



## Projet Seine-Aval 6 **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 »

Juillet 2020

**Coordination : Pierre Labadie**

**Co-Auteurs : Yann Aminot, Hélène Budzinski, Juliette Champagnat, Bastien Chouquet, Jérôme Couteau, Léa Douchet, Sylvain Duhamel, Marine Gallien, Florent Grasso, Jean-Baptiste Lecomte, Olivier Le Pape, Jérémy Lobry, Véronique Loizeau, Florence Mounier, Catherine Munsch, Nathan Martin, Etienne Rivot**



## TABLE DES MATIERES

<b>Résumé exécutif</b> .....	3
<b>Scientifiques ayant participé au projet</b> .....	6
<b>Participants au suivi de projet</b> .....	7
<b>Résultats</b> .....	8
<b>Introduction</b> .....	8
<b>1 Etat de contamination de la nurricerie de sole de l'estuaire de la Seine</b> .....	10
1.1 Composés recherchés dans les différents compartiments.....	10
1.2 Etat de la contamination du sédiment.....	12
1.3 Etat de contamination du benthos .....	19
1.4 Etat de contamination des juvéniles de sole.....	28
1.5 Résumé de l'état de contamination par compartiment.....	49
<b>2 Transferts de contaminants entre les différents compartiments de la nurricerie</b> <b>estuarienne</b> .....	53
2.1 Niveaux de contamination comparés entre compartiments.....	53
2.2 Estimation des facteurs de transferts entre compartiments .....	55
2.3 Modélisation toxicocinétique : transferts trophiques et croissance.....	61
<b>3 Modélisation de la dynamique de population de soles en Manche Est – impact de la</b> <b>contamination chimique de la nurricerie de Seine</b> .....	79
3.1 Paramétrer un modèle de cycle de vie de la sole de Manche Est.....	79
3.2 Paramétrer les effets de la contamination chimique de l'estuaire de Seine sur la survie et la fécondité des juvéniles de sole .....	80
3.3 Paramétrer les effets de la perte surfacique de l'habitat en estuaire de Seine.	81
3.4 Scénarios d'impact de la restauration de l'estuaire de Seine sur la population de sole de Manche Est .....	83
<b>Conclusions</b> .....	87
<b>Liste des illustrations</b> .....	90
<b>Bibliographie</b> .....	94
<b>Annexes</b> .....	102

## Contexte et objectifs

L'estuaire de la Seine est une nourricerie importante pour les stocks de sole de Manche Est. Cependant, il souffre à la fois d'une faible disponibilité en surface de nourricerie et d'une qualité médiocre des habitats résiduels. CHOPIN avait donc 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 trois familles de contaminants organohalogénés (COH) : les polychlorobiphényles (PCB), les isomères de l'hexabromocyclododécane (HBCDD) et les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS). Le projet visait aussi à apporter des éléments sur l'état de santé global des soles juvéniles et subadultes et à discuter l'impact potentiel des conséquences de la toxicité liée à la contamination globale au sein de l'estuaire, en termes de survie juvénile ainsi que de capacités reproductives futures, sur la population exploitée dépendante de cette nourricerie et qui s'étend sur l'ensemble de la Manche Est.

## Principaux résultats

### **Etat de la contamination des différents compartiments de la nourricerie.**

Les COH recherchés dans les sédiments se sont avérés relativement ubiquistes dans la partie aval de l'estuaire de la Seine. La contamination dans le secteur Fosse Nord semble légèrement plus élevée mais l'analyse du jeu d'échantillons collecté n'a pas permis de mettre en évidence de différences significatives en raison de la variabilité observée sur chaque secteur (Fosse Nord, Fosse Sud, Embouchure). L'estimation du potentiel de bioaccessibilité des micropolluants associés au compartiment sédimentaire permettrait de mieux caractériser les voies d'exposition du benthos et, potentiellement, de prédire la bioaccumulation. En raison de contraintes techniques et logistiques liées notamment au contexte épidémique de l'année 2020, ces données n'ont pas pu être intégrées dans ce rapport de synthèse.

Les niveaux de contamination mesurés dans la macrofaune benthique apparaissent extrêmement variables entre les espèces, y compris au sein d'un même taxon et ils sont significativement différents entre taxons. Comme pour le sédiment, la contamination en Fosse Nord semble ressortir pour les trois familles. Cependant, la contamination du benthos est difficilement comparable entre zones car les communautés échantillonnées sont très différentes. Enfin, les profils de contamination mis en évidence dans cette étude sont assez homogènes entre espèces pour chacune des familles et assez cohérents avec ce qui est observé dans le sédiment.

Nous avons également démontré l'évolution des niveaux et profils de contamination entre classes d'âge chez les juvéniles de soles : la contamination en PCB et HBCDD augmente entre G0 et G1, tandis que la contamination en PFAS tend à régresser avec la croissance du fait de processus d'élimination (incluant la métabolisation pour certains PFAS) et de l'évolution probable de l'importance relative des différentes voies d'exposition (ex : réduction de l'importance de l'exposition directe via la respiration). Pour les G0, aucun effet zone n'a pu être clairement mis en évidence même si, comme pour le sédiment ou la macrofaune benthique, la Fosse Nord semble plus contaminée. Les profils de contamination sont assez homogènes entre les individus quelle que soit la classe d'âge, la zone ou la saison. On note, pour le HBCDD, un changement net de profil entre les G0 de juin et les autres individus : l'isomère  $\gamma$  est majoritaire chez les premiers, tandis que l'isomère  $\alpha$  domine chez les derniers.

## **Bioamplification dans le réseau trophique estuarien de la sole**

Globalement, comme attendu pour de nombreux COH, la contamination par chacune des trois familles considérées dans ce projet semble augmenter avec le niveau trophique ici considéré au travers des 3 compartiments sédiment, benthos et juvéniles de soles. Différentes métriques caractérisant le transfert des contaminants dans le réseau trophique ont été calculées. La variabilité des BSAF (facteur de transfert du sédiment au biote) est conséquente en raison de la variabilité du niveau de contamination du sédiment pris en compte pour estimer ce facteur, mais aussi en raison des différences de bioaccumulation inter-espèces (benthos). L'examen des BMF (facteurs de bioamplification) illustre le potentiel de bioamplification de la plupart des COH, notamment PCB et PFAS. Là aussi, la variabilité des BMF est forte selon les espèces considérées en lien avec la variabilité de la contamination du benthos. D'après ce descripteur, tous les congénères de PCB apparaissent bioamplifiés entre proies benthiques et soles. En revanche, l'examen des TMF (facteurs d'amplification trophique), métrique plus intégrative que le BMF, ne met pas en évidence de bioamplification de ces composés (à l'exception du CB-153). Ceci peut potentiellement s'expliquer par la faible longueur de la chaîne trophique considérée (couvrant tout juste deux niveaux trophiques), par la forte contamination de certaines espèces de bivalves situés à la base de cette chaîne ou par la sous-estimation du niveau trophique des individus les plus âgés (G2). Tous les PFAS apparaissent bioamplifiés au regard des valeurs de TMF et de BMF obtenues, même si la situation est plus nuancée si l'on tient compte du bol alimentaire dans le calcul du BMF. Il ressort ainsi que le régime alimentaire est le facteur-clé de la contamination des soles : il est donc essentiel de considérer sa variabilité pour appréhender correctement la bioaccumulation des COH chez les juvéniles de soles, ce qui souligne la pertinence du recours à la modélisation toxico-cinétique.

## **Etat de santé global des soles juvéniles et subadultes**

Différents biomarqueurs ont été dosés chez les juvéniles de sole et ces mesures ont été complétées par une analyse histologique des atteintes hépatiques et de l'état de maturité des gonades chez les femelles G2. Le choix de biomarqueurs peu spécifiques d'une famille de xénobiotiques (AChE et EROD, test des COMET, VTG) était volontaire puisqu'il s'agissait ici d'appréhender les conséquences de l'exposition des juvéniles de soles à la contamination globale de l'estuaire, notamment en vue d'alimenter les scénarios de modélisation du volet dynamique de population. Les valeurs moyennes obtenues pour l'ensemble de ces biomarqueurs ne sont pas statistiquement différentes des valeurs moyennes obtenues sur cette espèce depuis 2015 (projet ECOTONES). Ainsi, si on ne peut pas exclure que la contamination chimique induise une surmortalité des juvéniles de soles au moment du recrutement ou lors de la croissance, ces résultats ne permettent pas de mettre en évidence d'effet significatif sur l'état de santé global des juvéniles survivants dans la nurserie.

## **Modélisation toxicocinétique : transferts trophiques et croissance**

Les différentes approches expérimentales mises en œuvre ont illustré la nécessité de mieux caractériser la toxico-cinétique (TK) des COH pour appréhender plus finement leur accumulation chez les juvéniles de sole durant leur phase de développement en estuaire de Seine. La modélisation des transferts trophiques de contaminants entre le benthos et les soles a été effectuée grâce à l'application d'un modèle mécaniste de bioaccumulation de contaminants utilisant la théorie DEB (Dynamic Energy Budget). L'application du modèle DEB-TK sur les données acquises durant le projet CHOPIN a permis de valider sur un autre estuaire le modèle de croissance ainsi que le modèle TK et les valeurs de ses paramètres pour le CB-153 et le L-PFOS précédemment utilisées dans l'estuaire de la Gironde. Le fait que cette validation soit une réussite alors que ces deux estuaires diffèrent en de nombreux points met en évidence le fait que l'utilisation d'un modèle DEB dans les modèles TK est un atout majeur pour intégrer ces différences. Cela conforte nos perspectives d'utilisation de ce modèle pour

prédire la contamination des soles à partir de celles de leurs proies dans le cadre de scénarios prospectifs.

### **Modélisation de la dynamique de population de soles en Manche**

Un ensemble de travaux menés dans des projets nationaux ou européens successifs a permis de développer un modèle spatialisé du cycle de vie de la sole en Manche Est. Ce modèle décrit l'ensemble de ce cycle, de l'œuf à l'adulte, en intégrant notamment la vie juvénile sur les nourriceries côtières et estuariennes, dont la Seine. Sur la base d'une réactualisation de ce modèle, et en intégrant les travaux réalisés par ailleurs dans les programmes Seine Aval successifs, ainsi que l'expertise des scientifiques impliqués dans le projet, différents scénarios ont été testés afin de mesurer les impacts positifs que pourraient avoir une amélioration de l'état hydro-sédimentaire et chimique de l'estuaire de Seine sur la population de sole et l'exploitation halieutique qui en dépend à l'échelle de la baie de Seine et de la Manche Est.

Les résultats des simulations attestent d'un effet très faible de la fécondité sur le stock de sole et son potentiel de capture et, à l'inverse, d'un effet important de la restauration de la qualité de l'habitat sur la survie des juvéniles. L'augmentation de la densité de juvéniles de soles par unité de surface conduit ainsi, à pression de pêche équivalente, à des captures annuelles plus fortes en baie de Seine (33%) et à l'échelle de la Manche Est (8,6%). Un effet additionnel est lié la restauration de la surface de l'estuaire de Seine qui conduirait aussi à augmenter les captures (10% en baie de Seine, 3,4% en Manche Est). Ainsi, cette approche de modélisation met en évidence l'intérêt d'améliorer la qualité ainsi que de préserver ou de recréer des surfaces de nourriceries côtières et estuariennes pour augmenter la production des ressources halieutiques qui en dépendent, à bien plus large échelle (+51% en baie de Seine et 13,2% en Manche Est en cumulant les effets).

### **Principales perspectives**

A court terme, les données de bioaccessibilité des micropolluants associés au compartiment sédimentaire en cours d'acquisition pourront être mobilisées afin de mieux interpréter les transferts sédiments-benthos et leurs déterminants.

A moyen terme, les modèles DEB-TK développés pour le CB-153 et le L-PFOS (et en cours de développement pour les HBCDD) pourront être mobilisés pour simuler des trajectoires prospectives de contamination des soles à partir de scénarios crédibles ou contrastés de changements globaux (température, disponibilité des proies, sources de contamination). Ces scénarios pourront s'appuyer sur les réflexions en cours ou à venir sur les trajectoires potentielles des différents facteurs et ensuite être comparés aux simulations étudiées sur la Gironde. Des hypothèses issues de récents travaux sur l'impact des COH sur les mécanismes d'allocation d'énergie chez la sole pourront être testées. Cette approche pourrait permettre à terme de développer un modèle DEBtox pour estimer l'impact de la contamination à l'échelle individuelle, dont les conséquences pourraient être ensuite considérées à l'échelle populationnelle.

Enfin, malgré un effort très important d'échantillonnage et d'analyse, la portée de certaines conclusions de ce projet a été limitée par la quantité de données et notamment le nombre d'échantillons analysés. Pour aller plus loin, il serait ainsi nécessaire de mettre en place un programme d'échantillonnage encore plus ambitieux qui permettrait de tester un certain nombre d'hypothèses initialement formulées dans ce projet.

## SCIENTIFIQUES AYANT PARTICIPE AU PROJET

- **Equipe 1** : UMR-5805 EPOC CNRS, Université de Bordeaux

Coordination scientifique : Pierre Labadie

Autres chercheurs (ou équivalents) : Hélène Budzinski, Marine Gallien

- **Equipe 2** : Unité BE, LBCO, Ifremer

Coordination scientifique :

Autres chercheurs (ou équivalents) : Yann Aminot, Catherine Munsch

- **Equipe 3** : UR EABX INRAe

Coordination scientifique : Jérémy Lobry

Autres chercheurs (ou équivalents) : Florence Mounier, Maud Vildier

- **Equipe 4** : CSLN

Coordination scientifique : Sylvain Duhamel

Autres chercheurs (ou équivalents) : Bastien Chouquet

- **Equipe 5** : UMR ESE, Agrocampus Ouest

Coordination scientifique : Olivier Le Pape

Autres chercheurs (ou équivalents) : Juliette Champagnat, Léa Douchet, Jean-Baptiste Lecomte, Nathan Martin, Etienne Rivot

## PARTICIPANTS AU SUIVI DE PROJET

Personnes ayant contribué au suivi du projet ou ponctuellement à un atelier de travail.

GIP Seine-Aval : Cédric Fisson, Manuel Muntoni, Nicolas Bacq

Acteurs de l'estuaire : Catherine Dehondt (FCN), Manuel Sarraza (AESN), Magali Mulot (DREAL Normandie)

Scientifiques : Jean-Michel Olivier (Université de Lyon), Jérémy Lobry (INRAE), Benoît Xuereb (Université du Havre), Anik Brind'Amour (Ifremer), Rachid Amara (Université du Littoral Côte d'Opale), Jean Laroche (Université de Brest).

## Introduction

La complexité du fonctionnement des écosystèmes marins exploités résulte, en premier lieu, de l'interaction dans l'espace et dans le temps d'un grand nombre de facteurs écologiques : variabilité importante des conditions biophysiques du milieu, biologie et comportement des espèces, interactions trophiques... A cette liste non exhaustive s'ajoute l'impact des activités humaines qui, en plus de la pêche, peuvent avoir des effets perturbateurs sur les habitats et les écosystèmes, notamment en milieu côtier (Halpern *et al.*, 2008, 2012) où une partie importante de la population mondiale est concentrée (60 % à moins de 100 km du rivage ; Brown, 2006).

De nombreuses espèces d'intérêt halieutique réalisent la phase juvénile de leur cycle de vie dans des habitats restreints, aux caractéristiques précises (Le Pape *et al.*, 2003; Rochette *et al.*, 2010), le plus souvent situés en secteurs côtiers et estuariens (Seitz *et al.*, 2014). Ces nourriceries dont dépend l'accomplissement du cycle de vie et le renouvellement des populations sont, de ce fait, considérées comme des habitats halieutiques essentiels (Beck *et al.*, 2001 ; Vasconcelos *et al.*, 2014), notamment pour de nombreux pleuronectiformes (ordre des poissons plats auquel appartient la sole commune *Solea solea*).

Pour autant, les habitats constitutifs des nourriceries ne fournissent pas systématiquement des conditions de vie optimales. La dégradation de leur qualité peut notamment affecter (i) la survie des juvéniles et (ii) leurs performances de croissance et donc, à terme, leurs possibilités de contribuer efficacement au renouvellement du stock (*i.e.* à la fitness de la population). Des travaux réalisés en conditions contrôlées ou *in situ* – comparaisons inter-estuariennes – montrent que la qualité du milieu, notamment son état de contamination chimique, influe sur la qualité des nourriceries mesurée en termes de croissance et de survie (Gilliers *et al.*, 2006 ; Amara *et al.*, 2007).

L'estuaire de la Seine est une nourricerie importante pour les stocks de sole de Manche Est (Riou *et al.*, 2001 ; Rochette *et al.*, 2010). Cependant, il souffre à la fois d'une faible disponibilité en surface de nourricerie et d'une qualité médiocre des habitats résiduels (Le Pape *et al.*, 2007 ; Rochette *et al.*, 2010). En effet, cet estuaire est le réceptacle d'importants flux de contaminants résultant de sources locales intra-estuariennes ou d'apports du bassin versant amont (Tronczynski *et al.*, 2004 ; Gasperi *et al.*, 2010). Or, les milieux estuariens sont susceptibles de constituer une zone de stockage pour de nombreux micropolluants, principalement au niveau du compartiment sédimentaire (Ridgway et Shimmiel, 2002).

Dans le cas de l'estuaire de la Seine, l'état de la contamination a été largement documenté pour des micropolluants « historiques » tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ou les polychlorobiphényles (PCB – Dargnat et Fisson, 2010). Néanmoins, les données demeurent incomplètes ou inexistantes pour de nombreux composés organohalogénés (COH) réglementés ou d'intérêt émergent (Covaci *et al.*, 2011), susceptibles de contribuer aux effets écotoxiques observés chez les organismes estuariens exposés à une multi-contamination chronique, évolutive et complexe (Poisson *et al.*, 2011).

Trois principaux cas de figure peuvent correspondre aux contaminants dits « d'intérêt émergent » : (i) « nouveaux contaminants » (nouveaux composés ou molécules inconnues, dont la présence dans des produits manufacturés ou des formulations industrielles a récemment été documentée), (ii) contaminants émergents (pas nécessairement nouveaux mais dont la présence et le devenir dans l'environnement sont étudiés depuis peu) et (iii) contaminants historiques ou « établis » considérés dans des situations « nouvelles » nécessitant l'acquisition de connaissances . Ce concept d'émergence est intrinsèquement fluctuant et le caractère émergent évolue au gré de l'avancée des capacités techniques et des

connaissances scientifiques (Sauvé et Desrosiers, 2014). Un consensus a progressivement émergé au sujet des principaux facteurs à prendre en compte pour évaluer le potentiel toxique lié à l'exposition aux micropolluants organiques : (i) la stabilité structurale, qui implique la persistance dans l'environnement, y compris dans le biote, (ii) la biodisponibilité-bioaccessibilité-lipophilicité, qui favorisent le transfert des contaminants à travers les membranes cellulaires et, par conséquent, leur bioaccumulation et (iii) les effets toxiques, qui peuvent être différents selon le stade de vie de l'organisme (Daughton, 2005). De nombreux COH répondent aux critères PBT (Persistance, Bioaccumulation et Toxicité) et sont susceptibles de constituer des contaminants globaux. Dans le cas des COH d'intérêt émergent, une double approche d'acquisition de données et de modélisation semble indispensable à l'évaluation du risque associé à ces composés.

Parmi les composés d'intérêt ciblés en première approche dans CHOPIN, on peut envisager (i) des composés récemment inclus dans la convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POP) : hexabromocyclododécane (HBCDD) et sulfonate de perfluorooctane (PFOS), (ii) des composés en cours d'évaluation dans cette même convention : chloroalcanes à chaîne courte et certains composés fluoroalkylés (PFAS). Ces composés font l'objet d'un effort de recherche très important au niveau international et ces micropolluants sont, pour un certain nombre d'entre eux, susceptibles d'intégrer à court ou moyen terme les listes de composés prioritaires. L'acquisition de connaissances nouvelles sur la dynamique environnementale et de l'impact de ces composés s'avère donc essentielle, tant pour la communauté scientifique que pour les organismes gestionnaires de la qualité des milieux aquatiques.

Munsch et al. (2013) ont mis en évidence la présence du HBCDD et du PFOS dans les tissus de moule bleue *Mytilus edulis* de l'estuaire et la baie de Seine, à des niveaux nettement plus élevés que ceux observés sur d'autres sites des façades atlantique et méditerranéenne. Ces travaux préliminaires ont permis de dresser un premier constat relatif à la présence de ces COH dans le continuum estuaire-baie de Seine. En outre, des travaux menés depuis plusieurs années dans le cadre de la ZA Seine (PIREN-Seine) ont apporté des éléments de connaissance sur la présence et la dynamique des PFAS dans la partie amont du bassin ; le flux de PFAS exporté vers l'estuaire a ainsi été estimé à plusieurs centaines de kg/an (Labadie et Chevreuil, 2010 ; Munoz et al., 2018).

Dans ce contexte, le projet CHOPIN visait à mieux comprendre l'impact de la contamination de la nurserie de l'estuaire de la Seine sur la capacité de renouvellement du stock de soles en Manche Est. Pour cela, il était nécessaire de mieux appréhender les transferts de contaminants (i) depuis le sédiment et *via* le réseau trophique et (ii) au cours du cycle de vie de la sole depuis les stades juvéniles jusqu'au stade subadulte. Cette question de l'impact de la qualité chimique des habitats estuariens sur la dynamique de population s'impose notamment quand on considère la problématique de la restauration des fonctionnalités estuariennes.

CHOPIN avait donc pour objectif de décrire la dynamique et l'impact de la contamination pour une espèce emblématique de la fonction de nurserie de l'estuaire de la Seine, en prenant notamment en compte :

- l'état de contamination de l'estuaire de la Seine par les CO et la bioamplification de ces composés dans le réseau trophique de la sole ;
- la dynamique des COH au cours de la phase d'utilisation des habitats estuariens de la sole ;
- l'état de santé global des soles juvéniles et subadultes (biomarqueurs et histologie) ;
- l'impact potentiel des conséquences de la toxicité liée à la contamination globale au sein de l'estuaire, en termes de survie juvénile ainsi que de capacités reproductives futures, sur la population exploitée dépendante de cette nurserie et qui s'étend sur l'ensemble de la Manche Est.

# 1 Etat de contamination de la nourricerie de sole de l'estuaire de la Seine

## 1.1 Composés recherchés dans les différents compartiments

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des composés historiques emblématiques des POP puisqu'ils faisaient partie des composés inclus dans la Convention de Stockholm sur les POP. Malgré leur interdiction depuis une trentaine d'années, ils représentent encore un risque environnemental du fait de leur forte persistance. Depuis 2006, l'Union Européenne a mis en place une réglementation fixant les teneurs maximales en PCB dans les denrées alimentaires (Règlement 1259/2011/UE de la Commission du 2 décembre 2011 modifiant règlement (CE) no1881/2006 et Directive 2013/39/EC – N°37). Des Normes de Qualité Environnementales (NQE) ont aussi été fixées dans le biote (Règlement 1259/2011/UE de la Commission du 2 décembre 2011 modifiant le règlement (CE) no1881/2006 et Directive 2013/39/EC – N°37). Les PCB sont constitués de 209 congénères se distinguant par le nombre et la position des atomes de chlore sur les noyaux phényles. Les PCB sont faiblement solubles dans l'eau ( $\log K_{ow}$  (coefficient de partage octanol-eau) compris entre 4 et 8 ; Hawker et Connell, 1988), fortement lipophiles et peu biodégradables. Dans cette étude 19 congénères ont été quantifiés (Tableau 1).

L'hexabromocyclododécane (HBCDD) est un retardateur de flamme bromé principalement utilisé dans les mousses d'isolation thermique et dans les textiles. Ce composé représentait le second plus important retardateur de flamme bromé utilisé en Europe, avec 9 500 tonnes utilisées pour l'année 2001. Les quantités totales utilisées mondialement ont augmenté entre 2001 et 2002/2003 et depuis juin 2008, ce composé est soumis à la législation REACH. En 2013, il a été ajouté à l'annexe A de la Convention de Stockholm. Des données plus récentes pour les années 2008 à 2014 montrent une diminution des quantités vendues en Europe en 2014. Son utilisation est prévue jusqu'en 2020 (Vojta et al., 2017). L'HBCDD présente des propriétés de persistance, bioaccumulation et toxicité, critères pour lesquels il est inclus dans la liste des composés prioritaires de la Commission OSPAR. Ce composé est également inscrit sur la liste des substances prioritaires de la DCE (Directive 2013/39/UE) et de la DCSMM. Ce composé a été identifié dans de nombreux compartiments de l'environnement (Covaci et al., 2006). Son  $\log K_{ow}$  varie selon les références (de 5.6 Covaci et al., 2006 à 7.92, Bergman et al., 2012). Il est présent dans le mélange technique sous la forme  $\gamma$ -HBCDD (75-89%),  $\alpha$ -HBCDD (10-13%) et  $\beta$ -HBCDD (1-12%). Dans les organismes, c'est l'isomère  $\alpha$  qui prédomine.

Les composés per- et poly-fluoroalkyles (PFAS) constituent une vaste famille de molécules dont le point commun est d'inclure une chaîne aliphatique fluorée ( $C_nF_{2n+1}$ ) (Buck et al. 2011). On distingue également dans cette famille des composés polymériques et non polymériques. La production industrielle de ces composés a commencé vers 1950 et la production mondiale a dépassé les 3 millions de tonnes en 2000. Les nombreuses applications des PFAS comprennent par exemple des additifs dans la synthèse de polymères fluorés, des hydrofuges et des oléofuges pour les textiles, des mousses anti-incendie, des lubrifiants et des revêtements, des emballages alimentaires (Buck et al. 2011). Au début des années 2000, le caractère ubiquiste à l'échelle globale du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) a été démontré, tant chez dans la faune (Giesy et Kannan 2001) que chez l'homme (Kannan et al. 2004), tandis que des éléments sur sa toxicité étaient révélés (Renner, 2001). En fait, le PFOS a été officiellement classé comme POP en 2009 (PNUE, 2009). Depuis lors, un grand nombre de travaux ont abordé la question des sources et du devenir des PFAS dans l'environnement (Ahrens, 2011). Outre les sources domestiques résultant de l'émission diffuse de ces composés depuis les produits manufacturés qui les contiennent, aéroports et bases militaires, où des activités d'entraînement à la lutte anti-incendie peuvent avoir régulièrement lieu, sont également considérés comme des sources majeures de PFAS pour les hydrosystèmes (Moody et al. 2001 ; Eschauzier et al. 2010). En outre, des points chauds de contamination



ont été observés à l'aval ou à proximité de sites industriels produisant ou utilisant des PFAS (Xie et al. 2013 ; Shan et al. 2014 ; Munoz et al. 2015). Possédant à la fois des propriétés hydrophobes et hydrophiles, ces composés sont amphiphiles et leur devenir dans l'environnement ne peut être prédit sur la base de leur  $K_{ow}$ . La plupart de ces composés sont extrêmement persistants dans l'environnement et peuvent être bioaccumulés, voire bioamplifiés.

Tableau 1. Liste des composés recherchés.

Groupe	Acronyme	Nom usuel	CAS			
PFAS	PFCA	PFBA	acide perfluorobutanoïque	375-22-4		
		PFPeA	acide perfluoropentanoïque	2706-90-3		
		PFHxA	acide perfluorohexanoïque	307-24-4		
		PFHpA	acide perfluoroheptanoïque	375-85-9		
		PFOA	acide perfluorooctanoïque	335-67-1		
		PFNA	acide perfluorononanoïque	375-95-1		
		PFDA	acide perfluorodécanoïque	335-76-2		
		PFUnDA	acide perfluoroundécanoïque	2058-94-8		
		PFDoDA	acide perfluorododécanoïque	307-55-1		
		PFTTrDA	acide perfluorotridécanoïque	72629-94-8		
		PFTeDA	acide perfluorotétradécanoïque	376-06-7		
		PFAS	PFSA	PFBS	acide perfluorobutane sulfonique	375-73-5
				PFHxS	acide perfluorohexane sulfonique	355-46-4
PFHpS	acide perfluoroheptane sulfonique			375-92-8		
PFOS	acide perfluorooctane sulfonique			4021-47-0 (L-)		
PFDS	acide perfluorodécane sulfonique			355-77-3		
PFAS	FOSA et dérivés	FOSA	perfluorooctane sulfonamide	754-91-6		
		MeFOSA*	N-méthyle perfluorooctane sulfonamide	31506-32-8		
		EtFOSA*	N-éthyle perfluorooctane sulfonamide	4151-50-2		
PFAS	N-Alkyle FOSAA	FOSAA	perfluorooctane sulfonamido acide acétique	2806-24-8		
		MeFOSAA	N-méthyle perfluorooctane sulfonamido acide acétique	2355-31-9		
		EtFOSAA	N-éthyle perfluorooctane sulfonamido acide acétique	2991-50-6		
PFAS	FTS	4:2-FTS	4:2-fluorotélomère sulfonate	27619-93-8		
		6:2-FTS	6:2-fluorotélomère sulfonate	27619-94-9		
		8:2-FTS	8:2-fluorotélomère sulfonate	27619-96-1		
		10:2-FTS	10:2-fluorotélomère sulfonate	108026-35-3		
PFAS	diPAP	6:2-diPAP	6:2-fluorotélomère phosphate disubstitué	57677-95-9		
		8:2-diPAP	8:2-fluorotélomère phosphate disubstitué	678-41-1		
PFAS	Autres	HFPO-DA	hexafluoropropylène oxide dimer acid	62 037-80-3		
		NaDONA	sodium dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate	95 8445-44-8		
		PFECHS	perfluoro-4-ethylcyclohexanesulfonate	67584-42-3		
HB	CB	$\alpha$ -HBCDD	$\alpha$ -hexabromocyclododécane	134237-50-6		
		$\beta$ -HBCDD	$\beta$ -hexabromocyclododécane	134237-51-7		
		$\gamma$ -HBCDD	$\gamma$ -hexabromocyclododécane	134237-52-8		
PCB	Tri-CB	CB 28	2',4,4'-trichlorobiphényle	7012-37-5		
		CB 31	2,4',5-trichlorobiphényle	16606-02-3		
	Tétra-CB	CB 44	2,2',3,3'-tetrachlorobiphényle	41464-39-5		
		CB 49	2,2',4,5'- tetrachlorobiphényle	41464-40-8		
		CB 52	2,2',5,5'-tetrachloro-1,1'-Biphenyl	35693-99-3		
	Penta-CB	CB 101	2,4,5,2',5'-pentachlorobiphényle	37680-73-2		
		CB 105	2,3,3',4,4'-pentachlorobiphényl	32598-14-4		
		CB 110	2,3,3',4',6-pentachlorobiphényle	38380-03-9		
		CB 118	2',3,4,4',5'-pentachlorobiphényle	31508-00-6		
	Hexa-CB	CB 128	2,2',3,3',4,4'-hexachlorobiphényle	38380-07-3		
		CB 132	2,2',3,3',4,6'-hexachlorobiphényle	38380-05-1		
		CB 138	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle	35065-28-2		
		CB 149	2,2',3,4',5',6-hexachlorobiphényle	38380-04-0		
		CB 153	2,2',4,4',5,5'-hexachloro-1,1'-Biphenyl	35065-27-1		
		CB 156	2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphényle	38380-08-4		
Hepta-CB	CB 170	2,2',3,3',4,4',5 heptachlorobiphényle	35065-30-6			
	CB 180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle	35065-29-3			
	CB 187	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle	52663-68-0			
	CB 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octachlorobiphényle	35694-08-7			

(\* : dosage dans le sédiment seulement)

## 1.2 Etat de la contamination du sédiment

### 1.2.1 Echantillonnage

Dans le cadre de ce projet CHOPIN, les prélèvements de sédiment superficiel ont été réalisés sur 8 stations réparties dans trois secteurs de l'estuaire : Fosse Nord (FN), Fosse Sud (FS) et Embouchure (Emb), au cours de trois campagnes (juin et octobre 2017 et octobre 2018) (Figure 1). Ces stations ont été complétées par 3 prélèvements supplémentaires, réalisés dans le cadre du projet HQFish, en octobre et novembre 2017, et situés à l'aval de Rouen (Petit-Couronne; 49°22'995 N / 01°00' 676 E), dans l'avant-port du Havre (49°28.853' N / 00°05.590' E)), et dans le secteur FN (49°27,328' N / 00° 07,493 E)).

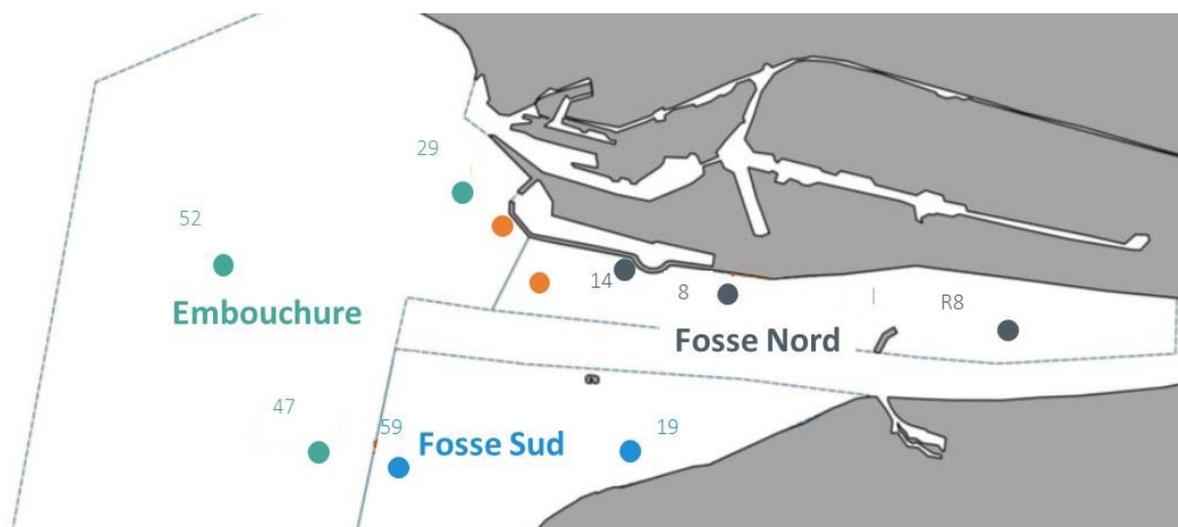


Figure 1. Cartographie des sites d'échantillonnage de sédiment CHOPIN (vert : embouchure ; gris : Fosse Nord ; bleu : Fosse Sud ; orange : sites échantillonnés dans le cadre du projet HQFish)

### 1.2.2 Paramètres accompagnateurs

#### Granulométrie

Par secteur, les stations de prélèvement ont été définies pour privilégier les sables fins à envasés qui constituent l'habitat privilégié de la sole commune et des zones d'accumulation préférentielles pour les COH. En ce sens, ces stations ne sont donc pas forcément représentatives de la totalité des secteurs préalablement définis (FN, Em et FS). Les échantillons collectés étaient majoritairement des sables vaseux, composés principalement de particules de taille inférieure à 63  $\mu\text{m}$ . Une forte variabilité inter-stations a néanmoins été observée, particulièrement pour les secteurs Emb et FS dans lesquels les pourcentages de la fraction < 63  $\mu\text{m}$  variaient respectivement, entre 21 – 85% et 35 – 82% (Figure 2).

La répartition des sédiments fins suit un gradient amont-aval sur les stations situées en rive droite (R8-FN8-FN14-EM29), et celui-ci est plus marqué au printemps qu'à l'automne (Figure 2). En effet, le panache de la Seine épargne relativement la fosse Sud, sauf en cas de très fort débit (Grasso and Verney, 2017). Les sédiments échantillonnés en Fosse Sud résulteraient ainsi d'apports fluviaux et marins, avec une prépondérance de ces derniers. Cette hypothèse est corroborée par les résultats des analyses d'isotopes stables du carbone (voir plus bas). De plus, les prélèvements effectués au printemps ont été réalisés suite à une période de crue



hivernale (débit maximal : 973 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> pour la Seine à Vernon, Source Banque Hydro), susceptible de chasser les fractions granulométrique les plus grossières vers l'aval, diminuant ainsi l'importance relative de la fraction fine sur les stations les plus au large. Au contraire, les prélèvements d'automne ont été effectués à la fin de la période d'étiage estivale, avec une sédimentation des particules fines plus à l'amont. Avec un débit plus faible, les particules sédimentent plus tôt.

Cette forte proportion de fraction fine est cependant cohérente avec ce qui avait déjà été décrit dans l'estuaire (projet H2O, GIP SA : secteur Emb de CHOPIN (Lesourd et al., 2018) ; projet BCG, GIP SA : secteur FN (Couteau et al., 2012).

### Caractérisation de la fraction organique du sédiment

Les teneurs en carbone organique ( $f_{OC}$ , %) dans le sédiment varient entre 0.2 et 1.1 % sur l'ensemble des prélèvements. Comme pour la fraction granulométrique < 63  $\mu\text{m}$ , la  $f_{OC}$  du sédiment présente un gradient amont-aval sur les stations rive droite de l'estuaire Figure 2. C'est dans le secteur Emb que la proportion de carbone organique est la plus faible et également la moins variable entre saisons et stations.

Le rapport C/N (mol/mol) permet de caractériser la qualité de la matière organique. Ainsi, il peut être utilisé comme un indicateur de son origine (Huguet et al., 2018). La valeur moyenne de ce rapport sur l'ensemble des échantillons est de 9.9 %  $\pm$  1.2), valeur dans la gamme haute des valeurs caractéristiques du phytoplancton estuarien (7-10 % ; Savoye, 2001). Le rapport C/N semble toutefois légèrement plus faible dans le secteur FS (moyenne : 9.0 ; 7.0 – 9.6) que pour le secteur Emb (moyenne 10.0 ; 8.6 – 10.9) et FN (moyenne : 10.7 ; 9.0 – 12.9). Cette répartition est cohérente avec le dépôt des apports terrigènes dans l'estuaire (Lesourd et al., 2018). Les valeurs observées sont cohérentes avec celles récemment déterminées dans le cadre du projet MOSAIC, indicatrices du fait que la matière organique sédimentaire résultait du mélange de matériel terrigène et autochtone (Huguet et al., 2018).

### Signatures isotopiques du carbone dans les sédiments

En complément du rapport C/N, les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  de la MO permettent d'estimer l'origine de la MO en milieu estuarien. Ici, le rapport isotopique du carbone ne montre pas de gradient amont-aval, du fait de l'échelle spatiale de travail retenue (taille relativement réduite de la zone d'étude dans le secteur aval de l'estuaire). On notera néanmoins que le  $\delta^{13}\text{C}$  est plus négatif à l'automne 2017 (en conditions d'étiage) qu'au printemps 2017 dans les secteurs FN et Emb, indiquant potentiellement le dépôt accru de matériel terrigène sur la zone d'étude durant la période estivale précédant l'échantillonnage. La signature isotopique du carbone dans ce type de matériel est en effet caractérisée par des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  (-25 à -33 ‰) plus négatives que celles observées dans la MO d'origine marine (-21 à -18 ‰).



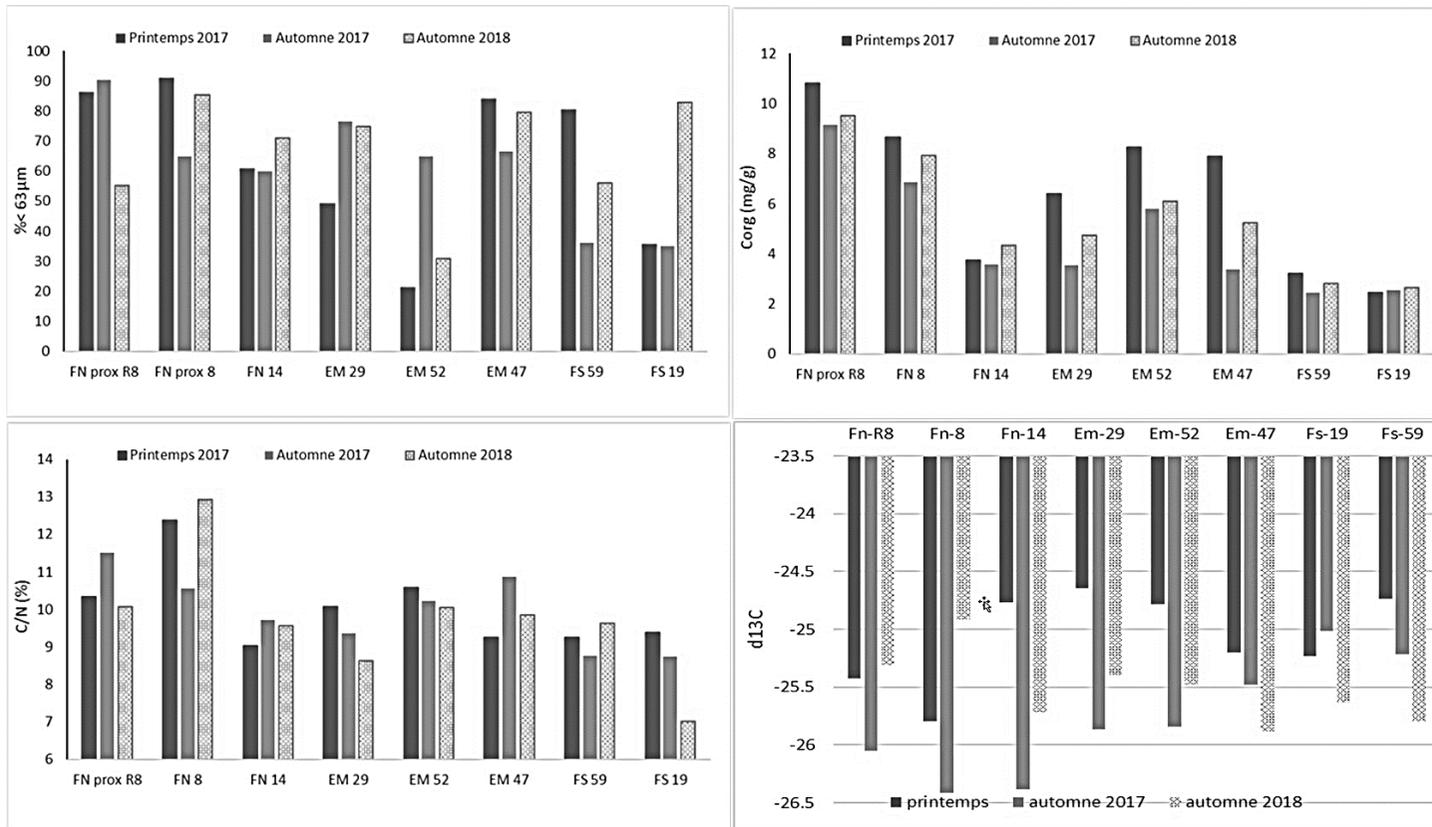


Figure 2. Caractéristiques physico-chimiques des sédiments échantillonnés



### 1.2.3 Niveaux et profils de contamination

Les trois familles de micropolluants recherchés se sont avérées ubiquistes dans les sédiments de l'estuaire. Ainsi, les 19 congénères de PCB ont été détectés et quantifiés dans tous les échantillons et au moins un isomère d'HBCDD a été détecté dans 79% des échantillons (Tableau 2). Concernant les PFAS, l'isomère linéaire du PFOS (L-PFOS) a été détecté dans tous les échantillons. Pour les autres composés de cette famille, le bilan est plus contrasté. Ainsi, parmi les sulfonates, les isomères ramifiés du PFOS et le PFDS ont été détectés dans plus de 50% des échantillons tandis que le PFHpS n'a jamais été détecté. Les acides carboxyliques et les sulfonates fluorotélomères ont été détectés dans moins de la moitié des échantillons. Certains composés considérés comme des alternatives récentes aux PFAS « historiques » n'ont jamais été détectés (ex : HFPO-DA, NaDONA ou PFECBS), ce qui suggère leur utilisation faible voire nulle dans le bassin de la Seine. L'ensemble des résultats est disponible dans la base de données CHOPIN (de même que pour les autres analyses).

Tableau 2. Fréquence de détection des COH (%) dans les sédiments CHOPIN

	Groupe	Acronyme	Fréquence de détection (%)		Groupe	Acronyme	Fréquence de détection (%)	
<b>PFAS</b>	PFCA	PFBA	0	<b>HBCDD</b>		α-HBCDD	58	
		PFPeA	0			β-HBCDD	8	
		PFHxA	50			γ-HBCDD	92	
		PFHpA	21		<b>PCB</b>	Tri-CB	CB 28	100
		PFOA	21				CB 31	100
		PFNA	63	Tétra-CB		CB 44	100	
		PFDA	88				CB 49	100
		PFUnDA	71				CB 52	100
		PFDoDA	54	Penta-CB		CB 101	100	
		PFTTrDA	29				CB 105	100
		PFTeDA	25				CB 110	100
						CB 118	100	
	PFSA	PFBS	33	Hexa-CB		CB 128	100	
		PFHxS	21			CB 132	100	
		PFHpS	0			CB 138	100	
		PFOS	100			CB 149	100	
		PFDS	63			CB 153	100	
					CB 156	100		
	FOSA et dérivés	FOSA	13	Hepta-CB	CB 170	100		
		MeFOSA	0			CB 187	100	
EtFOSA		58	Octa-CB	CB-194	100			
N-Alkyl FOSAA	FOSAA	0						
	MeFOSAA	58						
FTS	4:2-FTS	0						
	6:2-FTS	92						
	8:2-FTS	0						
	10:2-FTS	63						
diPAP	6:2-diPAP	0						
	8:2-diPAP	38						
Autres	HFPO-DA	0						
	NaDONA	0						
	PFECBS	0						



Sur la base du jeu d'échantillons collecté et analysé, aucune différence significative n'a pu être mise en évidence entre les secteurs ou entre les période d'échantillonnage, en raison de la forte variabilité des niveaux observés au sein de chaque secteur (hétérogénéité à petite échelle). Ainsi, les niveaux globaux calculés pour l'ensemble des sites d'échantillonnage sont présentés dans le Tableau 3.

**Tableau 3. Niveaux de COH observés dans les sédiments (« nd » signifie non détecté ; ms : matière sèche)**

Somme (ng.g <sup>-1</sup> ms)	$\sum_{19}$ PCB	CB 153	$\sum_{31}$ PFAS	L-PFOS	$\sum_3$ HBCD
<b>Moyenne</b>	24.7	3.2	0.9	0.3	1.1
<b>Ecart-type</b>	13.6	1.7	0.6	0.2	1.9
<b>Minimum</b>	5.7	0.7	0.1	0.1	nd
<b>Médiane</b>	27.4	3.5	0.9	0.3	0.5
<b>Maximum</b>	47.0	6.2	2.4	0.7	9.3

Afin de faciliter la comparaison de ces niveaux avec la littérature, un seul composé emblématique de chaque famille a été retenu pour les PCB (CB-153) et les PFAS (PFOS), tandis que la somme des trois diastéréoisomères a été employée pour le HBCDD.

Concernant le CB-153, les niveaux déterminés dans ce projet pour l'estuaire de Seine présente des niveaux de contamination plus élevés que ceux de l'estuaire de la Gironde (nd – 1.6 ng.g<sup>-1</sup> ms) (Lauzent, 2017). Par ailleurs, ces niveaux sont également du même ordre de grandeur mais légèrement supérieurs à ceux mesurés entre 2001 et 2003 sur la même zone d'étude (médiane : 1.4 ng.g<sup>-1</sup> ms (nd–4.2 ng.g<sup>-1</sup> ms) (Cachot et al., 2006). Ils sont également du même ordre de grandeur que ceux déterminés dans la Seine à Honfleur (source [www.naiades.eaufrance.fr](http://www.naiades.eaufrance.fr)) : 1,5–10,7 ng.g<sup>-1</sup> ps sur la période 2011–2015. Ces niveaux sont néanmoins inférieurs à ceux observés dans le fleuve Po en Italie (médiane : 11.2 ng.g<sup>-1</sup> ms, 6.6 – 18.5 ng.g<sup>-1</sup> ms) (Luigi et al., 2015) et dans le fleuve Escaut en Belgique (médiane : 26.2 ng.g<sup>-1</sup> ms, 14.8–46.4 ng.g<sup>-1</sup> ms) (Covaci et al., 2005). Enfin, en comparaison avec les niveaux déterminés à l'aval de Rouen à Petit-Couronne (médiane : 23.0 ng.g<sup>-1</sup> ms, 14.3–29.0 ng.g<sup>-1</sup> ms), les sédiments collectés dans le secteur aval principalement étudié dans le cadre de Chopin sont moins contaminés et leurs teneurs en PCB du même ordre de grandeur que ceux déterminés pour les sédiments collectés à proximité de l'avant-port du Havre (6.2 – 8.0 ng.g<sup>-1</sup> ms).

