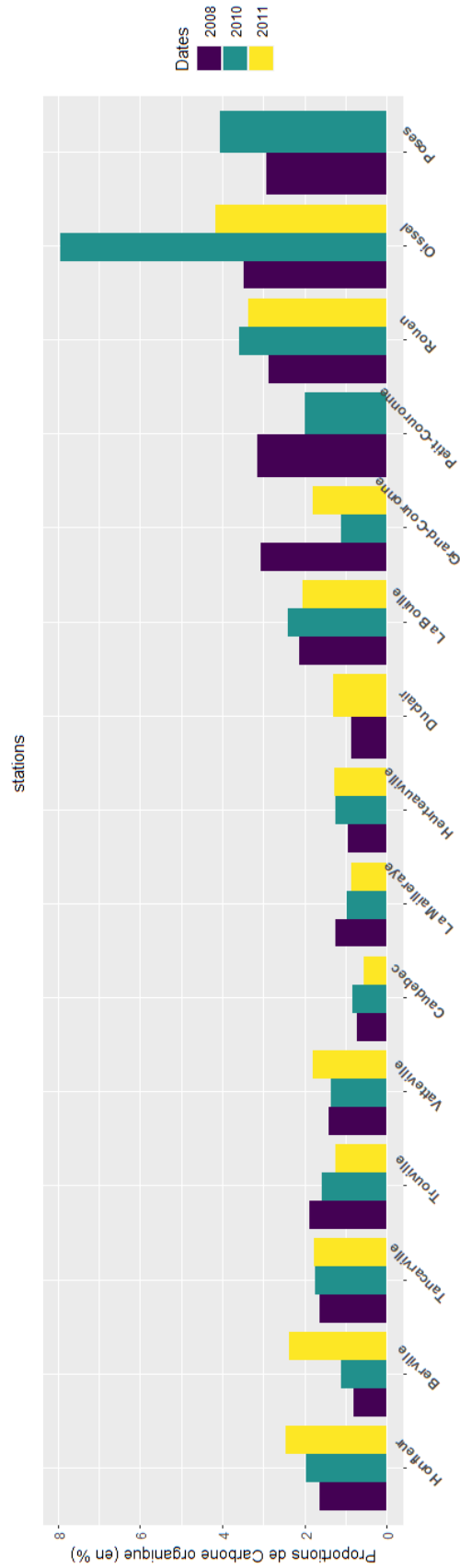
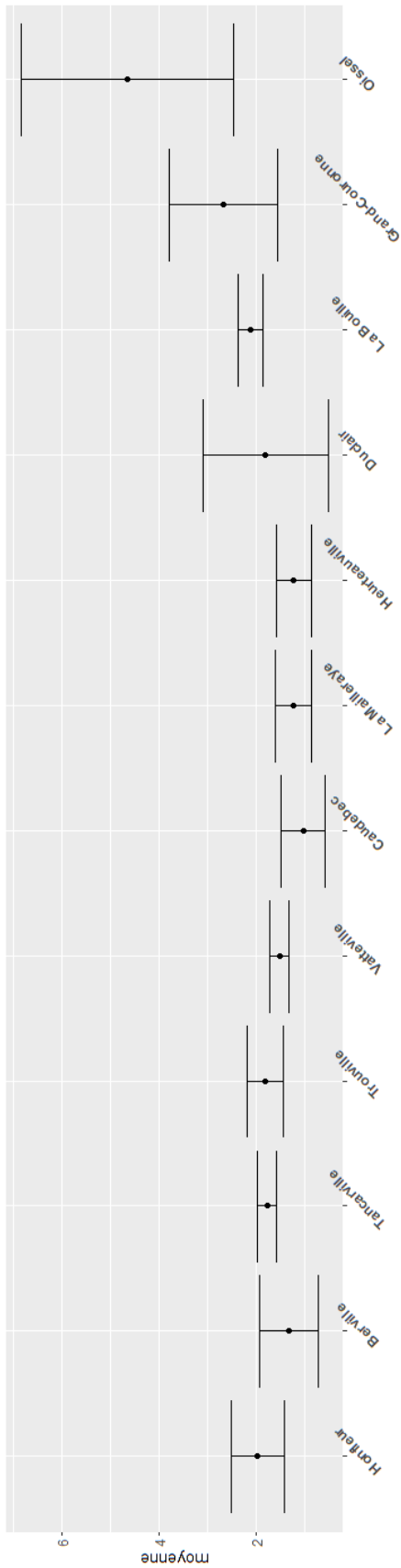
Distribution des facteurs d'enrichissement en 2003.

## Annexe IX : Suppléments des CAH pour les HAP



Dendrogrammes des CAH de 2003 à 2019

# Annexe X : Extrapolation pour l'estimation du carbone organique par station en 2009



A : Estimation de la proportion moyenne  $\pm$  écarts-types en carbone organique par station, B : Proportion de carbone organique par station en 2008, 2010 et 2011