Les sédiments collectés pour cette étude en estuaire de Seine apparaissent moins contaminés en HBCDD que ceux de l'estuaire de l'Escaut (Belgique) : nd – 950 ng.g<sup>-1</sup> ms et 14 – 71 ng.g<sup>-1</sup> ms (Morris et al., 2004; Verslycke et al., 2005) ou du Po (Italie), qui présentaient une valeur médiane de 1.5 ng.g<sup>-1</sup> ms (0.2 – 10.4 ng.g<sup>-1</sup> ms) (Luigi et al., 2015). Cependant, les niveaux de l'estuaire de Seine restent supérieurs à ceux retrouvés en mer du Nord, où la valeur moyenne est inférieure à 0.5 ng.g<sup>-1</sup> ms (nd – 4.2 ng.g<sup>-1</sup> ms) (Sühring et al., 2015) et dans des lagunes côtières d'Italie, où les niveaux sont compris 0.06 et 0.07 ng.g<sup>-1</sup> ms (Casatta et al., 2015). Comme pour les PCB, les niveaux trouvés en estuaire de Seine sont plus faibles que ceux observés à proximité des zones urbaines de Rouen (5.0 – 9.8 ng.g<sup>-1</sup> ms) et du Havre (1.1 – 2.6 ng.g<sup>-1</sup> ms)).

Les niveaux de PFOS observés dans les sédiments de l'estuaire de Seine sont du même ordre de grandeur que ceux observés en Gironde (0.4 ng.g<sup>-1</sup> ms, Munoz et al. 2017) ou que la médiane déterminée à l'échelle du réseau hydrographique national : 0.2 ng.g<sup>-1</sup> ms (nd – 19.7 ng.g<sup>-1</sup> ms) (Munoz et al., 2015). Ils sont cependant très inférieurs au niveaux de contamination de sédiments prélevés sur l'axe fluvial de la Seine plus en amont du bassin versant (1.1 ± 0.5 ng.g<sup>-1</sup> ms en amont de Paris et 2.6 ± 0.5 ng.g<sup>-1</sup> ms en aval de Paris, Munoz et al., 2018) ou à l'aval immédiat de la zone urbaine de Rouen (3.2 – 5.7 ng.g<sup>-1</sup> ms), du fait de la dilution en milieu estuarien, ou à ceux observés dans le delta de l'Ebre en Espagne (Pignotti et al., 2017).

En termes de profil moléculaire, les PCB penta et hexachlorés sont les composés majoritaires dans les sédiments prélevés en estuaire de Seine (incluant les secteurs des ports de Rouen et du Havre) (Figure 3). Ce profil est relativement classique et cohérent avec les observations antérieures sur de nombreux systèmes aquatiques (Cachot et al., 2006; Casatta et al., 2015; Luigi et al., 2015; Van Ael et al., 2014).

Le profil des PFAS est classiquement dominé par le L-PFO, majoritaire dans les sédiments de l'estuaire de Seine analysés en bon accord avec la littérature (Labadie and Chevreuil, 2011; Munoz et al., 2018, 2015). Les isomères ramifiés du PFOS (Br-PFOS) présente également une abondance relative importante tout comme un précurseur du PFOS (EtFOSAA) et le 6:2-FTS, composés polyfluoré utilisé comme alternative aux composés perfluoroalkylés « historiques ». L'abondance relative de l'EtFOSAA est remarquable (18–23 % de la teneur totale en PFAS) à proximité de l'avant-port du Havre et pour certains sédiments du secteur FN, ce qui suggère l'influence d'une source locale singulière, probablement industrielle. Ce composé résulte en effet principalement de la transformation dans l'environnement de tensioactifs et d'agents de protection surface de type FASE (N-alkylperfluoroalcano sulfonamidoéthanol) (Buck et al., 2011). Enfin, le profil observé pour les diastéréoisomères du HBCDD, est dominé par le  $\gamma$ -HBCDD suivi du  $\alpha$ -HBCDD. Le  $\beta$ -HBCDD a été rarement détecté sauf en FN et à proximité le Port de Rouen (sédiment HQFish). Cette empreinte isomérique est cohérente avec la littérature (Casatta et al., 2015; Luigi et al., 2015; Morris et al., 2004; Sühring et al., 2015).

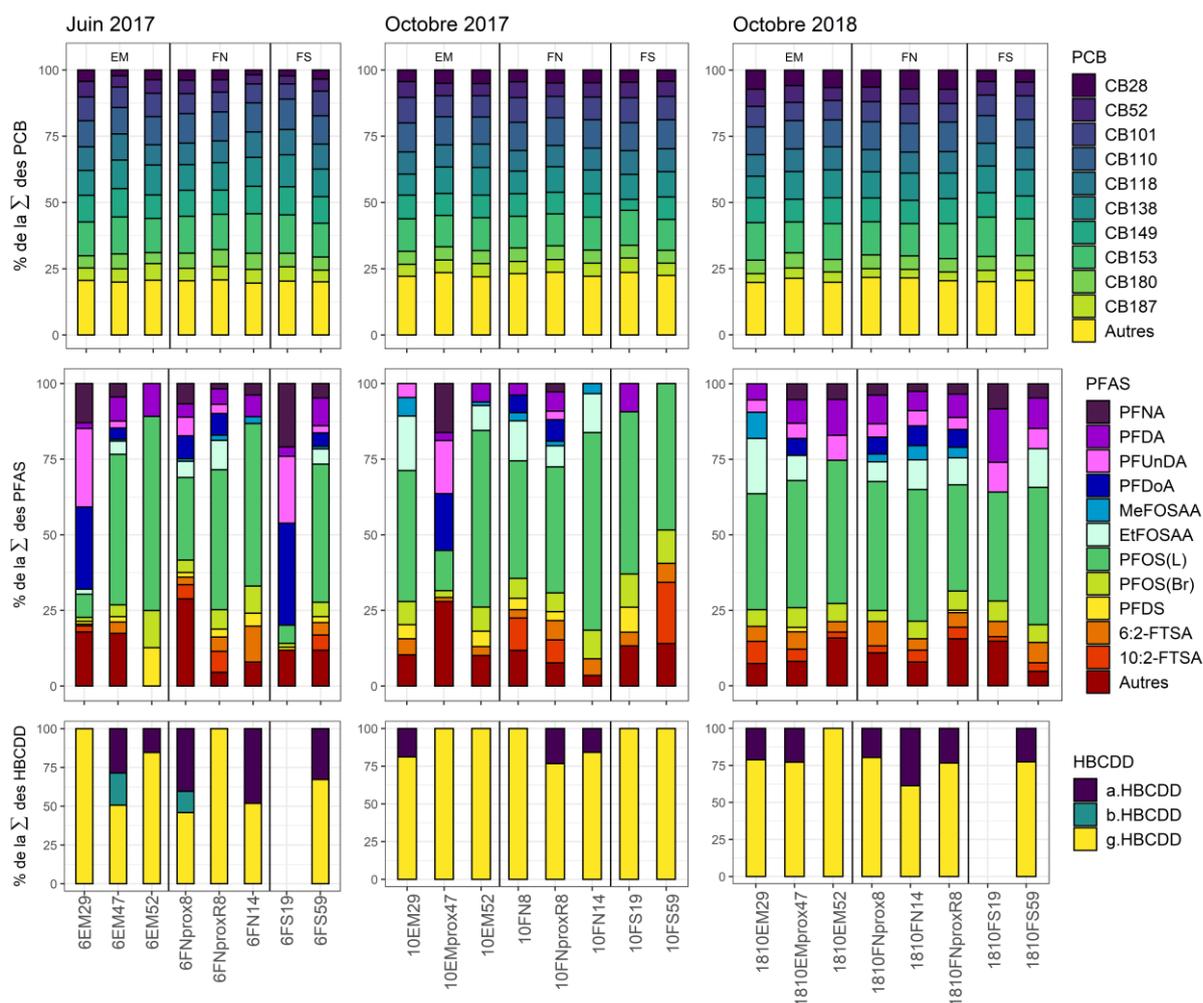


Figure 3. Profils normalisés de la contamination des sédiments échantillonnés pour les 3 familles de contaminants, par campagne d'échantillonnage et par secteur.

## 1.2.4 Effets combinés de la spatialisation et des caractéristiques physico-chimiques du sédiment sur les niveaux et profils de contamination

Afin d'examiner conjointement les relations entre les teneurs en micropolluants halogénés (PCB, HBCDD et PFAS), la distribution spatiale et les caractéristiques physico-chimiques du sédiment, une analyse en composantes principales a été réalisée. Pour chaque échantillon de sédiment (n=24), on disposait des données suivantes : station de prélèvement, saison et année et prélèvement, granulométrie (% < 63 µm), fraction de carbone organique (notée COT, mg/g), rapport C/N, signatures isotopiques du carbone et de l'azote, niveau de contamination pour chacune des familles considérées (PCB, HBCDD, PFAS) (Figure 4).

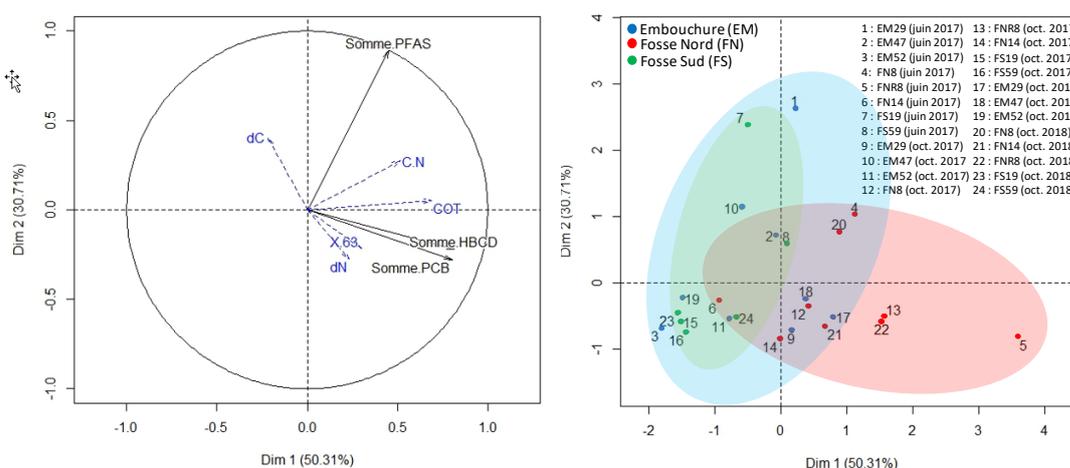


Figure 4. Plan factoriel 1-2 de l'ACP effectuée sur les données de teneurs en micropolluants dans les sédiments CHOPIN (A gauche : cercle des corrélations ; à droite : projection des sites d'échantillonnage sur le plan factoriel de l'ACP)

Cette analyse permet de faire émerger un patron de distribution spatiale : les teneurs totales en PCB et en HBCDD ainsi que l'ensemble des variables explicatives (à l'exception du  $\delta^{13}\text{C}$ , noté dC sur la Figure 4) sont corrélées avec l'axe 1. La projection des échantillons permet de discriminer les différentes stations : stations Nord (FN + EM 29) vs stations Sud (FS+EM47 EM52). Cette distribution ne correspond pas exactement à l'hypothèse émise initialement, qui supposait d'une sectorisation marquée de la contamination et l'existence d'un gradient de concentration FN > FS > Emb. Le secteur embouchure apparaît ainsi relever soit du secteur Nord, soit du secteur Sud (distribution sur l'axe 2), ce qui s'avère cohérent avec les connaissances actuelles sur le fonctionnement hydrosédimentaire de l'estuaire de la Seine (Schulz et al., 2018).

Cette analyse permet également de visualiser l'anti-corrélation entre PFAS et micropolluants organohalogénés hydrophobes (PCB et HBCDD), probablement liée au caractère contrasté des caractéristiques physico-chimiques de ces trois familles puisque les PFAS sont globalement nettement plus hydrosolubles que les deux autres familles.

Les niveaux totaux de PCB et de HBCDD sont significativement corrélés entre eux et au taux de matière organique du sédiment avec, dans le cas des PCB, de faibles corrélations positives avec le rapport C/N et le  $\delta^{13}\text{C}$  (apports terrigènes). Les niveaux de PFAS sont également corrélés positivement avec le rapport C/N mais pas avec le COT, contrairement à ce qui avait été observé en Gironde (Munoz et al., 2017), en considèrent néanmoins un gradient spatial bien plus large qui couvrait les zones oligohalines à polyhalines.

Au niveau individuel, tous les congénères de PCB sont corrélés entre eux, indiquant des sources et une dynamique similaire (test de Pearson) ; une hypothèse plausible reposerait sur l'existence

d'un stock historique dans l'estuaire et dans le bassin de la Seine, associée à un mélange important dans l'estuaire. De même, les deux principaux isomères du HBCDD ( $\alpha$  et  $\gamma$ ) sont corrélés entre eux et, plus faiblement, avec certains PCB (ex : CB-153 et CB-187), suggérant là aussi l'existence d'une dynamique estuarienne proche pour ces composés organohalogénés relativement hydrophobes. Comme évoqué précédemment, les PFAS possèdent des propriétés physico-chimiques différentes des PCB et du HBCDD, ils sont notamment beaucoup plus hydrosolubles et leur dynamique estuarienne est fortement influencée par les variations de salinité (Munoz et al., 2017). En outre, ces caractéristiques physico-chimiques peuvent fortement varier entre et au sein des différentes sous-familles de PFAS. Ainsi, l'analyse des corrélations entre PFAS considérés individuellement montre également l'absence d'association entre PFAS et PCB ou HBCDD et une claire discrimination entre sulfonates et carboxylates à chaîne longue ( $\geq C_9$ , à l'exception notable du  $C_{10}$ ). Cette discrimination n'a pas été observée sur d'autres systèmes (ex : Seine amont, estuaire de la Gironde) et méritera d'être approfondie sur un jeu d'échantillons plus conséquent que celui considéré ici.

En conclusion, les micropolluants organohalogénés recherchés (PCB, HBCDD et PFAS) se sont avérés relativement ubiquistes dans la partie aval de l'estuaire de la Seine ; les niveaux observés demeurent relativement élevés pour les PCB mais sont moins élevés qu'attendus pour le HBCDD et les PFAS. L'analyse du jeu d'échantillon collecté n'a pas permis de mettre en évidence de contamination significativement plus élevée sur le secteur Fosse Nord, en raison de la variabilité observée sur chaque secteur (FN, FS, Emb). Les éléments présentés ci-dessus suggèrent néanmoins l'existence d'une tendance qui mériterait d'être approfondie sur la base d'un plan d'échantillonnage plus ambitieux. L'estimation du potentiel de bioaccessibilité des micropolluants associés au compartiment sédimentaire permet de mieux caractériser les voies d'exposition du benthos et, potentiellement, de prédire la bioaccumulation. En raison de contraintes techniques et logistiques liées notamment au contexte épidémique de l'année 2020, ces données n'ont pas pu être intégrées dans ce rapport de synthèse. Elles sont toutefois actuellement en cours d'acquisition et elles seront prises en compte pour la valorisation ultérieure des résultats sous forme de communications dans des colloques internationaux et de publications scientifiques dans les meilleurs journaux du domaine.

## 1.3 Etat de contamination du benthos

### 1.3.1 Benthos ciblé

#### Echantillonnage

Les prélèvements à la benne réalisés pour l'échantillonnage du sédiment ont aussi servi à l'échantillonnage de la macrofaune benthique, et certaines des espèces prélevées ont été ciblées pour les analyses chimiques. Plusieurs critères ont orienté ce choix :

- ➔ Le régime alimentaire des juvéniles de sole (G1 et G2) en estuaire de Seine tels que décrit précédemment (Tous Rius, 2009), sur la base de contenus stomacaux ;
- ➔ La présence potentielle des espèces dans les secteurs définis (selon l'expertise de la CSLN) ;
- ➔ La quantité de matière nécessaire pour l'analyse des contaminants ;
- ➔ Les différentes espèces ciblées correspondent à 3 taxons différents (bivalves, annélides et crustacés).

En complément aux travaux réalisés précédemment (rapports M2), des analyses de contenus stomacaux des soles G0 et G1 ont également été réalisées sur les soles des projets CHOPIN/CAPES (données mutualisées). En effet, extrêmement peu d'informations étaient

disponibles sur le régime alimentaire des très jeunes individus G0. Les compléments ont également porté sur la détermination des signatures des isotopes stables du carbone et de l'azote dans les différentes espèces benthiques prélevées.

Au final, parmi les espèces ciblées, 16 espèces de proies benthiques, représentative de 3 taxons différents ont été capturées en juin et en octobre 2017 dans l'estuaire de la Seine (Tableau 4). Les bivalves sont largement majoritaires sur tous les secteurs et représentés par 9 espèces différentes ; à l'exception du secteur Fosse nord du mois d'octobre, dans lequel des corophium ont pu être prélevés, le groupe des crustacés n'est représenté que par l'espèce *Crangon crangon* dans cet échantillonnage. Enfin, 5 espèces différentes d'annélides ont pu être prélevées, c'est sur ce dernier taxon que le « mode trophique » est le plus contrasté (suspensivore, dépositivore de surface et omnivore).

**Tableau 4. Liste des espèces de proies benthiques échantillonnées ayant été dosées en contaminants, taxon, régime alimentaire (Susp. : suspensivore ; dep.sur. : dépositivore de surface ; dep.sub. : dépositivore de sub-surface), effectif (= nombre de pools échantillonnés), zones et saisons pour lesquelles l'espèce a été échantillonnée.**

Espèce	Taxon	Régime	Effectif	Zones	Saison
<i>Abra alba</i>	Bivalve	Susp. & dep.sur.	3	EMB	Juin & Oct
<i>Cerastoderma edule</i>	Bivalve	Susp. & dep.sur.	5	FS	Juin & Oct
<i>Corbula gibba</i>	Bivalve	Suspensivore	1	EMB	Oct
<i>Donax vittatus</i>	Bivalve	Suspensivore	1	EMB	Oct
<i>Ensis directus</i>	Bivalve	Suspensivore	1	FS	Oct
<i>Limecola balthica</i>	Bivalve	Susp. & dep.sur.	5	FS & FN	Juin & Oct
<i>Nucula nitidosa</i>	Bivalve	Dep.sur.	1	EMB	Oct
<i>Scrobicularia plana</i>	Bivalve	Susp. & dep.sur.	6	FN	Juin & Oct
<i>Spisula subtruncata</i>	Bivalve	Suspensivore	4	EMB	Juin & Oct
<i>Corophium volutator</i>	Crustacé	Susp. & dep.sur.	1	FN	Oct
<i>Crangon crangon</i>	Crustacé	Omnivore	6	Toutes	Juin & Oct
<i>Hediste diversicolor</i>	Polychète	Omnivore	2	FN	Juin & Oct
<i>Lagis koreni</i>	Polychète	Dep.sub.	7	FS & EMB	Juin & Oct
<i>Lanice conchilega</i>	Polychète	Susp. & dep.sur.	1	FS	Oct
<i>Nephtys sp.</i>	Polychète	Omnivore	4	FS & EMB	Juin & Oct
<i>Owenia fusiformis</i>	Polychète	Susp. & dep.sur.	2	EMB	Juin & Oct

### Signatures isotopiques

Les niveaux de  $\delta^{13}\text{C}$  diffèrent entre les zones, avec des valeurs moyennes plus élevées dans le secteur le plus au large (embouchure) et en octobre (Figure 5). Ces résultats sont cohérents avec la signature isotopique des sédiments et avec ceux du projet CAPES ; ils indiquent une influence plus marquée des apports continentaux en Fosse nord et Fosse sud, plus prononcée en automne.

Le  $\delta^{15}\text{N}$  est un indicateur du niveau trophique des taxons. La crevette grise et les polychètes apparaissent ici plus haut dans le réseau trophique que les bivalves qui sont des consommateurs primaires.

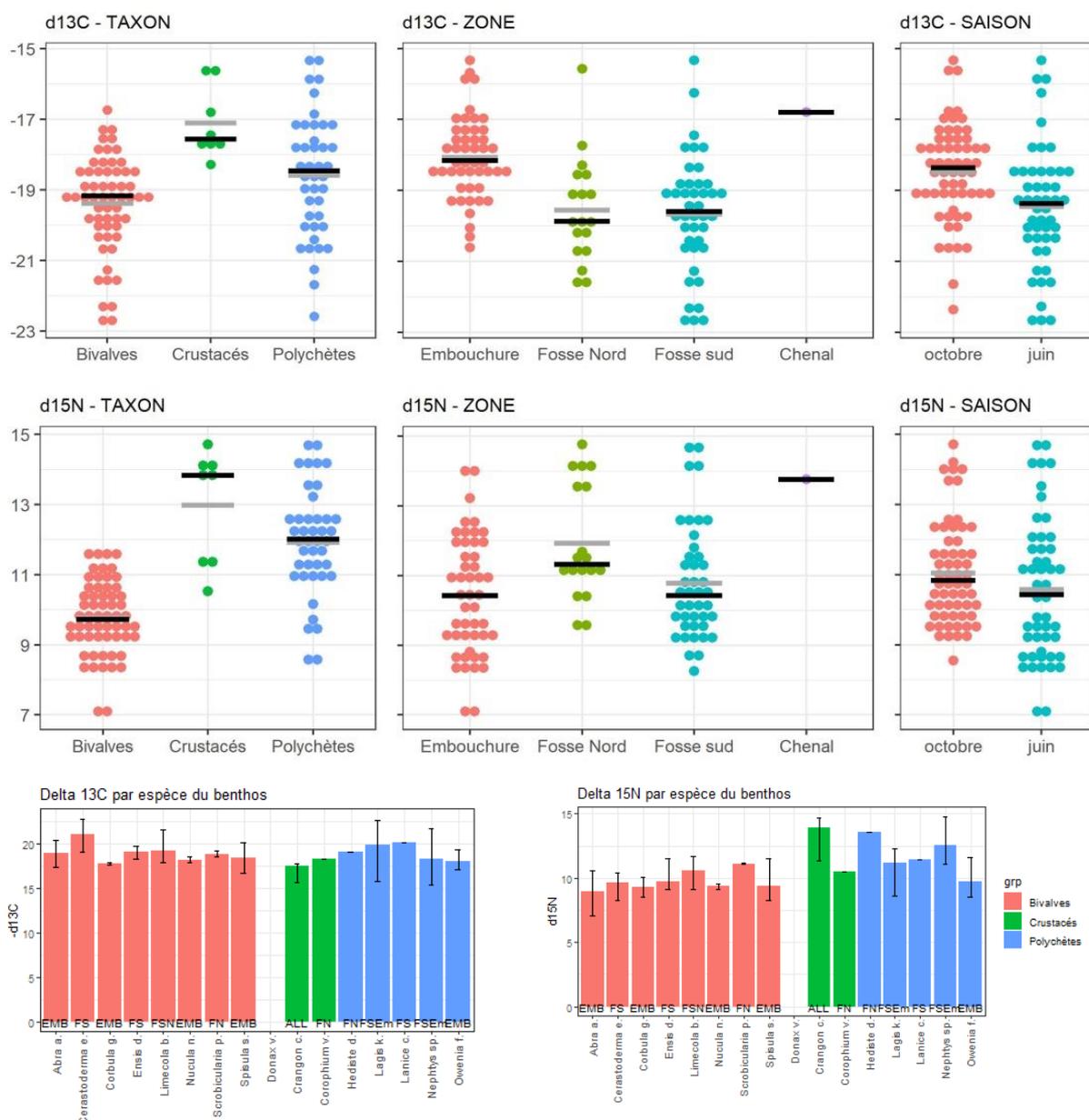


Figure 5. Signatures isotopiques du carbone et de l'azote de la macrofaune benthique par groupe taxonomique, secteur et saison (en haut) et par espèce (en bas)

### 1.3.2 Niveau de contamination de la faune benthique ciblée

#### Fréquence de détection

Tous les congénères de PCB ont été détectés dans l'ensemble des échantillons analysés. Les congénères 49, 52, 101, 110, 118, 138, 149, 153, 170, 180 et 187 à plus de 5% de la somme des PCB dans au moins un échantillon. Chacun des trois isomères de HBCDD a été retrouvé dans plus de 50% des échantillons, l'isomère alpha présentant la fréquence de détection la plus élevée. L'isomère linéaire du PFOS (L-PFOS) a été détecté dans 100% des échantillons de benthos. A l'inverse, plusieurs PFAS considérés comme faiblement bioaccumulables n'ont jamais été détectés : FOSAA, PFBS, PFHpS, 4:2-FTS, HFPO-DA et NaDONA. Outre le L-PFOS, les

composés suivants ont été retrouvés dans plus de 50% des échantillons et à plus de 5% de la somme des PFAS dans au moins un échantillon : PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoA, PFTeDA, FOSA, EtFOSAA et 6:2-FTS.

### Niveaux de contamination

Malgré un important effort d'échantillonnage, les trois familles de contaminants n'ont pu être systématiquement analysées sur l'ensemble des prélèvements du fait de quantités de matière parfois insuffisantes (les effectifs par famille sont présentés en annexe).

Les teneurs en contaminants (exprimés en somme par famille) sont représentées sur la Figure 6 en fonction du taxon, de la zone d'échantillonnage et de la saison de capture. Les valeurs moyennes, médianes, minimales et maximales par famille sont renseignées en annexe ([Tableau A1](#)). Les teneurs totales en HBCDD n'ont pas été calculées si au moins un des isomères n'avait pas été détecté.

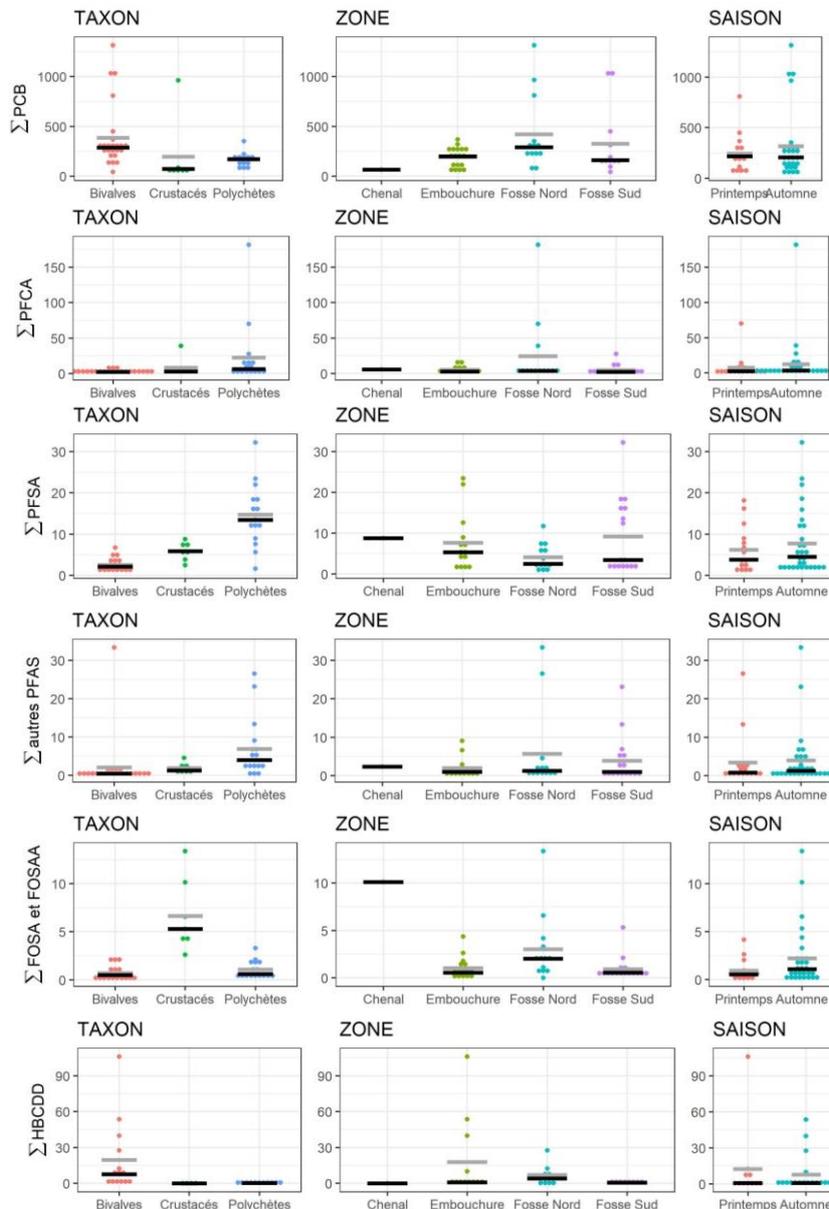


Figure 6. Somme des différentes familles et sous-familles de contaminants dans le benthos en fonction du taxon, de la zone de prélèvement et de la saison de capture (ng.g<sup>-1</sup> ps, moyennes en gris, médianes en noir). Valeurs données en annexes (Tableau A1 page 103). La zone Chenal est présentée à titre indicatif car seules des crevettes y ont été prélevées. Nomenclature des PFAS : cf. Tableau 1 page 11.

Etant donné les effectifs très faibles par espèce pour les différentes zones et différentes saisons d'échantillonnage, aucun test statistique n'a pu être réalisé par espèce. Toutefois, une Analyse en Composantes Principales (ACP), appliquée aux données de contamination du benthos, permet de structurer les observations dans le plan factoriel 1-2 représentant environ 60 % de la variabilité (Figure 7). La matrice sur laquelle cette analyse a été réalisée comprend 27 échantillons (uniquement ceux pour lesquels les 3 familles de contaminants étaient mesurées) et 24 variables (les 3 diastéréoisomères de HBCDD, 11 PCB et 10 PFAS sélectionnés précédemment pour leur occurrence et abondance dans le benthos). Le taux de lipide (%lip, variable quantitative) ainsi que le secteur de prélèvement, la saison, le groupe taxonomique, l'espèce et le mode d'alimentation (variables qualitatives) ont été inclus dans l'analyse comme variables supplémentaires.

La projection des variables sur l'ACP montre que les composés d'une même famille sont corrélés entre eux (Figure 7). L'axe 1 est caractérisé par des différences de contamination en PCB. L'axe 2 est plutôt défini par les deux autres familles de contaminants, avec l'ensemble des PFAS dans la partie positive de l'axe, et l'inverse pour les diastéréoisomères du HBCDD. En outre, les résultats d'une ACP sur les mêmes échantillons, effectuée uniquement sur les PFAS (plan 1-2 de l'ACP expliquant 59% de la variance, non représenté) permettent de distinguer deux groupes dans les PFAS : PFDA, PFUnDA et L-PFOS vs EtFOSAA, PFTrDA et FOSA.

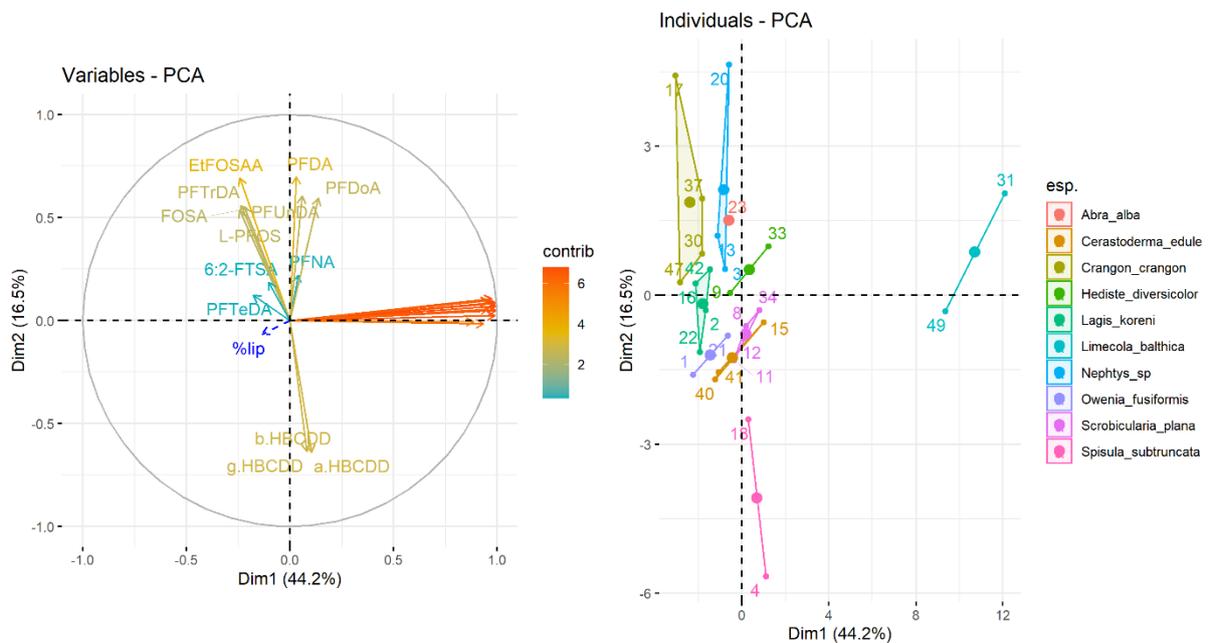


Figure 7. Plan factoriel 1-2 de l'ACP sur les données de contamination du benthos. A gauche : cercle des corrélations ; à droite : projection des individus (espèces) sur le plan factoriel 1-2 de l'ACP

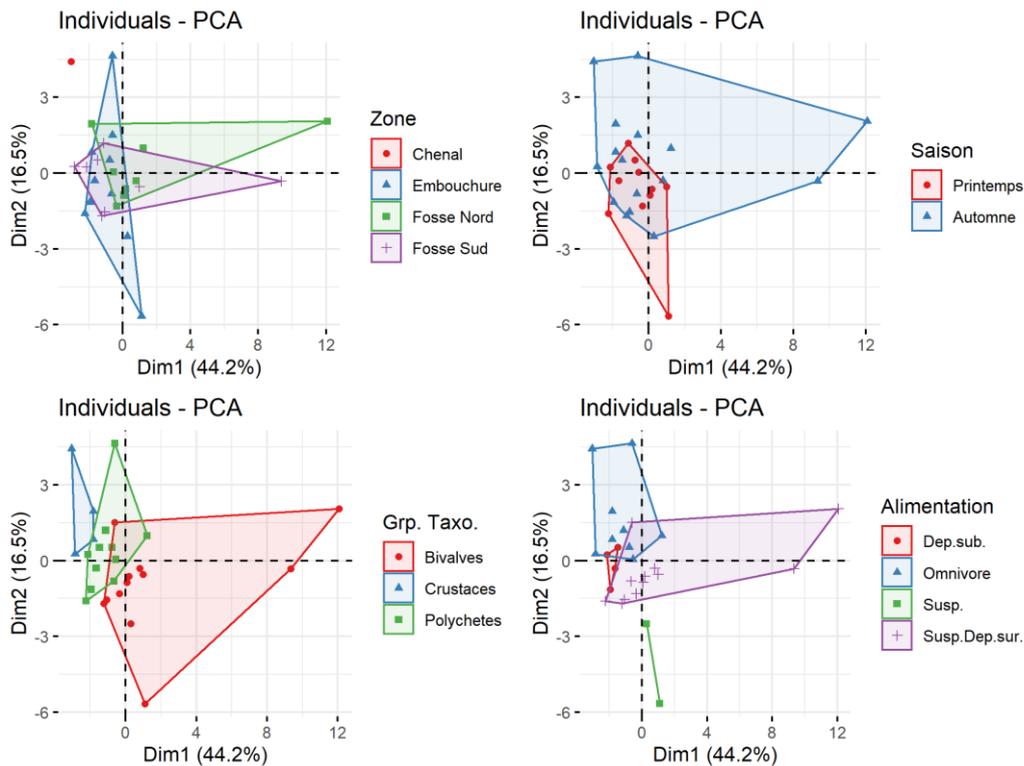


Figure 8. Projection des individus sur le plan factoriel 1-2 de l'ACP en fonction du site de prélèvement (haut-gauche), de la saison (haut-droite), du groupe taxonomique (bas-gauche) et du mode d'alimentation (bas-droite).

### Effet de l'espèce et du mode d'alimentation sur la contamination en COH

La projection des individus et de la variable illustrative « espèce » sur l'ACP (Figure 7) permet de mettre en évidence que l'axe 1 est fortement porté par les niveaux de contamination du bivalve *Limecola balthica* par les PCB. Ces niveaux sont en effet largement supérieurs à ceux des autres espèces, même celles du même groupe taxonomique ou ayant le même mode d'alimentation (Figure 9).

La variabilité portée par l'axe 2 est fortement liée, dans sa partie négative, à la forte contamination de *Spisula substruncata* (bivalve suspensivore) par les HBCDD et dans sa partie positive par i) les fortes contaminations de *Nephtys* sp. (polychète omnivore) par le PFDA, le PFUnDA et le L-PFOS et ii) de *Crangon crangon* (crustacé omnivore) en EtFOSAA, PFTrDA et FOSA. Ces résultats peuvent laisser penser à un effet du mode d'alimentation sur la variabilité portée par cet axe.

Cependant, on note que l'échantillon d'*Abra alba*, bivalve suspensivore/dépositivore de surface, se trouve également dans la partie positive en raison de sa forte contamination par certains PFAS avec des niveaux équivalents à *Nephtys* ou *Crangon* (PFDA, PFUnDA, EtFOSAA, PFTrDA) voire plus forts que tous les autres échantillons de l'ACP (PFDoDA). Les omnivores ne sont donc pas les seuls invertébrés pouvant présenter de fortes contaminations en PFAS.

L'effet du mode d'alimentation sur la contamination par le HBCDD est plus probable. En effet, l'espèce la plus fortement contaminée en HBCDD est un bivalve suspensivore et que les autres espèces strictement dans cette partie négative de l'axe 2 ont un régime mixte suspensivore/dépositivore : *Scrobicularia plana* et *Cerastoderma edule* (bivalves) mais également le polychète *Owenia fusiformis*. Les niveaux de contamination en HBCDD sont malgré tout bien plus faibles chez le polychète suspensivore en comparaison des niveaux des autres bivalves (*Scrobicularia plana*, *Cerastoderma edule*, *Donax vittatus* et *Abra alba*, Figure 9). L'effet du groupe taxonomique est donc potentiellement plus important que celui du mode d'alimentation sur la contamination par les isomères du HBCDD.

### Effet du taxon sur la contamination en COH

Les niveaux de contamination, exprimés en somme des concentrations par famille de contaminant, sont significativement différents entre taxons sur l'ensemble du jeu de données (cf. [Tableau A2](#) en annexe). Cette différence est confirmée par les résultats de l'ACP sur les 27 échantillons communs aux 3 familles de contaminants (Figure 8, bas-gauche), à l'exception de l'échantillon du bivalve *A. alba*. Cependant, pour tenures totales par famille, alors que pour les PCB et les PFAS chaque taxon est significativement différent des deux autres, la situation est plus singulière dans le cas des HBCDD. Ainsi, ces derniers présentent des niveaux de contamination très variables au sein d'un même taxon, sans lien avec leur taux de lipides, en bon accord avec la littérature (Son et al., 2015). Au sein d'un même taxon, il existe des différences inter-spécifiques importantes, notamment concernant la contamination de *Spisula substruncata*, qui pourrait potentiellement s'expliquer par des différences de mode de nutrition avec un part plus ou moins importante de consommation de matière en suspension.

### Effet de la zone d'échantillonnage sur les teneurs en COH

L'effet de la zone sur la contamination est variable selon les familles et les contaminants (Figure 6). Toutefois, si l'on excepte le secteur Chenal qui n'est représenté sur la figure qu'à titre indicatif puisque les mesures effectuées dans ce secteur ne reposent que sur quelques individus de *Crangon*, la Fosse Nord apparaît plutôt plus contaminée que les autres secteurs dans la plupart des cas ( $\sum$ PCB, FOSA et FOSAA,  $\sum$  HBCDD voire  $\sum$  autres PFAS). On peut toutefois noter que pour les PFSA et la  $\sum$ HBCDD, le secteur Embouchure se démarque. Cependant, l'appréciation de l'effet de la zone de prélèvement sur les niveaux de contamination est biaisée dans la mesure où les communautés benthiques diffèrent nettement selon les zones. Il est donc difficile de distinguer l'effet « zone » d'un effet « communauté ». Il ne serait possible de le faire que sur un nombre réduit d'espèces communes aux 3 zones, sans toutefois pouvoir le tester statistiquement en raison du faible nombre d'échantillons résultant de ce tri. Les résultats de l'ACP (Figure 8, haut-gauche) semblent montrer un faible effet de cette zone d'échantillonnage en regard de celui du groupe taxonomique (Figure 8, bas-gauche).

### Variabilité temporelle des teneurs en COH

Les résultats obtenus ne permettent pas de mettre en évidence un effet significatif si l'on considère les résultats par famille de COH (Figure 6). Toutefois, certaines tendances peuvent se retrouver au niveau individuel pour les composés majeurs de chaque famille (Figure 9). A titre d'exemple, pour les HBCDD, les teneurs sont très hétérogènes entre saisons. Ainsi, chez les annélides, la concentration en HBCDD chez *Owenia fusiformis* est 3 fois plus élevée en automne qu'au printemps, alors que la tendance inverse est observée chez *Hediste diversicolor* (facteur 10). A l'opposé, les niveaux de contamination sont plus stables entre le printemps et l'automne chez *Lagis koreni*. Chez les bivalves, on observe autant de variations entre différents pools d'une même espèce et d'une même saison qu'entre deux saisons. La dynamique temporelle apparaît ainsi complexe et l'effet saison n'apparaît donc pas déterminant dans le niveau de contamination des espèces d'invertébrés benthiques, comme le confirment les résultats de l'ACP (Figure 8, haut-droite).

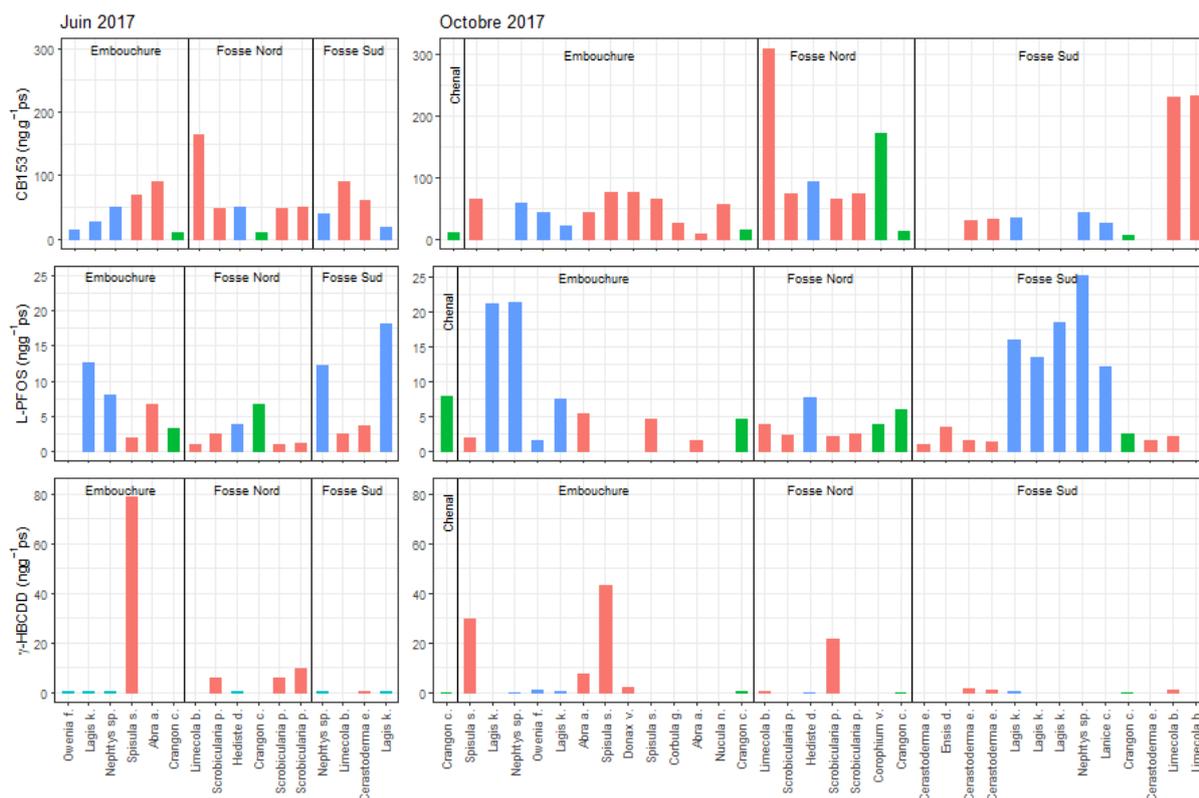


Figure 9. Concentrations en CB-153, L-PFOS et  $\gamma$ -HCBDD dans le benthos (bivalves en orange, crustacés en vert et polychètes en bleu). Etant donné les effectifs très faibles par espèce pour les différentes zones et différentes saisons d'échantillonnage, aucun test statistique n'a pu être réalisé par espèce.

### 1.3.3 Profils de contamination par espèce

Le profil des différents congénères majoritaires des PCB (contribution > 5% de la somme des 19 CB) sont très similaires d'une espèce à l'autre avec une dominance des congénères hexachlorés (CB-138-149-153) (Figure 10). Ce type de profil est très classique dans le biote et fréquemment observé dans de nombreuses espèces (Bodin et al 2007, 2008 ; Bodiguel et al. 2008). Parmi les espèces analysées, seule la crevette grise, *Crangon crangon*, présente un profil un peu différent, caractérisé notamment par une abondance relative plus élevée pour les congénères 28, 118 et 138 (groupe 1) et plus faible pour les congénères 110, 149 et 153 (groupe 2). Ces deux groupes se distinguent par leur capacité à être métabolisés par les systèmes enzymatiques du cytochrome P450 (CYP). Ainsi, les congénères identifiés dans le groupe 1 sont partiellement métabolisable par les CYP1A et 3A, bien identifiés chez plusieurs espèces de poissons (Scornaienchi et al., 2010 ; Smith and Wilson, 2010), mais pas chez les crustacés décapodes. En revanche, les microsomes de l'hépatopancréas provenant de décapode montrent une activité généralement liée aux enzymes de type CYP2 capables de métaboliser les congénères du groupe 2 (Koenig et al., 2012).

Les profils de contamination en HCBDD de la majorité des espèces benthiques sont caractérisés par la prédominance de l'isomère  $\gamma$  (Figure 10). Le second isomère le plus abondant est l' $\alpha$ , l'isomère  $\beta$  est quant à lui détecté chez la plupart des espèces à des niveaux toutefois plus faibles. Chez *Nephtys sp.*, chez qui les niveaux de contamination sont les plus bas, seul l'isomère  $\alpha$  est détecté dans un seul échantillon, induisant un biais dans le profil observé (impact des LOQ différentes entre isomères). Globalement, un enrichissement de l'isomère  $\alpha$  (+16 %) et un appauvrissement de l'isomère  $\gamma$  (- 5%) est observé entre bivalves et annélides, indiquant une bioaccumulation spécifique selon les isomères. Ce résultat est cohérent avec la bioamplification préférentielle de l'isomère  $\alpha$ , croissante avec le niveau trophique des espèces (Zhang et al. 2018) ; ce dernier est, en effet, plus élevé chez les annélides (cf. 2.3.1, signatures isotopiques).

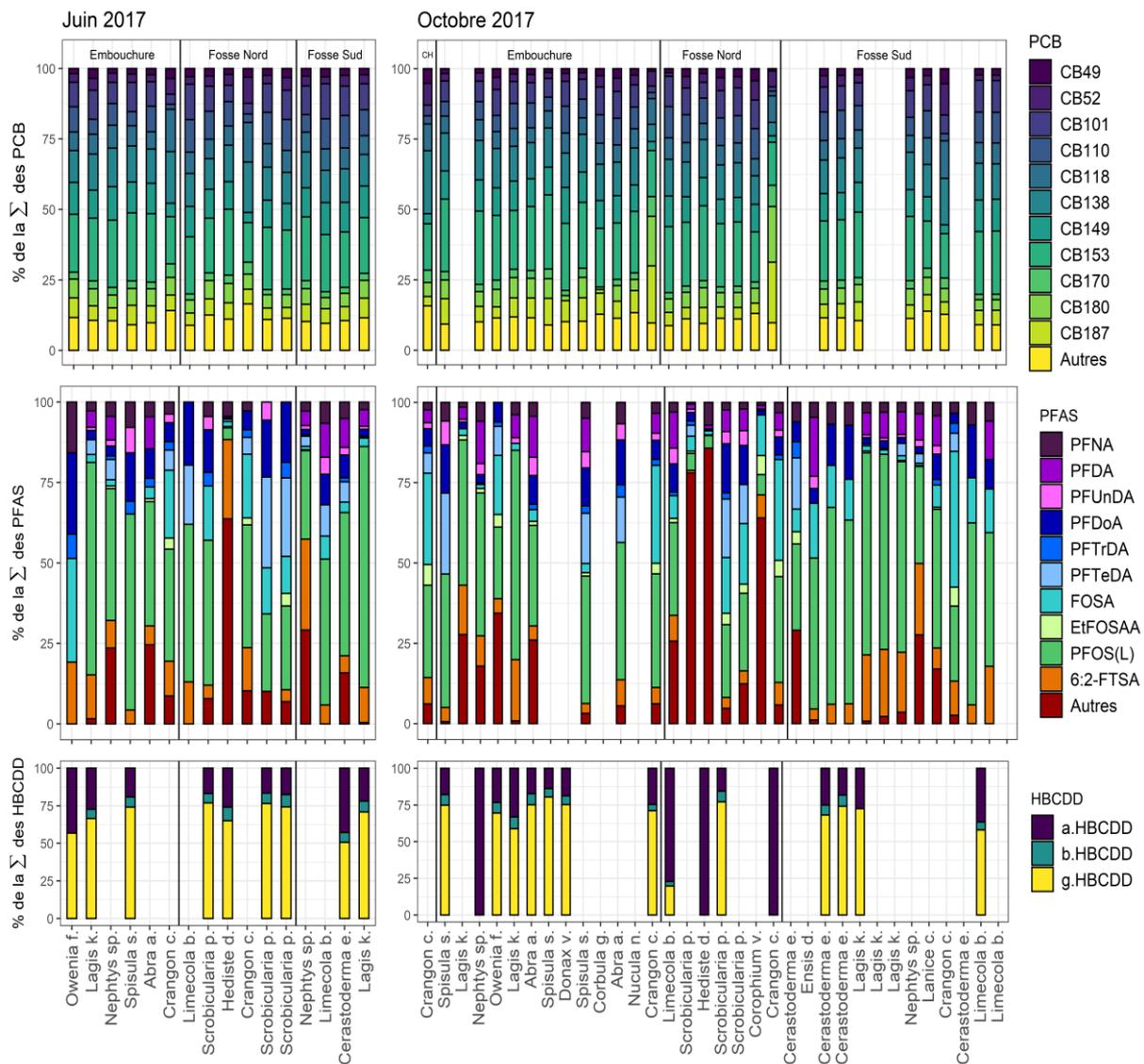


Figure 10. Profils de contamination par espèces, saison et zone pour une sélection des principaux composés de chaque famille

Le profil de contamination pour les PFAS est représenté par l'abondance relative de huit composés, représentatifs de chacun des groupes de PFAS, à l'exception des diPaP. Ces 8 composés ont une contribution relative supérieure à 60 % de la teneur totale en PFAS. Le L-PFOS est le composé majoritaire dans la plupart des espèces, comme observé en Gironde (Munoz et al., 2017). Néanmoins, certaines espèces sont caractérisées par des proportions élevées d'autres composés, par exemple : scrobiculaire (6:2-diPAP), *Corophium* (PFHxA et PFHpA, acides carboxyliques à chaîne courte) ou *Hediste* (PFOA). Le profil atypique des deux derniers taxons a également été observé en Gironde (Munoz et al., 2017) ; il ne peut s'expliquer par le seul régime alimentaire et il est possible que des différences de capacité métabolique soient également à l'origine de ces observations.

## 1.4 Etat de contamination des juvéniles de sole

### 1.4.1 Echantillonnage

Les données utilisées sont issues des campagnes d'échantillonnage réalisées en 2017 et 2018. Les G0 ont tous été échantillonnés en juin et octobre 2017 (mêmes périodes et mêmes zones que le benthos). Des G1 ont été échantillonnés en automne en 2017 et 2018, tandis que des G2 ont été échantillonnés durant l'automne 2018.

En vue des analyses, les G0 ont dû être regroupés en différents pools d'individus de taille comparable ( $n = 30-93$  selon les campagnes), constitués pour chaque saison et chaque zone (Tableau 5). La longueur, la masse fraîche moyenne des individus de chaque pool, ainsi que la teneur en eau et le taux de lipides des échantillons homogénéisés ont également été mesurés. Pour les G1, les analyses et mesures ont été effectuées au niveau individuel (organisme entier éviscéré). Dans le cas des G2, l'effort a porté sur 11 individus femelles, afin d'appréhender le rôle de la maturation sexuelle sur le transfert potentiel des COH vers les gonades et possiblement vers les œufs. Les analyses ont été réalisées sur le foie, les gonades et le restant de l'animal afin d'étudier la distribution tissulaire (organotropisme). Pour comparer la contamination de ces individus avec celles des G0 et des G1, un bilan de masse a été effectué à partir des résultats obtenus pour chaque compartiment/organe, afin d'exprimer la contamination de chaque individu G2 sur la base de l'individu entier éviscéré.

Tableau 5. Récapitulatif prélèvements de soles et des mesures effectuées

Année	Classe d'âge	Mois	Secteurs	Type	PCB/Lip	HBCD	PFA	Biomarqueurs	
2017	G0	juin	Emb	Pool (n=93)	1	0	1	AChE, EROD, VTG	
			FN	Pool (n=32)	2	1	1	AChE, EROD, VTG	
			FS	Pool (n=43)	2	2	2	AChE, EROD, VTG	
			Ch	Pool (n=37)	1	1	1	AChE, EROD, VTG	
		Octobre	Emb	Pool (n=33)	3	3	3	AChE, EROD, VTG	
			FN	Pool (n=30)	3	3	3	AChE, EROD, VTG	
			FS	Pool (n=35)	4	4	4	AChE, EROD, VTG	
		G1	Octobre	φ	Ind entier	15	15	15	AChE, EROD, VTG Histologie foie
		2018	G1	Octobre	φ	Ind entier	10	10	10
G2			φ	Organes	9	5	7	AChE, EROD, VTG Histologie foie/gonades	

\* Compte tenu des faibles quantités de matière du foie et des gonades, la mutualisation n'a pas été possible sur l'ensemble des poissons. Seuls 3 individus ont pu être mutualisés pour l'analyse des 3 familles de contaminants.

Les dosages de COH ont été effectués pour les mêmes composés que pour le benthos : 19 congénères de PCB, 29 composés PFAS et 3 isomères d'HBCD.

## 1.4.2 Régime alimentaire

### Signatures isotopiques du C et du N

Les signatures isotopiques du C et du N ont été déterminées dans les tissus de soles (mutualisation avec le projet CAPES). Dans le cadre de CHOPIN, l'objectif était de coupler ces résultats avec la mesure des niveaux de contamination pour estimer (1) des régimes alimentaires et (2) des facteurs de bioamplification (TMF – Trophic Magnification Factor), idéalement en utilisant le modèle ESCROC développé sur la Gironde (Ballutaud et al., 2019). Malheureusement, en raison des niveaux isotopiques très variables au sein de chaque espèce de proie et d'un échantillonnage insuffisant pour expliquer cette variabilité par une spatialisation ou une temporalisation, le modèle ESCROC n'a pu estimer avec succès ni les régimes alimentaires des différents stades de vie de la sole, ni les TMF des COH (les données ne seront donc pas présentées ici). Les signatures isotopiques sont synthétisées sur la Figure 11. Au niveau du  $\delta^{13}\text{C}$ , on observe une différence significative entre les G2 et les deux autres classes d'âge (G0/G1), probablement en lien avec la différence de zone de capture (secteur d'Octeville pour les G2) ; cette différence spatiale est d'ailleurs observable pour les G0, le secteur embouchure présentant en effet une signature distincte des autres secteurs. On constate également une nette augmentation du  $\delta^{15}\text{N}$  chez les G0 durant leurs premiers mois dans l'estuaire, traduisant une évolution de leur régime alimentaire ([Tableau A4](#) en annexe, page 105) tandis que cette signature n'est pas différente entre G1 et G2, probablement en lien avec l'exploitation de ressources trophiques différentes (et dans des secteurs différents, cf.  $\delta^{13}\text{C}$ ) par les individus de ces deux classes d'âge.

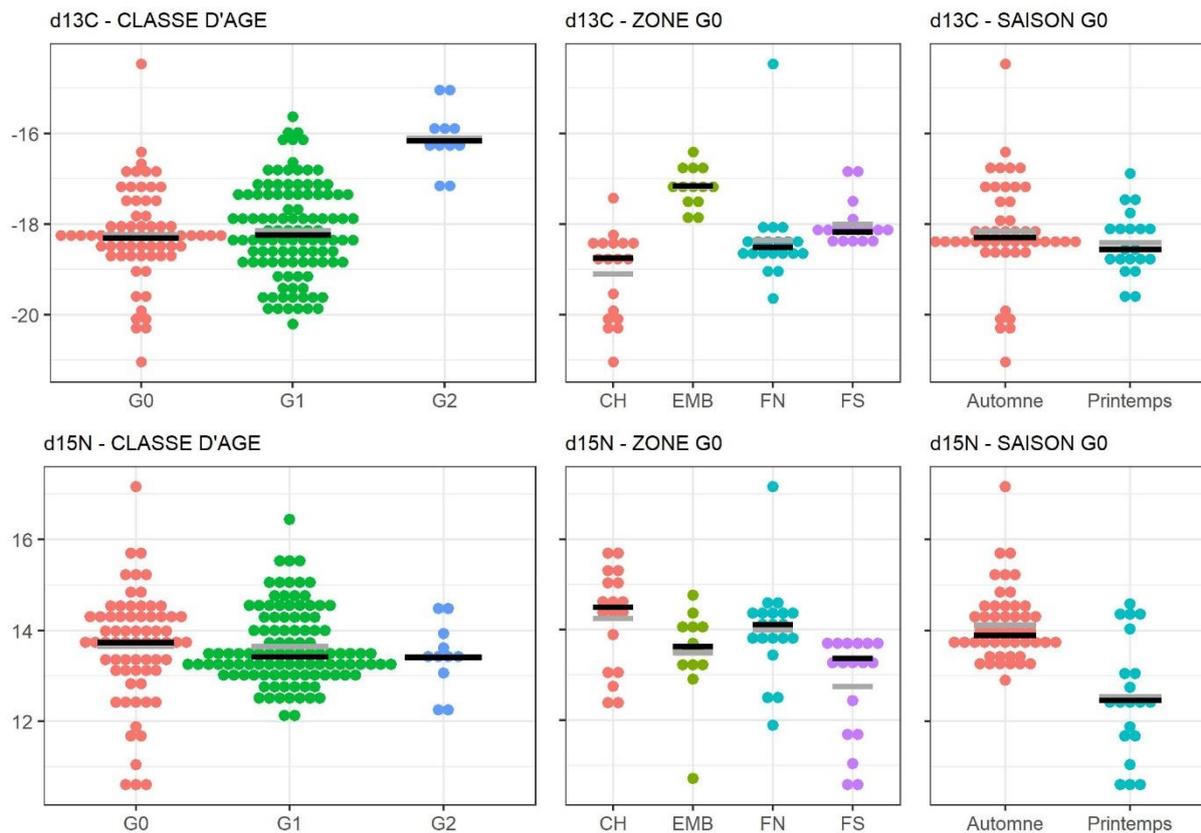


Figure 11. Signatures isotopiques du carbone et de l'azote (C et N) des juvéniles de sole par classe d'âge (G0 à G2), secteur et saison. Les moyennes sont figurées en gris et les médianes en noir.

## Contenus stomacaux

Les contenus stomacaux ont ici été étudiés pour répondre à deux objectifs. Le premier était d'approfondir les connaissances très parcellaires du régime alimentaire des juvéniles de sole commune (notamment dans l'estuaire de la Seine), en particulier celui des G0. En effet, celui-ci n'avait été étudié que pour les G1, seulement à l'automne, et avait mis en évidence une variation spatiale (Morin et al., 1999). Ces nouvelles connaissances permettent donc de confirmer ou d'infirmer le choix des espèces de benthos dont l'échantillonnage était compatible avec les contraintes de dosages de contaminants (i.e., quantité et fraîcheur des organismes). Les travaux de dosages et d'étude des contenus stomacaux ayant été concomitants, cette analyse n'a pu néanmoins être conduite qu'*a posteriori*. Le second objectif était de déterminer dans quelles proportions les soles se nourrissaient des différentes proies, afin d'en déduire leur contamination par voie trophique, notamment pour l'étape de modélisation toxico-cinétique.

Les principales proies des soles ainsi que leur abondance dans le bol alimentaire des soles ont été identifiées par analyse des contenus stomacaux de 552 individus issus du projet CAPES capturés au printemps et à l'automne 2017 pour les G0 et G1, et à l'automne 2018 près d'Octeville pour les G2.

Parmi les 37 principales espèces retrouvées dans les contenus stomacaux, toutes ne font pas partie des 16 espèces ayant pu être dosées en contaminants. Ainsi, les espèces dosées représentent entre 14 (FS en automne) et 63% (FS au printemps) d'occurrence dans les contenus stomacaux des G0. Il faut ici noter que, dans le cas du secteur FS en automne, les annélides polychètes de type *Polynoidae* représentaient près de 58% des occurrences dans le bol alimentaire. Si l'on omet ces proies, dont l'occurrence dans les estomacs peut revêtir un caractère exceptionnel car elles ne sont pas répertoriées dans la littérature comme des proies préférentielles, la part des espèces présentes dans les contenus stomacaux et pour lesquelles des dosages de COH ont été effectués monte à 72%.

Les espèces pour lesquelles les dosages de COH n'ont pu être effectués sont majoritairement des crustacés. Outre les raisons exposées précédemment, plusieurs raisons techniques expliquent l'absence de dosage pour ces espèces. Dans le cas des copépodes Harpacticoides, étant donné leur très faible taille (quelques millimètres), un très grand nombre d'individus serait nécessaire pour avoir la quantité de matière nécessaire aux multiples dosages de COH et leur identification nécessiterait une fixation incompatible avec les analyses de COH. Pour les espèces du genre *Diastylis* et *Ostracoda*, leur répartition spatiale ne se faisant pas par « patch » et seulement quelques individus, d'au maximum 1cm x 1mm, peuvent être retrouvés dans un échantillon de 10L de sédiment ; ceci rend impossible l'acquisition de quantités suffisantes pour le dosage des COH. *Polydora ciliata* et, plus globalement la famille des *Spionidae*, vit dans des tubes de sédiment ou des galeries forées dans des substrats plus grossiers, ce qui les rend difficiles à repérer. Travailler sur ces espèces nécessiterait de les retirer de leurs loges avant analyse, une manipulation trop longue pour garantir la fraîcheur des organismes sans conservation. Globalement, seule l'espèce *Phaxas pellucidus* aurait techniquement pu être échantillonnée pour les dosages mais elle n'avait pas été initialement sélectionnée, en raison de l'absence de connaissances préalables sur sa présence dans le régime alimentaire des soles.

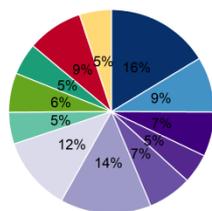
A l'inverse, 7 espèces de bivalves identifiées précisément pour les échantillonnages de benthos à analyser en contaminants n'ont pu être identifiées dans les contenus stomacaux (i.e. *Donax vittatus*, *Corbula gibba*, *Ensis directus*, *Limecola balthica*, *Nucula nitidosa*, *Scrobicularia plana*, *Spisula subtruncata*). Ces espèces étant des bivalves, seuls les siphons sont retrouvés dans les estomacs des soles, ce qui ne permet pas d'identifier précisément les espèces. On ne peut donc pas écarter l'hypothèse que ces espèces dosées soient présentes dans le régime alimentaire des soles, à l'exception d'*Ensis directus* qui possède un siphon caractéristique. On peut donc supposer que cette espèce, bien que retrouvée en forte abondance dans le sédiment, ne fait effectivement pas partie du régime alimentaire majoritaire des soles.

La Figure 12 propose une synthèse des résultats ; par classe d'âge et par zone dans le cas des G0, supposés très peu mobiles (*n.b.* hypothèse soutenue par les résultats du projet CAPES) et dont le contenu stomacal est donc supposé représentatif de la zone de prélèvement. Les résultats

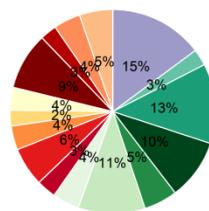
présentés correspondent aux taux d'abondance des principales proies, calculés en rapportant les médianes des abondances par espèce à la somme des médianes des abondances des différentes proies dans les tractus. Au sein de chaque groupe de soles, seules les proies représentant plus de 10% du nombre de proies total dans chaque tractus et présentes dans plus de 10% des estomacs ont été sélectionnées.

Ainsi, le régime alimentaire des G0 apparaît majoritairement constitué d'espèces d'annélides polychètes quelle que soit la saison, à l'exception des G0 d'embouchure et des G0 de Fosse Nord à l'automne. L'autre partie du régime se compose, environ à parts égales, de bivalves et de crustacés. Les polychètes représentent environ la moitié du régime en chenal, embouchure et fosse nord, et les deux tiers du régime en fosse sud. Les crustacés sont plus abondants dans les régimes de printemps du chenal et d'automne en fosse nord, alors qu'ils sont absents du régime d'automne en fosse sud. Le régime des G1 est constitué environ pour moitié de bivalves. Au printemps, l'autre moitié se compose à parts égales de polychètes et de crustacés alors que les crustacés sont peu abondants dans le régime d'automne. Le régime des G2 n'a pu être étudié qu'en automne 2018, face à Octeville, en baie de Seine. Les bivalves, polychètes et crustacés sont globalement présents en proportions comparables, avec une légère dominance des polychètes et la présence d'une espèce d'ophiure (*Acrocnida brachiata*) non retrouvée dans le benthos vivant dans l'estuaire.

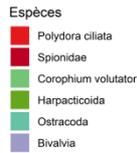
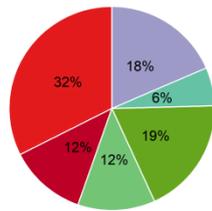
G0 embouchure printemps (n=24)



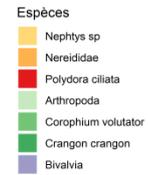
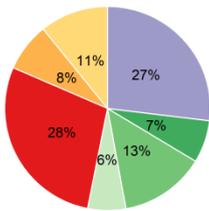
G0 embouchure automne (n=29)



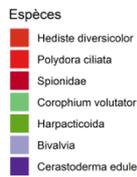
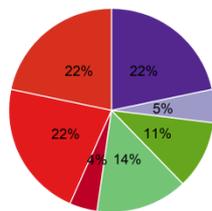
G0 chenal printemps (n=45)



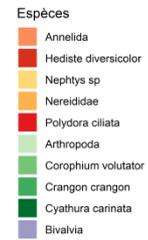
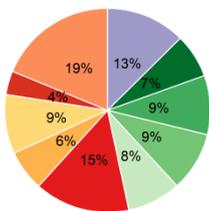
G0 chenal automne (n=18)



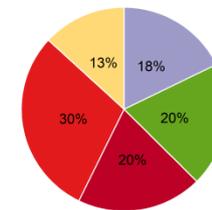
G0 Fosse Nord printemps (n=32)



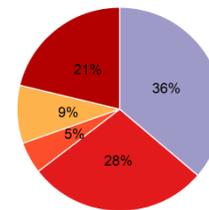
G0 Fosse Nord automne (n=38)



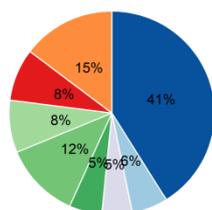
G0 Fosse Sud printemps (n=28)



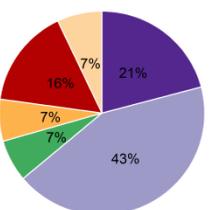
G0 Fosse Sud automne (n=40)



G1 printemps (n=170)



G1 automne (n=112)



G2 automne (n=16)

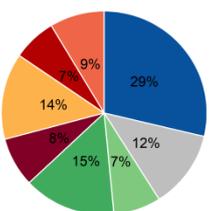


Figure 12. Taux d'abondance des proies par groupe de soles. Mollusques : bleu-violet, Arthropodes : vert, Annélides : jaune-rouge-marron. Biométrie et croissance

Les données brutes de taille et de poids par individu sont disponibles dans la base de données du projet CHOPIN. Le sexe a également été déterminé pour les soles G1 et G2. L'indice de condition de Fulton a été calculé à partir de la longueur totale (Lt) et de la masse fraîche (M) selon la formule suivante :  $100 \cdot M / Lt^3$ .

### Relation taille/poids sur l'ensemble des soles

La relation taille-poids des juvéniles de soles collectés dans le cadre de ce projet (n= 344 soles) est représentée sur la Figure 13. Seule la classe d'âge G1 a été échantillonnée sur les deux années. Les caractéristiques biométriques sont similaires en 2017 et 2018.

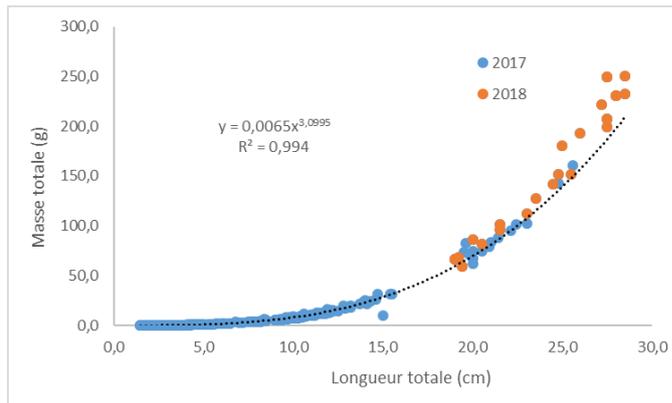


Figure 13. Relation Longueur totale – Masse totale des juvéniles échantillonnés dans l'estuaire de la Seine

Sur la base de ces mesures, une relation allométrique classique de type  $M = aL^b$  (où M est la masse totale en g et L la longueur totale en cm) a pu être estimée. Les coefficients obtenus ( $a = 0,0065$  et  $b = 3,0995$ ) sont cohérents avec les estimations données par Fishbase (Froese and Pauly, 2019) :  $a=0.00759$  (0.00629 – 0.00915) et  $b=3.06$  (3.00 – 3.12).

### Biométrie par classe d'âge et période de prélèvement

Les caractéristiques biométriques des différents échantillons sur lesquels les mesures de contaminants ont été réalisées sont résumées dans la Figure 14.

L'une des originalités de ce projet réside dans la détermination de la contamination des soles lors de la période initiale de leur « colonisation » de la nurserie de l'estuaire de Seine. Ainsi, les individus échantillonnés en juin 2017 sont de très jeunes individus, récemment métamorphosés et probablement arrivés dans l'estuaire depuis quelques semaines. La longueur totale de ces individus était inférieure à 4 cm et la pigmentation de l'épiderme encore peu prononcée (Figure 15). Or, selon la relation taille-âge des soles (Deniel, 1990), les individus G0 de juin 2017 auraient moins de 3 mois et, compte tenu de la durée du stade larvaire avant métamorphose (26 jours, Richard et al., 1991), leur colonisation de l'estuaire serait récente (de l'ordre de quelques semaines), ce qui confirmerait l'hypothèse initiale.

Compte tenu de la masse des individus G0, et afin d'avoir suffisamment de matière pour réaliser les mesures des différentes familles de COH sur les mêmes échantillons, des pools d'individus éviscérés ont été réalisés par secteur de prélèvement et par campagne. La constitution de ces pools a également été dictée par la date de prélèvement et la masse des individus. La date de capture pourrait en partie expliquer les différences observées au niveau de la longueur totale et de la masse pour les G0 de printemps mais pas pour ceux d'automne. Les individus G1 de 2017 présentent globalement des valeurs biométriques supérieures aux G1 de 2018. Toutefois ces différences ne sont significatives que pour l'indice de condition (K) ( $p=0,02$ ).

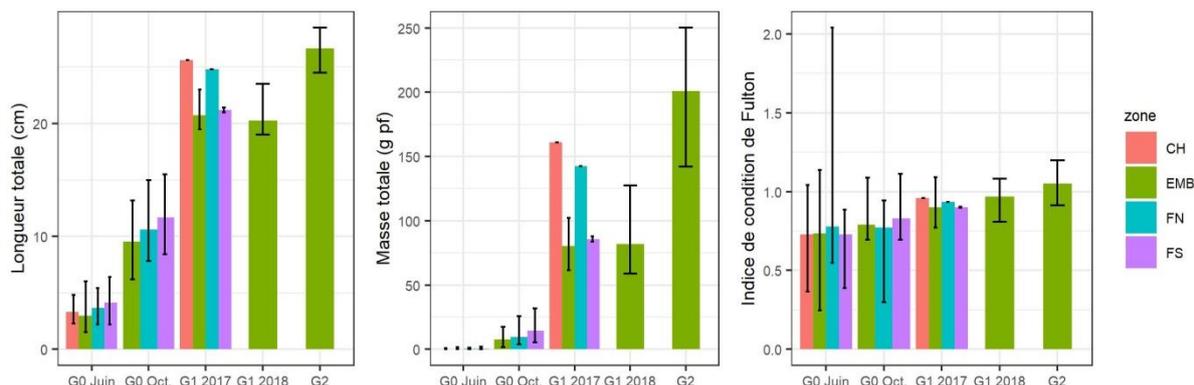


Figure 14. Biométries moyennes, min et max (Taille, masse et indice de condition) des individus échantillonnés en juin et octobre 2017 pour les G0, en octobre 2017 et octobre 2018 pour les G1 et en octobre 2018 pour les G2.



Figure 15. Photo de sole G0 de juin 2017

Pour les individus G2, l'effort a porté sur 11 individus femelles, de manière à appréhender le rôle de la maturation sexuelle sur le transfert potentiel des COH vers les gonades et possiblement vers les œufs.

Pour les individus G0 et G1, aucun chevauchement de taille n'a été observé (Figure 14). En revanche, les mesures de longueur des individus G1 de FN et de CH sont à la fois éloignées des valeurs des autres G1 et proches des biométries des G2, notamment pour deux individus.

### Taux de croissance

Les taux de croissance ( $g$  en  $\text{mg}\cdot\text{j}^{-1}$ ) ont été estimés pour les G0 entre juin et octobre 2017, sur la base des masses fraîches et des dates de pêche de début (1) et de fin (2) de la période de croissance étudiée, en utilisant l'équation suivante :

$$g = \exp\left(\frac{\text{Ln } M_{\text{date}_2} - \text{Ln } M_{\text{date}_1}}{\text{date}_2 - \text{date}_1}\right) - 1$$

où  $M_{\text{date}_1}$  est la masse d'un poisson échantillonné en début de période, à la  $\text{date}_1$  et  $M_{\text{date}_2}$  celle d'un poisson échantillonné à la  $\text{date}_2$ .

Ce mode de calcul permet de tenir compte d'une possible variation de la durée de présence sur zone en fonction du couple de poissons comparés. Afin d'obtenir une distribution de la valeur possible de ce taux de croissance sur la période étudiée par secteur, seules les combinaisons au sein d'un même secteur ont été considérées. Il en ressort que les taux de croissance du secteur Emb ( $35,8 \pm 1,2 \text{ mg}\cdot\text{j}^{-1}$ ) semblent en moyenne légèrement supérieurs à ceux des deux autres secteurs (FN :  $32,4 \pm 3,7 \text{ mg}\cdot\text{j}^{-1}$ ; FS :  $26,6 \pm 5,2 \text{ mg}\cdot\text{j}^{-1}$ ). Toutefois, compte tenu des faibles effectifs par zone (3 à 8 combinaisons selon les secteurs), la significativité de ces différences n'a pas été testée et ces résultats sont donnés à titre indicatif.

### 1.4.3 Niveaux et profils de contamination des soles

#### Fréquence de détection

Tous les congénères de PCB ont systématiquement été détectés dans les échantillons analysés. Les congénères 52, 101, 110, 118, 138, 149, 153, 170, 180 et 187 ont été retrouvés à plus de 5% de la somme des PCB dans au moins un échantillon. Seul l'isomère  $\alpha$ -HBCDD a été retrouvé dans plus de 50% des échantillons, alors que les isomères  $\beta$  et  $\gamma$  ont été plus sporadiquement (10% et 16% des échantillons). L'isomère linéaire du PFOS (L-PFOS) et le PFNA ont été détectés dans 100% des échantillons de soles. A l'inverse, plusieurs PFAS recherchés n'ont jamais été détectés (PFHxA, FOSAA, PFBS, PFHpS, PFECHS, 4:2-FTS, 10:2 FTS, 6:2 diPAP, HFPO-DA et NaDONA). Les composés suivants ont été retrouvés dans plus de 50% des échantillons et à plus de 5% de la somme des PFAS dans au moins un échantillon : L-PFOS, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoA, PFTTrDA, PFTeDA et FOSA.

#### Niveaux et Profils de contamination

Les teneurs des COH (somme par famille) sont représentées ci-après : teneurs moyennes par secteur (Figure 16) et teneurs en fonction de la classe d'âge, de la zone d'échantillonnage ou de la saison de capture (Figure 17). Les valeurs moyennes, médianes, minimales et maximales ainsi que les effectifs analysés et <LOQ par famille sont renseignées en annexe ([Tableau A3](#), page 104).

Les profils de contamination sont résumés dans la Figure 18 par classe d'âge, saison et zone pour les principaux composés de chaque famille.

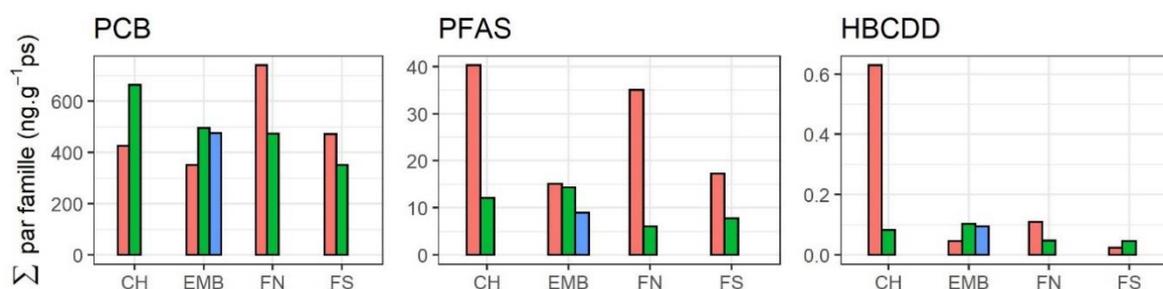


Figure 16. Niveaux moyens de contamination des soles par classe d'âge, sur chaque secteur (rose : G0, vert : G2, bleu : G2)

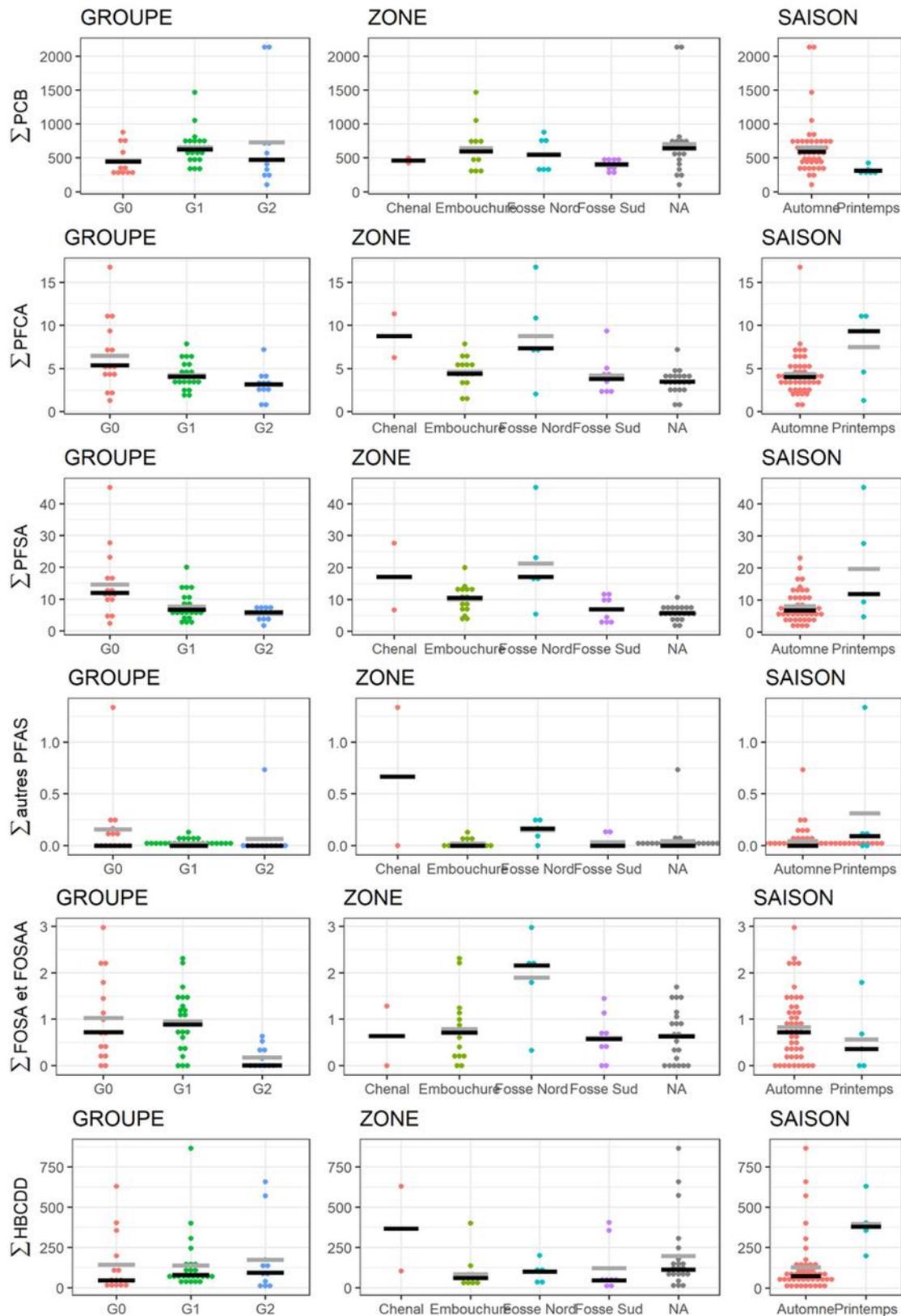


Figure 17. Somme des différentes familles et sous-familles de contaminants dans les soles (ng g<sup>-1</sup> ps, sauf HBCDD, pg g<sup>-1</sup> ps) en fonction de la classe d'âge, de la zone de prélèvement et de la saison de capture. Les moyennes sont en gris et les médianes en noir. Valeurs données en annexes (Tableau A2). La zone Chenal est présentée à titre indicatif.



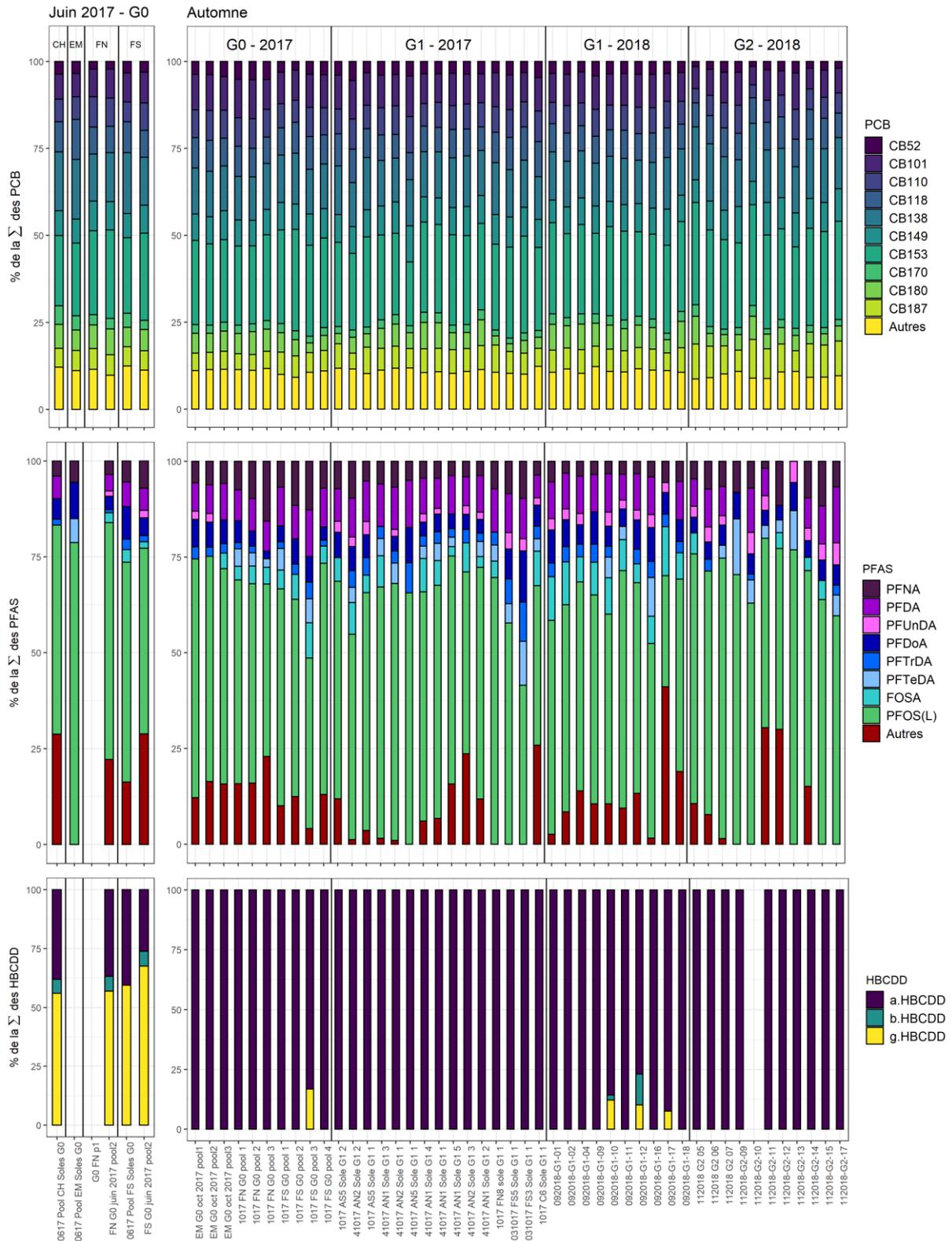


Figure 18. Profils de contamination des soles en composés principaux normalisés par la somme des familles de contaminants.

## Soles G0

Les niveaux de contamination des G0 par les trois familles de COH (représentés par la teneur totale par famille et le composé majoritaire de chacune de ces familles) sont présentés dans le Tableau 6.

Les niveaux de contamination en PCB restent élevés en estuaire de Seine au regard des niveaux rencontrés dans des juvéniles de poissons plats provenant d'autres estuaires européens (Gironde : Lauzent, 2018 ; Mondego et Vilaine : Borcier et al. 2018). Les niveaux de contamination du CB-153 chez les G0 collectés juste après le recrutement sont relativement homogènes et varient entre 58 et 86 ng.g<sup>-1</sup> ps dans les secteurs Embouchure et Chenal respectivement. Ces niveaux sont plus faibles que ceux mesurés dans le copépode *Eurythemora affinis* en 2002-2005 (200 ng.g<sup>-1</sup> ps, Cailleaud et al 2007a), les moules *Mytilus edulis* (200-300 ng.g<sup>-1</sup> ps) ou les soles en 2010 ( $\approx$  800 ng.g<sup>-1</sup> ps) (Dargnat et Fisson, 2010), probablement en partie du fait du faible temps passé dans l'estuaire. Après 4 mois passés dans l'estuaire, les niveaux de contamination en PCB augmentent significativement ([Tableau A5](#) en annexe page 105), d'environ un facteur deux pour le CB-153.

Chez les soles G0, les niveaux de contamination en HBCDD présentent des valeurs plusieurs ordres de grandeur inférieures à celles des deux autres familles de COH. Les teneurs totales en HBCDD sont ainsi comprises entre 0.2 et 0.6 ng.g<sup>-1</sup> ps chez les individus de juin et entre 0.01 et 0.1 ng.g<sup>-1</sup> ps chez les individus d'octobre. Comme pour les PCB, les individus de juin présentent des niveaux de contamination plus élevés que ceux d'octobre, ce qui suggère des dynamiques de contamination différentes entre ces deux familles. Ces résultats ne permettent pas de conclure à un effet secteur en raison de l'hétérogénéité intra-secteur, aussi importante qu'entre secteurs. Les niveaux de contamination en HBCDD rapportées dans la littérature montrent également une forte variabilité inter-individuelle (Cruz et al., 2015). Les concentrations déterminées chez les G0 de juin sont bien supérieures à celles déterminées chez des individus de l'estuaire de la Seine âgés de 2 ans prélevés en septembre 2018 (campagne Seli, DCSMM ;  $\Sigma$ HBCDD : 7 et 37 pg g<sup>-1</sup> ps ; comm. Ifremer), tandis que celles des G0 d'octobre sont du même ordre de grandeur. Les niveaux de PFAS totaux dans les soles G0 sont compris entre 6 et 58 ng.g<sup>-1</sup> ps et ne varient pas significativement entre les deux campagnes d'échantillonnage ([Tableau A5](#)). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées en Gironde (Munoz et al., 2017).

Sur la base de cet échantillonnage, l'influence du secteur de prélèvement ne peut être mise statistiquement en évidence chez les G0, quelle que soit la famille de COH considérée. Le secteur FN semble plus contaminé mais cette hypothèse mériterait d'être testée sur un effectif plus important.

Les profils de contamination en PCB chez les G0 sont peu variables entre secteurs et entre les deux saisons (Figure 18). Le profil de contamination des PCB est dominé par les congénères penta (101, 110, 118) et hexachlorés (138, 149, 153), observation classique chez les poissons (Schnitzler et al, 2011 ; Squadrone et al., 2015). La principale différence entre les échantillons de juin et d'octobre est représentée par l'inversion des proportions relatives des deux congénères prédominants CB-138 et CB-153, qui pourrait traduire une voie de contamination différente et notamment un apport par les MES ou le sédiment plus important pour les très jeunes individus. Les profils de contamination en HBCDD varient fortement entre juin et octobre : alors que l'isomère  $\gamma$  est majoritaire chez les individus de juin, c'est l'isomère  $\alpha$  qui est prédominant chez les individus d'octobre (Figure 18). Ces résultats suggèrent une bio-isomérisation chez la sole, précédemment décrite chez d'autres espèces de poisson (Zhang et al., 2014). Une différence de voies de contamination chez les G0 de juin pourrait également expliquer les profils observés. Par ailleurs, l'isomère  $\alpha$  se caractérise par une capacité à être bioaccumulé plus élevée que l'isomère  $\gamma$  et il est également plus persistant (Du et al., 2012), ce qui conduirait à une bioaccumulation préférentielle chez les G0 plus âgés. S'agissant des PFAS, les profils des soles G0 sont largement dominés par le L-PFOS (45 à 79 % de  $\Sigma$ PFAS) avec une contribution notable des acides carboxyliques (C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>) et n'évoluent pas temporellement. Le L-PFOS est très fréquemment le composé majoritaire chez les poissons (Munoz et al., 2017; Nakata et al., 2006).

Le taux de lipides est fréquemment considéré comme un déterminant majeur de la bioaccumulation des COH lipophiles (Hawler & Connel, 1988). Chez les soles G0, les teneurs en PCB sont effectivement corrélées avec les taux de lipides (Figure 19). Cette corrélation se vérifie également dans le cas du  $\alpha$ -HBCDD, mais uniquement pour les individus prélevés en automne (Figure 19). Dans la continuité des observations faites sur les profils de contamination (Figure 18), ceci suggère l'existence d'une source différente en HBCDD pour les très jeunes individus. Celle-ci pourrait être liée soit à un régime alimentaire différent (consommation de proies plus contaminées) soit à une voie de contamination différente pour les plus jeunes individus (ex : transfert passif cutané). A l'inverse des deux autres familles, les PFAS ne sont pas connus pour leur affinité avec les lipides mais plutôt pour leur forte affinité avec certaines protéines comme l'albumine sérique et les protéines de liaison aux acides gras (Hu et al., 2002; Luebker et al., 2002).

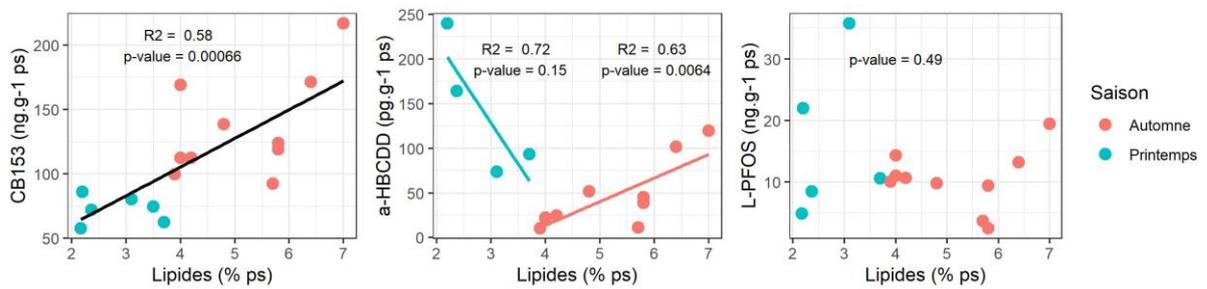


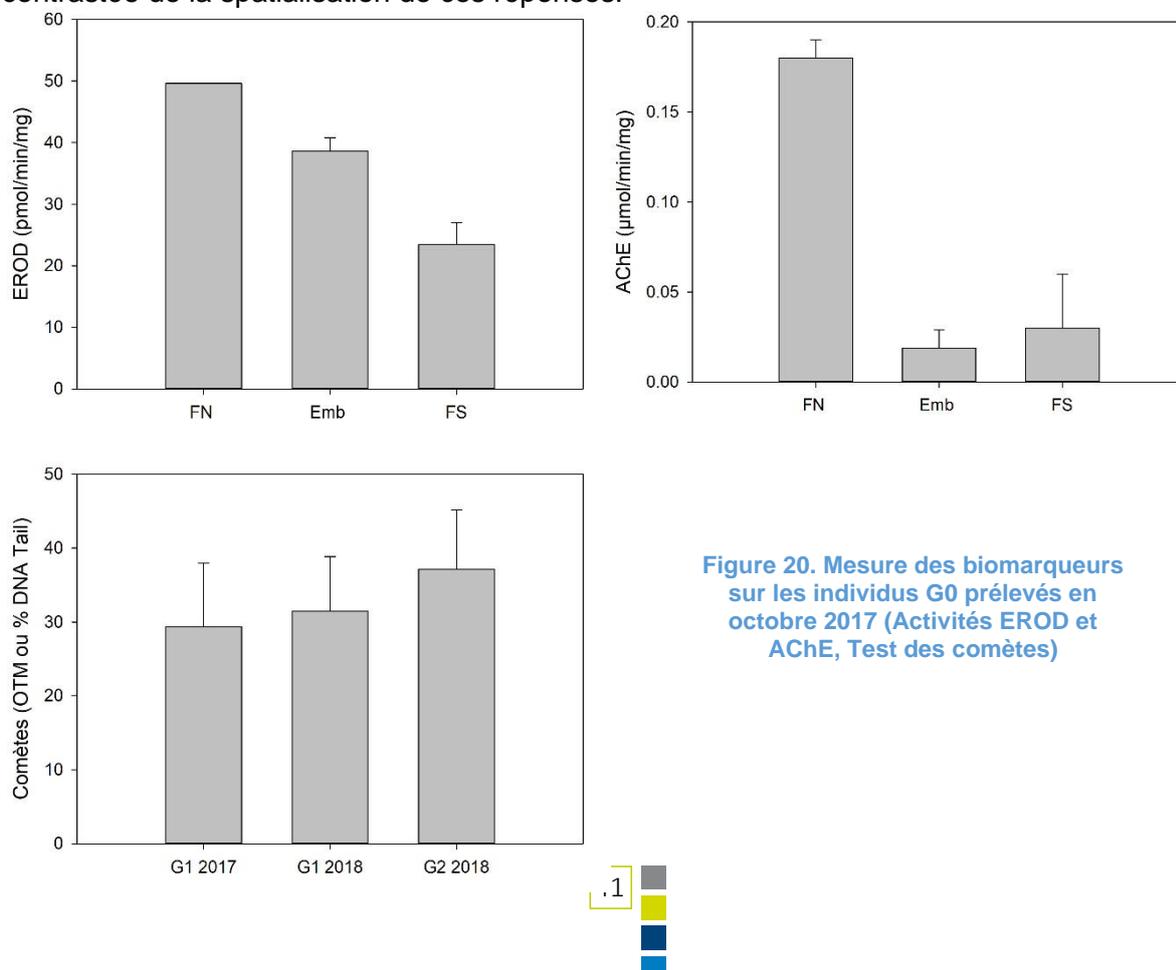
Figure 19. Relations entre les teneurs du CB-153, du  $\alpha$ -HBCDD et du L-PFOS et le taux de lipides totaux dans les soles G0.

Tableau 6. Niveaux de contamination (en pg ou ng g<sup>-1</sup> de poids sec) des soles G0 sur trois secteurs et deux saisons (na = non analysé). Date : date de capture dans le milieu ; Lt : longueur totale en cm ; Mt : masse totale en g ; %Lip : taux de lipides totaux.  $\Sigma$  HBCDD : somme des 3 isomères, valeurs < LOQ considérées arbitrairement comme égales à 0 ;  $\Sigma$  PFAS : 31 composés, valeurs < LOQ considérées comme égales à 0

Saison	Zone	Date	Pool	Lt (cm)	Mt (g pf)	FultonK	Lip (%ps)	$\Sigma$ PCB (ng.g <sup>-1</sup> ps)	CB-153 (ng.g <sup>-1</sup> ps)	$\Sigma$ PFAS (ng.g <sup>-1</sup> ps)	L-PFOS (ng.g <sup>-1</sup> ps)	$\Sigma$ HBCDD (pg.g <sup>-1</sup> ps)	$\alpha$ -HBCDD (pg.g <sup>-1</sup> ps)	
Printemps 2017	EMB	11/06	P1 (n=93)	3,0 ± 0,9	0,2 ± 0,3	0,7 ± 0,1	2,2	276	58	6,2	4,9	na	na	
	FN	11/06	P1 (n=19)	3,1 ± 0,5	0,2 ± 0,1	0,8 ± 0,3	3,5	3097	75	na	na	na	na	
		29/06	P2 (n=13)	4,6 ± 0,6	0,8 ± 0,3	0,8 ± 0,1	3,1	315	80	58	36	200	74	
	FS	15/06	P1 (n=23)	3,3 ± 0,9	0,3 ± 0,3	0,7 ± 0,1	2,4	332	72	15	8,5	405	164	
		29/06	P2 (n=20)	5,1 ± 0,7	1,0 ± 0,4	0,7 ± 0,1	3,7	249	63	22	11	356	93	
	CH	15/06	P1 (n=37)	3,3 ± 0,6	0,3 ± 0,2	0,7 ± 0,1	2,2	4276	86	40	22	630	240	
Automne 2017	EMB	08/09	P1 (n=12)	8,4 ± 1,5	5,0 ± 2,7	0,8 ± 0,1	4,2	465	113	17	11	24	24	
		08/09	P2 (n=12)	8,9 ± 1,5	6,1 ± 3,0	0,8 ± 0,1	4,0	481	112	19	11	21	21	
		05/10	P3 (n=9)	11,9 ± 0,7	13,5 ± 2,7	0,8 ± 0,1	4,8	582	139	17	9,8	52	52	
	FN	05/10	P1 (n=11)	9,6 ± 0,9	6,8 ± 1,7	0,8 ± 0,0	4,0	742	169	27	14	22	22	
		05/10	P2 (n=10)	9,9 ± 0,6	7,8 ± 1,4	0,8 ± 0,1	6,4	763	171	25	13	102	102	
		05/10	P3 (n=9)	12,6 ± 1,4	14,9 ± 4,8	0,7 ± 0,2	7,0	879	217	43	19	119	119	
		13/10	P1 (n=8)	9,7 ± 0,8	7,6 ± 1,9	0,8 ± 0,1	3,9	370	100	18	10	10	10	
	FS	13/10	P2 (n=6)	10,0 ± 0,6	7,7 ± 1,2	0,8 ± 0,0	5,7	318	93	7,1	3,6	11	11	
		13/10	P3 (n=10)	12,4 ± 1,2	16,8 ± 6,7	0,8 ± 0,1	5,8	473	124	5,4	2,4	47	39	
		13/10	P4 (n=11)	13,4 ± 1,4	20,9 ± 6,8	0,8 ± 0,1	5,8	463	119	15	9,4	45	45	
								<b>Min</b>	<b>249</b>	<b>58</b>	<b>5,4</b>	<b>2</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
								<b>Max</b>	<b>879</b>	<b>217</b>	<b>58</b>	<b>36</b>	<b>630</b>	<b>240</b>
								<b>Moyenne</b>	<b>465</b>	<b>112</b>	<b>22</b>	<b>12</b>	<b>146</b>	<b>73</b>
								<b>Médiane</b>	<b>445</b>	<b>106</b>	<b>18</b>	<b>11</b>	<b>49</b>	<b>48</b>

Afin d'évaluer l'exposition des juvéniles de soles à la contamination chimique globale de l'estuaire, une approche basée sur la mesure de trois biomarqueurs a été proposée : activités EROD, COMET et AChE, cette dernière pouvant également être utilisée comme biomarqueur d'effet. De nombreux composés organohalogénés dont la structure permet la liaison sur les récepteurs aux hydrocarbures aromatiques (AhR) sont des inducteurs privilégiés de l'activité EROD qui traduit l'exposition à ces xénobiotiques. De même, de nombreux micropolluants sont connus pour leur capacité à perturber la transmission de l'influx nerveux. Ces effets neurotoxiques peuvent potentiellement induire des perturbations du comportement (alimentation, mobilité...) susceptibles d'entraîner la mort de l'organisme. Ils peuvent également, à terme, induire des perturbations populationnelles expliquant ainsi l'intérêt de l'AChE en tant que biomarqueur de neurotoxicité (biomarqueur d'effet). L'exploitation des analyses obtenues pour ces biomarqueurs chez la sole est ici remise en contexte grâce aux acquis du projet SA 5 ECOTONES. En outre, pour mieux évaluer l'impact de cette contamination sur l'état de santé global des individus, ces mesures ont été complétées par une analyse histologique des atteintes hépatiques, de l'état de maturité des gonades chez les femelles G2. Le choix de biomarqueurs peu spécifiques d'une famille de xénobiotiques est ici volontaire, car CHOPIN n'avait pas pour objectif de mettre en évidence d'éventuels effets toxiques spécifiquement associés à l'imprégnation des individus par les COH ; il s'agissait ici d'appréhender les conséquences de l'exposition des juvéniles de soles à la contamination globale de l'estuaire.

Parmi les individus G0 prélevés en octobre 2017, ceux prélevés sur le secteur FS présentent l'activité EROD la plus faible ainsi qu'une faible dégradation de l'ADN au niveau des érythrocytes (Figure 19). Au contraire, la mesure de ces deux biomarqueurs suggère une exposition accrue des individus prélevés sur les secteurs FN et Emb par des molécules capables d'induire une réponse pour ces deux biomarqueurs (ex : HAP). Inversement, la mesure de l'activité AChE sur les individus G0 met en évidence une inhibition importante de cette activité sur les individus prélevés sur les secteurs Emb et FS (Figure 19), suggérant une exposition plus importante due, sur le secteur FN, aux molécules susceptibles d'inhiber cette activité (carbamates, organophosphates...). Ces résultats apportent ainsi une évaluation contrastée de la spatialisation de ces réponses.



## Soles G1

Les niveaux de contamination des trois familles de COH ainsi que le taux de lipides totaux (écart-type relatif de l'ordre de 30%) présentent une forte variabilité inter-individuelle, quelle que soit l'année considérée (2017 ou 2018, cf. Tableau 7). Les concentrations en PCB et HBCDD étant corrélées significativement avec le taux de lipides ( $R^2 > 0.35$  ;  $p > 0,05$ ), cette variabilité du taux de lipides explique en partie la variabilité observée pour ces deux composés.

Les différences observées entre les niveaux de contamination (en ps) entre les individus G1 de 2017 et de 2018 ne sont significatives ni pour les PCB, ni pour les PFAS. Pour le  $\alpha$ -HBCDD, les niveaux de contamination des G1 prélevés en 2018 sont significativement plus importants que ceux des soles prélevées en 2017 ([Tableau A5](#)). Ces différences entre familles de contaminants pourraient être liées à une dynamique temporelle des apports continentaux plus soumise aux variations hydrologiques pour des contaminants plus récemment réglementés tels que le HBCDD que pour des contaminants historiques comme les PCB (résultant d'apports historiques), même si aucun élément ne permet ici d'étayer concrètement cette hypothèse.

Les profils de contamination des PCB sont très similaires d'une année à l'autre et semblables aux observations dans les individus G0, avec une prédominance des congénères hexa-, penta- et hepta-chlorés. L'empreinte de contamination en HBCDD est très largement dominée par l' $\alpha$ -HBCDD sur l'ensemble des individus, comme pour les G0 de la campagne d'octobre, ce qui est cohérent avec le comportement de cet isomère. Chez les individus présentant les teneurs les plus élevées, les isomères  $\beta$  ou  $\gamma$  HBCDD ont néanmoins pu être quantifiés. Comme pour les G0, le L-PFOS est largement majoritaire et représente 56% (29-70%) de la teneur totale en PFAS

La valeur moyenne de l'activité AChE mesuré sur les individus G1 de 2018 est 1,5 fois plus faible que celle mesurée sur les G1 de 2017 (0,15 vs 0,10  $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{mg}$ ). Cette différence pourrait s'expliquer par l'exposition accrue des individus G1 de 2018 à des molécules inhibant l'acétylcholinestérase. Pour les autres biomarqueurs, aucune différence statistique significative n'a été observée entre les individus G1 de 2017 et de 2018. On notera que les individus G2 de 2018 montrent un niveau d'activité moyen identique à celui des individus G1 de 2018, confirmant un peu plus cette hypothèse. La numération des micronoyaux au niveau des érythrocytes montre également un taux de micronoyaux plus important chez les individus G1 de 2017 que chez les individus G1 de 2018 (0,27 ‰ vs 0,12 ‰). Ces valeurs sont inférieures aux valeurs seuils décrites chez le flet et la limande (0,33 ‰ et 0,37 ‰ ; Davies et Vethaak, 2012). L'analyse histologique des foies montre que les individus G1 de 2017 possèdent un IGLH (Indice Global des Lésions Hépatiques) deux fois plus important que celui des individus G1 de 2018. Cependant, les lésions conduisant au calcul de ces indices sont essentiellement des lésions non spécifiques et donc peu représentatives (ou discriminantes) d'une exposition spécifique (agrégats mélanomacrophagiques, infiltrations lymphocytaires, lipidoses...). Ces résultats sont résumés en annexe ([Figure A1](#), page 110).



Tableau 7. Niveaux de contamination des soles G1 – Comparaison 2017-2018. (valeurs < LOQ considérées comme = 0). Date : date de capture dans le milieu ; Lt : longueur totale ; Mt : masse totale ; FultonK : indice de condition de Fulton ; Lip : lipides totaux.  $\Sigma$ PCB : 19 congénères ;  $\Sigma$ HBCDD : 3 isomères ;  $\Sigma$ PFAS : 31 composés.

Année	Sexe	Date	TAG	Lt (cm)	Mt (g pf)	FultonK	Lip (%ps)	$\Sigma$ PCB (ng.g <sup>-1</sup> ps)	CB-153 (ng.g <sup>-1</sup> ps)	$\Sigma$ PFAS (ng.g <sup>-1</sup> ps)	L-PFOS (ng.g <sup>-1</sup> ps)	$\Sigma$ HBCDD (pg.g <sup>-1</sup> ps)	$\alpha$ -HBCDD (pg.g <sup>-1</sup> ps)	
Automne 2017	F	12/10	AS5 Sole G1 2	19,6	82,2	1,1	9,9	334	81	12	6,6	82	82	
	M	04/10	AN2 Sole G1 2	19,8	71,2	0,9	12,3	1052	232	12	6,4	68	68	
	F	12/10	AS5 Sole G1 1	19,5	73,8	1,0	5,1	329	85	13	8,3	39	39	
	F	04/10	AN1 Sole G1 3	20,0	67,8	0,8	8,3	723	176	13	8,7	83	84	
	F	04/10	AN2 Sole G1 1	20,0	74,8	0,9	10,0	598	140	20	13	58	59	
	M	10/10	AN5 Sole G1 1	20,0	61,6	0,8	16,4	1466	268	5,1	3,4	402	402	
	F	10/10	AN1 Sole G1 4	20,5	74,4	0,9	5,1	587	152	22	13	26	26	
	F	10/10	AN1 Sole G1 1	20,9	79,0	0,9	8,1	759	192	30	18	58	58	
	F	10/10	AN1 Sole G1 5	22,1	95,4	0,9	8,1	622	162	16	9,8	64	64	
	F	10/10	AN2 Sole G1 3	22,4	101,2	0,9	8,3	617	158	9,6	4,5	136	136	
	F	10/10	AN1 Sole G1 2	23,0	102,2	0,8	8,0	761	189	22	13	73	73	
	F	12/10	FN8 sole G1 1	24,8	142,6	0,9	6,1	351	87	7,8	5,4	45	45	
	M	03/10	FS5 Sole G1 1	21,0	83,8	0,9	8,0	447	117	6,1	3,5	53	53	
	F	03/10	FS3 Sole G1 1	21,4	87,8	0,9	8,5	500	139	6,0	2,5	43	43	
	F	12/10	C6 Sole G1 1	25,6	161,0	1,0	7,5	496	119	14	6,0	104	104	
Automne 2018	F	27/09	G1-01	19,4	59,0	0,8	6,4	548	144	12	6,7	86	86	
	F	27/09	G1-02	19,2	68,6	1,0	6,6	668	161	13	7,0	152	152	
	F	27/09	G1-04	19,0	66,3	1,0	5,1	674	173	17	9,3	74	74	
	M	27/09	G1-09	21,5	95,6	1,0	11,5	813	188	10	5,5	247	247	
	M	27/09	G1-10	19,0	66,3	1,0	6,6	644	165	13	6,2	113	97	
	F	27/09	G1-11	19,0	66,7	1,0	5,8	561	143	12	7,3	75	75	
	F	27/09	G1-12	21,5	101,4	1,0	7,6	775	188	10	5,6	866	666	
	M	27/09	G1-16	20,5	81,8	0,9	7,6	664	162	10	5,1	108	108	
	F	27/09	G1-17	20,0	86,5	1,1	11,7	623	157	6,9	2,0	306	283	
	F	27/09	G1-18	23,5	127,4	1,0	8,2	752	194	10	5,4	156	153	
								<b>Min</b>	328	81	5,1	2,0	26	26
								<b>Max</b>	1466	268	30	18	866	666
								<b>Moyenne</b>	654	159	13	7,3	141	131
								<b>Médiane</b>	623	161	12	6,4	82	82



## Soles G2

Les soles G2 constituent la dernière classe d'âge de juvéniles ; elles vont progressivement entrer dans la phase de maturation sexuelle avant de contribuer au stock des reproducteurs de Manche Est. La contamination de ces individus a été appréhendée via l'étude de l'organotropisme, avec pour principal objectif d'étudier la relation entre maturation gonadique et distribution tissulaire des contaminants, en particulier le transfert de contaminants vers les gonades et donc possiblement les œufs. Ainsi, pour cette classe d'âge, les dosages de contaminants ont été réalisés dans 3 compartiments (foies, gonades et reste de l'individu éviscéré) de soles femelles G2 prélevées en novembre 2018. La stratégie retenue a consisté à privilégier l'acquisition de l'ensemble des données pour chaque tissu/organe à l'échelle individuelle. Le Tableau 8 résume les caractéristiques biométriques ainsi que les niveaux de contamination des soles G2 analysées.

Afin de comparer les soles des différentes classes d'âge, les concentrations en individu entier (en masse humide) ont été calculées selon l'équation suivante :

$$[CBI]_e = \frac{\left([CBI]_r \cdot \frac{(TxMS)_r}{100} \cdot M_r\right) + \left([CBI]_f \cdot \frac{(TxMS)_f}{100} \cdot M_f\right) + \left([CBI]_g \cdot \frac{(TxMS)_g}{100} \cdot M_g\right)}{M_{tot}}$$

Où  $[C_i]$  est une concentration ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  ps) pour le contaminant **Ms** est une masse (g ps) et **T** un taux de matière sèche (% ps). Les indices correspondent aux tissus : **e** pour l'individu entier reconstitué, **f** pour le foie, **g** pour les gonades et **r** pour le « reste » (carcasse). Un calcul similaire a été réalisé pour les lipides totaux dans l'individu entier.

Les niveaux de contamination exprimés en individu entier sont très variables : 252 à 2158  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  ps pour les PCB; de 41 à 572  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$  ps pour le HBCDD, de 1,7 à 7,7  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  ps pour les PFAS (Tableau 8).

Les RGS femelles des individus analysés, varient de 0.76 à 2.25 %, ce qui correspond au début de la maturation gonadique (Deniel et al., 1989). En complément des RGS, une observation histologique des stades ovocytaires des gonades a été réalisée sur 11 individus complémentaires. Les résultats indiquent que 80% d'entre eux présentent des gonades avec des ovocytes en cours de maturation (stade II ou III sur une échelle de I à IV). Les gonades avec des ovocytes de stade I (ovocytes prévitellogéniques) correspondent à des individus ayant un RGS < 0.5 % et les individus dont la contamination chimique a été étudiée sont donc tous au moins en stade II. La maturation gonadique des femelles débute par des inclusions de lipides (Tassel, 1990), dans les G2 femelles de l'estuaire, ces taux atteignent 12 % pour des RGS > à 1.5 % (Figure 21). Le foie constitue un organe d'accumulation pour de nombreux xénobiotiques et est impliqué dans la vitellogénèse. Les rapports hépato-somatiques (RHS) des individus analysés varient de 0.6 à 1.7 % et les taux de lipide de 5.4 à 39 % sans tendance particulière entre ces deux paramètres.



Tableau 8. Biométrie et niveaux de contamination des soles G2 (individus femelles capturées en novembre 2018). na = non analysé pour tous les tissus. Lt : longueur totale ; Ls : longueur standard ; Mt : masse totale ; FultonK : indice de condition de Fulton ; RHS : rapport hépato-somatique ; RGS : rapport gonado-somatique ; Lip : lipides totaux.  $\Sigma$ PCB : 19 congénères ;  $\Sigma$ HBCDD : 3 isomères ;  $\Sigma$ PFAS : 31 composés

	Sexe	TAG	Lt (cm)	Ls (cm)	Mt (g pf)	FultonK	RHS (%pf)	RGS (%pf)	Lip (%ps)	$\Sigma$ PCB (ng.g <sup>-1</sup> ps)	CB-153 (ng.g <sup>-1</sup> ps)	$\Sigma$ PFAS (ng.g <sup>-1</sup> ps)	L-PFOS (ng.g <sup>-1</sup> ps)	$\Sigma$ HBCDD (pg.g <sup>-1</sup> ps)	$\alpha$ -HBCDD (pg.g <sup>-1</sup> ps)
Automne 2018 (15/11)	F	G2 05	24,5	21,5	142,2	1,0	0,85	1,34	4,0	241	719	8,9	5,8	na	na
	F	G2 06	24,8	21,8	151,3	1,0	0,61	0,76	4,1	327	91	na	na	na	na
	F	G2 07	27,2	24,0	221,7	1,1	1,09	1,28	13,0	719	185	10,5	7,7	na	na
	F	G2-09	25,0	22,5	180,2	1,2	1,21	0,52	na	na	na	2,4	1,7	na	na
	F	G2-10	25,5	22,7	151,5	0,9	0,67	0,98	2,0	105	30	na	na	na	na
	F	G2-11	28,5	24,5	232,3	1,0	1,05	1,27	14,7	714	193	na	na	134	134
	F	G2-12	28,0	24,8	230,5	1,1	1,39	2,25	13,2	252	66	7,6	3,7	80	80
	F	G2-13	27,5	24,5	249,1	1,2	1,41	1,43	25,3	2158	506	4,1	3,1	572	572
	F	G2-14	26,0	22,5	193,1	1,1	0,73	0,70	na	na	na	10	5,9	41	41
	F	G2-15	27,5	24,0	207,3	1,0	1,67	1,77	3,1	572	158	11	6,8	139	139
F	G2-17	28,5	25,0	250,3	1,1	0,69	1,91	12,5	477	135	na	na	95	95	
									<b>Min</b>	105	30	2.4	1.7	na	12
									<b>Max</b>	2158	513	16	7.8	658	658
									<b>Moyenne</b>	734	199	8.8	5.1	177	196
									<b>Médiane</b>	477	146	8.9	5.4	95	115



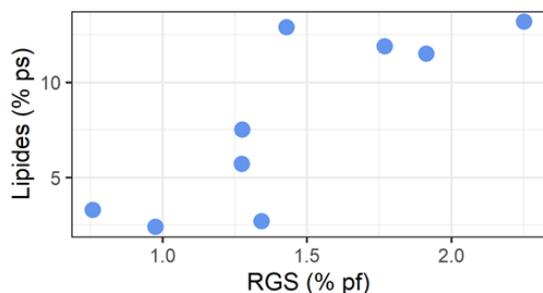


Figure 21. Taux de lipides totaux dans les gonades des femelles G2 en fonction du RGS

Dans le cas des PCB et de le HBCDD, les concentrations sont également corrélées au taux de lipides totaux des différents tissus/organes) (Figure 22). Les niveaux de contaminations des 3 composés majoritaires de chacune des familles dans les trois compartiments analysés sont présentés sur la Figure 23. Pour les PCB et le HBCDD, ce sont les compartiments foie ou « reste » (carcasse) qui présentent les niveaux de contamination les plus élevés tandis que pour le L-PFOS, le compartiment « reste » est le moins concentré (Figure 22).

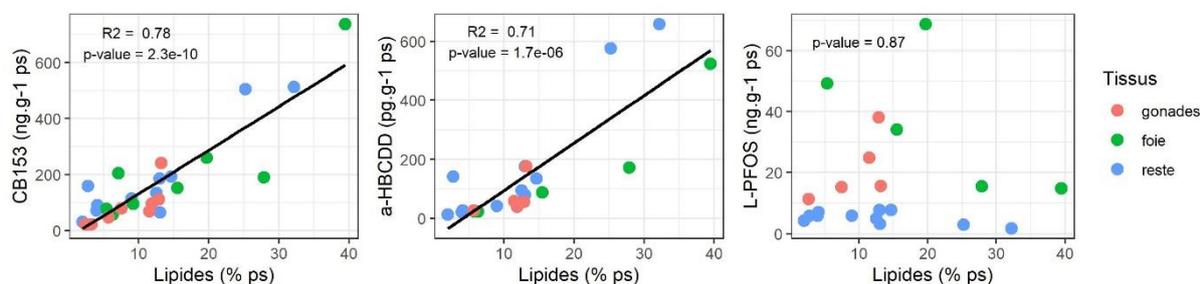


Figure 22. Concentration du CB-153 et du  $\alpha$ -HBCDD fonction du taux de lipides totaux dans les différents tissus des soles G2

La distribution des PCB et du HBCDD dans les différents tissus suit la dynamique des lipides (Figure 22). Le bilan de masse montre que, à l'échelle individuelle, l'essentiel de la charge en contaminants est contenu dans la carcasse pour les trois familles de contaminants (Figure 23). Pour les femelles dont la maturation des gonades est initiée (stade II et ultérieurs), les teneurs normalisées au taux lipidique sont équivalentes entre le foie et les gonades pour les PCB et le HBCDD (Figure 23). Dans le cas des gonades, cette accumulation sera dépendante du degré de maturation et on observe une corrélation significative entre la fraction accumulée dans les gonades et le RGS ( $p < 0,05$ ). Le transfert de ces deux familles de contaminants dans les gonades femelles est ainsi directement dépendant de l'accumulation des lipides dans ce compartiment. Ce transfert a déjà été mis en évidence pour les PCB chez le merlu *Merluccius merluccius* (Bodiguel et al 2009).

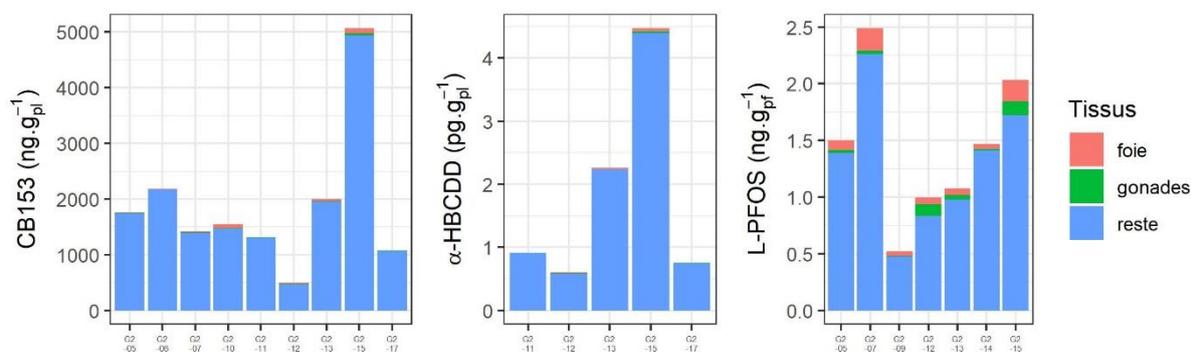


Figure 23. Distribution tissulaire du CB-153, du  $\alpha$ -HBCDD (teneurs normalisées au taux de lipides) et du PFOS (teneurs normalisées au poids frais) chez les soles G2

Les profils de contamination des PCB sont similaires entre tissus/organes. Pour le HBCDD, seul l'isomère  $\alpha$  est identifié dans les 3 compartiments. Concernant les PFAS, les abondances relatives des composés diffèrent entre le « reste » et les organes (foie et gonades). En effet, bien que le L-PFOS reste le composé majoritaire, le PFOA et le Br-PFOS sont détectés dans les foies et les gonades alors qu'ils ne le sont jamais dans les "restes".

Les valeurs moyennes obtenues pour l'ensemble des biomarqueurs (AChE, EROD, COMET et VTG) ne sont pas statistiquement différentes des valeurs moyennes obtenues sur la sole depuis 2015 (projet GIPSA ECOTONES). On notera cependant que le taux de micronoyaux mesuré en 2018 est supérieur à ceux obtenus depuis le début du suivi (0,36 ‰). Cette valeur moyenne est cependant à relativiser car elle est liée à la présence d'un individu présentant un taux de micronoyaux important (3,8 ‰). A noter également que l'indice IGLH est plus important que ceux observés les années précédentes car en 2018 un individu G2 présentait un foyer de cellules claires catégorisé comme Foyer de Cellules Altérées (FCA) souvent considéré comme pouvant être pré-tumorale. Ces résultats sont résumés en annexe ([Figure A1](#), page 110).

#### 1.4.4 Taux d'accumulation vs Taux de croissance chez les G0

Les taux d'accumulation de COH chez les soles G0 au cours du premier été dans la nurserie de l'estuaire de la Seine ont été estimés pour les 3 familles de contaminants. Le mode de calcul de ces taux est similaire à celui des taux de croissance, en estimant au préalable les quantités totales de contaminants par poisson ( $Q_x$ ). Contrairement aux taux de croissance, les quantités de contaminants ne sont pas exprimées en log car aucune hypothèse n'a été faite *a priori* sur leur cinétique d'accumulation. Pour s'affranchir des niveaux de contamination très différents selon le contaminant considéré, les taux d'accumulation ont été normalisés par les quantités initiales estimées (i.e. au moment du recrutement), on obtient ainsi un taux d'accumulation, rapport pouvant être exprimé en pourcentage)  $T_{Acc\ x_{0,0}}$  (%·g<sup>-1</sup>):

$$Q_x = C(x)_{pf} \cdot Pt_i$$

$$T_{Acc\ x_{0,0}} = 100 \cdot \frac{((Q_{x_{oct}}) - (Q_{x_{juin}})) / (Q_{x_{juin}})}{(date_{octobre} - date_{juin})}$$

$Q_x$  : Quantité de contaminant x (ng)

$C(x)$  : Concentration du contaminant x dans les tissus (ng·g<sup>-1</sup> pf)

$Pt_i$  : Masse totale du poisson (g pf) (dans le cas des pools, le poids moyen des individus constituant le pool est considéré)

Toutes les combinaisons possibles par secteurs ont été calculées (3 pour Embouchure, 6 pour Fosse Nord et 8 pour Fosse Sud), les valeurs sont comparées aux taux de croissance  $g_{0,0}$  (cf. section 0) (Figure 24).

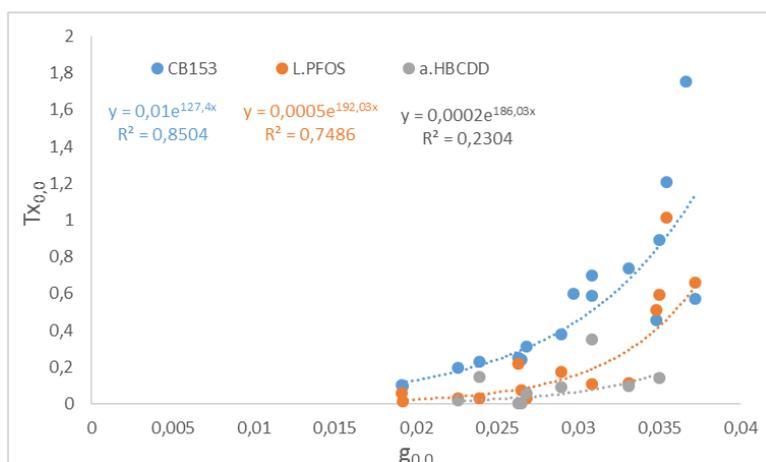


Figure 24. Taux d'accumulation de 3 composés représentatifs de chacune des familles de contaminants en fonction du taux de croissance des juvéniles de soles, pendant leur premier été dans la nurserie Seine.

La relation entre taux de croissance et taux d'accumulation est de type exponentiel pour les 3 composés. Afin de tester cette relation, les taux d'accumulation ont été transformés selon l'équation :

$$\text{Taux accumulation} = \log\left(\frac{(Q2-Q1)/Q1}{\text{date2}-\text{date1}}+1\right)$$

L'ajustement à ce nouveau modèle est significatif ( $R^2 = 0.78$  ;  $p\text{-value} < 0.001^8$ ). Les pentes des droites obtenues correspondent aux taux d'accumulation par unité de masse (g) de poisson ; elles sont significativement différentes entre le CB-153 et le  $\alpha$ -HBCDD mais similaires pour le CB-153 et le L-PFOS (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

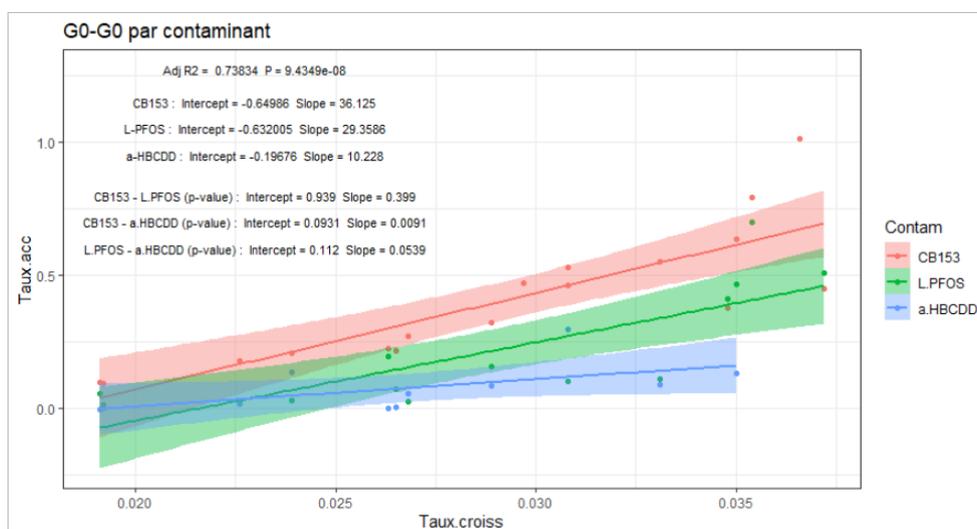


Figure 25. Ajustement de droites de régression entre les taux de croissance des G0 et le log du taux d'accumulation

Les taux d'accumulation des trois composés montrent une corrélation positive significative avec les taux de croissance ( $p\text{-value} < 0.001$ ) pendant le premier été sur la nurserie, tous secteurs confondus. Les 3 composés sont donc bien bioaccumulés pendant les premiers mois de croissance. Sur les Figure 24 et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, les secteurs de prélèvement ne sont pas distingués, même s'ils ont été pris en compte pour l'estimation des taux ( $T_{acc}$  et g). Il n'y a pas d'effet secteur sur les taux d'accumulation normalisés pour le L-PFOS et le CB-153, en revanche les taux d'accumulation du  $\alpha$ -HBCDD du secteur Fosse Nord sont plus élevés qu'en Fosse Sud. Ces conclusions doivent cependant être considérées comme préliminaires au vu du faible nombre d'échantillons sur lesquels elles sont basées.

## 1.5 Résumé de l'état de contamination par compartiment

### 1.5.1 Une contamination très variable du sédiment de la nourricerie estuarienne

**Les COH recherchés (PCB, HBCDD et PFAS) se sont avérés relativement ubiquistes** dans la partie aval de l'estuaire de la Seine.

En raison de la variabilité observée sur chaque secteur (FN, FS, Emb) **l'analyse du jeu d'échantillons collecté n'a pas permis de mettre en évidence de contamination significativement plus élevée sur le secteur Fosse Nord**. Les éléments présentés ci-dessus suggèrent néanmoins l'existence d'une tendance qui pourrait s'expliquer par l'influence accrue des apports fluviaux dans ce secteur, en lien avec la dynamique hydrosédimentaire de l'estuaire. Ce point mériterait d'être approfondi sur la base d'un plan d'échantillonnage plus ambitieux, pour étudier la dynamique des apports amont et celle de la contamination du sédiment de surface, avec une meilleure résolution spatio-temporelle et l'acquisition de chronique sur le temps long dans une logique d'observation. L'estimation du potentiel de bioaccessibilité des micropolluants associés au compartiment sédimentaire permettrait de mieux caractériser les voies d'exposition du benthos et, potentiellement, de prédire la bioaccumulation. En raison de contraintes techniques et logistiques liées notamment au contexte épidémique de l'année 2020, ces données n'ont pas pu être intégrées dans ce rapport de synthèse. Elles sont toutefois en cours d'acquisition et elles seront prises en compte pour la valorisation ultérieure des résultats sous forme de communications dans des colloques internationaux et de publications scientifiques dans les meilleurs journaux du domaine.

### 1.5.2 Une communauté benthique hétérogène

La macrofaune benthique a été échantillonnée en même temps que les sédiments dans les différentes zones de l'estuaire. Certaines des espèces prélevées ont été ciblées pour les analyses chimiques sur la base notamment (1) d'une connaissance a priori du régime alimentaire des soles basées sur l'expertise scientifique et la littérature et (2) de la quantité de matière nécessaire pour l'analyse des contaminants. Au final, parmi les espèces ciblées, 16 espèces de proies benthiques, représentatives de 3 taxons différents ont été capturées en juin et en octobre 2017 dans l'estuaire de la Seine.

**Les niveaux de contamination mesurés apparaissent extrêmement variables entre les espèces, y compris au sein d'un même taxon et ils sont significativement différents entre taxons**. Ce sont les bivalves qui apparaissent les plus contaminés en PCB et HBCDD alors qu'ils ont le niveau trophique le moins élevé. Pour la plupart des PFAS, un patron plus classique se dégage dans lequel ce sont les polychètes qui sont les plus contaminés, en bon accord avec la littérature dans d'autres milieux et notamment dans l'estuaire de la Gironde.

**Comme pour le sédiment, la contamination en FN semble ressortir pour les trois familles. Cependant, la contamination de la macrofaune benthique est difficilement comparable entre zones** car les communautés échantillonnées sont très différentes. Ainsi, les deux espèces benthiques les plus contaminées par les PCB sont respectivement



*Limecola bathica* et *Corophium volutator*. Ce dernier n'a été échantillonné que dans le secteur FN, tandis que *Limecola* était présente dans les deux secteurs FN et FS. Il est donc difficile de déconvoluer un potentiel effet zone d'un effet espèces sur les différences de niveaux observées. Ce résultat pour le benthos est assez cohérent avec ce qui est observé pour le sédiment. Ces résultats sont résumés par la Figure 26, qui présente une cartographie des niveaux de contamination pour les trois familles étudiées.

**Aucune différence significative n'est observée entre les saisons.** Ce résultat est cohérent avec ce qui a été observé dans l'estuaire de la Gironde où la contamination, en PFAS notamment, apparaissait globalement stable tout au long de l'année pour les espèces considérées (copépodes, mysidacés et crevettes).

**Les profils de contamination mis en évidence dans cette étude sont assez homogènes entre espèces pour chacune des familles.** Seule *Crangon crangon* se détache nettement pour les PCB mais les effectifs échantillonnés de cette crevette sont trop faibles pour conclure. Pour le reste, on note une dominance des congénères hexachlorés (CB-138-149-153) ce qui est typique. Les profils de contaminations en PFAS sont dominés par le L-PFOS ce qui là aussi classique. Certaines espèces présentent un profil un peu singulier (*Corophium* et *Hediste*) mais le résultat est similaire en Gironde sans que l'on puisse clairement expliquer s'il est attribuable à leur régime alimentaire ou à des capacités métaboliques spécifiques. Enfin, comme dans le sédiment, c'est le  $\gamma$ -HBCDD qui domine dans cette famille.

### 1.5.3 Une contamination des juvéniles de soles qui évolue au cours de la croissance

Les données utilisées sont issues de campagnes d'échantillonnage réalisées en 2017 et 2018. Les G0 ont tous été échantillonnés en juin et octobre 2017 (mêmes périodes et mêmes zones que le benthos). Des G1 ont été échantillonnés durant les automnes 2017 et 2018, tandis que des G2 ont été échantillonnés à l'automne 2018.

En parallèle à l'échantillonnage du benthos, le régime alimentaire des juvéniles de soles a été étudié afin notamment (1) d'approfondir les connaissances très parcellaires du régime alimentaire des G0 et (2) de caractériser la contamination des poissons par voie trophique. Ainsi, parmi les 37 principales espèces retrouvées dans les contenus stomacaux, toutes ne font pas partie des 16 espèces dans lesquels les COH ont été dosés. Toutefois, il faut noter que les espèces dosées représentent une part importante et représentative des proies observées dans les contenus stomacaux des G0. Le décalage le plus important est lié à l'absence des copépodes parmi les espèces dosées. Or, ceux-ci sont des proies importantes, notamment chez les plus petits juvéniles. Au final, le régime alimentaire des G0 apparaît majoritairement constitué d'espèces d'annélides polychètes quelle que soit la saison, à l'exception des G0 d'embouchure et des G0 de Fosse Nord à l'automne. L'autre partie du régime se compose, environ à parts égales, de bivalves et de crustacés.

Notre échantillonnage a permis de caractériser l'évolution de la contamination avec l'âge pour les 3 familles de contaminants. **Ainsi, dans la plupart des cas, la contamination est significativement différente entre classes d'âge au sein d'une même cohorte (Figure 26).**

Cette contamination est supposée augmenter avec l'âge pour les PCB dont la plupart des congénères majoritaires sont bioaccumulables et ne sont pas significativement éliminés. Or, les individus G2 n'apparaissent pas significativement plus contaminés que les G1. Ceci est sans doute en partie dû au fait que les premiers aient été pêchés à l'extérieur de



l'embouchure et auraient pu consommer des proies moins contaminées que dans le secteur estuarien (comme en atteste leur  $\delta^{13}\text{C}$  plus élevé, qui traduit cette influence marine). Enfin, on observe une augmentation significative de la contamination des juvéniles en HBCDD entre les G0 et les G1.

Pour les PFAS, on s'attend plutôt à une diminution des niveaux de contamination avec l'âge en lien avec (1) la dilution par la croissance et (2) l'élimination ou la biotransformation des composés susceptibles d'être métabolisés et (3) l'évolution probable de l'importance relative des différentes voies d'exposition (ex : réduction de l'importance de l'exposition directe via la respiration). Ceci se vérifie, notamment entre G0 et G1.

**Comme pour les autres compartiments, même si la Fosse Nord semble se démarquer, l'effet zone est peu marqué.** Compte-tenu des effectifs par classe d'âge, cohorte et zone, il n'a pas pu être testé statistiquement ; ainsi, un échantillonnage plus important serait nécessaire pour aller plus loin. Cependant, cette observation reste cohérente avec ce qui a été observé sur le benthos. Il est possible que les migrations journalières des juvéniles de sole, en relation avec les dynamiques tidales, puissent expliquer l'absence de différences significatives entre secteurs.

**Aucun effet saison pertinent n'a pu être mis en évidence.** En effet, les échantillonnages de juin 2017 concernaient des très jeunes G0 contrairement aux échantillonnages d'automne qui comprenaient des G0, G1 et G2. L'effet saison discrimine donc avant tout la contamination des G0 tout juste arrivés dans l'estuaire des juvéniles plus âgés.

Si quelques individus se démarquent, **les profils de contamination sont assez homogènes entre les individus quelle que soit la classe d'âge, la zone ou la saison.** Ils sont dominés par les PCB penta- et hexachlorés et notamment le CB-153. S'agissant des PFAS, les profils des soles G0 sont largement dominés par le L-PFOS représentant 56% de la somme des 31 composés recherchés. **On note, pour les HBCDD, un changement net de profil entre les G0 de juin et les autres individus.** Alors que l'isomère  $\gamma$  est majoritaire chez les individus de juin, c'est l'isomère  $\alpha$  qui domine pour les individus d'octobre. Ces résultats sont assez originaux car peu de mesures ont été effectuées chez de très jeunes G0. Ils suggèrent notamment une bio-isomérisation de l'isomère  $\gamma$  en isomère  $\alpha$ , précédemment décrite chez le poisson. Par ailleurs, l'isomère  $\alpha$  se caractérise par une capacité à être bioaccumulé plus élevée que l'isomère  $\gamma$  et il est également plus persistant, ce qui conduirait à une bioaccumulation préférentielle chez les G0 plus âgés.

**Au final, notre échantillonnage a permis de mettre en évidence les transferts de contaminants entre classes d'âge : la contamination en PCB et HBCDD augmente avec l'âge en lien avec une bioaccumulation dans les lipides tandis que la contamination en PFAS a tendance à régresser avec la croissance du fait de la mise en place de processus d'élimination ou de métabolisation. Aucun effet zone ou saison n'a pu être clairement mis en évidence même s'il semble que, comme pour le sédiment ou la macrofaune benthique, les individus collectés en Fosse Nord soient plus contaminés.**



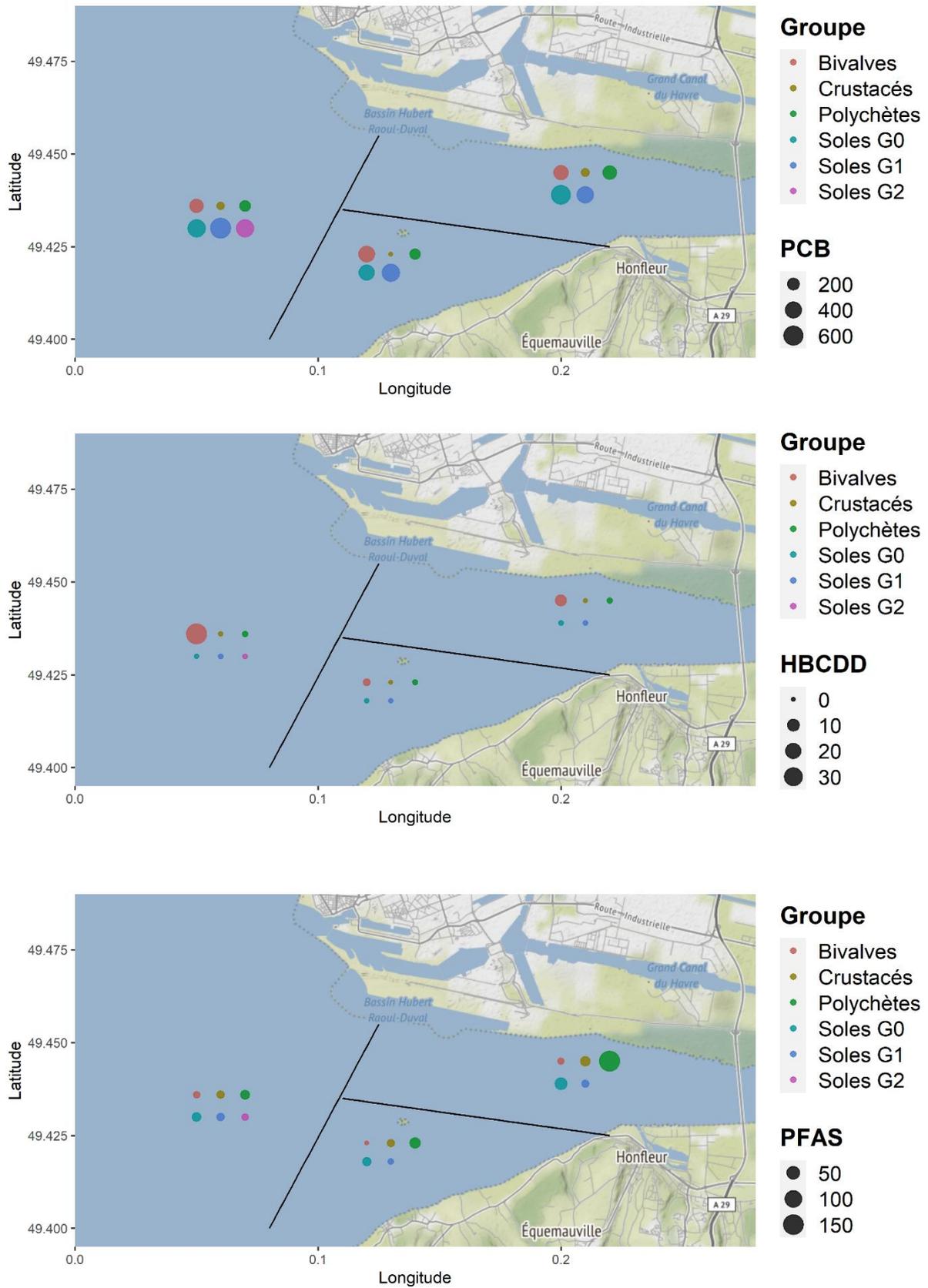


Figure 26. Cartographie de l'état de contamination du biote (benthos et sole commune ; médiane, ng g<sup>-1</sup> ps).

## 2 Transferts de contaminants entre les différents compartiments de la nourricerie estuarienne

Le devenir et les voies de transfert des COH dans les réseaux trophiques aquatiques peuvent s'avérer difficiles à prévoir *a priori*, sur la seule base des propriétés physico-chimiques de ces micropolluants. Ainsi, l'écodynamique de ces composés demeure encore relativement mal connue, en particulier pour les composés d'intérêt émergent et notamment en milieu estuarien. Or, une bonne compréhension de ces processus et de leurs facteurs de contrôle est nécessaire afin de mieux appréhender les risques environnementaux et sanitaires associés à la présence de ces xénobiotiques dans les hydrosystèmes. En première approche, les facteurs de bioamplification (BMF) et de bioamplification trophique (TMF) peuvent être employés pour décrire les transferts trophiques à partir de données collectées *in situ*. Le facteur de transfert du sédiment au biote (BSAF) permet, en outre, d'estimer le potentiel de transfert du compartiment sédimentaire vers les organismes qui lui sont inféodés.

Les objectifs de cette section consistent (1) à présenter les estimations de BSAF, BMF et TMF pour les COH ciblés mais également (2) à reconstruire les niveaux de contamination mesurés et d'évaluer leur sensibilité aux variations environnementales à travers une approche de modélisation.

### 2.1 Niveaux de contamination comparés entre compartiments

#### 2.1.1 Occurrence des composés

Tous les congénères de PCB recherchés ont été quantifiés dans le sédiment, le benthos et les soles. Le CB-153 était majoritaire dans tous les compartiments. Les congénères 52, 101, 110, 118, 138, 149, 153, 170, 180 et 187 ont été retrouvés dans plus de 50% des échantillons et à plus de 5% de la somme des PCB dans au moins un échantillon du biote. Le CB-49 a été considéré comme un congénère majeur dans le benthos mais non dans les soles.

Les 3 isomères de HBCDD ( $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ ), ont été mesurés dans respectivement 58, 8 et 92% des échantillons du sédiment. Le  $\gamma$ -HBCDD est majoritaire dans le sédiment, la macrofaune benthique et les G0 de soles capturés en juin tandis que c'est l'isomère  $\alpha$  qui domine pour les individus G0 d'octobre, G1 et G2.

Le PFOS linéaire (L-PFOS) a été détecté dans 100% des échantillons pour les 3 compartiments, sédiments, benthos et soles. Le PFNA s'est également avéré ubiquiste (fréquence de détection comprise entre 50 et 100 %), mais n'a été détecté systématiquement que chez la sole. Certains PFAS n'ont été détectés dans aucun des compartiments (PFHpS, 4:2-FTS, HFPO-DA et NaDONA). D'autres, n'ont été détectés ni dans le benthos ni dans les soles (FOSAA, PFBS). D'autres ont été détectés dans le benthos mais pas dans les soles (PFHxA, PFECHS, 10:2 FTS et 6:2 diPAP). Certaines espèces du benthos sont caractérisées par des proportions élevées d'autres composés, par exemple : scrobiculaire (6:2-diPAP), corophium (PFHxA et PFHpA) ou hediste (PFOA).

#### 2.1.2 Niveaux de contamination

Les niveaux de contamination pour la somme des composés des 3 familles dans le sédiment (par zone), le benthos (par groupe taxonomique) et les soles (par classe d'âge) sont résumés par la Figure 27.



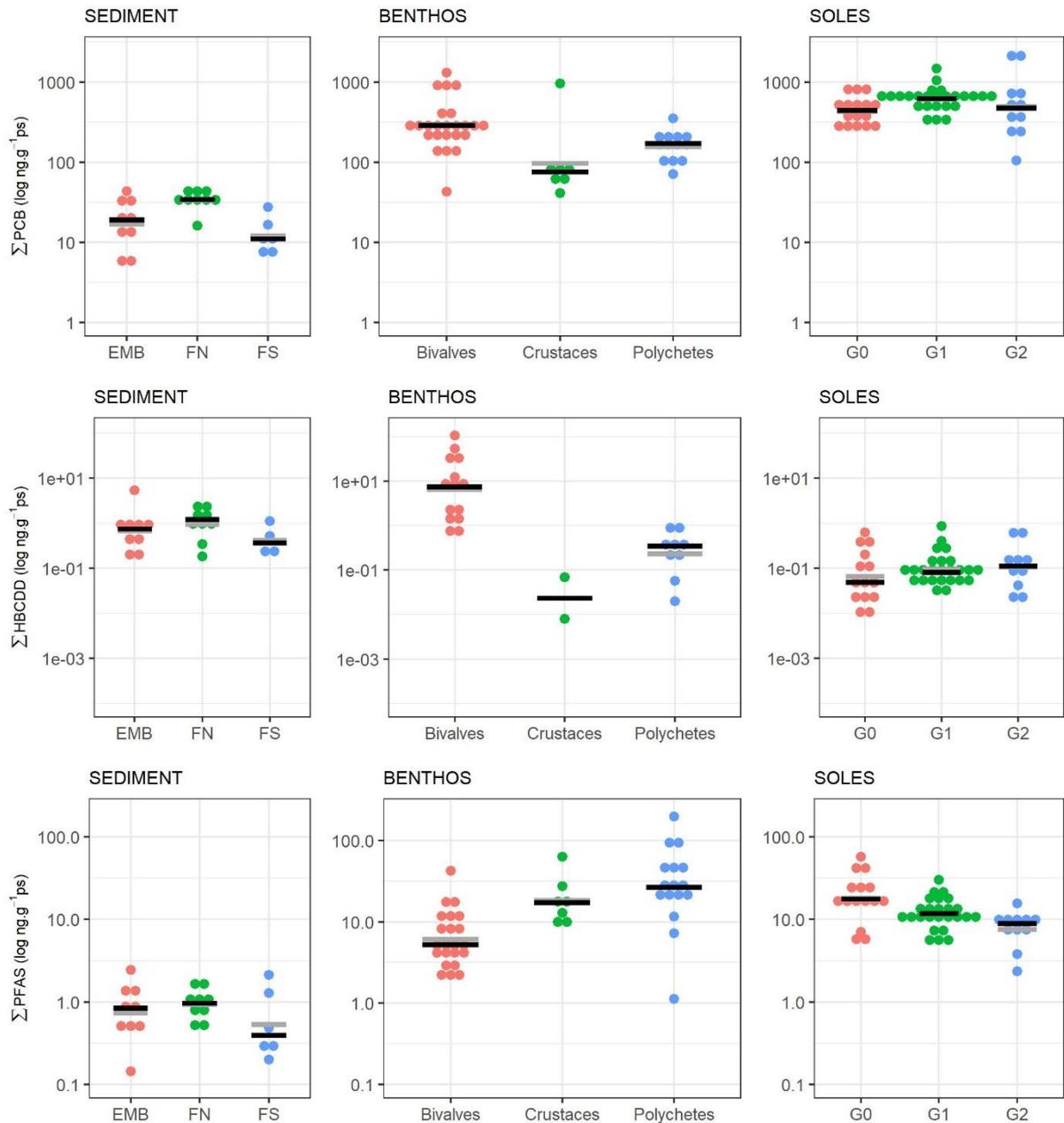


Figure 27. Comparaison des niveaux de contamination pour la somme des composés des 3 familles de COH dans le sédiment (par zone), le benthos (par groupe taxonomique) et les soles (par classe d'âge)

Si l'on considère les 3 compartiments, les écarts de niveaux de contamination entre familles sont d'un facteur 10 à 20 entre  $\Sigma$ PCB d'une part et  $\Sigma$ PFAS et  $\Sigma$ HBCDD d'autre part.

Quelle que soit la famille, les niveaux moyens de contamination sont 10 à 20 fois plus élevés dans le benthos que dans le sédiment (teneurs en  $\text{ng.g}^{-1}$  ps). En moyenne, le niveau de contamination en  $\Sigma$ PCB dans les soles ( $465 \text{ ng.g}^{-1}$  pour le G0 et  $617 \text{ ng.g}^{-1}$  ps toutes classes d'âge confondues) est environ 2 fois plus élevé que dans le benthos ( $254 \text{ ng.g}^{-1}$ ) tandis qu'il est respectivement 100 fois plus élevé pour  $\Sigma$ HBCDD dans les bivalves que dans les soles



(19.6 ng.g<sup>-1</sup> vs 0.15 ng.g<sup>-1</sup> pour les G0) et la ΣPFAS est légèrement plus élevée dans les crustacés et polychètes (22.7 et 47.5 ng.g<sup>-1</sup>) que dans les G0 de soles (22.3 ng.g<sup>-1</sup>).

Si les niveaux de contamination en HBCDD présentent une tendance différente entre taxons puisque l'on observe une diminution significative des teneurs entre bivalves, annélides et soles (Figure 27). Les profils de contamination en HBCDD montrent également une évolution marquée dans les différents compartiments, avec une augmentation nette de la contribution de l'isomère α. Ces résultats suggèrent une bioaccumulation préférentielle de l'isomère α avec le niveau trophique des organismes. Cette distribution peut être également influencée par une métabolisation de l'isomère γ dans les organismes de plus hauts niveaux trophiques.

Ainsi, comme attendu, la contamination par les PCB et certains PFAS semble augmenter avec le niveau trophique considéré ici au travers des compartiments benthos et juvéniles de soles. Il semble donc important d'estimer quantitativement ces transferts au sein du réseau trophique.

## 2.2 Estimation des facteurs de transferts entre compartiments

### 2.2.1 Facteur d'accumulation biote-sédiment (BSAF)

La relation entre contamination du biote et des sédiments peut être estimée à partir du facteur d'accumulation biote-sédiment (BSAF), qui permet d'estimer le potentiel d'accumulation de composés organiques dans les tissus des organismes depuis le sédiment (Ankley et al. 1992; Burkhard 2009). Le BSAF est défini comme le rapport entre la concentration du contaminant dans le biote (normalisée par le taux de lipides de l'organisme dans le cas des PCB et du HBCD, en poids frais dans le cas des PFAS) et celle dans le sédiment (normalisée par le carbone organique total dans le cas des PCB et du HBCD, poids sec dans le cas des PFAS). Les BSAF ont ainsi été estimés par zone pour tous les couples biote-sédiment, pour chacune des espèces benthiques échantillonnées et pour l'ensemble des composés recherchés. Ce paramètre peut être utile dans une optique opérationnelle, permettant par exemple d'estimer les niveaux de contamination du benthos à partir de ceux du sédiment ou d'alimenter des approches de modélisation du transfert sédiment-réseau trophique.

Pour chaque espèce (dont les G0 de sole) et chaque secteur, le BSAF a été calculé en prenant en compte l'ensemble des sites de prélèvement de sédiments et les résultats obtenus pour les deux saisons ([Tableau A6](#) et [A7](#) en annexe pages 106 et 107). Pour le benthos tous secteurs confondus, les valeurs de BSAF déterminées sont extrêmement variables entre espèces et au sein d'une même espèce. Elles sont comprises entre 0.1 et 35 pour les PCB, 0.1 et 74 pour le HBCDD et varient entre 0.01 et 5.1 pour les PFAS. Comme illustré pour le CB-153 (Figure 28), pour une espèce benthique donnée, la variabilité des BSAF est conséquente en raison de la variabilité du niveau de contamination du sédiment pris en compte pour estimer ce facteur (cf. section 0) mais aussi en raison des différences de bioaccumulation inter-espèces. Pour les HBCDD, les BSAF des isomères α et γ montrent également une variabilité très importante selon l'espèce considérée (écart-type relatif 245–262%). Les valeurs de BSAF du γ-HBCDD sont 2–3 fois plus élevées que celles de l'α-HBCDD. Les valeurs de BSAF obtenues pour les PFAS sont, elles-aussi, très hétérogènes selon les composés et les espèces (tableaux A6). Au sein des PFAS, on notera généralement un lien structure-BSAF déjà observé en Gironde pour d'autres espèce de benthos (Munoz et al., 2017) : les valeurs de BSAF des carboxylates (C<sub>9</sub>–C<sub>12</sub>) diminuent lorsque la longueur de chaîne perfluoroalkyle augmente, probablement en lien avec la cinétique de désorption de ces composés (Chen et al., 2016). Pour les soles G0, tous secteurs confondus, les valeurs de BSAF déterminées sont extrêmement variables et



sont comprises entre 0,4 et 30 pour les PCB, 0,002 et 0.215 pour le HBCD et 0,02 et 2,2 pour les PFAS. Comme illustré pour le CB-153 (Figure 28), la variabilité demeure forte même si l'on ne considère ici qu'une seule espèce mais pour laquelle la variabilité interindividuelle est élevée (cf. section 1.4.3).

Dans une optique d'utilisation du BSAF à des fins prédictives, il sera intéressant d'étudier dans quelle mesure le potentiel de bioaccessibilité des COH associé au sédiment (en cours d'estimation) et ses déterminants (liés aux caractéristiques physico-chimiques du sédiment) constituent des facteurs explicatifs de la variabilité des BSAF. Les valeurs de BSAF obtenues pour l'estuaire de la Seine sont cohérentes avec celles disponibles dans la littérature, également très variables en fonction des espèces et écosystèmes considérés (ex : Higgins et al., 2007 ; Bertin et al., 2014 ; Sydney et al., 2016 ; Gu et al., 2017).

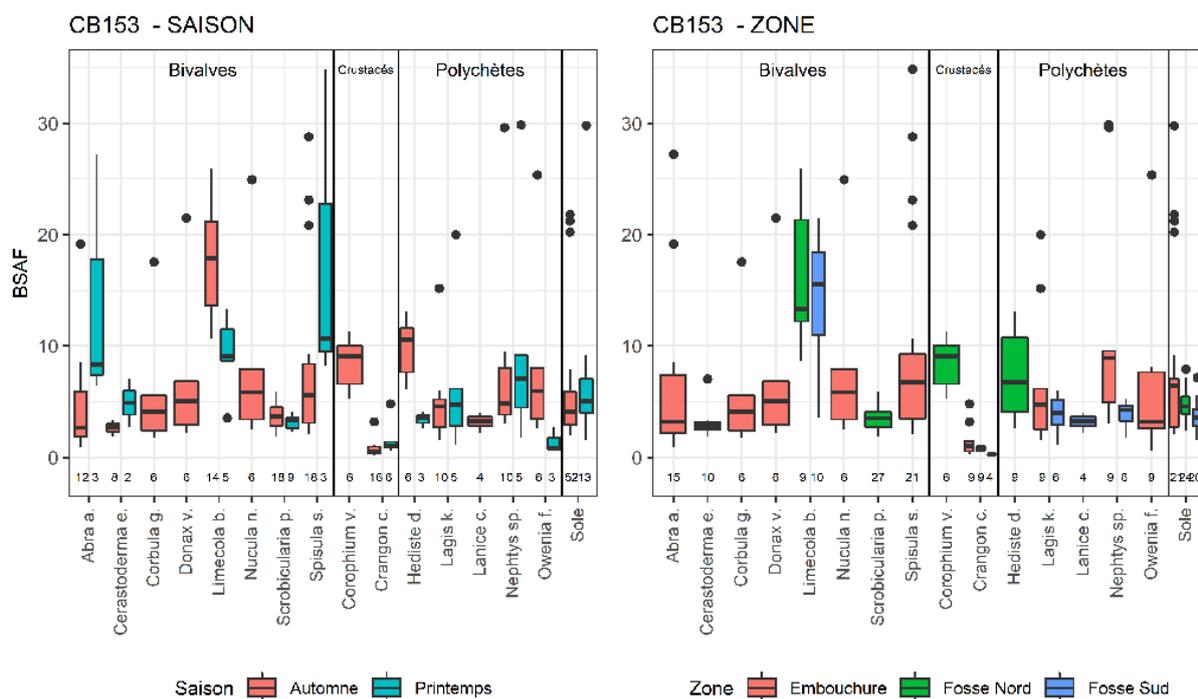


Figure 28. Distribution des valeurs de BSAF obtenues pour le CB-153 pour chacune des espèces échantillonnées (benthos + sole). Les valeurs sont regroupées par saison (à gauche) et par zone (à droite)

## 2.2.2 Facteur de bioamplification (BMF)

La bioamplification correspond au processus par lequel la concentration d'un composé chimique dans un organisme atteint un niveau qui excède la concentration de ce même composé dans la proie qu'il consomme ; son accumulation se faisant ainsi principalement via l'alimentation (Gobas et Morrison, 2000). L'analyse des tractus digestifs des soles a permis d'identifier le régime alimentaire des juvéniles de l'estuaire de Seine et la majorité des espèces benthiques prélevées dans cette étude sont pertinentes pour établir des « couples prédateurs-proies » réalistes (cf. section 1.4.2).

Le BMF peut être estimé via différentes approches, la plus simple consistant à calculer le rapport entre les concentrations normalisées aux lipides chez la sole (sauf PFAS, calcul sur la base du pf) et chez l'espèce de benthos considérée. Ce calcul rapide mais simplifié ne prend pas en compte la contribution de chaque type de proie à l'alimentation de la sole et une estimation plus précise peut également être faite en prenant en compte l'abondance relative des proies dans le bol alimentaire. Ces deux approches sont comparées ci-après pour les

individus G0. Les BMF ont été calculés sur la base de l'ensemble du jeu de données : deux périodes de prélèvement considérées conjointement, pour l'ensemble des zones d'étude (pas de spatialisation compte-tenu de la variabilité spatio-temporelle des communautés benthiques observée via notre échantillonnage).

### BMF tous couples soles-benthos

Les résultats globaux (toutes zones et campagnes confondues) sont résumés dans le Tableau 9. Les BMF moyens calculés sur la base de couples sole-benthos varient entre 1,5 et 2,3 pour les PCB 153 et 1,5 et 7,6 pour les PFAS ; ils sont très variables pour l'ensemble des composés considérés. Pour le HBCDD, seuls les BMF calculés pour l'isomère  $\alpha$  entre les soles G0 prélevés en octobre et l'échantillon de *Crangon* sont supérieurs à 1, suggérant une bioamplification faible de cet isomère. Les BMF de l'isomère  $\gamma$  ne peuvent être calculés que chez les individus collectés en juin et sont très inférieurs à 1. On notera que, du fait de la faible fréquence de détection et des processus de bio-isomérisation et des limites de détection/quantification très faibles pour ces composés, les résultats des BMF pour les isomères du HBCDD sont uniquement donnés à titre indicatif.

**Tableau 9. Estimation des BMF (toutes proies confondues ; deux saisons) selon deux approches. N : nombre de couples prédateur-proie pris en compte. Les valeurs pour le HBCDD sont indicatives.**

Mode de calcul du BMF		Tous couples benthos/soles					En fonction du régime alimentaire			
		N	Moy	Méd	Min	Max	Moy	Méd	Min	Max
PCB	CB52	115	1,3	1,1	0,2	12,7	2,0	2,7	0,2	18,2
	CB118	115	1,6	1,2	0,2	19,0	2,5	3,3	0,4	14,5
	CB138	115	1,9	1,1	0,1	16,7	2,4	2,9	0,4	19,2
	CB149	115	2,3	0,7	0,1	26,0	1,7	2,3	0,2	13,0
	CB-153	115	2,0	1,1	0,2	17,6	2,4	3,2	0,4	20,5
	CB180	115	1,5	0,9	0,1	12,1	2,1	2,5	0,3	17,5
HBCDD	$\alpha$ -HBCDD	66	0,6	0,1	0,0	6,5	0,1	0,2	0,0	4,6
	$\gamma$ -HBCDD	15	1,1	0,2	0,0	6,1	0,0	0,0	0,0	14,5
PFAS	L-PFOS	115	6,9	3,6	0,1	78,8	1,5	1,4	0,2	34,3
	PFNA	110	7,6	3,5	0,2	73,7	1,4	1,9	0,0	53,4
	PFDA	76	2,7	1,4	0,1	14,1	1,3	1,4	0,0	
	PFAUnDA	22	1,9	1,5	0,4	7,8	0,4	0,0	0,0	
	PFDODA	113	2,3	2,0	0,2	7,5	1,4	1,5	0,2	13,1
	PFTTrDA	59	2,9	2,6	0,5	6,8	1,9	2,6	0,0	
	PFTeDA	23	1,5	1,5	0,2	3,4	0,6	0,0	0,0	
	EtFOSAA	61	2,7	2,1	0,3	7,8	0,5	0,8	0,0	6,5
FOSA	89	2,0	1,5	0,1	6,8	0,3	0,3	0,0	2,2	

On retrouve ici la forte variabilité évoquée précédemment, tant pour le benthos que pour les soles. Néanmoins, pour la plupart des contaminants considérés dans le Tableau 9, les BMF moyens ou médians sont supérieurs à 1, ce qui suggère la bioamplification de ces COH en bon accord avec des résultats antérieurs obtenus sur la Gironde pour les PCB et les PFAS (Munoz et al., 2017 ; Lauzent, 2017).

L'approche BMF peut être raffinée en prenant en considération l'ensemble du bol alimentaire plutôt que de calculer des valeurs par couple prédateur/proie, ce qui permet de s'affranchir partiellement de la variabilité des niveaux et profils de contamination observés dans le benthos.

### BMF calculé sur la base du bol alimentaire

Plutôt que de considérer toutes les espèces du benthos comme des proies potentielles et de calculer des BMF indépendamment pour chacune d'elles, il est possible de calculer une valeur de BMF pour l'ensemble du bol alimentaire. Cela revient à calculer au dénominateur du BMF la somme des contaminations des proies pondérée par la part relative de chacune des proies dans le régime alimentaire décrit pour les G0 de soles ; on obtient alors une valeur plus intégrative. Ici, le régime alimentaire considéré est composé à 18% de bivalves, à 46% de polychètes et à 36% de crustacés (Figure 29).

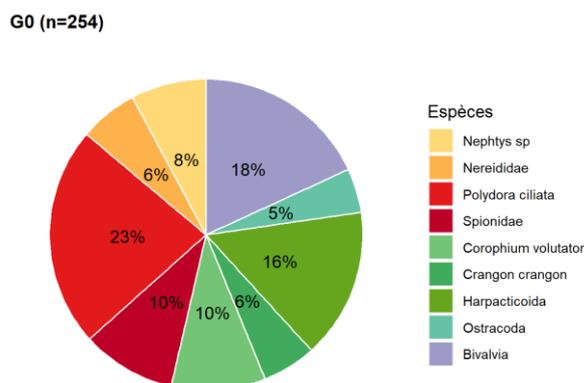


Figure 29. Régime alimentaire des G0 considéré dans le calcul du BMF à l'échelle du bol alimentaire

Des valeurs de BMF (moyenne, médiane, min et max) ont été calculées en considérant respectivement les teneurs de contaminants moyennes, médianes, minimales ou maximales de contamination pour chacune des proies et des pools de soles. Les résultats obtenus sont notablement différents des valeurs obtenues par l'approche classique (Tableau 9). En effet, les BMF moyens calculés à l'échelle du bol alimentaire sont plus élevés pour les PCB (excepté pour le CB-149) et plus faibles pour tous les composés des deux autres familles. Cela implique que, dans le second calcul, la concentration moyenne du bol en PCB est plus faible que si l'on considère l'ensemble du benthos alors qu'elle est plus forte en PFAS et en HBCDD. Cela tient au régime alimentaire des G0 qui n'est, par exemple, composé qu'à 18% de bivalves qui est le groupe taxonomique le plus contaminé en PCB. A l'inverse, il est dominé par les polychètes, les plus contaminés en PFAS. Cette seconde approche est donc intéressante car elle donne une vision plus nuancée et plus réaliste des transferts entre proies et prédateurs.

Au final, l'approche BMF est simple à mettre en œuvre et intéressante dans une démarche dite « poids de l'évidence », mais sa dépendance à la nature des proies considérées peut réduire son caractère prédictif (selon le mode de calcul employé). Dans ce contexte, il apparaît essentiel de se tourner vers l'approche TMF, plus intégratrice et holistique.

#### 2.2.3 Facteur d'amplification trophique (TMF)

Le calcul du TMF est basé sur l'examen de la relation statistique entre le niveau moyen de contamination des espèces et leur niveau trophique moyen le long d'une chaîne trophique (Borgå et al., 2012). Récemment, Munoz et al. (2017) ont listé et évalué différentes méthodes statistiques pour estimer de façon pertinente les TMF compte-tenu des différents biais statistiques potentiels (Borgå et al., 2012 ; Mackay et al. 2016). Parmi ces méthodes, le package R « LMEC » (Vaida and Liu, 2012) permet de tenir compte des données censurées à gauche (valeurs < LOD ou LOQ suivant le seuil retenu), de l'incertitude de mesures et de la variabilité intra et interspécifique via l'introduction d'un effet aléatoire « espèce » dans le modèle linéaire décrivant la relation statistique entre le log de la contamination mesurée à



l'échelle individuelle et le niveau trophique. Ce dernier est estimé au moyen des concentrations en  $\delta^{15}\text{N}$ , en utilisant un ou deux organismes pour la définition de la ligne de base.

Plus récemment encore, Ballutaud et al. (2019) ont développé une méthode originale, implémentée dans un cadre bayésien, afin de tenir compte de la propagation des incertitudes dans le calcul des TMF. Ce modèle, baptisé ESCROC, repose sur le principe des modèles de mélange isotopiques classiques : il postule que la signature chimique (contaminant ou isotope) d'un prédateur est la moyenne pondérée de la signature chimique de ses proies plus un facteur d'enrichissement. Dans le cas des isotopes, ce facteur est appelé facteur d'enrichissement isotopique ; dans le cas des contaminants, il correspond au TMF. Initialement, il était prévu d'utiliser ESCROC sur les données acquises dans ce projet. Malheureusement, malgré un important effort d'échantillonnage et d'acquisition de données, les contraintes du projet n'ont pas permis de construire un jeu de données regroupant (1) suffisamment de données isotopiques acquises sur les mêmes individus que pour les données de contamination pour (2) assez d'organismes le long de la chaîne trophique (3) depuis les consommateurs primaires jusqu'à différents prédateurs. Nous n'avons donc pas pu implémenter ESCROC sur nos données. Aussi, dans le cadre de ce CHOPIN, la méthode LMEC a été privilégiée. Les résultats obtenus sur l'ensemble du jeu de données sont regroupés dans le Tableau 10.

**Tableau 10. TMF déterminés pour les principaux composés de chaque famille (estimations et intervalle de confiance à 95%). En gras les composés pour lesquels le TMF est statistiquement supérieur à 1.**

Famille	Composé	TMF (IC 95%)	Famille	Composé	TMF (IC 95%)	
PFAS	PFOA	nc	PCB	CB52	0.9 (0.9-1.0)	
	<b>PFNA</b>	<b>1.9 (1.7-2.0)</b>		CB118	0.9 (0.9-0.9)	
	<b>PFDA</b>	<b>2.2 (2.0-2.4)</b>		CB138	0.8 (0.8-0.8)	
	<b>PFUnA</b>	<b>1.3 (1.2-1.5)</b>		CB149	0.9 (0.8-0.9)	
	<b>PFDoA</b>	<b>1.3 (1.3-1.4)</b>		<b>CB-153</b>	<b>1.0 (1.0-1.0)</b>	
	<b>PFTTrDA</b>	<b>2.5 (2.0-3.2)</b>		CB180	0.9 (0.9-1.0)	
	<b>PFTeDA</b>	<b>2.1 (1.4-3.2)</b>		HBCDD	$\alpha$ -HBCDD	0.5 (0.4-0.6)
	<b>PFOS</b>	<b>1.3 (1.3-1.4)</b>			$\gamma$ -HBCDD	0.0 (0.0-0.0)
	<b>FOSA</b>	<b>2.4 (2.1-2.7)</b>				
	<b>EtFOSAA</b>	<b>3.9 (3.1-5.1)</b>				

D'après les estimations obtenues sur l'ensemble du jeu de données (i.e. tous secteurs et périodes confondus, soles G0 à G2), l'ensemble des PFAS sélectionnés sur la base de leur fréquence de détection dans le biote apparait bioamplifiable, excepté le PFOA, tandis que parmi les composés des autres familles, seul le CB-153 présente une valeur de TMF significativement supérieure à 1. Les valeurs obtenues ici pour les PFAS dans l'estuaire de la Seine sont globalement cohérentes avec celles obtenues pour l'estuaire de la Gironde par Munoz et al. (2017) et avec celles obtenues dans différents écosystèmes marins (Houde et al., 2004 ; Kelly et al., 2009).

En revanche, les résultats sont plus surprenants pour les PCB puisque seul le CB-153 apparait bioamplifié avec une valeur de TMF tout juste égale à 1. Les résultats sont en partie « biaisés » par le fait que la chaîne trophique prise en compte est finalement assez courte : les plus grands prédateurs sont les soles G2 (dont le niveau trophique est voisin de 3) par rapport à la plupart des études de la littérature. Or, un écart de deux niveaux trophiques entre la base du réseau et les prédateurs supérieurs considérés est idéalement souhaitable pour une détermination robuste du TMF (Borgå et al., 2012). Ici, cet écart est de l'ordre de 1 et l'échantillonnage couvre ainsi deux niveaux trophiques. Par ailleurs, la forte contamination de certains bivalves (situés en bas de chaîne trophique) et la sous-estimation potentielle des niveaux trophiques des G2 pourraient également contribuer à la sous-estimation des TMF pour les PCB. Les valeurs de TMF obtenues pour les PCB, bien que plus faibles que celles observées dans d'autres études centrées sur le benthos et une ou plusieurs espèces de poissons (ex : Goutte et al., 2020),

sont néanmoins cohérentes avec celles déterminées pour l'estuaire de la Gironde (Lauzent, 2017).

Les valeurs de TMF déterminées pour les isomères  $\alpha$  et  $\gamma$  du HBCDD sont inférieures à 1, ce qui suggère l'absence de bioamplification de ces composés dans le réseau trophique de la sole dans l'estuaire de la Seine. En milieu dulçaquicole, la bioamplification est hétérogène entre sites à l'échelle régionale et ces deux isomères du HBCD ne sont pas systématiquement bioamplifiés (Lauzent, 2017). Néanmoins, les TMF déterminés ici sont largement inférieurs à ceux estimés récemment en milieu côtier pour des chaînes trophiques beaucoup plus longues (Zhang et al., 2018, Ruan et al., 2018).

Globalement, les valeurs de TMF ne sont donc pas tout à fait convergentes avec les diagnostics précédemment établis au regard des BMF. Quel que soit le mode de calcul du BMF, tous les congénères de PCB apparaissent bioamplifiés entre proies benthiques et soles alors que seul le CB-153 ressort si l'on considère les TMF. Les approches sont plus cohérentes entre elles pour PFAS et HBCDD. Tous les PFAS apparaissent bioamplifiés au regard des valeurs de TMF et de BMF classiques obtenues même si la conclusion est plus nuancée lorsque l'on tient compte du bol alimentaire dans le calcul du BMF.

En réalité, BMF (tels que calculés ici) et TMF reposent sur des conceptions légèrement différentes. En particulier, le calcul du TMF tient compte de l'ensemble des compartiments et des niveaux trophiques. Or, dans le cas présent, les concentrations en PCB dans les bivalves sont très fortes et leur niveau trophique faible ce qui tire la régression linéaire et influence l'estimation du TMF.

#### 2.2.4 Synthèse : une quantification des transferts à approfondir

Les niveaux de contamination ont été comparés entre les différents compartiments (sédiment, benthos, et soles) pour les différents composés majoritaires des 3 familles.

Globalement, comme attendu pour de nombreux POP, la contamination par chacune des 3 familles considérées dans ce projet semble augmenter depuis les sédiments jusqu'aux juvéniles de soles. Toutefois, le diagnostic apparaît très variable en fonction des espèces et des approches utilisées, et ce, quelle que soit la famille.

Ainsi, la variabilité des BSAF est conséquente en raison de la variabilité du niveau de contamination du sédiment pris en compte pour estimer ce facteur mais aussi en raison des différences de bioaccumulation inter-espèces. Dans ce contexte, il sera intéressant d'étudier dans quelle mesure le potentiel de bioaccessibilité des COH associé au sédiment (en cours d'estimation) et ses déterminants (liés aux caractéristiques physico-chimiques du sédiment) constituent des facteurs explicatifs de la variabilité des BSAF.

L'examen des BMF suggère un potentiel de bioamplification significatif pour la plupart des COH étudiés ici, notamment PCB et PFAS. La variabilité des BMF est cependant forte, en lien avec la variabilité de la contamination du benthos. De plus, selon les familles, les valeurs de TMF ne sont pas tout à fait convergentes avec les diagnostics établis au regard des BMF. Ainsi, quel que soit le mode de calcul du BMF, tous les congénères de PCB apparaissent bioamplifiés entre proies benthiques et soles G0 alors que seul le CB-153 ressort si l'on considère les TMF. Différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer les différences entre BMF et TMF (ex : forte contamination de certains bivalves situés en bas de chaîne trophique, sous-estimation potentielle des niveaux trophiques des G2...). Les approches sont plus cohérentes entre elles pour le HBCDD (jamais bioamplifié ici) et



les PFAS. Pour ces derniers, tous les composés fréquemment détectés dans les soles apparaissent bioamplifiés au regard des valeurs de TMF et de BMF obtenues même si la conclusion est plus nuancée lorsque l'on tient compte du bol alimentaire dans le calcul du BMF.

Le régime alimentaire apparaît ainsi comme le facteur-clé de la contamination des soles et il est essentiel de considérer sa variabilité pour appréhender correctement la bioaccumulation des COH chez les juvéniles de soles de l'estuaire de la Seine. Cette conclusion rend d'autant plus pertinente le recours à une approche de modélisation toxicocinétique de type DEB-TK pour estimer les transferts de COH au sein du réseau trophique de la sole.

## 2.3 Modélisation toxicocinétique : transferts trophiques et croissance

### 2.3.1 Principe général et objectifs

#### Objectifs

Les différentes approches empiriques ci-dessus ont montré la nécessité de mieux caractériser les mécanismes toxico-cinétiques (TK) pour appréhender correctement la bioaccumulation des COH chez les juvéniles de sole durant leur phase de nourricerie en estuaire de Seine. Cela nous a conduit à calibrer un modèle TK mécaniste afin notamment de :

- Synthétiser les données acquises
- Caractériser la bioaccumulation chez les juvéniles en lien avec le régime alimentaire des soles à différents stades de vie et la dynamique de la température
- Vérifier dans quelle mesure la variabilité du régime alimentaire explique la variabilité observée dans la contamination des individus et les taux de transfert

#### Présentation de l'outil de modélisation

La modélisation des transferts trophiques de contaminants entre le benthos et les soles a été effectuée grâce à l'application d'un modèle mécaniste de bioaccumulation de contaminants utilisant la théorie DEB (Dynamic Energy Budget). Cette théorie permet notamment de prédire les fonctions biologiques majeures des organismes, et d'intérêt dans la prédiction des flux de contaminants (e.g. ingestion, croissance, reproduction), en fonction des dynamiques des conditions environnementales de nourriture et de température, et sur l'ensemble de leur cycle de vie.

Ce modèle de transferts trophiques et de bioaccumulation dans les soles, couplant un modèle DEB avec un modèle toxicocinétique (TK) a donc été appelé DEB-TK. Il a été développé pour l'application (1) en conditions expérimentales nécessaires à l'estimation des paramètres toxicocinétiques et (2) en conditions naturelles telles que celles rencontrées en milieu estuarien afin d'étudier, à terme, l'impact de la contamination des estuaires sur le cycle de vie des soles.

L'écriture et la publication de deux articles présentant ce modèle DEB-TK et son application aux PCB et PFAS (i.e., CB-153 et L-PFOS) dans l'estuaire de la Gironde ont été menées à bien durant le projet CHOPIN. Ces articles ont été publiés conjointement à une Special Issue sur la théorie DEB (Dynamic Energy Budget) dans la revue Ecological Modelling (Mounier et al., 2020a, 2020b).



## Application du modèle à l'estuaire de la Seine

Les contaminants choisis pour cette application à l'estuaire de la Seine dans le cadre du projet CHOPIN sont ceux majoritaires dans les soles ou dans le benthos pour chaque famille : le CB-153 pour les PCB, le L-PFOS pour les PFAS, le  $\gamma$ -HBCDD (isomère du HBCDD majoritaire dans le benthos) et l' $\alpha$ -HBCDD (isomère du HBCDD majoritaire dans les soles). Le CB-153 et le L-PFOS ont également été étudiés dans l'application du modèle DEB-TK à l'estuaire de la Gironde (projet MOMBASAR, financement LabEx COTE), permettant ainsi une comparaison inter-estuaires de leurs transferts trophiques.

L'application du modèle DEB-TK à l'estuaire de la Seine a nécessité de définir les différentes variables forçantes du modèle pour cet estuaire (cf. ci-dessous). Celles-ci ont été comparées avec celles utilisées lors de l'application du modèle DEB-TK à l'estuaire de la Gironde. Différentes simulations ont ensuite été effectuées avec le modèle DEB-TK à partir de différents scénarios environnementaux définis précédemment afin de comparer les prédictions du modèle aux mesures de biométrie et de contamination des soles CHOPIN (sections 0 et 1.4.3).

L'ajustement des prédictions aux mesures biométriques a pour objectif de tester les différentes hypothèses faites dans le modèle concernant les scénarios environnementaux non liés à la contamination et utilisés dans le modèle DEB. L'ajustement aux mesures de contamination en CB-153, dont le modèle et les paramètres TK sont bien connus, a pour objectif de tester les différentes hypothèses faites dans le modèle concernant les scénarios de contamination de la nourriture. L'ajustement aux mesures de contamination pour les autres composés, et plus particulièrement pour les isomères du HBCDD, a pour objectif de tester les hypothèses concernant le modèle TK utilisé et ses valeurs de paramètres. L'étude de différents scénarios environnementaux a pour objectif de mieux comprendre les différences de contamination observées entre les soles.

## Evaluation de l'ajustement du modèle

L'ajustement du modèle aux mesures de croissance et de contamination été évalué via le calcul de la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (Mean Squared Error, MSE) divisée par la moyenne des observations et multipliée par 100. L'indice d'erreur (MSSE en %) correspond donc à l'erreur moyenne de prédiction du modèle (exprimée dans la même unité que les mesures) rapportée à la moyenne des mesures donné. Plus la valeur de cet indice d'erreur est proche de 0%, meilleur est l'ajustement du modèle aux données. Cet indice est calculé selon par la formule suivante :

$$MSSE = 1/N \sum_{i=1}^N \left( \frac{\sqrt{(Y_{data\ i} - Y_{DEB\ i})^2}}{\hat{Y}_{data}} \times 100 \right)$$

Avec  $N$  le nombre de mesures,  $Y_{data\ i}$  la valeur de croissance de la  $i^{\text{ème}}$  mesure,  $Y_{DEB\ i}$  la valeur de croissance prédite par le modèle DEB à l'âge correspondant à la  $i^{\text{ème}}$  mesure, et  $\hat{Y}_{data}$  la moyenne des  $N$  mesures. Pour le CB153 et le L-PFOS, un indice de recouvrement des observations par l'enveloppe des prédictions du modèle a été également défini. Cet indice correspond au pourcentage de l'aire de l'enveloppe convexe définie à partir des mesures de contamination d'un groupe donné de poissons qui est commun avec la surface délimitée par les deux simulations DEB-TK utilisant respectivement les contaminations de nourriture minimale et maximale. Cet indice est calculé selon la formule suivante :

$$overlap(DP, PP) = \frac{A(DP \cap PP)}{A(DP)} \times 100$$

Avec  $DP$  le polygone défini par les données et  $PP$  le polygone défini par les trajectoires de contamination minimales et maximales prédites par les modèle DEB-TK.



## 2.3.2 Paramètres toxicocinétiques des contaminants étudiés

### Les paramètres toxicocinétiques du modèle DEB-TK

Le modèle DEB-TK développé par Mounier et al. (2020a) comporte 2 paramètres toxicocinétiques (TK) : l'assimilation efficace ( $AE$ ) correspondant à la proportion de contaminant assimilée à partir de la nourriture ingérée, et le taux d'élimination ( $k_e$ ) traduisant la diminution journalière de concentration dans le poisson due à l'excrétion par les branchies et les fèces ainsi que la biotransformation du composé étudié en un composé fils. La dilution par la croissance est également prise en compte dans ce modèle mais ne nécessite pas de paramètre TK puisqu'elle est prise en compte grâce au modèle de croissance (modèle DEB).

### Cas du CB-153 et du L-PFOS

Parmi les 4 contaminants choisis pour cet exercice de modélisation, le CB-153 et le L-PFOS ayant déjà été étudiés dans le cadre de l'application à l'estuaire de la Gironde, nous avons choisi d'utiliser les valeurs de paramètres TK ayant conduit au meilleur ajustement du modèle DEB-TK aux données de l'estuaire de la Gironde :  $AE=0,8$  pour les deux composés et  $k_e=0$  d<sup>-1</sup> pour le CB-153 et  $k_e=8.10^{-3}$  d<sup>-1</sup> pour le L-PFOS (Mounier et al., 2020a).

### Cas particuliers des isomères du HBCDD

Pour le HBCDD, une synthèse bibliographique des paramètres toxicocinétiques chez les poissons a été effectuée pour être utilisée dans le modèle DEB-TK.

Seules deux expérimentations de contamination en différents isomères par la nourriture existent, sur la truite arc-en-ciel (Haukås et al., 2009; Law et al., 2006). Nous avons choisi de ne discuter que les résultats de l'expérimentation de Law et al. (2006) puisqu'elle a l'avantage d'utiliser des isomères seuls et non en mélange dans la nourriture, ainsi qu'une méthode d'estimation d'assimilation efficace et de taux d'élimination plus compatible avec le modèle DEB-TK. Toutefois, deux problèmes majeurs ont empêché l'utilisation directe des valeurs estimées dans cette expérimentation : (1) les assimilations efficaces estimées sont des assimilations apparentes (i.e., non corrigées des taux de dépuración) et (2) les cinétiques d'accumulation et d'épuration de ces isomères étant complexes, en raison de la bioisomérisation des composés, le taux d'élimination de l'isomère  $\alpha$  n'a pas pu être estimé par les auteurs.

Les teneurs en HBCDD étant fortement corrélées aux taux de lipides des organismes, nous avons fait l'hypothèse que l'assimilation était semblable à celle du CB-153 ( $AE=0,8$ ) malgré un poids moléculaire plus élevé du le HBCDD. Concernant le taux d'élimination, celui-ci étant homogène entre les deux isomères étudiés par Law et al. (2006), nous avons choisi d'utiliser une même valeur pour les 3 isomères ( $k_e=4,6.10^{-3}$  d<sup>-1</sup>), correspondant à la moyenne des estimations pour les isomères  $\beta$  et  $\gamma$ .

En première approche, la bioisomérisation des composés n'a pas été considérée dans le modèle TK. Cependant, Law et al. (2006) ont pu montrer chez la truite arc-en-ciel que (1) l'isomère  $\gamma$ , majoritaire dans le benthos en estuaire de la Seine, est bioisomérisé en forme  $\alpha$ , (2) l'isomère  $\beta$ , peu présent dans le benthos en estuaire de la Seine, est bioisomérisé en formes  $\alpha$  et  $\gamma$ , et (3) l'isomère  $\alpha$  ne semble pas être bioisomérisé.



### 2.3.3 Prédications du modèle : croissance et contamination des soles

Le modèle DEB-TK a été appliqué aux 5 variantes (min, max, médiane, 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartiles) des 3 scénarios de densité énergétique et de contamination de la nourriture en fonction de la zone de vie durant la première année des juvéniles de sole dans l'estuaire de la Seine.

#### Prédications de croissance

Les prédictions de croissance en longueur et en poids frais dans le cadre du scénario moyen de densité énergétique de nourriture sont respectivement représentées en Figure 31 et Figure 32. Les valeurs de *MSSE* et d'*overlap* décrivant l'ajustement du modèle DEB aux données sont respectivement reportées dans les tableaux A8 et A9 en annexe.

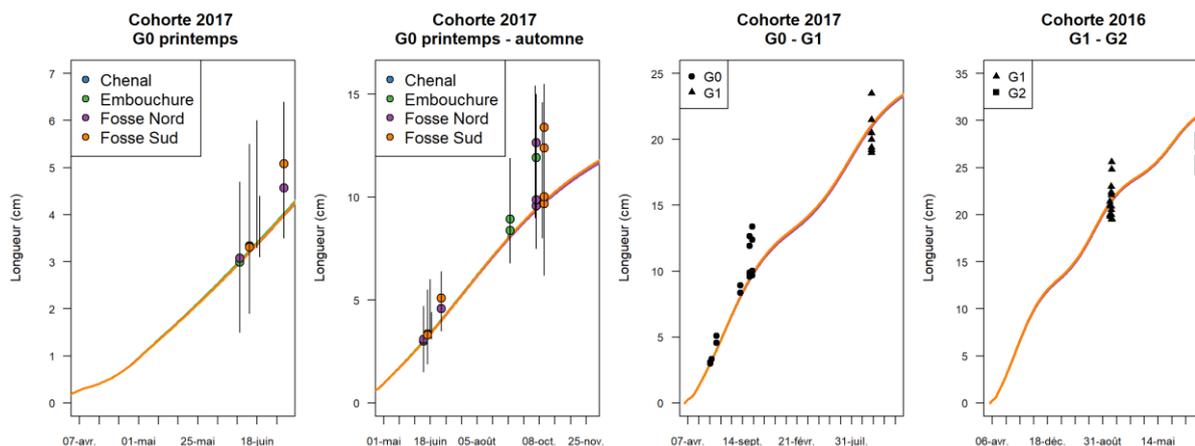
On constate que les différentes simulations par zone, associées à des densités énergétiques de nourriture différentes, sont confondues (i.e., faibles différences des pourcentages d'erreur de prédiction entre les simulations pour une classe d'âge donnée). La variabilité de densité énergétique considérée entre zones n'engendre donc pas de différence majeure, ce qui est conforté par l'absence de différence significative sur les données de croissances entre zones (cf. 0).

Globalement, on constate que ces scénarios moyens s'ajustent de façon satisfaisante aux observations (Figure 31 et Figure 32, tableaux A8 et A9, avec des erreurs maximales d'ajustement du modèle aux données de 15 % pour la relation âge-longueur et de 55 % pour la relation âge-poids frais).

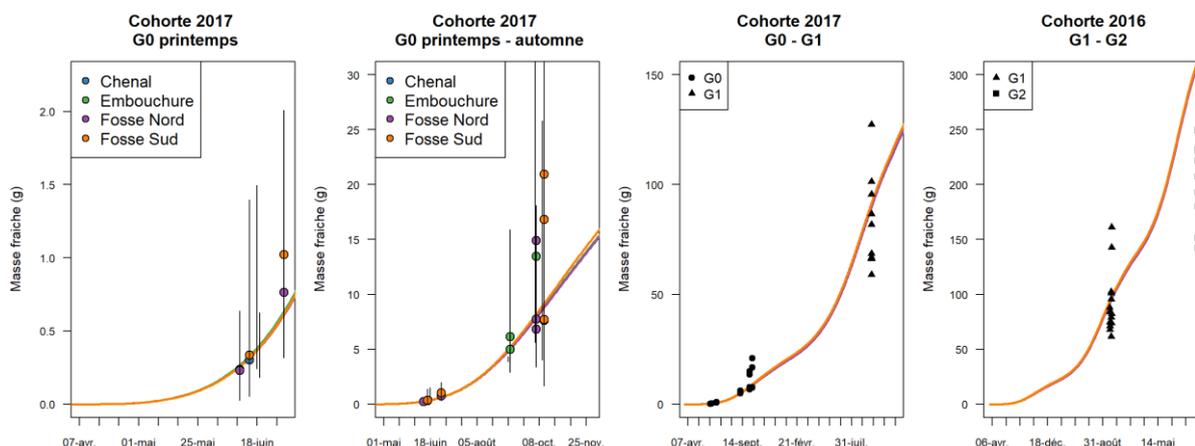
Toutefois, l'ajustement n'est pas le même pour toutes les classes d'âge. En effet, le modèle sous-estime les tailles et poids moyens pour certains des échantillons de G0 en fin de printemps et en fin d'automne (jusqu'à 27 % de la taille et 58 % du poids pour les individus en question) mais l'erreur globale du modèle reste très bon pour les G0 de printemps (% d'erreur de 2,4 % et 8,2 % respectivement sur les tailles et les poids frais). L'erreur est plus importante sur les G0 d'automne (13,4 % pour les tailles et 34,8 % pour les poids frais). A l'inverse, le modèle surestime les tailles et poids des G2 (erreur de 14,5 % sur les tailles et 55,4 % pour les poids). On observe donc le meilleur ajustement sur les G0 de printemps et sur les G1 (7 % sur la taille et 23 % sur le poids), avec des erreurs très proches entre cohortes.

L'analyse de sensibilité sur le modèle DEB-TK effectuée par Mounier et al. (2020) indique que la croissance est sensible aux variations de densité énergétique et de disponibilité en nourriture. Dans le cas des G0, les prédictions de croissance sont tout particulièrement sensibles en raison de la très forte vitesse de croissance durant le premier été en nurricerie. Il est probable que la valeur constante de  $f$  utilisée, moyennée à l'échelle du cycle de vie des soles de Manche Est, soit plus faible que celle existant en été dans l'estuaire de la Seine. Il est aussi possible que les densités énergétiques utilisées soient également sous-estimées puisque la densité énergétique des proies est susceptible de fluctuer également entre les saisons, avec généralement des densités plus fortes en été (e.g. 19400 J.g<sup>-1</sup> en été contre 18100 J.g<sup>-1</sup> en hiver dans des moules *Mytilus edulis* d'après Fonds et al., 1989). Dans le cas de la surestimation des croissances des G2, il s'agit plus probablement d'un effet zone sur  $f$  et la densité énergétique de la nourriture plutôt que d'un effet saison. En effet, ces soles ayant été prélevées plus au large il est probable que la densité de proies soit différente de celle de l'estuaire mais aussi que les espèces considérées au sein des différents groupes taxonomiques soient différentes de celles de l'estuaire. Cette différence ne peut être attribuée à l'omission des ophiures dans le régime alimentaire puisque la densité énergétique de l'espèce *Acrocnida brachiata* (i.e. 17990 J.g<sup>-1</sup> ps d'après Brey et al., 2010) est plus forte que celle considérée pour la nourriture des G2 (17079 J.g<sup>-1</sup> ps).





**Figure 30. Cinétiques de croissance en longueur des soles de l'estuaire de la Seine prédites par le modèle DEB-TK comparées aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0. Dans le cas des G0, les points représentent les moyennes des pools et les barres verticales représentent les gammes de taille aux dates de prélèvement des individus inclus dans les pools G0.**



**Figure 31. Cinétiques de croissance en masse fraîche des soles de l'estuaire de la Seine prédites par le modèle DEB-TK comparées aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0. Dans le cas des G0, les points représentent les moyennes des pools et les barres verticales représentent les gammes de taille aux dates de prélèvement des individus inclus dans les pools G0.**

Il convient de noter que cette différence d'ajustement de croissance entre groupes pourra donc engendrer des différences d'ajustement des prédictions de contamination exprimées en teneurs, d'autant plus que les erreurs sur les masses (impliquées dans les concentrations en contaminant) sont de 35 % en moyenne. Afin d'éviter des erreurs d'interprétation de l'ajustement des prédictions de contamination, celles-ci seront exprimées et comparées aux données en quantités de contaminants (ng) dans les soles en fonction de leur taille.

Le fait que les longueurs soient prédites de façon particulièrement satisfaisante (erreur moyenne de 10 %) indique que les prédictions d'ingestion de nourriture, et donc de contaminants, sont fiables.

### Prédictions de la contamination en CB-153 et L-PFOS

Les prédictions de contamination en CB-153 et en L-PFOS sont respectivement représentées sur les Figure 33 et Figure 34. Les valeurs de *MSSE* décrivant l'ajustement du modèle DEB-TK (pour les simulations utilisant les contaminations médianes de nourriture) aux données sont reportées dans le [Tableau A8](#) et les valeurs d'*overlap* dans le [Tableau A9](#) en annexe (pages 108 et 109).

On constate que pour ces deux contaminants la quasi-totalité des mesures de contamination des soles se situent dans l'enveloppe prédite par le modèle DEB-TK, toutes zones confondues (*overlap* de 64 à 100 %, *overlap* moyen d'environ 90 % pour les deux contaminants). L'erreur moyenne (*MSSE*) toutes zones et classe d'âge confondues est d'environ 37% pour les deux contaminants (erreur exprimée en masse de contaminant par individu). Ce résultat est particulièrement satisfaisant et valide la pertinence des hypothèses faites sur le régime alimentaire et la contamination de la nourriture.

Concernant les différences de contamination entre zones, l'enveloppe prédite pour les G0 de FN est effectivement décalée vers les valeurs de contamination les plus fortes à une taille donnée et recouvre les mesures issues de cette zone pour le CB-153. Cependant, les enveloppes prédites de FS et d'embouchure étant larges, elles recouvrent également ces mesures.

De façon générale, on constate que malgré un scénario de départ plus contaminé que les autres zones en fosse Nord pour le CB-153 et en embouchure pour le L-PFOS, les enveloppes des différentes zones sont très rapidement totalement confondues avec celles des autres zones (environ à partir des prédictions G1) pour ces deux contaminants. Cette constatation conforte le fait que des tendances à des différences entre zones semblent être observées sur les G0 (i.e., les individus de FN semblent être plus contaminés sans que cela soit significatif sur la base des données disponibles, section 1.4.3) mais sont absentes chez les individus plus grands. La zone d'arrivée dans l'estuaire n'a donc pas d'effet durable sur la contamination des juvéniles. Toutefois, les premiers stades étant souvent plus sensibles à la contamination, il est probable que ces différences de contamination par zone puissent engendrer une importance différente de l'impact de la contamination sur les performances futures voire la survie des juvéniles.

### Prédictions de contamination en HBCDD

Les prédictions de contamination en  $\alpha$ -  $\beta$ - et  $\gamma$ -HBCDD sont respectivement représentées par les **fErreur ! Source du renvoi introuvable..** La contamination des soles en isomère  $\alpha$  est sous-estimée par le modèle pour la grande majorité des soles. La valeur moyenne de *MSSE* de 99 % indique une sous-estimation d'un facteur 0,99 par rapport à la moyenne des observations. La contamination des soles en isomère  $\beta$  et  $\gamma$  est sous-estimé pour les G0 de printemps (*MSSE* de 98 %) puis est surestimée dès les G0 d'automne pour le  $\beta$  et pour les G2 pour le  $\gamma$  (niveaux non quantifiables).

Ces résultats étaient attendus étant données les différences de profils entre le benthos, les soles G0 de printemps et les autres soles. En effet, seul l'isomère  $\alpha$  a pu être quantifié dans les soles autres que G0 de printemps alors que dans le benthos c'est l'isomère  $\gamma$  qui est prépondérant (environ 2/3). De plus, le modèle TK utilisé ne considère pas la bioisomérisation des isomères  $\beta$  et  $\gamma$  en  $\alpha$ , ainsi que  $\beta$  en  $\gamma$ , décrites par Law et al. (2006) chez la truite arc-en-ciel.

L'hypothèse de la non prise en compte d'autres sources de contamination que la nourriture peut également être à l'origine de cette sous-estimation. Cependant, les isomères du HBCDD ont un logKow estimé à 4,1–5,5 (Hayward et al., 2006) indiquant une hydrophobie modérée à forte semblable à celle estimée pour le PFOS (5,3 d'après Arp et al., 2006). En conséquence, l'apport par voie directe (phase dissoute) peut probablement être négligé pour ces



contaminants puisque l'ajustement du modèle pour le PFOS, qui ne considère que les apports par voie trophique, est satisfaisant.

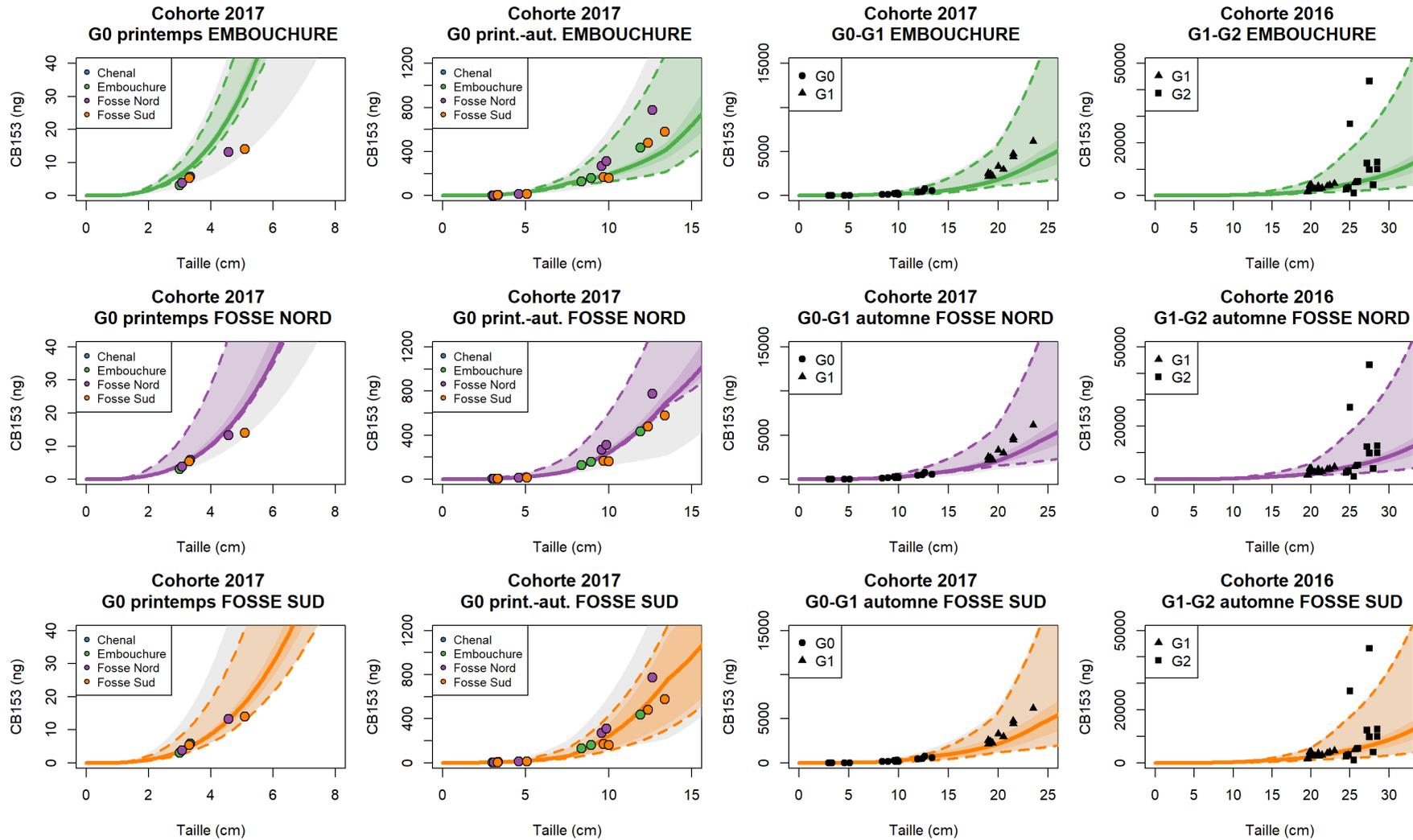


Figure 32. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en CB-153 prédits par le modèle DEB-TK, comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire (de gauche à droite). En pointillés les scénarios avec les valeurs min et max de contamination de la nourriture, en trait plein la médiane et délimitant la zone colorée la plus foncée les valeurs des 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartiles. La zone grisée représente l'enveloppe globale prédite par le modèle, toutes zones confondues.



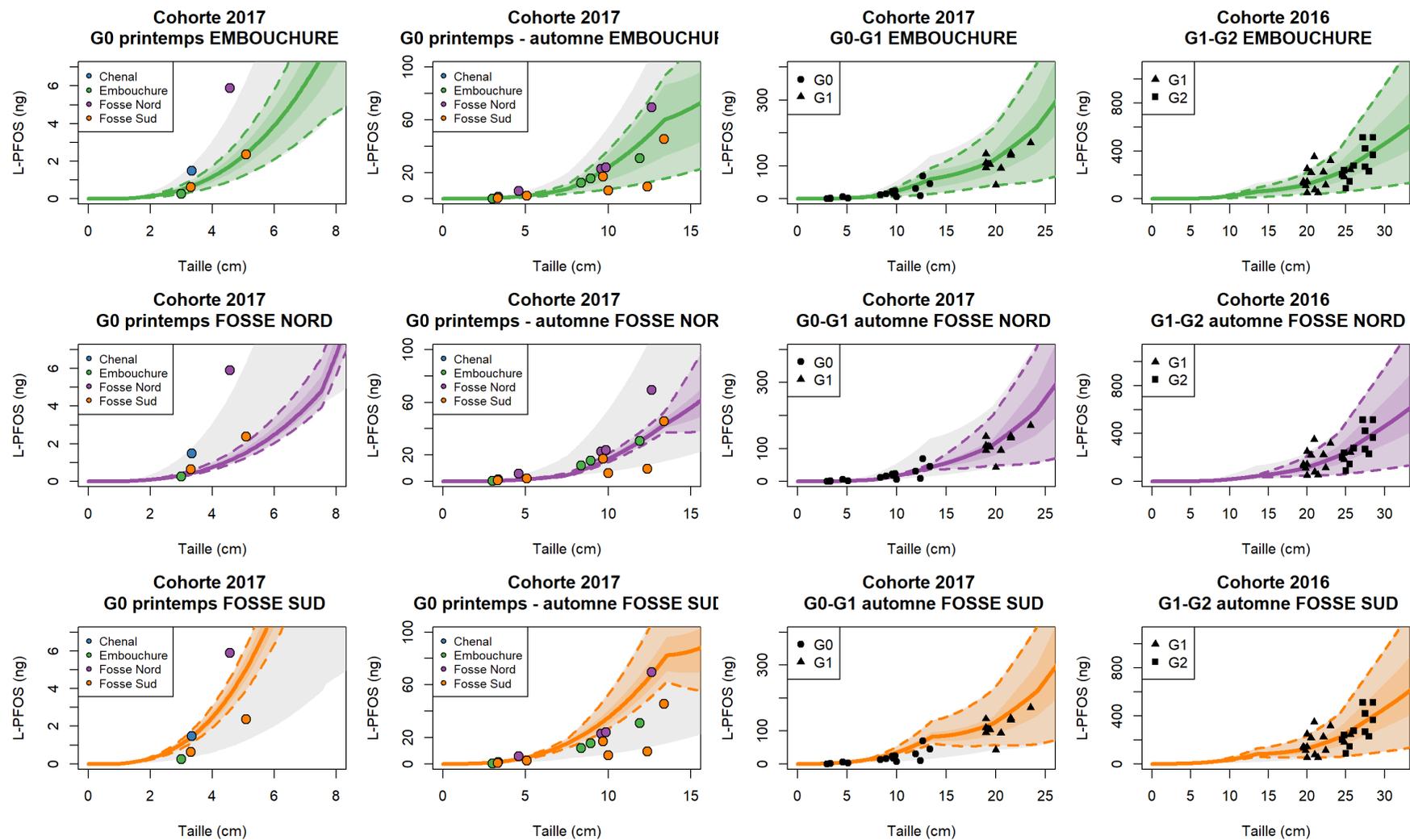


Figure 33. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en L-PFOS prédits par le modèle DEB-TK, comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire (de gauche à droite). En pointillés les scénarios avec les valeurs min et max de contamination de la nourriture, en trait plein la médiane et délimitant la zone colorée la plus foncée les valeurs des 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartiles. La zone grisée représente l'enveloppe globale prédite par le modèle, toutes zones confondues.



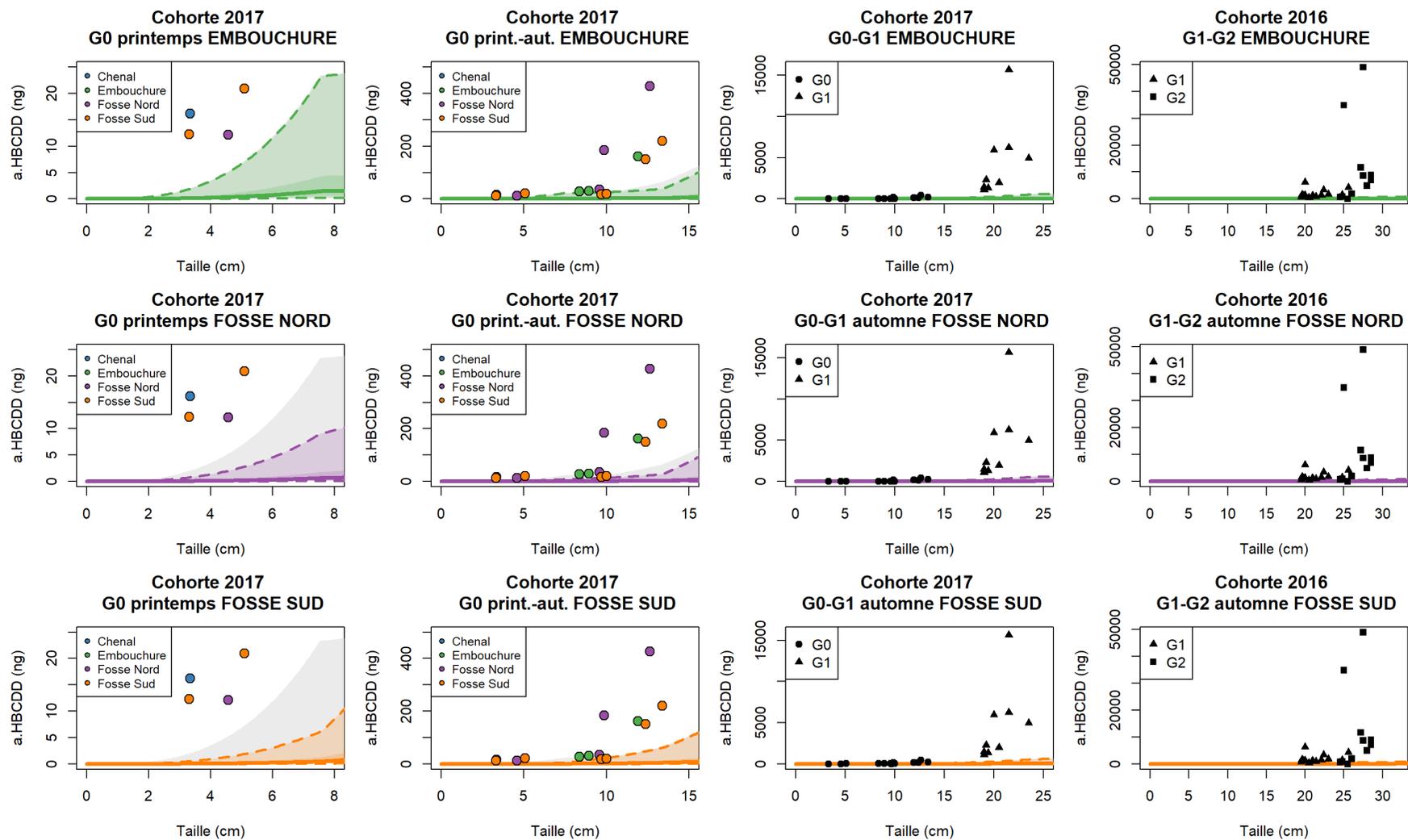


Figure 34. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en  $\alpha$ -HBCDD prédits par le modèle DEB-TK, comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire (de gauche à droite). En pointillés les scénarios avec les valeurs min et max de contamination de la nourriture, en trait plein la médiane et délimitant la zone colorée la plus foncée les valeurs des 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartiles. La zone grisée représente l'enveloppe globale prédite par le modèle, toutes zones confondues.



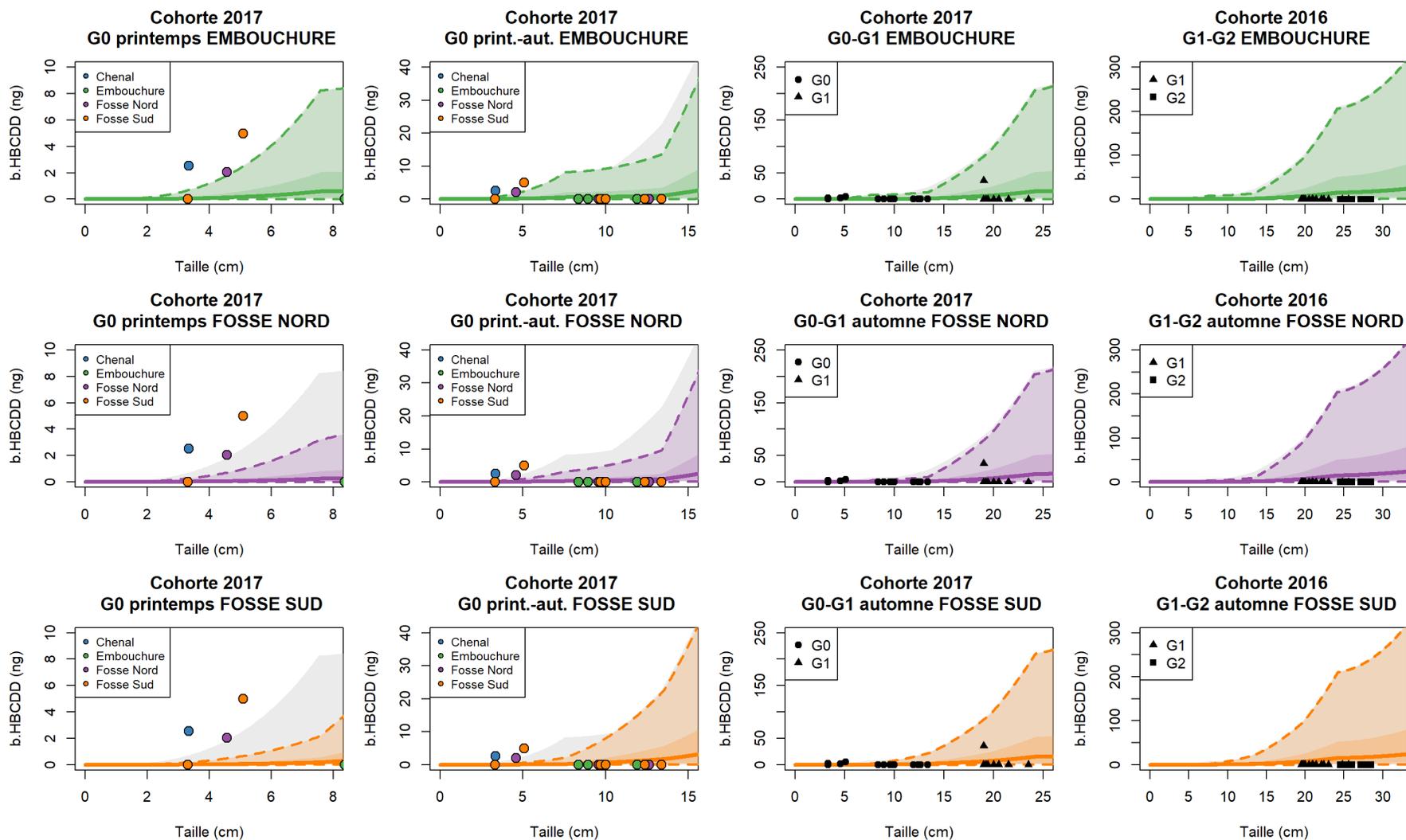


Figure 35. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en  $\beta$ -HBCDD prédits par le modèle DEB-TK, comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire (de gauche à droite). En pointillés les scénarios avec les valeurs min et max de contamination de la nourriture, en trait plein la médiane et délimitant la zone colorée la plus foncée les valeurs des 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartiles. La zone grisée représente l'enveloppe globale prédite par le modèle, toutes zones confondues.



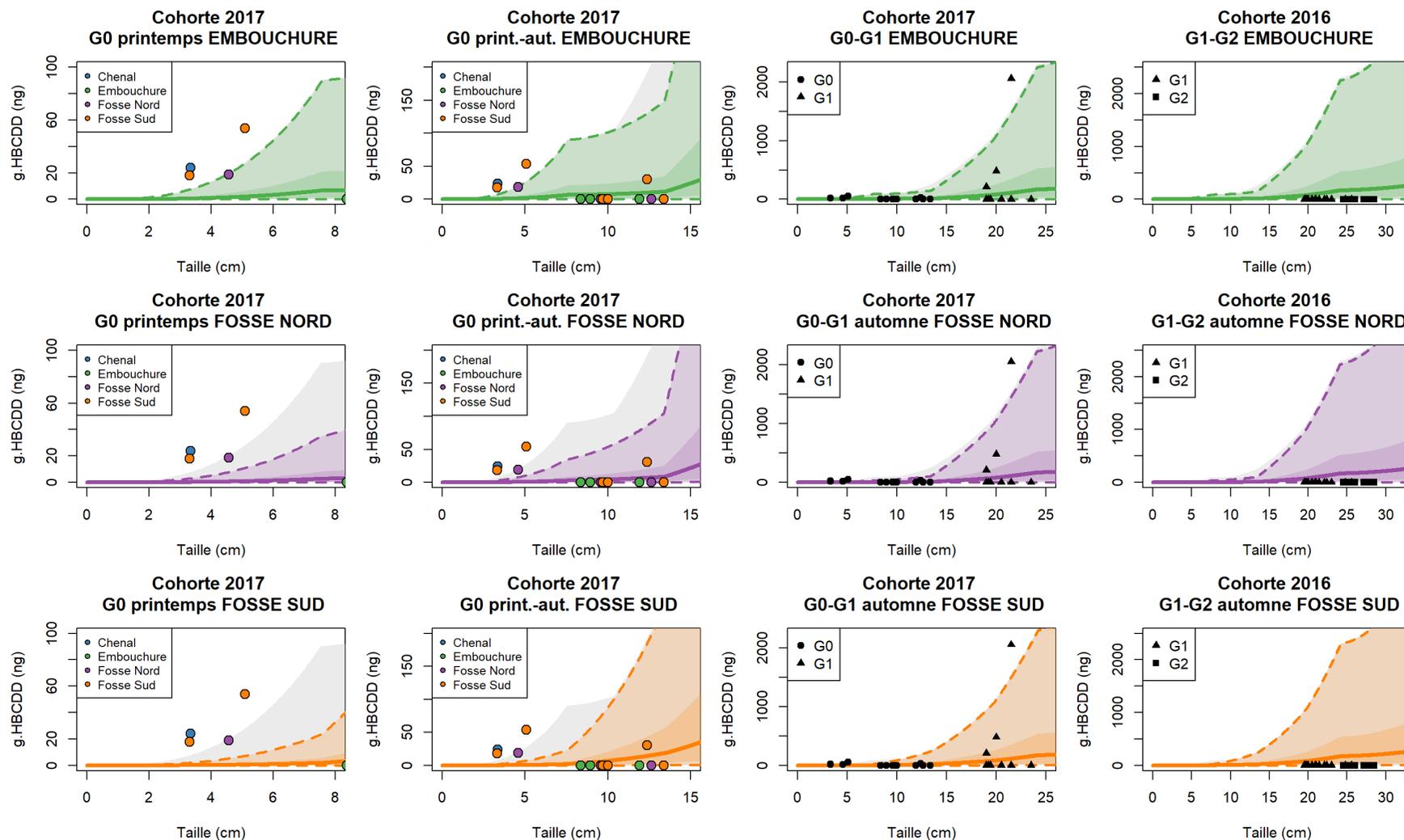


Figure 36. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en  $\gamma$ -HBCDD prédits par le modèle DEB-TK, comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire (de gauche à droite). En pointillés les scénarios avec les valeurs min et max de contamination de la nourriture, en trait plein la médiane et délimitant la zone colorée la plus foncée les valeurs des 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartiles. La zone grisée représente l'enveloppe globale prédite par le modèle, toutes zones confondues.



### 2.3.4 Complexification du modèle TK pour les isomères du HBCDD

D'après les résultats présentés plus haut, la prise en compte dans le modèle TK des capacités de bioisomérisation des isomères du HBCDD chez les poissons semble indispensable.

Un premier travail d'exploration a ainsi été effectué sur la base des possibilités de bioisomérisation décrites par Law et al. (2006) chez la truite arc-en-ciel. Les hypothèses sont les suivantes :

- L'isomère  $\alpha$  n'est pas biotransformé en un autre isomère mais est le produit de la biotransformation des isomères  $\beta$  et  $\gamma$  ;
- L'isomère  $\beta$  est biotransformé à un taux  $\dot{k}_{b\beta}$  dont la moitié participe à l'augmentation de la concentration en  $\gamma$  et l'autre moitié à  $\alpha$  ;
- L'isomère  $\gamma$  est biotransformé à un taux  $\dot{k}_{b\gamma}$  en  $\alpha$ .

Pour tenir compte de ces transformations dans le modèle TK, un système d'équations toxicocinétiques a été créé à partir des équations interdépendantes des 3 isomères et un nouveau paramètre TK a été ajouté,  $\dot{k}_b$ , décrivant le taux auquel un isomère est bioisomérisé.

$$\begin{aligned} \frac{dC_\alpha}{dt} &= \left( \frac{AE \cdot \dot{p}_X}{V_w} C_{X\alpha} - \frac{1}{V_w} \cdot \frac{dV_w}{dt} \cdot C_\alpha \right) + 0.5 \dot{k}_{b\beta} \cdot C_\beta + \dot{k}_{b\gamma} \cdot C_\gamma - \dot{k}_e C_\alpha \\ \frac{dC_\beta}{dt} &= \left( \frac{AE \cdot \dot{p}_X}{V_w} C_{X\beta} - \frac{1}{V_w} \cdot \frac{dV_w}{dt} \cdot C_\beta \right) - (\dot{k}_e + \dot{k}_{b\beta}) \cdot C_\beta \\ \frac{dC_\gamma}{dt} &= \left( \frac{AE \cdot \dot{p}_X}{V_w} C_{X\gamma} - \frac{1}{V_w} \cdot \frac{dV_w}{dt} \cdot C_\gamma \right) + 0.5 \dot{k}_{b\beta} \cdot C_\beta - (\dot{k}_e + \dot{k}_{b\gamma}) C_\gamma \end{aligned}$$

La première partie des équations, commune aux trois isomères, décrit l'assimilation à partir de la nourriture (de concentration  $C_{X*}$ ) et la dilution par la croissance ( $V_w$  étant le volume du poisson prédite par le modèle DEB).

En première approche, les taux de bioisomérisation avaient été fixés à celui utilisé comme valeur de taux d'élimination ( $\dot{k}_e$ ) dans l'application précédente ( $\dot{k}_{b\beta} = \dot{k}_{b\gamma} = 0,46 \cdot 10^{-2} \text{ d}^{-1}$ , tirée du taux d'élimination de l'expérimentation de Law et al., 2006) et l'élimination par d'autres voies avaient été considérée comme nulle ( $\dot{k}_e = 0$ ). De si faibles taux n'engendrant que très peu de différences sur les cinétiques, ceux-ci ont été augmentés d'un ordre de grandeur suffisant pour atteindre des niveaux plus élevés en isomères  $\alpha$  et plus faibles pour les deux autres isomères. Les prédictions de contamination pour les 3 isomères, respectivement représentées par les Figure 37, Figure 38 et Figure 39, considèrent des taux de bioisomérisation de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ d}^{-1}$  et  $\dot{k}_e = 0$ . L'ajustement aux données (voir [Tableau A8](#) en annexe) est de meilleure qualité pour les 3 isomères avec ce nouveau modèle TK pour les G0 de printemps et pour l'isomère  $\alpha$  pour les G1 et les G2. Cependant, la grande dispersion des niveaux (décrites plus haut dans le rapport), notamment pour les poissons de tailles les plus grandes, ne peut être expliquée par le modèle. On constate que les valeurs de *MSE* calculées pour les G0 d'automne sur le scénario de contamination moyen de la nourriture sont moins bonnes pour ce modèle que pour le précédent, cependant on peut observer que pour le scénario de contamination maximale, le modèle est en mesure de reproduire les niveaux de contamination les plus forts observés pour les G0 d'automne.

Ces premiers résultats sont très encourageants mais montrent les limites de la calibration d'un modèle TK lorsque les niveaux de contamination des sources sont particulièrement incertains. En effet, malgré un important effort d'échantillonnage et d'analyse, relativement peu de proies ont été dosées et les niveaux de contamination varient fortement entre espèces. Ainsi, nous prévoyons d'entrer en contact avec l'auteur de l'expérimentation afin de collaborer sur la calibration du modèle DEB-TK pour le HBCDD à partir des données brutes de l'expérimentation de Law et al. (2006).

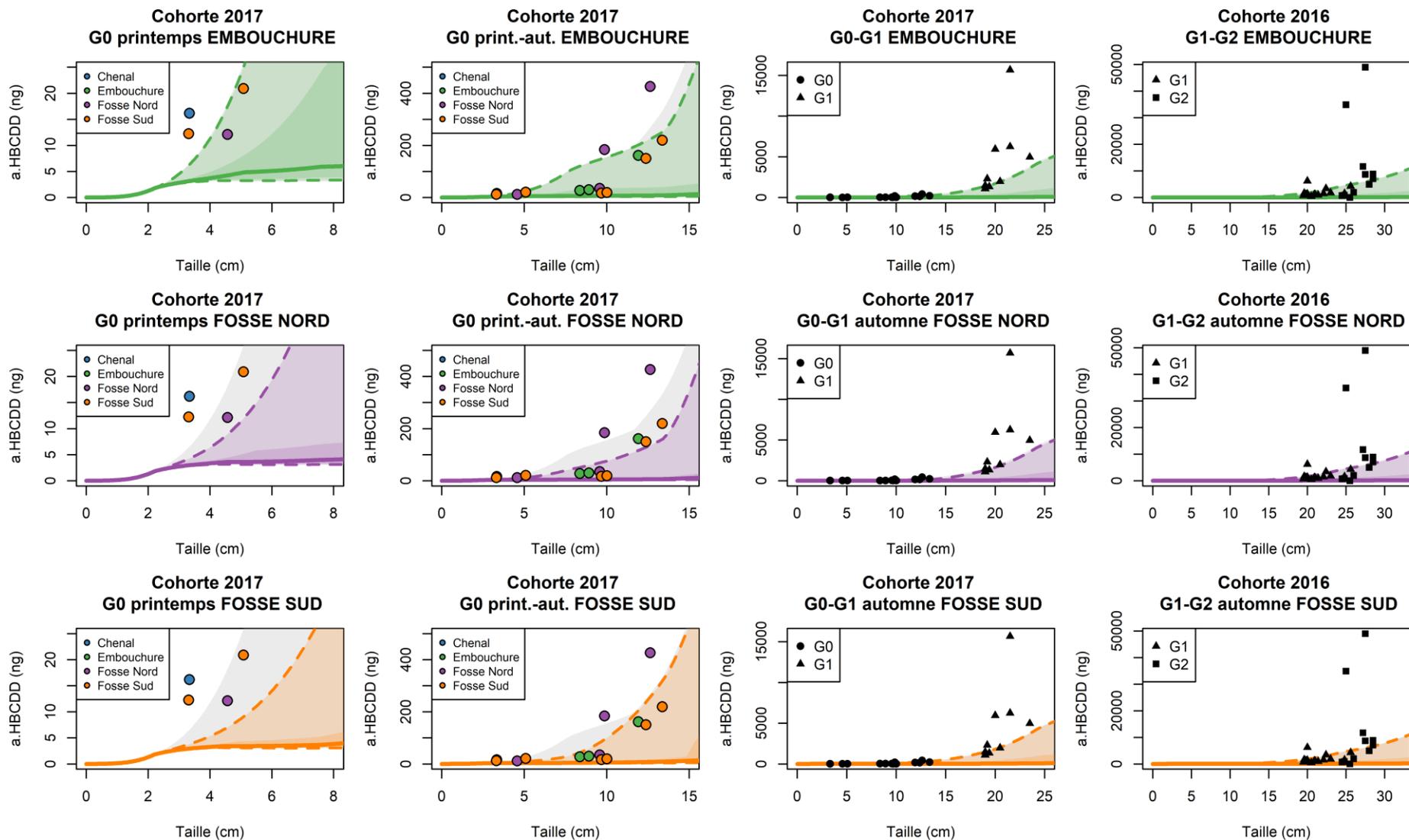


Figure 37. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en  $\alpha$ -HBCDD prédits par le modèle DEB-TK complexifié pour tenir compte de la bioisomérisation de le HBCDD ( $k_b = 5.10^{-2} d^{-1}$ ), comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire.



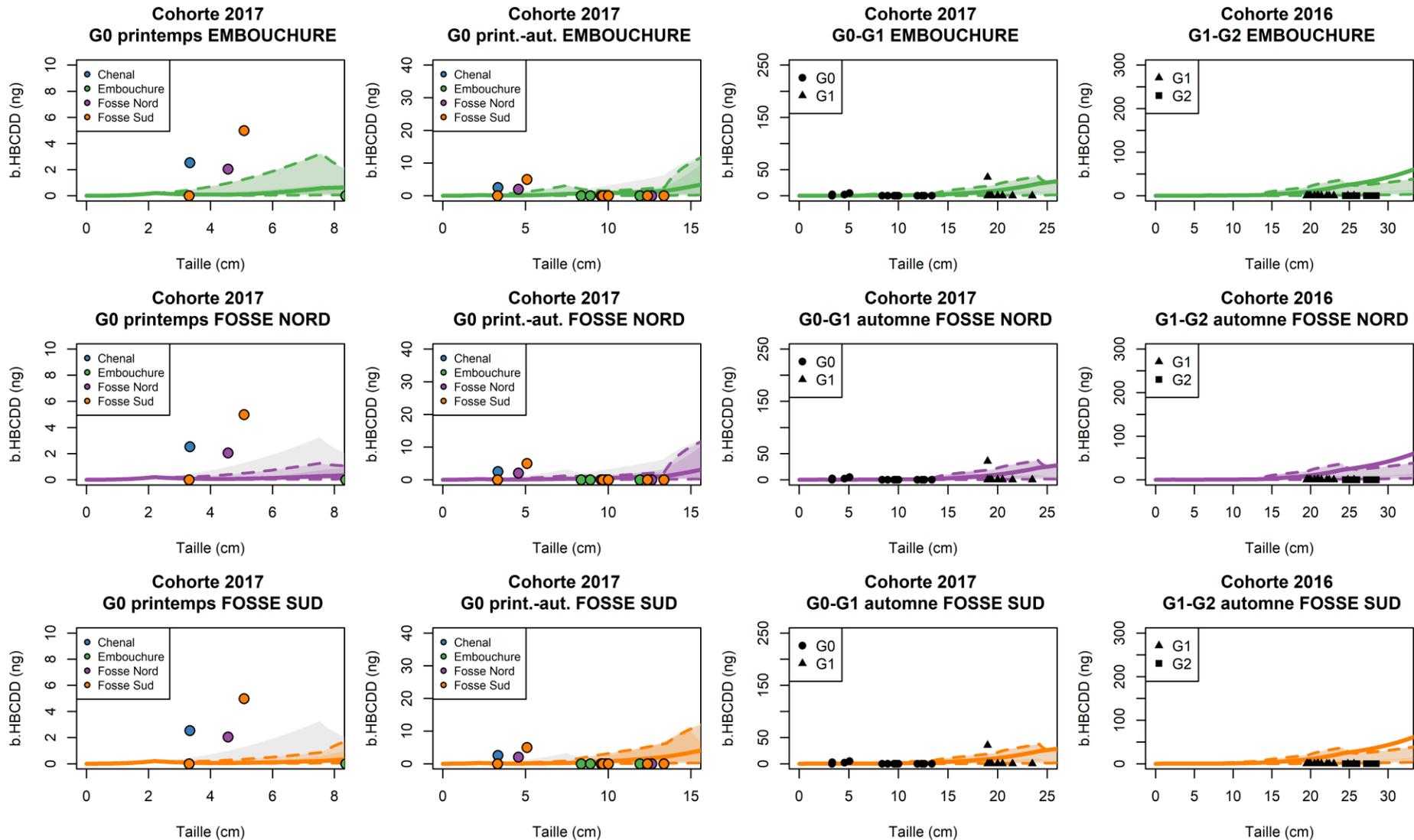


Figure 38. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en  $\beta$ -HBCDD prédits par le modèle DEB-TK complexifié pour tenir compte de la bioisomérisation de le HBCDD ( $k_b = 5.10^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), comparées aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire.



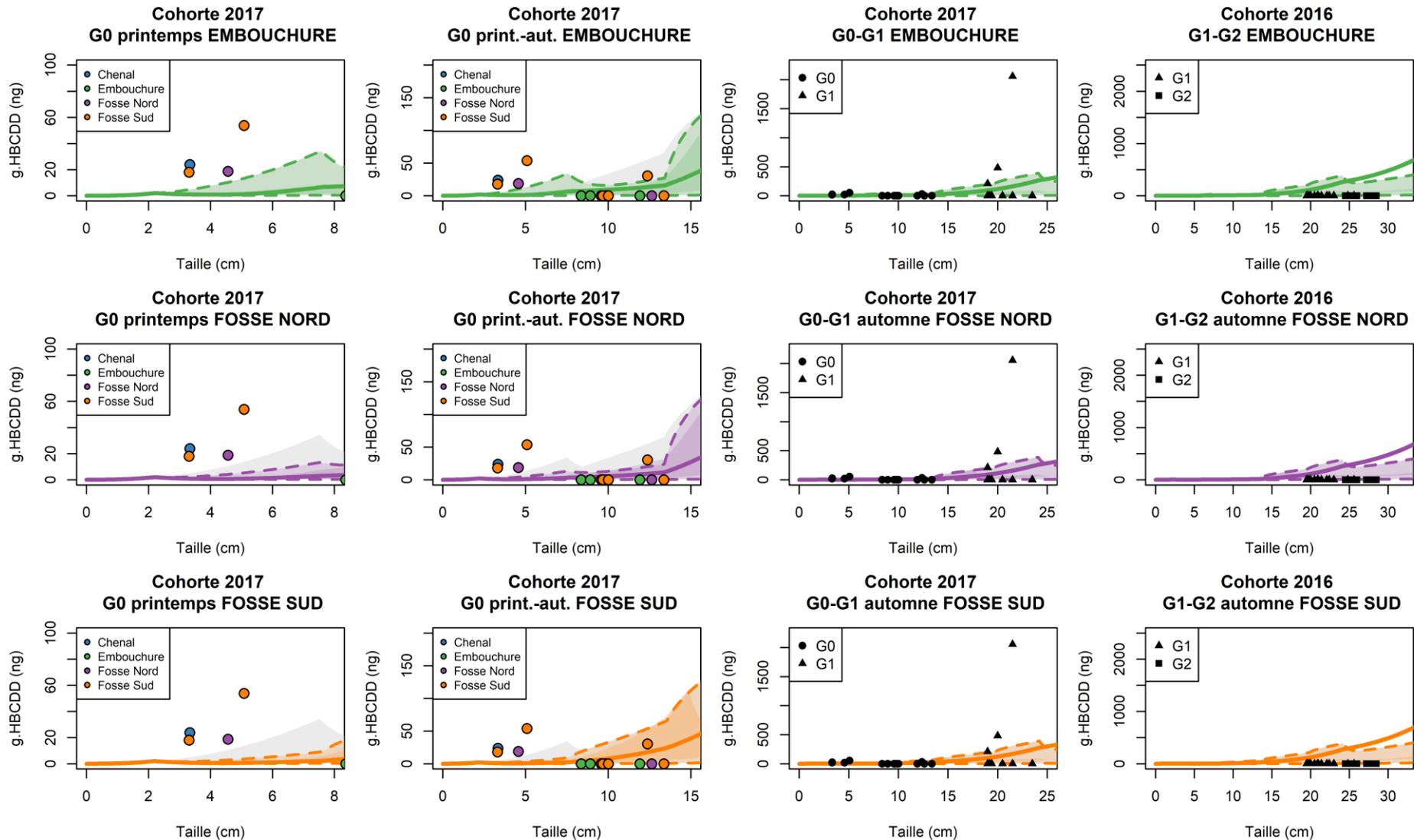


Figure 39. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en  $\gamma$ -HCBDD prédits par le modèle DEB-TK complexifié pour tenir compte de la bioisomérisation de le HCBDD ( $k_b = 5.10^{-2} d^{-1}$ ), comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire.



### 2.3.5 Prédiction de l'évolution des BMF en fonction de la croissance et des changements de régime alimentaire

L'utilisation du modèle DEB-TK rend possible le calcul de l'évolution des BMF au cours du temps en fonction de la croissance prédite par le modèle et des changements de régime alimentaire modélisés. Les BMF sont calculés en faisant le rapport entre la contamination prédite dans la sole et celle de sa nourriture utilisée comme variable forcante du modèle. Ils ont été calculés pour chaque scénario (min, max, médiane...) depuis l'arrivée des soles dans l'estuaire jusqu'à la fin de leur 3<sup>ème</sup> année dans l'estuaire.

Les BMF prédits pour le CB-153 (Figure 40, haut) sont très rapidement supérieurs à 1 et se stabilisent autour de 3 à la fin de la 3<sup>ème</sup> année dans l'estuaire, quelle que soit la zone considérée. Les valeurs pour les G0 dépendent de la zone considérée : autour de 2 pour les fosses et autour de 3 pour l'embouchure. Ces valeurs sont cohérentes avec la médiane des BMF toutes proies confondues calculée sur les G0 à partir des teneurs exprimées par gramme de poids sec (2.3).

Les BMF prédits pour le L-PFOS s'élèvent légèrement au-dessus de 1 jusqu'à la fin de la 2<sup>ème</sup> année passée dans l'estuaire puis passe en dessous de 1 pour les G2. Quelle que soit la zone, les BMF prédits pour les G0 sont d'environ 1,5. Cette valeur est inférieure à la médiane des BMF toutes proies confondues, calculée pour les G0 (cf. 2.2.2).

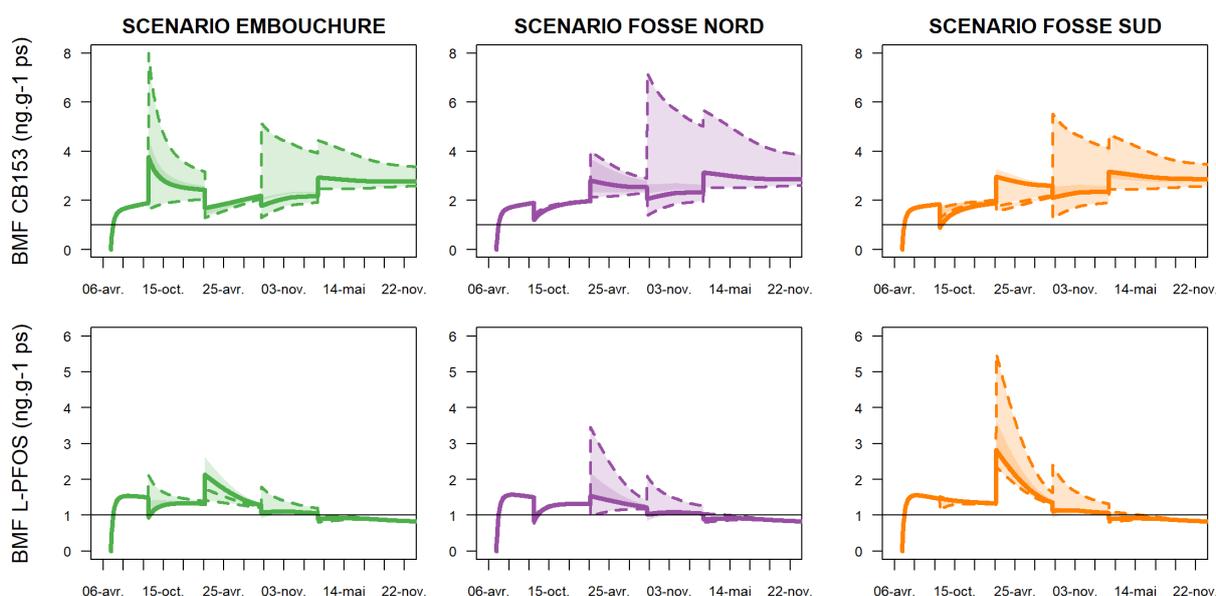


Figure 40. Evolution des BMF des soles de l'estuaire de la Seine prédits par le modèle DEB-TK depuis l'arrivée des soles dans l'estuaire jusqu'à la fin de leur 3<sup>ème</sup> année pour le CB-153 et le L-PFOS. Scénarios de contamination de la nourriture : min et max en pointillés, médiane en trait plein.

En conclusion, les hypothèses faites sur le régime alimentaire des soles donnent des BMF estimés supérieurs aux médianes des BMF calculés sur les différentes proies. La prise en compte du régime alimentaire dans l'estimation de la bioamplification trophique est donc importante. La prise en compte de l'évolution des BMF en fonction de la croissance et des changements de régime alimentaire est également importante puisque malgré des BMF supérieurs à 1 pour le L-PFOS dans les premières années de vie, on constate que le modèle DEB-TK prédit des valeurs inférieures à 1 pour la 3<sup>ème</sup> année.

### 2.3.6 Conclusion

L'application du modèle DEB-TK sur les données acquises durant le projet CHOPIN a permis de valider sur un autre estuaire le modèle de croissance ainsi que le modèle toxicocinétique et les valeurs de ses paramètres pour le CB-153 et le L-PFOS précédemment utilisées dans l'estuaire de la Gironde. Le fait que cette validation soit une réussite alors que ces deux estuaires diffèrent en de nombreux points (i.e. température moyenne, disponibilité en nourriture, types de proies benthiques et donc régimes alimentaires différents) met en évidence le fait que l'utilisation d'un modèle DEB dans les modèles toxicocinétiques est un atout majeur pour tenir compte de ces différences. Cela conforte nos perspectives d'utilisation de ce modèle pour prédire les contaminations des soles à partir de celles de leurs proies dans le cadre de scénarios prospectifs.

Concernant l'application du modèle aux isomères du HBCDD, des pistes de travail ont été présentées pour calibrer le modèle TK complexifié. Cependant, l'application de ce modèle *in situ* nécessiterait l'approfondissement des connaissances des niveaux de contamination et de leur variabilité dans les différentes espèces de benthos, et notamment dans les proies des très jeunes G0 puisqu'une prédiction correcte dans ces individus est probablement particulièrement importante pour de futures estimations de l'impact de cette contamination à l'échelle individuelle.

La théorie DEB choisie pour rendre le modèle TK mécaniste et applicable à une large gamme de conditions environnementales a également l'avantage d'avoir été développée pour l'étude d'expérimentations en écotoxicologie. Des modèles appelés DEBtox (Jager and Zimmer, 2012) permettent de prédire une fonction de stress en fonction du niveau de contamination interne qui est appliquée à différentes fonctions biologiques (modifications des paramètres du modèle DEB) voire à des probabilités de survie. Cette théorie est actuellement en plein développement afin d'être à terme utilisée en évaluation des risques (Baas et al., 2018). En effet, non seulement les modèles DEBtox peuvent permettre de prédire les effets à l'échelle individuelle, mais les conséquences de ces effets peuvent être ensuite étudiés à l'échelle populationnelle puisque les modèles DEB décrivent l'ensemble du cycle de vie et peuvent être utilisés dans des modèles de population individu-centrés.

### 3 Modélisation de la dynamique de population de soles en Manche Est – impact de la contamination chimique de la nurricerie de Seine

L'objectif était d'intégrer les acquis des tâches précédentes et les connaissances antérieures pour réaliser un changement d'échelle et estimer les conséquences pour la population de soles de Manche Est (Figure 41) des perturbations subies par les juvéniles concentrés sur le secteur de nurricerie fortement anthropisé de l'estuaire de Seine.



Figure 41 : Carte de la Manche Est

Un ensemble de travaux menés dans des projets nationaux (ANR SoleBeMol-Pop) ou européens (Intereg Charm III ; FP7 Vectors) successifs a permis de développer un modèle spatialisé du cycle de vie de la sole en Manche Est (Rochette et *al.*, 2013 ; Archambault et *al.*, 2016). Ce modèle décrit l'ensemble de ce cycle, de l'œuf à l'adulte, en intégrant notamment la vie juvénile sur les nurriceries côtières et estuariennes, dont la Seine. Il permet de quantifier l'effet respectif de différentes pressions naturelles (conditions hydrologiques et dérive larvaire) et anthropiques (réduction de surface et de qualité des nurriceries, exploitation par la pêche) sur le renouvellement de la population (Archambault et *al.*, 2018).

L'objectif de cette tâche consistait à poursuivre le développement et la paramétrisation de ce modèle puis à l'utiliser pour quantifier dans quelle mesure les perturbations subies par les juvéniles de sole au sein de la nurricerie de l'estuaire de Seine ont des répercussions à l'échelle du stock exploité en Manche Est. Les scénarios simulés ont donc eu pour but de quantifier les impacts respectifs des différentes pressions anthropiques (contamination chimique, perte surfacique des nurriceries, exploitation par la pêche) et d'estimer les conséquences attendues de mesures de restauration en termes de services écosystémiques (e.g., gains à l'échelle de la population exploitée).

#### 3.1 Paramétrer un modèle de cycle de vie de la sole de Manche Est

Un premier volet du travail a permis d'affiner le modèle de cycle de vie de la sole de Manche Est. Il s'est basé sur des travaux menés en dehors du projet afin d'analyser la structure spatiale de la/des population(s) de Sole au sein de la Manche Est : marquages-recaptures (Lecomte et *al.* 2020), analyses de microchimie et forme des otolithes, génétique et traits d'histoire de

vie (Randon et al., 2018 ; Randon et al., 2020 ; Randon et al., 2021). Cet ensemble de travaux a permis de démontrer la très faible connectivité entre la sous-entité de la population localisée en baie de Seine et le reste de la (méta)population de Manche Est.

Sur la base de ces analyses, il a été possible d'intégrer au modèle de cycle de vie ces faibles niveaux d'échange de sole entre les différentes sous-parties de la Manche Est, et notamment entre la baie de Seine et le reste du stock. Cette paramétrisation de la connectivité au sein de la Manche Est était nécessaire pour pouvoir quantifier à quelle échelle se diffusent les conséquences des impacts des pressions multiples subies par les juvéniles en estuaire de Seine : cet impact s'opère très majoritairement au niveau de la baie de Seine, avec des pertes au niveau de la sous-population qui y est localisée. Les conséquences à l'échelle du stock exploité de Manche Est sont globalement proportionnelles à l'importance de cette sous-population pour le stock, sans diffusion notable aux autres secteurs.

### **3.2 Paramétrer les effets de la contamination chimique de l'estuaire de Seine sur la survie et la fécondité des juvéniles de sole**

Dans un second volet, le travail a consisté en une synthèse (i) des informations antérieures, (ii) de celles acquises dans les autres tâches de CHOPIN et (iii) de l'expertise des collègues du projet afin de traduire l'impact de la contamination chimique sur l'état de santé des juvéniles de sole de l'estuaire de Seine en termes de perte de survie et de fécondité future.

#### **3.2.1 Survie des juvéniles de sole au sein de la nurserie de l'estuaire de Seine**

Les échanges avec les scientifiques du projet Chopin, et notamment les spécialistes de la contamination chimique et de ses conséquences, ont rapidement amené à un constat commun. Ni les connaissances antérieures sur la sole, ni l'expertise disponible ne permettaient de disposer d'informations quantitatives sur les impacts de la contamination de l'estuaire de Seine sur la survie des juvéniles de sole. Les travaux des autres phases du projet Chopin n'avaient pas non plus pour but de fournir de telles estimations.

C'est la raison pour laquelle une méta-analyse bibliographique sur les conséquences des xénobiotiques sur la survie des juvéniles de poissons marins a été réalisée, pour tenter d'estimer ces effets en se basant sur toute la connaissance scientifique publiée. Cette méta-analyse a été menée sur la base de données *Web of Science*. Elle avait pour but d'identifier des publications scientifiques qui (1) s'intéressent à des espèces de poissons marins (2) incluent des polluants ou contaminants, (3) font le lien entre contaminants et survie, et (4) étudient le stade juvénile. Chacune des 1638 références sélectionnées par la requête a été analysée pour ne conserver que celles fournissant une valeur ou une gamme de valeurs reliant contamination et mortalité. Au total, 50 études ont été sélectionnées, dont 28 analysant une exposition longue (>4 semaines) à des concentrations réalistes de polluants. Le faible nombre d'études ainsi sélectionnées et leur grande diversité en termes de contaminants (e.g., type, durée d'exposition, concentrations, conditions d'administration) et d'espèces modèles ne nous a pas permis d'en déduire une gamme de valeurs pour un changement des taux de mortalité des juvéniles de la sole en estuaire de la Seine, en lien avec la contamination chimique. Sur la base de ce constat, et après échanges avec les différents partenaires du projet, nous avons choisi de paramétrer l'influence de la contamination sur la survie des juvéniles de la façon suivante :

Dans le cadre de modélisation utilisée, la valeur d'un habitat par unité de surface pour les juvéniles de sole est fonction de ses caractéristiques physiques (bathymétrie, nature du sédiment) et du secteur de nurserie considéré. Ces estimations proviennent d'un sous-modèle d'habitat décrivant la répartition spatiale des juvéniles de sole au sein de leurs

nourriceries en Manche Est en fonction de la bathymétrie et de la couverture sédimentaire, sur la base de campagnes scientifiques de chalutage réalisées depuis quatre décennies sur les différents secteurs côtiers et estuariens des côtes françaises et anglaises (Rochette et al. 2010). Ce sous-modèle a tout d'abord été réactualisé avec les données de campagnes scientifiques les plus récentes. Cette réactualisation a confirmé les acquis antérieurs (Rochette et al., 2010) et les faibles densités de juvéniles de sole (abondance par unité de surface) en estuaire de Seine par rapport aux autres secteurs de nourriceries, une fois prises en compte les caractéristiques physiques de l'habitat (bathymétrie, sédiment). L'explication retenue est que ces faibles densités sont liées à une survie inférieure, du fait de la mauvaise qualité de cet habitat, en lien avec les niveaux de contamination chimique élevés dans cet estuaire (Gilliers et al., 2006 ; Courrat et al., 2009), et non à de moindres apports larvaires (Rochette et al., 2012). Pour simuler cet impact, les paramètres de mortalité estimés pour chacun des secteurs de nourricerie entre la sédentarisation des larves au printemps et la fin de la première période estivale de croissance ont été modifiés. On a attribué à cet estuaire les paramètres de mortalité estimés pour une autre nourricerie, moins impactée par la contamination chimique. Concrètement, les estimations obtenues pour la baie des Veys, un estuaire géographiquement très proche de celui de la baie de Seine, sont retenues. La baie des Veys est un estuaire peu pollué qui est utilisé comme référence des performances que devrait atteindre l'estuaire de la Seine en termes de densité de juvéniles par unité de surface s'il n'était pas soumis à de forts niveaux de xénobiotiques (e.g. en ce qui concerne les PCB, l'un des 2 groupes de contaminants organiques persistants qui font l'objet du projet Chopin, la contamination en baie des Veys est inférieure d'un facteur 10 à celle de l'estuaire de Seine (moyennes 2010-2016 calculées à partir des données du Réseau d'Observation de la Contamination Chimique (ROCCH), sur la base du CB-153 utilisé comme indicateur de la contamination en PCB).

### 3.2.2 Fécondité future des juvéniles issus de la nourricerie de Manche Est

La gamme de variation de la fécondité des individus adultes issus de la nourricerie de l'estuaire de Seine a été estimée à partir des expérimentations (contamination par PCB et PBDE par la nourriture en bassin) initiés préalablement au projet Chopin (Eichinger *et al.*, 2010) puis exploitées dans le cadre de ce projet (phase 3 ; Mounier et al. 2020). Dans ce scénario, nous faisons l'hypothèse que les individus ayant grandi en estuaire de Seine ont une production d'œufs viables altérée par la contamination chimique. La baisse de productivité est accompagnée d'une diminution de la survie des œufs, induisant une baisse de la fécondité pour les individus issus de la nourricerie de l'estuaire de Seine (restauration = augmentation de la fécondité par un facteur de 3,11 ; valeur estimée sur la base des expérimentations de contamination en PCB et PBDE du projet ANR VMC SoleBeMol-Pop, Mounier, comm. pers).

### 3.3 Paramétrer les effets de la perte surfacique de l'habitat en estuaire de Seine

Le troisième volet a utilisé les travaux de modélisation hydro-sédimentaire menés dans le cadre de programmes Seine aval successifs, et notamment dans le projet Seine Aval 6 ARES (Grasso et al., 2018 ; Grasso et Le Hir, 2019) pour estimer l'évolution des surfaces d'habitats de nourricerie au sein de l'estuaire de Seine. Grasso et Le Hir (2019) reconstruisent les conditions hydro-sédimentaires en estuaire de Seine des années 1960, 1975 et 2010. Chacune de ces années représente une modification importante de l'estuaire de la Seine (Figure 42). Ces changements de conditions impliquent des modifications dans la structure des sédiments et des variations de surface totale de la nourricerie qui affectent sa capacité d'accueil et se combinent aux conséquences des variations de la densité par unité de surface (cf. 2)., pour impacter la survie des juvéniles.

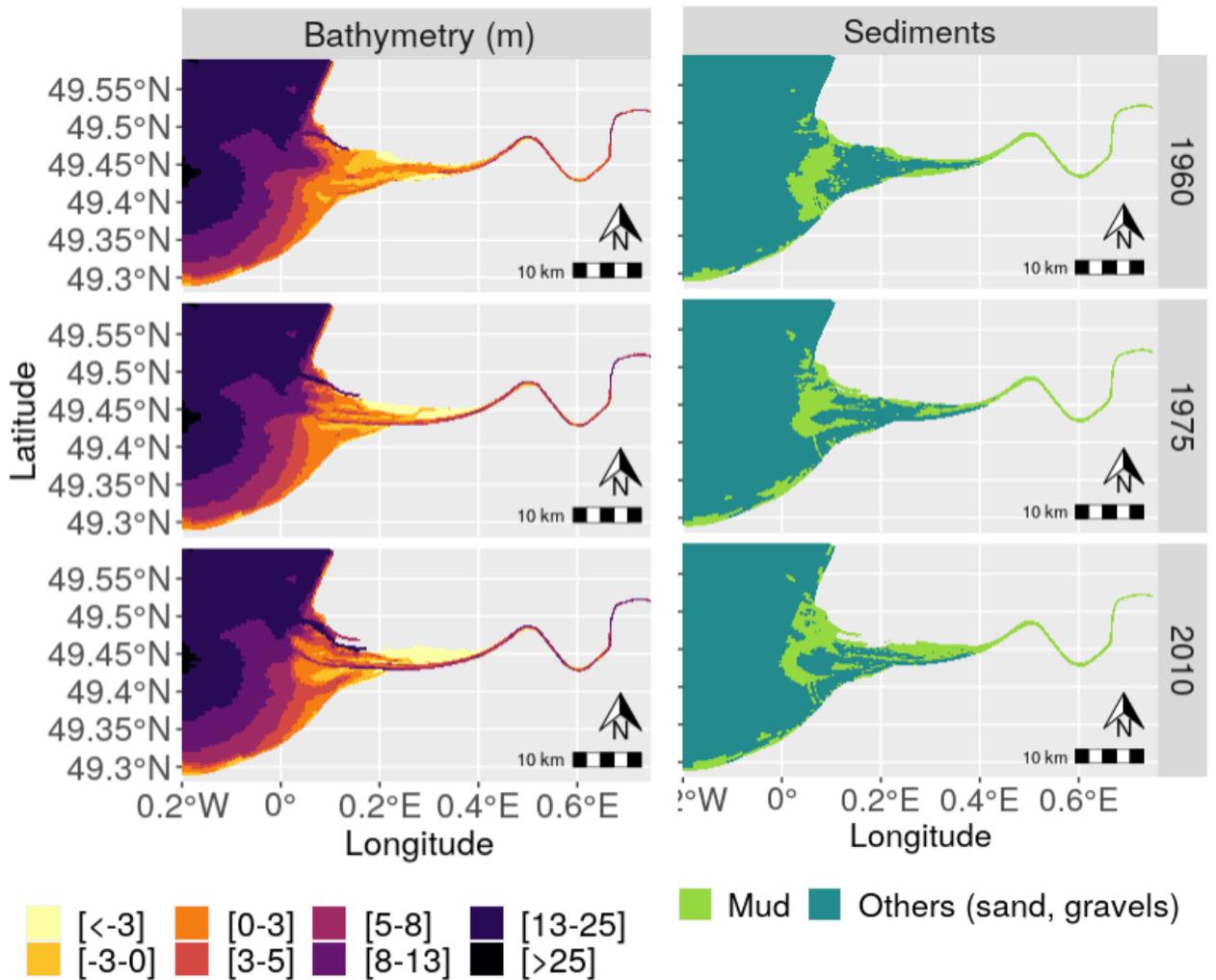


Figure 42 : Évolution hydrosédimentaire de l'estuaire de Seine, illustration entre les années 1960, 1975 et 2010 (depuis Grasso et Le Hir, 2019)

Comme expliqué au préalable, la valeur d'un habitat par unité de surface pour les juvéniles de sole est fonction de ses caractéristiques physiques (bathymétrie, nature du sédiment). En tenant compte de l'évolution de surface des différents types d'habitats de l'estuaire, on peut calculer une évolution relative de sa capacité à héberger des juvéniles de sole (Rochette et al., 2010). Sur la base de la description bathy-sédimentaire de l'estuaire issue des travaux de Grasso (comm. pers) dans le projet ARES, cette évolution de capacité a pu être calculée (Tableau 11).

Tableau 11. Évolution temporelle (relative / référence 2010) de la surface de nurricerie de sole en estuaire de Seine, pondérée par l'évolution bathy-sédimentaire de l'estuaire

Année	1960	1975	2010
Indice de surface pondéré	1.15	1.08	1

### 3.4 Scénarios d'impact de la restauration de l'estuaire de Seine sur la population de sole de Manche Est

Sur la base de cette paramétrisation de l'effet des contaminants et de l'évolution des surfaces des secteurs de nourriceries, un plan de scénarios croisant ces différents effets a été bâti pour quantifier les effets combinés de ces pressions en estuaire de Seine et leur diffusion à l'échelle de la Manche Est. Ces impacts sont analysés conjointement avec les effets de l'exploitation par la pêche sur la fraction la plus âgée de la population (âge  $\geq 2$ ). Sur cette fraction adulte, le modèle développé par Rochette et al (2013) puis Archambault et al. (2016) a été réactualisé avec les données des campagnes scientifiques ainsi que les captures aux âges et efforts de pêche issus des groupes de travail du CIEM (ICES, 2019). Les scénarios testés tiennent donc compte de la mortalité additionnelle que subissent les juvéniles de soles en estuaire de Seine du fait de la contamination chimique et des pertes surfaciques d'habitats, des pertes de fécondité future en lien avec la contamination, et de la mortalité par pêche. Les incertitudes inhérentes à cette approche de modélisation sont précisées dans les travaux antérieurs (Rochette et al., 2013 ; Archambault et al., 2016 & 2018). Ces scénarios permettent de mesurer les impacts positifs que pourraient avoir une amélioration de l'état hydro-sédimentaire et chimique de l'estuaire de Seine sur la population de sole et l'exploitation halieutique qui en dépend à l'échelle de la baie de Seine et de la Manche Est.

Les impacts de la restauration de l'estuaire de Seine sont présentés en termes de captures par la pêche, estimées au niveau actuel d'effort de pêche (réactualisées depuis Archambault et al, 2016, en tenant compte des données récentes et des faibles niveaux de connectivité au sein du stock). Comme expliqué au préalable, du fait de la très faible connectivité entre la sous-population de la baie de Seine et le reste du stock de Manche Est, les conséquences sur la population exploitée sont perceptibles dans la baie, sans véritables interactions avec le reste du stock. Les impacts de la restauration de l'estuaire de Seine sont perceptibles à l'échelle de la baie de Seine. Ils sont équivalents en tonnage à l'échelle du stock.

#### 3.4.1 Un effet très faible de la fécondité

Pour beaucoup de populations marines exploitées, la biomasse de géniteur (le stock) ne détermine pas ou très peu le nombre de descendants (le recrutement), ce qui rend difficile l'établissement d'un lien entre le stock et le recrutement. C'est notamment le cas pour les poissons plats, comme la sole, pour lesquels la production de juvéniles est limitée par la capacité de ses nourriceries (Iles et Beverton, 1998), et peu en lien avec le nombre d'œufs émis (Rochette et al., 2012). Il n'est donc pas surprenant que l'effet d'une amélioration de la viabilité des œufs (\*3,11) ne se répercute que de façon minime sur le stock de sole et son potentiel de capture (Figure 43).

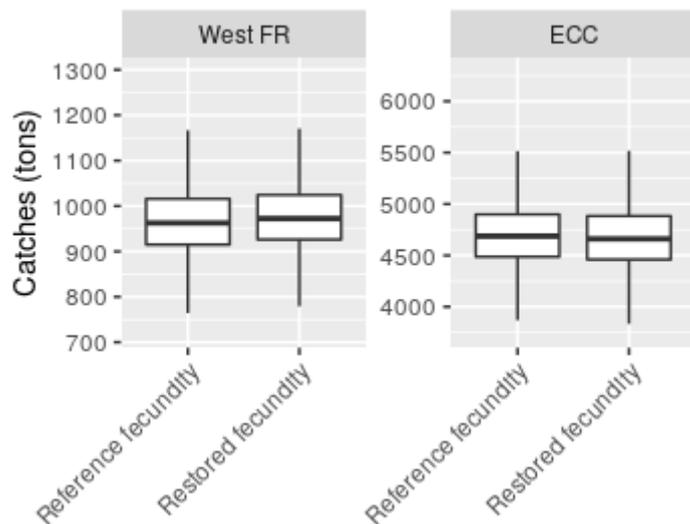


Figure 43. Augmentation estimée des captures de sole du fait d'une augmentation de la viabilité des œufs

### 3.4.2 Un effet important de la qualité de l'habitat

La diminution de la mortalité des juvéniles de soles en estuaire de Seine (équivalent à la situation en baie des Veys) conduit à des captures annuelles plus fortes de 33 % en baie de Seine (Figure 44), soit + 8,6 % à l'échelle de la Manche Est.

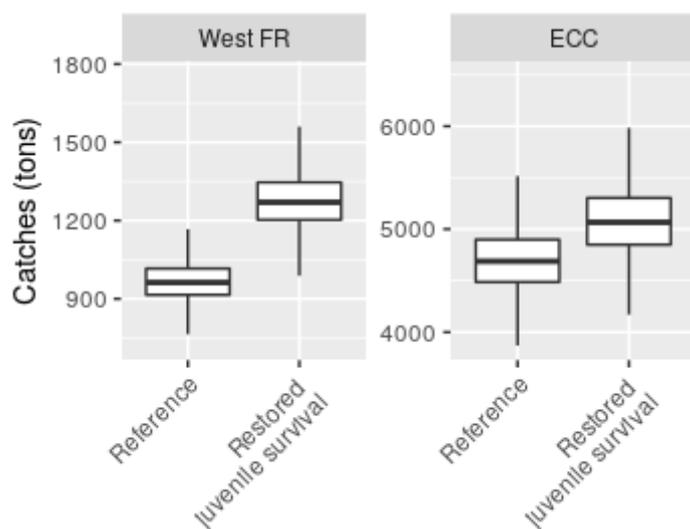


Figure 44. Augmentation estimée des captures de sole du fait d'une amélioration de la qualité de l'estuaire de Seine conduisant à accroître la densité de juvénile de sole

### 3.4.3 Un effet marqué de la restauration surfacique

La restauration de la surface de l'estuaire de Seine (Grasso et Le Hir, 2019, Tableau 11, Figure 42) conduit à augmenter sensiblement les captures. Logiquement, les captures augmentent lorsque la surface augmente, et sont donc les plus fortes quand on se reporte à la situation de 1960. En ce qui concerne cette simulation (retour à 1960), elle conduit à des captures accrues de 10% en baie de Seine (Figure 45), et de 3,4% au niveau du stock de sole, en Manche Est.

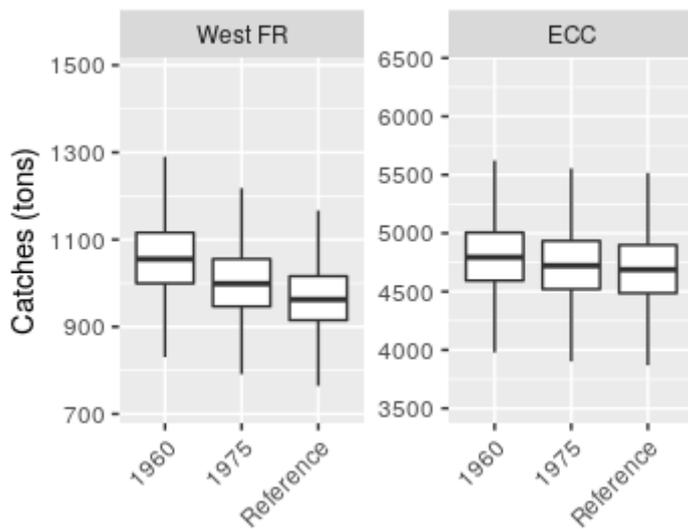


Figure 45. Augmentation estimée des captures de sole du fait de modifications sédimentaires de l'estuaire de Seine (retour à des états antérieurs).

### 3.4.4 Combinaison des effets de restauration de l'habitat

Lorsque l'on combine les différents scénarios de restauration présentés ci-avant, on obtient une augmentation des captures en baie de Seine de 51% (Figure 46), soit 13,2% à l'échelle du stock de Manche Est. Cet accroissement est lié à l'augmentation conjuguée de la densité de juvéniles par unité de surface (effet de la qualité de l'habitat, situation de la baie des Veys ; Figure 44) et de la surface (restauration morphologique de l'estuaire tel qu'en 1960 ; Figure 45) ; l'effet d'une augmentation de la fécondité des soles issues de l'estuaire reste négligeable. Dans le processus de calcul des groupes de travail du CIEM, le total admissible de captures dépend des variations du recrutement et varie selon les années. Mais il faut noter que dans la situation à l'équilibre simulée ici, représentative d'une année moyenne, la restauration de l'estuaire de Seine conduit à des captures annuelles supérieures d'environ 620 tonnes.

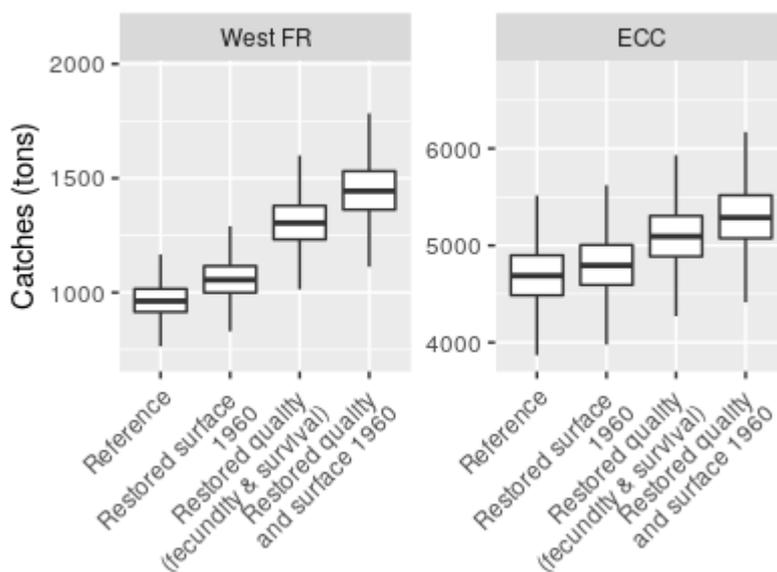


Figure 46. Augmentation estimée des captures de sole en baie de Seine du fait des effets conjugués de la restauration quantitative et qualitative de l'estuaire de Seine.

Les incertitudes inhérentes à la démarche de modélisation (erreurs de processus, erreurs d'estimations, Rochette et al., 2013 ; Archambault et al., 2016) et aux hypothèses prises en

compte dans les scénarios (Archambault et al. 2018 et le présent rapport) sont conséquentes, et viennent se cumuler avec la variabilité naturelle de productivité du stock et du recrutement, évoquées au préalable. Il n'en reste pas moins que cette approche met en évidence l'intérêt d'améliorer la qualité ainsi que de préserver ou de recréer des surfaces de nourriceries côtières et estuariennes pour augmenter la production des ressources halieutiques qui en dépendent, à bien plus large échelle. Et la sole n'est qu'un exemple des ressources halieutiques qui présentent cette dépendance (1/3 des espèces exploitées, représentant 50% des tonnages de la pêche en Atlantique Nord Est, dépendent de nourriceries côtières ou estuariennes ; Brown et al, 2018).

## Conclusions

L'estuaire de la Seine est une nourricerie d'importance majeure pour les stocks de sole de Manche Est, qui souffre à la fois d'une faible disponibilité en surface de nourricerie et d'une qualité relativement médiocre des habitats résiduels, notamment chimique. Le projet CHOPIN avait donc pour principaux objectifs d'étudier l'état, la dynamique et la bioamplification de la contamination dans le réseau trophique des juvéniles de soles pendant leur phase de développements dans la nourricerie, par trois familles de contaminants organohalogénés (COH) : les polychlorobiphényles (PCB), les isomères de l'hexabromocyclododécane (HBCDD) et les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS). CHOPIN visait aussi à apporter des éléments sur l'état de santé global des soles juvéniles et subadultes et à estimer l'impact potentiel des conséquences de la toxicité liée à la contamination globale au sein de l'estuaire, en termes de survie juvénile ainsi que de capacités reproductives futures, sur la population exploitée dépendante de cette nourricerie et qui s'étend sur l'ensemble de la Manche Est.

Les COH recherchés dans les sédiments se sont globalement avérés ubiquistes dans la zone étudiée (aval de l'estuaire). La contamination du secteur Fosse Nord semble légèrement plus élevée mais l'analyse du jeu d'échantillon collecté n'a pas permis de mettre en évidence de différences significatives en raison de la variabilité observée sur chaque secteur (Fosse Nord, Fosse Sud, Embouchure). L'estimation du potentiel de bioaccessibilité des micropolluants associés au compartiment sédimentaire permettra de mieux caractériser les voies d'exposition du benthos et, potentiellement, de prédire sa contamination à partir des caractéristiques physico-chimiques et du niveau de contamination du sédiment. En raison de contraintes techniques et logistiques liées notamment au contexte épidémique actuel, ces données n'ont pas pu être intégrées dans ce rapport de synthèse.

Les niveaux de contamination mesurés dans la macrofaune benthique sont extrêmement variables entre espèces, y compris au sein d'un même taxon, et sont significativement différents entre taxons. Comme pour le sédiment, le secteur Fosse Nord semble plus contaminé que les deux autres secteurs considérés. La comparaison de la contamination du benthos entre zones est néanmoins difficile, dans la mesure où les communautés échantillonnées sont très différentes d'un secteur à l'autre. Pour chacune des familles de COH, les profils de contamination sont assez homogènes entre espèces et relativement cohérents avec ceux observés dans le sédiment.

Nous avons également démontré l'évolution des niveaux et profils de contamination entre classes d'âge chez les juvéniles de soles : la contamination en PCB et HBCDD augmente entre G0 et G1, tandis que la contamination en PFAS tend à régresser avec la croissance du fait de processus d'élimination (incluant probablement la métabolisation pour certains PFAS). Pour les G0, aucun effet zone n'a pu être clairement mis en évidence même si, comme pour le sédiment ou la macrofaune benthique, le secteur Fosse Nord semble plus contaminé. Les profils de contamination sont assez homogènes entre les individus quelle que soit la classe d'âge, la zone ou la saison. On note, pour le HBCDD, un changement net de profil entre les G0 de juin et les autres individus : l'isomère  $\gamma$  est majoritaire chez les premiers, tandis que l'isomère  $\alpha$  domine chez les derniers.

Globalement, comme attendu pour de nombreux COH, la contamination par chacune des 3 familles considérées dans ce projet semble augmenter avec le niveau trophique ici considéré au travers des compartiments sédiment, benthos et juvéniles de soles. Différents descripteurs caractérisant le transfert des contaminants dans le réseau trophique ont été calculés pour estimer ce transfert. La variabilité des BSAF (facteur de transfert du sédiment au biote) est importante, du fait de la variabilité du niveau de contamination du sédiment pris en compte pour estimer ce facteur, mais aussi en raison des différences de bioaccumulation inter-espèces (benthos). L'examen des BMF (facteurs de bioamplification) illustre le potentiel de bioamplification de la plupart des COH, notamment des PCB et des PFAS. La variabilité des BMF est élevée selon les espèces considérées, en lien avec la variabilité de la



contamination du benthos. D'après ce descripteur, tous les congénères de PCB apparaissent bioamplifiés entre proies benthiques et soles. En revanche, l'examen des TMF (facteurs d'amplification trophique), métrique plus intégrative que le BMF, ne met pas en évidence de bioamplification de ces composés (à l'exception du CB-153). Ceci pourrait potentiellement s'expliquer par la faible longueur de la chaîne trophique considérée (couvrant tout juste deux niveaux trophiques), par la forte contamination de certaines espèces de bivalves situés à la base de cette chaîne ou par la sous-estimation du niveau trophique des individus les plus âgés (G2). Tous les PFAS apparaissent bioamplifiés au regard des valeurs de TMF et de BMF obtenues, même si la situation est plus nuancée si l'on tient compte du bol alimentaire dans le calcul du BMF. Il ressort ainsi que le régime alimentaire est le facteur-clé de la contamination des soles : il est donc essentiel de considérer sa variabilité pour appréhender correctement la bioaccumulation des COH chez les juvéniles de soles, ce qui souligne la pertinence du recours à la modélisation toxico-cinétique.

Différents biomarqueurs ont été dosés chez les juvéniles de sole et ces mesures ont été complétées par une analyse histologique des atteintes hépatiques et de l'état de maturité des gonades chez les femelles G2. Le choix de biomarqueurs peu spécifiques d'une famille de xénobiotiques (AChE et EROD, test des COMET, VTG) était volontaire : il s'agissait ici d'appréhender les conséquences de l'exposition des juvéniles de soles à la contamination globale de l'estuaire, notamment en vue d'alimenter les scénarios de modélisation du volet dynamique de population. Les valeurs moyennes obtenues pour l'ensemble de ces biomarqueurs ne sont pas statistiquement différentes des valeurs moyennes obtenues sur cette espèce depuis 2015. Si on ne peut exclure que la contamination chimique induise une surmortalité des juvéniles au moment du recrutement ou lors de la croissance, ces résultats ne permettent pas de mettre en évidence d'effet significatif sur l'état de santé global des juvéniles survivants dans la nurserie.

Les différentes approches expérimentales mises en œuvre ont illustré la nécessité de mieux caractériser la toxico-cinétique (TK) des COH pour appréhender plus finement l'accumulation de ces composés chez les juvéniles de sole durant leur phase de développement en estuaire de Seine. La modélisation des transferts trophiques de contaminants entre le benthos et les soles a été effectuée grâce à l'application d'un modèle mécaniste de bioaccumulation de contaminants utilisant la théorie DEB (Dynamic Energy Budget). L'application du modèle DEB-TK sur les données acquises durant le projet CHOPIN a permis de valider sur un autre estuaire le modèle de croissance ainsi que le modèle TK et les valeurs de ses paramètres pour le CB-153 et le L-PFOS précédemment utilisées dans l'estuaire de la Gironde. Le fait que cette validation soit une réussite, alors que ces deux estuaires diffèrent en de nombreux points, illustre le fait que l'utilisation d'un modèle DEB dans les modèles TK est un atout majeur pour intégrer ces différences. Un ensemble de travaux menés dans des projets nationaux ou européens successifs a permis de développer un modèle spatialisé du cycle de vie de la sole en Manche Est. Ce modèle décrit l'ensemble de ce cycle, de l'œuf à l'adulte, en intégrant notamment la vie juvénile sur les nurseries côtières et estuariennes, dont la Seine. Sur la base d'une réactualisation de ce modèle, différents scénarios ont été testés afin de mesurer les impacts positifs que pourraient avoir une amélioration de l'état hydro-sédimentaire et chimique de l'estuaire de Seine sur la population de sole et l'exploitation halieutique qui en dépend à l'échelle de la baie de Seine et de la Manche Est.

Les résultats des simulations attestent d'un effet très faible de la fécondité sur le stock de sole et son potentiel de capture et, à l'inverse, d'un effet important de la qualité de l'habitat. L'augmentation de la densité de juvéniles de soles par unité de surface conduit ainsi à des captures annuelles au RMD (Rendement Maximum Durable) plus fortes en baie de Seine et à l'échelle de la Manche Est. Cependant, l'effet le plus fort proviendrait de la restauration de la surface de l'estuaire de Seine qui conduirait à augmenter sensiblement les captures au RMD. Ainsi, cette approche de modélisation met en évidence l'intérêt d'améliorer la qualité ainsi que de préserver ou de recréer des surfaces de nurseries côtières et estuariennes pour augmenter la production des ressources halieutiques qui en dépendent, à bien plus large échelle.

A court terme, les données de bioaccessibilité des micropolluants associés au compartiment sédimentaire en cours d'acquisition pourront être mobilisées afin de mieux interpréter les transferts sédiments-benthos et leurs déterminants.

A moyen terme, les modèles DEB-TK développés pour le CB-153 et le L-PFOS (et en cours de développement pour les HBCDD) pourront être mobilisés pour simuler des trajectoires prospectives de bioaccumulation de ces contaminants à partir de scénarios crédibles ou contrastés de changements globaux (température, disponibilité des proies, sources de contamination). Ces scénarios pourront s'appuyer sur les réflexions en cours ou à venir sur les trajectoires potentielles des différents facteurs et ensuite être comparés aux simulations étudiées sur la Gironde. Une autre perspective d'utilisation de ce modèle sera de proposer des prédictions de la contamination des soles à partir de celles de leurs proies (voire du sédiment, sur la base de données de bioaccessibilité) dans le cadre de scénarios prospectifs.

Des hypothèses issues de récents travaux sur l'impact des COH sur les mécanismes d'allocation d'énergie chez la sole pourront être testées. Par ailleurs, cette approche pourrait permettre à terme de développer un modèle DEBtox pour estimer l'impact de la contamination à l'échelle individuelle, dont les conséquences pourraient être ensuite étudiés à l'échelle populationnelle.

Enfin, malgré un effort très important d'échantillonnage et d'analyse, la portée de certaines conclusions de ce projet a été limitée par la quantité de données et notamment le nombre d'échantillons analysés. Pour aller plus loin, il serait ainsi nécessaire de mettre en place un programme d'échantillonnage encore plus ambitieux qui permettrait de tester un certain nombre d'hypothèses initialement formulées dans ce projet.

## LISTE DES ILLUSTRATIONS

### Liste des figures

- Figure 1. Cartographie des sites d'échantillonnage de sédiment CHOPIN (vert : embouchure ; gris : Fosse Nord ; bleu : Fosse Sud ; orange : sites échantillonnés dans le cadre du projet HQFish) \_\_\_\_\_ 12
- Figure 2. Caractéristiques physico-chimiques des sédiments échantillonnés \_\_\_\_\_ 14
- Figure 3. Profils normalisés de la contamination des sédiments échantillonnés pour les 3 familles de contaminants, par campagne d'échantillonnage et par secteur. \_\_\_\_\_ 17
- Figure 4. Plan factoriel 1-2 de l'ACP effectuée sur les données de teneurs en micropolluants dans les sédiments CHOPIN (A gauche : cercle des corrélations ; à droite : projection des sites d'échantillonnage sur le plan factoriel de l'ACP) \_\_\_\_\_ 18
- Figure 5. Signatures isotopiques du carbone et de l'azote de la macrofaune benthique par groupe taxonomique, secteur et saison (en haut) et par espèce (en bas) \_\_\_\_\_ 21
- Figure 6. Somme des différentes familles et sous-familles de contaminants dans le benthos en fonction du taxon, de la zone de prélèvement et de la saison de capture ( $\text{ng.g}^{-1}$  ps, moyennes en gris, médianes en noir). Valeurs données en annexes (Tableau A1 page 103). La zone Chenal est présentée à titre indicatif car seules des crevettes y ont été prélevées. Nomenclature des PFAS : cf. Tableau 1 page 11. \_\_\_\_\_ 22
- Figure 7. Plan factoriel 1-2 de l'ACP sur les données de contamination du benthos. A gauche : cercle des corrélations ; à droite : projection des individus (espèces) sur le plan factoriel 1-2 de l'ACP \_\_\_\_\_ 23
- Figure 8. Projection des individus sur le plan factoriel 1-2 de l'ACP en fonction du site de prélèvement (haut-gauche), de la saison (haut-droite), du groupe taxonomique (bas-gauche) et du mode d'alimentation (bas-droite). \_\_\_\_\_ 24
- Figure 9. Concentrations en CB-153, L-PFOS et  $\gamma$ -HBCDD dans le benthos (bivalves en orange, crustacés en vert et polychètes en bleu). Etant donné les effectifs très faibles par espèce pour les différentes zones et différentes saisons d'échantillonnage, aucun test statistique n'a pu être réalisé par espèce. \_\_\_\_\_ 26
- Figure 10. Profils de contamination par espèces, saison et zone pour une sélection des principaux composés de chaque famille \_\_\_\_\_ 27
- Figure 11. Signatures isotopiques du carbone et de l'azote (C et N) des juvéniles de sole par classe d'âge (G0 à G2), secteur et saison. Les moyennes sont figurées en gris et les médianes en noir. \_\_\_\_\_ 29
- Figure 12. Taux d'abondance des proies par groupe de soles. Mollusques : bleu-violet, Arthropodes : vert, Annélides : jaune-rouge-marron. Biométrie et croissance \_\_\_\_\_ 32
- Figure 13. Relation Longueur totale – Masse totale des juvéniles échantillonnés dans l'estuaire de la Seine \_\_\_\_\_ 33
- Figure 14. Biométries moyennes, min et max (Taille, masse et indice de condition) des individus échantillonnés en juin et octobre 2017 pour les G0, en octobre 2017 et octobre 2018 pour les G1 et en octobre 2018 pour les G2. \_\_\_\_\_ 34
- Figure 15. Photo de sole G0 de juin 2017 \_\_\_\_\_ 34
- Figure 16. Niveaux moyens de contamination des soles par classe d'âge, sur chaque secteur (rose : G0, vert : G2, bleu : G2) \_\_\_\_\_ 35
- Figure 17. Somme des différentes familles et sous-familles de contaminants dans les soles ( $\text{ng g}^{-1}$  ps, sauf HBCDD,  $\text{pg g}^{-1}$  ps) en fonction de la classe d'âge, de la zone de prélèvement

et de la saison de capture. Les moyennes sont en gris et les médianes en noir. Valeurs données en annexes (Tableau A2). La zone Chenal est présentée à titre indicatif. _____	36
Figure 18. Profils de contamination des soles en composés principaux normalisés par la somme des familles de contaminants. _____	37
Figure 19. Relations entre les teneurs du CB-153, du $\alpha$ -HBCDD et du L-PFOS et le taux de lipides totaux dans les soles G0. _____	39
Figure 20. Mesure des biomarqueurs sur les individus G0 prélevés en octobre 2017 (Activités EROD et AChE, Test des comètes) _____	41
Figure 21. Taux de lipides totaux dans les gonades des femelles G2 en fonction du RGS_ _____	46
Figure 22. Concentration du CB-153 et du $\alpha$ -HBCDD fonction du taux de lipides totaux dans les différents tissus des soles G2 _____	46
Figure 23. Distribution tissulaire du CB-153, du $\alpha$ -HBCDD (teneurs normalisées au taux de lipides) et du PFOS (teneurs normalisées au poids frais) chez les soles G2 _____	46
Figure 24. Taux d'accumulation de 3 composés représentatifs de chacune des familles de contaminants en fonction du taux de croissance des juvéniles de soles, pendant leur premier été dans la nourricerie Seine. _____	48
Figure 25. Ajustement de droites de régression entre les taux de croissance des G0 et le log du taux d'accumulation _____	48
Figure 26. Cartographie de l'état de contamination du biote _____	52
Figure 27. Comparaison des niveaux de contamination pour la somme des composés des 3 familles de COH dans le sédiment (par zone), le benthos (par groupe taxonomique) et les soles (par classe d'âge) _____	54
Figure 28. Distribution des valeurs de BSAF obtenues pour le CB-153 pour chacune des espèces échantillonnées (benthos + sole). Les valeurs sont regroupées par saison (à gauche) et par zone (à droite) _____	56
Figure 29. Régime alimentaire des G0 considéré dans le calcul du BMF à l'échelle du bol alimentaire _____	58
Figure 31. Cinétiques de croissance en longueur des soles de l'estuaire de la Seine prédites par le modèle DEB-TK comparées aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0. Dans le cas des G0, les points représentent les moyennes des pools et les barres verticales représentent les gammes de taille aux dates de prélèvement des individus inclus dans les pools G0. _____	65
Figure 32. Cinétiques de croissance en masse fraîche des soles de l'estuaire de la Seine prédites par le modèle DEB-TK comparées aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0. Dans le cas des G0, les points représentent les moyennes des pools et les barres verticales représentent les gammes de taille aux dates de prélèvement des individus inclus dans les pools G0. _____	65
Figure 33. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en CB-153 prédits par le modèle DEB-TK, comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire (de gauche à droite). En pointillés les scénarios avec les valeurs min et max de contamination de la nourriture, en trait plein la médiane et délimitant la zone colorée la plus foncée les valeurs des 1 <sup>er</sup> et 3 <sup>ème</sup> quartiles. La zone grisée représente l'enveloppe globale prédite par le modèle, toutes zones confondues. _____	67
Figure 34. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en L-PFOS prédits par le modèle DEB-TK, comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire (de gauche à droite). En pointillés les scénarios avec les valeurs min et max de contamination de la nourriture, en trait plein la médiane et délimitant la zone colorée la plus foncée les valeurs des 1 <sup>er</sup> et 3 <sup>ème</sup> quartiles. La zone grisée représente l'enveloppe globale prédite par le modèle, toutes zones confondues. _____	68

Figure 34. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en  $\alpha$ -HBCDD prédits par le modèle DEB-TK, comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire (de gauche à droite). En pointillés les scénarios avec les valeurs min et max de contamination de la nourriture, en trait plein la médiane et délimitant la zone colorée la plus foncée les valeurs des 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartiles. La zone grisée représente l'enveloppe globale prédite par le modèle, toutes zones confondues. \_\_\_\_\_ 69

Figure 35. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en  $\beta$ -HBCDD prédits par le modèle DEB-TK, comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire (de gauche à droite). En pointillés les scénarios avec les valeurs min et max de contamination de la nourriture, en trait plein la médiane et délimitant la zone colorée la plus foncée les valeurs des 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartiles. La zone grisée représente l'enveloppe globale prédite par le modèle, toutes zones confondues. \_\_\_\_\_ 70

Figure 36. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en  $\gamma$ -HBCDD prédits par le modèle DEB-TK, comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire (de gauche à droite). En pointillés les scénarios avec les valeurs min et max de contamination de la nourriture, en trait plein la médiane et délimitant la zone colorée la plus foncée les valeurs des 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartiles. La zone grisée représente l'enveloppe globale prédite par le modèle, toutes zones confondues. \_\_\_\_\_ 72

Figure 37. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en  $\alpha$ -HBCDD prédits par le modèle DEB-TK complexifié pour tenir compte de la bioisomérisation de le HBCDD ( $kb = 5.10^{-2} d^{-1}$ ), comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire. \_\_ 74

Figure 38. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en  $\beta$ -HBCDD prédits par le modèle DEB-TK complexifié pour tenir compte de la bioisomérisation de le HBCDD ( $kb = 5.10^{-2} d^{-1}$ ), comparées aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire. \_\_ 75

Figure 39. Niveaux de contamination des soles de l'estuaire de la Seine en  $\gamma$ -HBCDD prédits par le modèle DEB-TK complexifié pour tenir compte de la bioisomérisation de le HBCDD ( $kb = 5.10^{-2} d^{-1}$ ), comparés aux mesures CHOPIN par cohorte et classe d'âge ainsi que par zone pour les G0 en fonction de leur zone de vie durant leur première année dans l'estuaire. \_\_ 76

Figure 40. Evolution des BMF des soles de l'estuaire de la Seine prédits par le modèle DEB-TK depuis l'arrivée des soles dans l'estuaire jusqu'à la fin de leur 3<sup>ème</sup> année pour le CB-153 et le L-PFOS. Scenarios de contamination de la nourriture : min et max en pointillés, médiane en trait plein. \_\_\_\_\_ 77

Figure 41 : Carte de la Manche Est \_\_\_\_\_ 79

Figure 42 : Évolution hydrosédimentaire de l'estuaire de Seine, illustration entre les années 1960, 1975 et 2010 (depuis Grasso et Le Hir, 2019) \_\_\_\_\_ 82

Figure 43. Augmentation estimée des captures de sole du fait d'une augmentation de la viabilité des œufs \_\_\_\_\_ 84

Figure 44. Augmentation estimée des captures de sole du fait d'une amélioration de la qualité de l'estuaire de Seine conduisant à accroître la densité de juvénile de sole \_\_\_\_\_ 84

Figure 45. Augmentation estimée des captures de sole du fait de modifications sédimentaires de l'estuaire de Seine (retour à des états antérieurs). \_\_\_\_\_ 85

Figure 46. Augmentation estimée des captures de sole en baie de Seine du fait des effets conjugués de la restauration quantitative et qualitative de l'estuaire de Seine. \_\_\_\_\_ 85

## Liste des tableaux

Tableau 1. Liste des composés recherchés. _____	11
Tableau 2. Fréquence de détection des COH (%) dans les sédiments CHOPIN _____	15
Tableau 3. Niveaux de COH observés dans les sédiments (« nd » signifie non détecté ; ms : matière sèche) _____	16
Tableau 4. Liste des espèces de proies benthiques échantillonnées ayant été dosées en contaminants, taxon, régime alimentaire (Susp. : suspensivore ; dep.sur. : dépositivore de surface ; dep.sub. : dépositivore de sub-surface), effectif (= nombre de pools échantillonnés), zones et saisons pour lesquelles l'espèce a été échantillonnée. _____	20
Tableau 5. Récapitulatif prélèvements de soles et des mesures effectuées _____	28
Tableau 6. Niveaux de contamination (en pg ou ng g <sup>-1</sup> de poids sec) des soles G0 sur trois secteurs et deux saisons (na = non analysé). Date : date de capture dans le milieu ; Lt : longueur totale en cm ; Mt : masse totale en g ; %Lip : taux de lipides totaux. $\Sigma$ HBCDD : somme des 3 isomères, valeurs < LOQ considérées arbitrairement comme égales à 0 ; $\Sigma$ PFAS : 31 composés, valeurs < LOQ considérées comme égales à 0 _____	40
Tableau 7. Niveaux de contamination des soles G1 – Comparaison 2017-2018. (valeurs < LOQ considérées comme = 0). Date : date de capture dans le milieu ; Lt : longueur totale ; Mt : masse totale ; FultonK : indice de condition de Fulton ; Lip : lipides totaux. $\Sigma$ PCB : 19 congénères ; $\Sigma$ HBCDD : 3 isomères ; $\Sigma$ PFAS : 31 composés. _____	43
Tableau 8. Biométrie et niveaux de contamination des soles G2 (individus femelles capturées en novembre 2018). na = non analysé pour tous les tissus. Lt : longueur totale ; Ls : longueur standard ; Mt : masse totale ; FultonK : indice de condition de Fulton ; RHS : rapport hépatosomatique ; RGS : rapport gonado-somatique ; Lip : lipides totaux. $\Sigma$ PCB : 19 congénères ; $\Sigma$ HBCDD : 3 isomères ; $\Sigma$ PFAS : 31 composés _____	45
Tableau 9. Estimation des BMF (toutes proies confondues ; deux saisons) selon deux approches. N : nombre de couples prédateur-proie pris en compte. Les valeurs pour le HBCDD sont indicatives. _____	57
Tableau 10. TMF déterminés pour les principaux composés de chaque famille (estimations et intervalle de confiance à 95%). En gras les composés pour lesquels le TMF est statistiquement supérieur à 1. _____	59
Tableau 11. Évolution temporelle (relative / référence 2010) de la surface de nurricerie de sole en estuaire de Seine, pondérée par l'évolution bathy-sédimentaire de l'estuaire _____	82



## BIBLIOGRAPHIE

- AMARA ET AL., 2007. Growth and condition indices in juvenile sole *Solea solea* measured to assess the quality of essential fish habitat. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 351: 201–208
- ANKLEY, G.T., P.M. COOK, A.R. CARLSON ET AL., 1992. Bioaccumulation of PCB from sediments by oligochaetes and fishes: comparison of laboratory and field studies. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 49, 2080–2085.
- ARCHAMBAULT B., LE PAPE O., BAULIER L., VERMARD Y., VERON M., RIVOT E. (2016) Adults mediated connectivity affects inferences on population dynamics and stock assessment of exploited marine populations. *Fisheries research* 181: 198-213.
- AHRENS, L. Polyfluoroalkyl Compounds in the Aquatic Environment: A Review of Their Occurrence and Fate. *Journal of Environmental Monitoring* 2011, 13 (1), 20–31.
- ARP, H.P.H., NIEDERER, C., GOSS, K.U., 2006. Predicting the partitioning behavior of various highly fluorinated compounds. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7298–7304. <https://doi.org/10.1021/es060744y>
- ARCHAMBAULT B., RIVOT E., SAVINA M., LE PAPE O. (2018) Using a spatially structured life cycle model to assess the influence of multiple stressors on an exploited coastal-nursery-dependent population. *Estuarine Coastal and Shelf science.* 201 : 95-104.
- BAAS, J., AUGUSTINE, S., MARQUES, G.M., DORNE, J. LOU, 2018. Dynamic energy budget models in ecological risk assessment: From principles to applications. *Sci. Total Environ.* 628–629, 249–260.
- BECK, M.W., HECK, K.L., ABLE, K.W., CHILDERS, D.L., EGGLESTON, D.B., GILLANDERS, B.M., HALPERN, B., HAYS, C.G., HOSHINO, K., MINELLO, T.J., ORTH, R.J., SHERIDAN, P.F., WEINSTEIN, M.R., 2001. The identification, conservation, and management of estuarine and marine nurseries for fish and invertebrates. *Bioscience* 51, 633–641.
- BERGMAN A., RYDEN A., LAW R.J., DE BOER J., COVACI A., ALAEE M., BIRNBAUM L., PETREAS M., ROSE M., SAKAI S., VAN DEN EEDE N., VAN DER VEEN I., 2012. A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environ Int* 49, 57-82.
- BERTIN, D.; FERRARI, B. J. D.; LABADIE, P.; SAPIN, A.; GARRIC, J.; BUDZINSKI, H.; HOUDE, M.; BABUT, M. 2014. Bioaccumulation of Perfluoroalkyl Compounds in Midge (*Chironomus Riparius*) Larvae Exposed to Sediment. *Environ. Pollut.* 189, 27–34.
- BODIN, N., ABARNOU, A., FRAISSE, D., DEFOUR, S., LOIZEAU, V., LE GUELLEC, A.-M., PHILIPPON, X., 2007. PCB, PCDD/F and PBDE levels and profiles in crustaceans from the coastal waters of Brittany and -Normandy (France). *Mar. Pollut. Bull.* 54, 657–668
- BODIN, N., LE LOC'H, F., CAISEY, X., LE GUELLEC, A.M., ABARNOU, A., LOIZEAU, V., LATROUITE, D., 2008. Congener-specific accumulation and trophic transfer of polychlorinated biphenyls in spider crab food webs revealed by stable isotope analysis. *Environ. Pollut.* 151, 252–261.
- BODIGUEL X, TRONCZYNSKI J, LOIZEAU V, MUNSCHY C, GUIOT N, LE GUELLEC A.M., et al. 2008. Classical and novel organohalogen compounds (PCB and PBDEs) in hake (*M. merluccius*, L.) from Mediterranean and Atlantic coasts (France). *Environmental Toxicology*, p. 157–67.
- BORGÅ, K., KIDD, K.A., MUIR, D.C.G.G., BERGLUND, O., CONDER, J.M., GOBAS, F.A.P.C.P.C., KUCKLICK, J., MALM, O., POWELL, D.E., 2012. Trophic magnification factors: Considerations of ecology, ecosystems, and study design. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 64–84.

- BREY, T., MÜLLER-WIEGMANN, C., ZITTIER, Z., HAGEN, W., 2010. Body composition in aquatic organisms—A global data bank of relationships between mass, elemental composition and energy content. *J. Sea Res.* 64, 334–340.
- BROWN, C. 2006. *Marine and Coastal Ecosystems and Human Well-Being: Synthesis*. United Nations Publications.
- BROWN E.J., VASCONCELOS R.P., WENNHAGE H., BERGSTRÖM U., STØTTRUP J.G., VAN DE WOLFSHAAR K., MILLISENDA G., COLLOCA F., LE PAPE O. (2018). Conflicts in the coastal zone: A rapid assessment of human impacts on commercially important fish species utilizing coastal habitat. *Ices Journal of Marine Science*. 75(4) 1203–1213.
- BUCK, R. C.; FRANKLIN, J.; BERGER, U.; CONDER, J. M.; COUSINS, I. T.; DE VOOGT, P.; JENSEN, A. A.; KANNAN, K.; MABURY, S. A.; VAN LEEUWEN, S. P. J. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* 2011, 7 (4), 513–541.
- BURKHARD, L. (2009). Estimation of biota sediment accumulation factor (BSAF) from paired observations of chemical concentrations in biota and sediment. U.S. Environmental Protection Agency, Ecological Risk Assessment Support Center, Cincinnati, OH. EPA/600/R-06/047.
- CACHOT, J., GEFFARD, O., AUGAGNEUR, S., LACROIX, S., LE MENACH, K., PELUHET, L., COUTEAU, J., DENIER, X., DEVIER, M.H., POTTIER, D., BUDZINSKI, H., 2006. Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of the Seine estuary (Normandy, France). *Aquat. Toxicol.* 79, 257–267.
- CAILLEAUD K., FORGET-LERAY J., SOUISSI S., HILDE D., LEMENACH K. & BUDZINSKI H., 2007a. Seasonal variations of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoïda, copepoda). Part 1: PCB and PAHs. *Chemosphere*, 70, 270-280.
- CARLSSON, P., CROSSE, J.D., HALSALL, C., EVENSET, A., HEIMSTAD, E.S., HARJU, M., 2016. Perfluoroalkylated substances (PFASs) and legacy persistent organic pollutants (POP) in halibut and shrimp from coastal areas in the far north of Norway: Small survey of important dietary foodstuffs for coastal communities. *Mar. Pollut. Bull.* 105, 81–87.
- CASATTA, N., MASCOLO, G., ROSCIOLI, C., VIGANO, L., 2015. Tracing endocrine disrupting chemicals in a coastal lagoon (Sacca di Goro, Italy): Sediment contamination and bioaccumulation in Manila clams. *Sci. Total Environ.* 511, 214–222.
- CHEN, H.; REINHARD, M.; NGUYEN, V. T.; GIN, K. Y.-H. 2016. Reversible and Irreversible Sorption of Perfluorinated Compounds (PFCs) by Sediments of an Urban Reservoir. *Chemosphere*. 144, 1747–1753.
- COURRAT A., LEPAGE M., GIRARDIN M., LAFFARGUE P., NICOLAS D., LOBRY J., LE PAPE O. (2009). Anthropogenic disturbance on nursery function of estuarine areas for marine species. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 81(2): 179-190
- COUTEAU, J. (Coord), FORGET-LERAY, J., BUDZINSKI, H., CACHOT, J., CUVILLIEZ, A., 2012. Rapport de recherche “BCG”: Cartographie de la génotoxicité en estuaire de Seine et étude du transfert des contaminants génotoxiques du milieu vers les organismes. *Projet Seine-Aval* 4, 61p
- COVACI, A., GHEORGHE, A., VOORSPOELS, S., MAERVOET, J., STEEN REDEKER, E., BLUST, R., SCHEPENS, P., 2005. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles. *Environ. Int.* 31, 367–375.
- COVACI A., GERECKE A.C., LAW R.J., VOORSPOELS S., KOHLER M., HEEB N.V., LESLIE H., ALLCHIN C.R., DE BOER J., 2006. Hexabromocyclododécanes (HBCDs) in the environment and humans: a review. *Environ Sci Technol* 40, 12, 3679-3688.
- CRUZ R., CUNHA S.C., CASAL S., 2015. Brominated flame retardants and seafood safety: a review. *Env Int* 77, 116-131

- DARGNAT C., FISSON C., 2010. Les PolyChloroBiphényles (PCB) dans le bassin de la Seine et son estuaire. Etude réalisée par le GIP Seine-Aval, p134.
- DAUGHTON, 2005. Emerging” Chemicals as Pollutants in the Environment: a 21st Century Perspective. *Renewable Resources journal*, 1: 6-23.
- DAVIES, I.M.; VETHAAK, D. (Ed.) (2012). Integrated marine environmental monitoring of chemicals and their effects. ICES Cooperative Research Report, 315. ICES: Copenhagen.
- DENIEL, C., LE BLANC, C., RODRIGUEZ, A., 1989. Comparative study of sexual cycles, oogenesis and spawning of two *Soleidae*, *Solea lascaris* (Risso, 1810) and *Solea impar* (Bennet, 1831), on the western coast of Brittany. *J. Fish Biol.* 35, 49–58.
- DENIEL, C., 1990. Comparative study of growth of flatfishes on the west coast of Brittany. *J. Fish Biol.* 37, 149–166.
- DU M, LINL, YAN C, ZHANG X, 2012. Diastereoisomer- and Enantiomer-Specific Accumulation, Depuration, and Bioisomerization of Hexabromocyclododecanes in Zebrafish (*Danio rerio*). *Environ. Sci. Technol.*, 46, 11040–1104.
- EICHINGER M., LOIZEAU V., ROUPSARD F., LE GUELLEC A.M., BACHER C. 2010. Modelling growth and bioaccumulation of persistent organic contaminants of the common sole (*Solea solea*). *Journal of Sea Research* 64, 373-385.
- ESCHAUZIER, C.; HAFTKA, J.; STUYFZAND, P. J.; DE VOOGT, P. Perfluorinated Compounds in Infiltrated River Rhine Water and Infiltrated Rainwater in Coastal Dunes. *Environmental Science & Technology* 2010, 44 (19), 7450–7455.
- FONDS, M., DRINKWAARD, B., RESINK, J.W., EYSINK, G.G.J., TOET, W., 1989. Measurements of metabolism, food intake and growth of *Solea solea* (L.) fed with mussel meat or with dry food, in: *Aquaculture: A Biotechnology in Progress: Volume 2*. pp. 851–874.
- FROESE, R. AND D. PAULY (Editors). 2019. FishBase. World Wide Web electronic publication. [www.fishbase.org](http://www.fishbase.org), (12/2019)
- GASPERI ET AL., Contamination de la Seine par les micropolluants organiques : évolution selon les conditions hydriques et l'urbanisation. Rapport d'activité PIREN-Seine, [http://www.metis.upmc.fr/piren/?q=webfm\\_send/989](http://www.metis.upmc.fr/piren/?q=webfm_send/989)
- GIESY, J. P.; KANNAN, K. Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Environmental Science & Technology* 2001, 35 (7), 1339–1342.
- GILLIERS, C., LE PAPE O., MORIN J., DESAUNAY Y., AMARA R. (2006). Are growth and density quantitative estimators of essential fish habitat quality? An application to the common sole *Solea solea* nursery grounds. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 69 : 96-106.
- GOBAS, F.A.P.C. & MORRISON, H.A. 2000. Bioconcentration and biomagnification in the aquatic environment. In *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals : Environmental and Health Sciences*, BOETHLING, R.S. & MACKAY, D. (eds). Lewis, Boca Raton, Florida, USA. 189-231.
- GOUTTE, A.; ALLIOT, F.; BUDZINSKI, H.; SIMONNET-LAPRADE, C.; SANTOS, R.; LACHAUX, V.; MACIEJEWSKI, K.; LE MENACH, K.; LABADIE, P. 2020. Trophic Transfer of Micropollutants and Their Metabolites in an Urban Riverine Food Web. *Environ. Sci. Technol.*, 54 (13), 8043–8050.
- GRASSO, F., VERNEY, R., 2017. Modélisation du fonctionnement HYdro-MORpho-SEDimentaire de l'estuaire de la Seine [HYMOSED] - Volet « Mesures» (Rapport final Seine-Aval 5).
- GRASSO, F., VERNEY, R., LE HIR, P., THOUVENIN, B., SCHULZ, E., KERVELLA, Y., KHOJASTEH POUR FARD, I., DUMAS, F., GARNIER, V. (2018). Suspended sediment dynamics in the macrotidal Seine Estuary (France): 1. Numerical modeling of turbidity maximum dynamics. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123, 558–577.
- GRASSO, F., LE HIR P. 2019. “Influence of Morphological Changes on Suspended Sediment Dynamics in a Macrotidal Estuary: Diachronic Analysis in the Seine Estuary (France) from 1960 to 2010.” *Ocean Dynamics* 69 (1): 83–100.

- GU, S.-Y.; EKPEGHERE, K. I.; KIM, H.-Y.; LEE, I.-S.; KIM, D.-H.; CHOO, G.; OH, J.-E. 2017 . Brominated Flame Retardants in Marine Environment Focused on Aquaculture Area: Occurrence, Source and Bioaccumulation. *Science of The Total Environment*, 601–602, 1182–1191.
- HALPERN, B.S., WALBRIDGE, S., SELKOE, K.A., KAPPEL, C. V, MICHELI, F., D'AGROSA, C., BRUNO, J.F., CASEY, K.S., C. EBERT, FOX, H.E., FUJITA, R., HEINEMANN, D., LENIHAN, H.S., MADIN, E.M.P., PERRY, M.T., SELIG, E.R., SPALDING, M., STENECK, R., WATSON, R., 2008. A global map of human impact on marine ecosystems. *Science* (80). 319, 948–952.
- HAUKÅS, M., MARIUSSEN, E., RUUS, A., ERIK, K., 2009. Accumulation and disposition of hexabromocyclododecane (HBCD) in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.* 95, 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2009.08.010>
- HAWKER, D.W., CONNELL, D.W., 1988. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.* 22, 382–387.
- HAYWARD, S.J., LEI, Y.D., WANIA, F., 2006. Comparative evaluation of three high-performance liquid chromatography – based Kow estimation methods for highly hydrophobic organic compounds : polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 2018–2027.
- HIGGINS, C. P.; MCLEOD, P. B.; MACMANUS-SPENCER, L. A.; LUTHY, R. G. 2007. Bioaccumulation of Perfluorochemicals in Sediments by the Aquatic Oligochaete *Lumbriculus Variegatus*. *Environ. Sc. Technol.*, 41, 4600–4606.
- HOUDE, M.; BUJAS, T. A. D.; SMALL, J.; WELLS, R. S.; FAIR, P. A.; BOSSART, G. D.; SOLOMON, K. R.; MUIR, D. C. G. 2006 Biomagnification of Perfluoroalkyl Compounds in the Bottlenose Dolphin (*Tursiops Truncatus*) Food Web. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (13), 4138–4144.
- HOUDE M., MUIR, D.C.G., KIDD, K., GUILDFORD, S., DROUILLARD, K., EVANS, M., WANG, X., WHITTLE, M., HAFFNER, D., KLING, H., 2008. Influence of lake characteristics on the biomagnification of persistent organic pollutants in lake trout and their food webs. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 2169–2178.
- HU, W., JONES, P.D., UPHAM, B.L., TROSKO, J.E., LAU, C., GIESY, J.P., 2002. Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated compounds in rat liver and dolphin kidney epithelial cell lines in vitro and Sprague-Dawley rats in vivo. *Toxicol. Sci.* 68, 429–436.
- HUGUET A. (coord.), Thibault A., Roose-Amsaleg C., Parlanti E., Laverman A., Fuster L., Budzinski H., Viollier E., 2018. Projet MOSAIC « Dynamique de la Matière Organique dans le bouchon vaSeux de l'estuaire de Seine en lien avec les nutrlments et les Contaminants organiques ». Rapport de recherche du programme Seine-Aval 5, 84 p.
- ICES. 2019. Report of the Working Group on Assessment of Demersal Stocks in the North Sea and Skagerrak (NSSK), 26 April–5 May 2019, ICES HQ. ICES CM 2019/ACOM: 21, 1248 pp.
- ILES, T. C., BEVERTON, R. J. H. (1998) Stock, recruitment and moderating processes in flatfish. *Journal of Sea Research* 39:41-55.
- JAGER, T., ZIMMER, E.I.E.I., 2012. Simplified dynamic energy budget model for analysing ecotoxicity data - Supplementary information. *Ecol. Modell.* 225, 74–81.
- KANNAN, K.; CORSOLINI, S.; FALANDYSZ, J.; FILLMANN, G.; KUMAR, K. S.; LOGANATHAN, B. G.; MOHD, M. A.; OLIVERO, J.; WOUWE, N. V.; YANG, J. H.; ALDOUS, K. M. Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries. *Environmental Science & Technology* 2004, 38 (17), 4489–4495.
- KELLY, B.C., IKONOMOU, BLAIR, J.D., SURRIDGE, B., HOOVER, D., GRACE, R., GOBAS, F.A.P.C., 2009. Perfluoroalkyl contaminants in an arctic marine food web: trophic magnification and wildlife exposure. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4037–4043.

- KOENING S., FERNÁNDEZ P., SOLÉ M. 2012. Differences in cytochrome P450 enzyme activities between fish and crustacea: Relationship with the bioaccumulation patterns of polychlorobiphenyls (PCB). *Aquatic Toxicology* 108 11– 17
- KOOIJMAN, S.A.L.M., 2010. Dynamic energy budget theory for metabolic organisation, Third Edit. ed. Cambridge University Press, New York.
- LABADIE, P., CHEVREUIL, M., 2011. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environ. Pollut.* 159, 391–397.
- LAUZENT, M., 2017. Etude de l'écodynamique des polluants organiques persistants et des micropolluants halogénés d'intérêt émergent dans les milieux aquatiques. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux.
- LAW, K., PALACE, V.P., HALLDORSON, T., DANELL, R., WAUTIER, K., EVANS, B., ALAEE, M., MARVIN, C., TOMY, G.T., 2006. Dietary accumulation of hexabromocyclododecane diastereoisomers in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) I: Bioaccumulation parameters and evidence of bioisomerization. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 1757–1761.
- LE PAPE, O., CHAUVET, F., MAHEVAS, S., LAZURE, P., GUERAULT, D., DESAUNAY, Y., 2003. Quantitative description of habitat suitability for the juvenile common sole (*Solea solea*, L.) in the Bay of Biscay (France) and the contribution of different habitats to the adult population. *J. Sea Res.* 50, 139–149.
- LECOMTE J.B., LE PAPE O., BAILLIF H., NEVOUX M., VERMARD Y., SAVINA-ROLLAND M., VERON M., LEHUTA S., HUNTER E., RIVOT E. (2020) State-space modeling of multi-decadal mark-recapture data reveals low adult dispersal in a nursery-dependent fish metapopulation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences.* 77 : 342–354.
- LESOURD, S. (coord), DAUVIN, J.-C., MEAR, Y., NAVON, M., 2018. Projet H2O « Habitats Hétérométriques Originaux », Rapport de recherche du programme Seine-Aval 5.
- LOI, E.I.H., YEUNG, L.W.Y., TANIYASU, S., LAM, P.K.S., KANNAN, K., YAMASHITA, N., 2011. Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5506–5513.
- LUEBKER, D.J., HANSEN, K.J., BASS, N.M., BUTENHOFF, J.L., SEACAT, A.M., 2002. Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein. *Toxicology* 176, 175–185.
- LUIGI, V., GIUSEPPE, M., CLAUDIO, R., 2015. Emerging and priority contaminants with endocrine active potentials in sediments and fish from the River Po (Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 14050–14066.
- MACKAY, D., CELSIE, A.K.D., ARNOT, J.A., POWELL, D.E., 2016. Processes influencing chemical biomagnification and trophic magnification factors in aquatic ecosystems: implications for chemical hazard and risk assessment. *Chemosphere* 154, 99–108.
- MARTIN, J.W., WHITTLE, D.M., MUIR, D.C.G., MABURY, S.A., 2004. Perfluoroalkyl contaminants in a food web from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5379–5385.
- MOODY, C. A.; MARTIN, J. W.; KWAN, W. C.; MUIR, D. C. G.; MABURY, S. A. Monitoring Perfluorinated Surfactants in Biota and Surface Water Samples Following an Accidental Release of Fire-Fighting Foam into Etobicoke Creek. *Environmental Science & Technology* 2001, 36 (4), 545–551.
- MORRIS, S., ALLCHIN, C.R., ZEGERS, B.N., HAFTKA, J.J.H., BOON, J.P., BELPAIRE, C., LEONARDS, P.E.G., VAN LEEUWEN, S.P.J., DE BOER, J., 2004. Distribution and Fate of HBCD and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5497–5504.
- MOUNIER, F., LOIZEAU, V., PECQUERIE, L., DROUINEAU, H., LABADIE, P., BUDZINSKI, H. LOBRY J., 2020a. Dietary bioaccumulation of persistent organic pollutants in the common sole *Solea solea* in the context of global change . Part 2 : Sensitivity of juvenile growth and contamination to toxicokinetic parameters uncertainty and environmental conditions variab. *Ecol. Modell.* 431, 109196.



- MOUNIER, F., PECQUERIE, L., LOBRY, J., SARDI, A.E., LABADIE, P., BUDZINSKI, H., LOIZEAU, V., 2020B. Dietary bioaccumulation of persistent organic pollutants in the common sole *Solea solea* in the context of global change. Part 1: Revisiting parameterisation and calibration of a DEB model to consider inter-individual variability in experimental and natura. *Ecol. Modell.* Sous presse
- MUNOZ, G.; GIRAUDEL, J.-L.; BOTTA, F.; LESTREMAU, F.; DÉVIER, M.-H.; BUDZINSKI, H.; LABADIE, P. Spatial Distribution and Partitioning Behavior of Selected Poly- and Perfluoroalkyl Substances in Freshwater Ecosystems: A French Nationwide Survey. *Science of the Total Environment* 2015, 517, 48–56.
- MUNOZ, G., BUDZINSKI, H., BABUT, M., DROUINEAU, H., LAUZENT, M., MENACH, K. LE, LOBRY, J., SELLESLAGH, J., SIMONNET-LAPRADE, C., LABADIE, P., 2017. Evidence for the Trophic Transfer of Perfluoroalkylated Substances in a Temperate Macrotidal Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 51, 8450–8459.
- MUNOZ, G., FECHNER, L.C., GENESTE, E., PARDON, P., BUDZINSKI, H., LABADIE, P. (2018). Spatio-temporal dynamics of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and transfer to periphytic biofilm in an urban river: case-study on the River Seine. *Environmental Science and Pollution Research* 25:23574–23582
- MUNSCHY, C., MARCHAND, P., VENISSEAU, A., VEYRAND, B., ZENDONG, Z., 2013. Levels and trends of the emerging contaminants HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds) in marine shellfish along French coasts. *Chemosphere* 91, 233-240.
- NAKATA, H., KANNAN, K., NASU, T., CHO, H.S., SINCLAIR, E., TAKEMURA, A., 2006. Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake Sea, Japan: environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4916–4921.
- PIGNOTTI, E., CASAS, G., LLORCA, M., TELLBÜSCHER, A., ALMEIDA, D., DINELLI, E., FARRE, M., BARCELO, D., 2017. Seasonal variations in the occurrence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and fish samples from Ebro Delta (Catalonia, Spain). *Sci. Total Environ.* 607–608, 933–943.
- POISSON E., FISSON C., AMIARD-TRIQUET C., BURGEOT T., COUTEAU J., DUR G., FABRICE DURAND F., FORGET-LERAY J., LETENDRE J., SOUISSI S., BENOIT XUEREB B., 2011. Effets de la contamination chimique, des organismes en danger ? Fascicule Seine-Aval 2.7 70 p.
- Programme Environnemental des Nations Unies 2009. Recommendations of the Persistent Organic Pollutants Review Committee of Stockholm Convention to Amend Annexes A, B or C of the Convention. <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>
- RANDON M., RÉVEILLAC E., RIVOT E., DU PONTAVICE H., LE PAPE O. (2018) Could we consider a single stock when spatial sub-units present lasting patterns in growth and asynchrony in cohort abundances? A flatfish case study. *Journal of Sea research.* 142 : 91-100.
- RANDON M., RÉVEILLAC EI., LE PAPE O. (2021) A holistic investigation of population-based and individual tracers highlighted population structure for the common sole of the Eastern English Channel. *Estuarine Coastal and Shelf science.* 249 : 107096
- RANDON M., LE PAPE O., ERNANDE B. MAHE K., VOLCKAERT F.A.M., PETIT E.J., LASSALLE G., RIVOT E., LE BERRE T., RÉVEILLAC E. (2020) Relative discriminatory power of genotype, otolith shape and otolith microchemistry in describing the fine-scale population structure of a flatfish. *PLOS One.* 15 : e0241429.
- RENNER, R. Growing Concern Over Perfluorinated Chemicals. *Environmental Science & Technology* 2001, 35 (7), 154A-160A.
- RIDGWAY, J., SHIMMIELD, G., 2002. Estuaries as Repositories of Historical Contamination and their Impact on Shelf Seas. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 55, 903-928.

- RIOU P., LE PAPE O., ROGERS S., 2001. Relative contributions of different sole and plaice nurseries to the adult population in the Eastern Channel: application of a combined method using Generalized Linear Models and a Geographic Information System. *Aquatic Living Resources*, 14: 125-135.
- ROCHETTE S., LE PAPE O., VIGNEAU J., RIVOT E. (2013). A hierarchical Bayesian framework for embedding larval drift and juvenile habitat models in integrated life cycle models for marine exploited fish. *Ecological Applications*. 23(7) : 1659-1676.
- ROCHETTE S., HURET M., RIVOT E., LE PAPE O. (2012). Coupling hydrodynamic and individual-based models to simulate long-term larval supply to coastal nursery area. *Fisheries and oceanography*. 21(4): 229-242.
- ROCHETTE S., RIVOT E., MORIN J., MACKINSON S., RIOU P., LE PAPE O. (2010). Effect of nursery habitat destruction on flatfish population renewal. Application to common sole (*Solea solea*, L.) In the Eastern Channel (Western Europe). *Journal of Sea Research* 64: 34-44.
- RUAN, Y.; ZHANG, X.; QIU, J.-W.; LEUNG, K. M. Y.; LAM, J. C. W.; LAM, P. K. S. 2018. Stereoisomer-Specific Trophodynamics of the Chiral Brominated Flame Retardants HBCD and TBEC in a Marine Food Web, with Implications for Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* 52 (15), 8183–8193.
- SAUVÉ, S., DESROSIERS, M., 2014. A review of what is an emerging contaminant. *Chem. Cent. J.* 8, 15.
- SAVOYE, N. Origine et Transfert de La Matière Organique Particulaire Dans Les Écosystèmes Littoraux Macrotidaux. Thèse de doctorat, Brest, 2001.
- SCHULZ, E.; GRASSO, F.; LE HIR, P.; VERNEY, R.; THOUVENIN, B. Suspended Sediment Dynamics in the Macrotidal Seine Estuary (France): 2. Numerical Modeling of Sediment Fluxes and Budgets Under Typical Hydrological and Meteorological Conditions. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 2018, 123 (1), 578–600.
- SEITZ R, WENNHAGE H, BERGSTROM U, LIPCUIS R, YSEBAERT T. Ecological value of coastal habitats for commercially and ecologically important species. *ICES J Mar Sci* 2014;71(3):648-55.
- SCHNITZLER, J.G., THOMÉ, J.P., LEPAGE, M., DAS, K., 2011. Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and trace elements in wild European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) off European estuaries. *Sci. Total Environ.* 409, 3680–3686.
- SCORNAIENCHI, M.L., THORNTON, C., WILLETT, K.L., WILSON, J.Y., 2010. Functional differences in the cytochrome P450 1 family enzymes from Zebrafish (*Danio rerio*) using heterologously expressed proteins. *Arch. Biochem. Biophys.* 502, 17–22.
- SHAN, G.; WEI, M.; ZHU, L.; LIU, Z.; ZHANG, Y. Concentration Profiles and Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Substances in an Industrial Center with Condensed Fluorochemical Facilities. *Sci. Total Environ.* 2014, 490, 351–359.
- SIDNEY, L. A.; DIEPENS, N. J.; GUO, X.; KOELMANS, A. 2016 Trait-Based Modelling of Bioaccumulation by Freshwater Benthic Invertebrates. *Aquatic Toxicology*, 176, 88–96.
- SMITH, E.M., WILSON, J.Y., 2010. Assessment of cytochrome P450 fluorometric substrates with rainbow trout and killifish exposed to dexamethasone, pregnenolone-16[alpha]-carbonitrile, rifampicin, and [beta]-naphthoflavone. *Aquat. Toxicol.* 97, 324–333.
- SON, M.-H.; KIM, J.; SHIN, E.-S.; SEO, S.; CHANG, Y.-S. 2015. Diastereoisomer- and Species-Specific Distribution of Hexabromocyclododecane (HBCD) in Fish and Marine Invertebrates. *J. Hazard. Mat.*, 300, 114–120.
- SQUADRONE, S., MIGNONE, W., ABETE, M.C., FAVARO, L., SCANZIO, T., FOGLINI, C., VIVALDI, B., PREARO, M., 2015. Non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (NDL-PCB) in eel, trout, and barbel from the River Roya, Northern Italy. *Food Chem.* 175, 10–15.



- SÜHRING, R., BARBER, J.L., WOLSCHKE, H., KÖTKE, D., EBINGHAUS, R., 2015. Fingerprint analysis of brominated flame retardants and Dechloranes in North Sea sediments. *Environ. Res.* 140, 569–578.
- TOMY, G.T., BUDAKOWSKI, W., HALLDORSON, T., HELM, P.A., STERN, G.A., FRIESEN, K. PEPPER, K., TITTLEMIER, S.A., FISK A.T., 2004. Fluorinated organic compounds in an eastern arctic marine food web. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6475–6481.
- TOMY, G.T., PLESKACH, K., FERGUSON, S.H., HARE, J., STERN, G., MACINNIS, G., MARVIN, C.H., LOSETO, L., 2009. Trophodynamics of some PFCs and BFRs in a western Canadian arctic marine food web. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4076–4081.
- TOUS RIUS, A. 2009. La répartition des ressources alimentaires entre les juvéniles de poissons plats (Pleuronectiformes) de l'estuaire de Seine : Etude par analyse des contenus stomacaux. Stage de Master 2, Université de Lille 1.
- TRONCZYNSKI, J., MUNSCHY, C. MOISAN, K., 2004, Les contaminants organiques qui laissent des traces ; Sources, transport et devenir. Fascicule du programme scientifique Seine-Aval.
- VAIDA, F., LIU, L., 2012. lme4: Linear Mixed-Effects Models with Censored Responses. <https://CRAN.R-project.org/package=lme4>.
- VAN AEL, E., COVACI, A., BLUST, R., BERVOETS, L., 2012. "Persistent organic pollutants in the Scheldt estuary: Environmental distribution and bioaccumulation. *Environ. Int.* 63, 246–251.
- VASCONCELOS, R. P., EGGLESTON, D. B., LE PAPE, O., AND TULP, I. 2014. Patterns and processes of habitat-specific demographic variability in exploited marine species. *ICES Journal of Marine Science*, 71: 638–647.
- VERSLYCKE, T.A., VETHAAK, A.D., ARIJS, K., JANSSEN, C.R., 2005. Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands). *Environ. Pollut.* 136, 19–31.
- VOJTA S., BECANOVA J., MELYMUK L., KOMPRDOVA K., KOHOUTEK J., KUKUCKA P., KLANOVA J., 2017. Screening for halogenated flame retardants in European consumer products, building materials and wastes. *Chemosphere* 168, 457-466.
- XU, J., GUO, C.S., ZANG, Y., MENG, W., 2014. Bioaccumulation and trophic transfer of perfluorinated compounds in a eutrophic freshwater food web. *Environ. Pollut.* 184, 254–261.
- XIE, S.; WANG, T.; LIU, S.; JONES, K. C.; SWEETMAN, A. J.; LU, Y. Industrial Source Identification and Emission Estimation of Perfluorooctane Sulfonate in China. *Environment International* 2013, 52, 1–8.
- ZHANG Y, SUN H, RUAN Y, 2014. Enantiomer-specific accumulation, depuration, metabolization and isomerization of hexabromocyclododecane (HBCD) diastereomers in mirror carp from water. *J. Haz. Mat* 264, 8-15.
- ZHANG, Y.; LU, Y.; WANG, P.; SHI, Y. 2018 Biomagnification of Hexabromocyclododecane (HBCD) in a Coastal Ecosystem near a Large Producer in China: Human Exposure Implication through Food Web Transfer. *Science of The Total Environment*, 624, 1213–1220.



## ANNEXES

<b>Tableau A1.</b> Résumé des niveaux de contaminations du benthos en PCB, PFAS et HBCDD (ng g <sup>-1</sup> ps, médiane / moyenne [min-max]) par taxon, par zone d'échantillonnage et par saison. L'ensemble des valeurs ainsi que les LOQ par famille sont renseignées dans la BDD.....	103
<b>Tableau A2.</b> Valeurs des p-value des tests de rang de Kruskal-Wallis (toutes modalités) et de Wilcoxon (2 modalités) pour la comparaison des niveaux de contamination (somme par famille) par taxon, par zone d'échantillonnage et par saison.....	103
<b>Tableau A3.</b> Résumé des niveaux de contaminations des soles en PCB, PFAS et HBCDD (ng g <sup>-1</sup> ps, sauf HBCDD pg g <sup>-1</sup> ps ; médiane / moyenne [min-max]) par classe d'âge, et par zone d'échantillonnage et par saison pour les G0.....	104
<b>Tableau A4.</b> Valeurs des p-value des tests de rang de Kruskal-Wallis (toutes modalités) et de Wilcoxon (2 modalités) pour les signatures isotopiques par classe d'âge, par zone d'échantillonnage et par saison pour les G0.....	105
<b>Tableau A5.</b> Valeurs des p-value des tests de rang de Wilcoxon (2 modalités) pour la comparaison des niveaux de contamination (somme par famille de composés) entre cohortes pour une même classe d'âge et entre classe d'âge au sein d'une même cohorte.....	105
<b>Tableau A6.</b> Facteurs de transfert du sédiment au biote (BSAF) pour le benthos.....	106
<b>Tableau A7.</b> Facteurs de transfert du sédiment au biote (BSAF) pour les soles G0.....	107
<b>Tableau A8.</b> Pourcentage d'erreur ( <i>MSSE</i> ) entre les prédictions du modèle DEB pour les différentes simulations (en colonnes) utilisant le niveau de contamination médian de la nourriture et les différentes données correspondantes pour chaque cohorte et classe d'âge (en lignes). Pour les G0, le détail de cet indice pour chaque saison et zone a été calculé à partir des valeurs moyennes des pools d'individus. La couleur des cellules indique un gradient entre le meilleur (vert) et le pire ajustement du modèle (orange). NA correspond aux échantillons dont les niveaux de contamination n'étaient pas quantifiables.....	108
<b>Tableau A9.</b> Pourcentage de recouvrement du polygone formé par les données de contamination en CB-153 et en L-PFOS pour chaque cohorte et classe d'âge (en colonnes) par l'aire délimitée par les simulations de contaminations minimale et maximale du modèle DEB pour les différentes zones (en lignes). Pour les G0, cet indice de recouvrement a été calculé pour chaque saison. La couleur des cellules indique un gradient entre le meilleur (vert) et le pire ajustement du modèle (rouge).	109
<b>Figure A1.</b> Mesure de biomarqueurs sur les individus G1 et G2 prélevés en octobre 2017 et octobre 2018.....	110

Tableau A1. Résumé des niveaux de contaminations du benthos en PCB, PFAS et HBCDD (ng g<sup>-1</sup> ps, médiane / moyenne [min-max]) par taxon, par zone d'échantillonnage et par saison. L'ensemble des valeurs ainsi que les LOQ par famille sont renseignées dans la BDD.

		Σ PCB						Σ PFAS					Σ HBCDD				
		N tot	N	Med	Moy	Min	Max	N	Med	Moy	Min	Max	N	Med	Moy	Min	Max
TAXONS	Bivalves	27	24	<b>289</b>	387	43	1314	22	<b>5,3</b>	8,5	2	42,3	14	<b>7,6</b>	19,6	0,66	106,16
	Crustacés	7	7	<b>76</b>	196	41	964	7	<b>17,4</b>	22,7	9,6	62,9	4	<b>0</b>	0,02	0	0,07
	Polychètes	16	13	<b>172</b>	170	71	352	15	<b>28</b>	47,5	7,2	197	11	<b>0,25</b>	0,33	0,02	1,13
ZONE	Chenal	1	1	<b>66</b>	66	66	66	1	<b>27,4</b>	27,4	27,4	27,4	1	<b>0</b>	0	0	0
	Embouchure	19	18	<b>200</b>	191	43	368	14	<b>12,3</b>	16,6	3,1	48,3	12	<b>0,77</b>	17,8	0,02	106,01
	Fosse Nord	13	13	<b>290</b>	420	76	1314	13	<b>13,2</b>	37,7	2	197	8	<b>4,1</b>	7,1	0,01	27,7
	Fosse Sud	17	12	<b>161</b>	325	41	1033	16	<b>9,2</b>	19,2	2,5	83,8	8	<b>0,61</b>	0,83	0	2,28
SAISON	Printemps	16	16	<b>217</b>	246	58	810	15	<b>9,6</b>	19,2	2	104,3	11	<b>0,71</b>	12,4	0,07	106,01
	Automne	34	28	<b>207</b>	319	41	1314	29	<b>13</b>	26,6	2,5	197	18	<b>0,9</b>	7,8	0	53,7

Tableau A2. Valeurs des p-value des tests de rang de Kruskal-Wallis (toutes modalités) et de Wilcoxon (2 modalités) pour la comparaison des niveaux de contamination (somme par famille) par taxon, par zone d'échantillonnage et par saison.

		Σ PCB	Σ PFAS	Σ HBCDD
TAXONS	Tous	5.10 <sup>-4</sup>	6.10 <sup>-6</sup>	1.10 <sup>-2</sup>
	Bivalves - Crustacés	4.10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-3</sup>	<b>0.13</b>
	Bivalves - Polychètes	1.10 <sup>-3</sup>	6.10 <sup>-7</sup>	5.10 <sup>-3</sup>
	Crustacés - Polychètes	2.10 <sup>-2</sup>	8.10 <sup>-2</sup>	<b>0.40</b>

Tableau A3. Résumé des niveaux de contaminations des soles en PCB, PFAS et HBCDD (ng g<sup>-1</sup> ps, sauf HBCDD pg g<sup>-1</sup> ps ; médiane / moyenne [min-max]) par classe d'âge, et par zone d'échantillonnage et par saison pour les G0.

		Σ PCB						Σ PFAS					Σ HBCDD				
		N tot	N	Med	Moy	Min	Max	N	Med	Moy	Min	Max	N	Med	Moy	Min	Max
CLASSE	<b>G0</b>	16	16	<b>445</b>	465	249	879	15	<b>17,8</b>	22,3	5,4	57,8	14	<b>49,14</b>	146,02	10,13	630,03
	<b>G1</b>	25	25	<b>623</b>	654	328	1466	25	<b>11,9</b>	12,9	5,1	30,3	25	<b>82</b>	140,8	26,38	865,96
	<b>G2</b>	11	11	<b>477</b>	734	105	2158	11	<b>8,9</b>	8,8	2,4	15,7	11	<b>94,73</b>	176,53	0	657,93
ZONE	<b>Chenal</b>	1	1	<b>427</b>	427	427	427	1	<b>40,3</b>	40,3	40,3	40,3	1	<b>630,03</b>	630,03	630,03	630,03
	<b>Embouchure</b>	4	4	<b>473</b>	451	276	582	4	<b>17,2</b>	14,8	6,2	18,6	3	<b>24,36</b>	32,41	21,3	51,58
	<b>Fosse Nord</b>	5	5	<b>742</b>	602	309	879	4	<b>35</b>	38,3	25,3	57,8	4	<b>110,47</b>	110,72	22,11	199,8
	<b>Fosse Sud</b>	6	6	<b>351</b>	368	249	473	6	<b>15,1</b>	13,7	5,4	21,9	6	<b>46</b>	145,7	10,13	404,84
SAISON	<b>Printemps</b>	10	10	<b>477</b>	554	318	879	10	<b>17,6</b>	19,4	5,4	43,1	10	<b>34,83</b>	45,36	10,13	119,34
	<b>Automne</b>	6	6	<b>312</b>	318	249	427	5	<b>21,9</b>	28,2	6,2	57,8	4	<b>380,43</b>	397,67	199,8	630,03

Tableau A4. Valeurs des p-value des tests de rang de Kruskal-Wallis (toutes modalités) et de Wilcoxon (2 modalités) pour les signatures isotopiques par classe d'âge, par zone d'échantillonnage et par saison pour les G0.

	CLASSE				ZONE G0							SAISON G0
	TOUS	G0-G1	G0-G2	G1-G2	TOUS	CH-Emb	CH-FN	CH-FS	Emb-FN	Emb-FS	FN-FS	
$\delta^{13}\text{C}$	3e-05	0.685	1e-06	1e-06	2e-08	7e-06	0.070	1e-4	2e-05	3e-04	0.001	0.172
$\delta^{15}\text{N}$	0.416				4e-04	0.068	0.132	0.001	0.113	0.090	1e-04	2e-04

Tableau A5. Valeurs des p-value des tests de rang de Wilcoxon (2 modalités) pour la comparaison des niveaux de contamination (somme par famille de composés) entre cohortes pour une même classe d'âge et entre classe d'âge au sein d'une même cohorte.

		$\Sigma$ PCB	$\Sigma$ HBCDD	$\Sigma$ PFAS
COHORTE	G1 <sub>2017</sub> – G1 <sub>2018</sub>	0.196	0.002	0.461
	G0 <sub>juin</sub> – G0 <sub>oct</sub>	0.002	0.002	0.679
CLASSE D'AGE	G0 <sub>oct</sub> – G1 <sub>2018</sub>	0.089	7e-04	0.023
	G1 <sub>2017</sub> – G2 <sub>2018</sub>	0.330	0.540	0.047

Tableau A6. Facteurs de transfert du sédiment au biote (BSAF) pour le benthos

	Zone	N	Moy	Méd	Min	Max		Zone	N	Moy	Méd	Min	Max
<b>CB52</b>	Emb	90	2.61	1.59	0.23	13.24	<b>CB52</b>	FS	40	2.01	1.58	0.34	6.55
<b>CB118</b>	Emb	90	3.30	1.91	0.29	17.48	<b>CB118</b>	FS	40	3.07	1.81	0.25	12.30
<b>CB138</b>	Emb	90	5.24	3.05	0.21	21.17	<b>CB138</b>	FS	40	4.57	2.73	0.26	18.25
<b>CB149</b>	Emb	90	4.60	2.51	0.10	23.11	<b>CB149</b>	FS	40	5.45	2.64	0.06	30.38
<b>CB-153</b>	Emb	90	7.38	4.66	0.33	34.83	<b>CB-153</b>	FS	40	5.85	3.45	0.18	21.46
<b>CB180</b>	Emb	90	4.91	2.44	0.32	27.35	<b>CB180</b>	FS	40	3.31	2.53	0.14	10.31
<b>α-HBCDD</b>	Emb	32	3.03	0.34	0.01	33.68	<b>α-HBCDD</b>	FS	8	0.16	0.11	0.00	0.34
<b>γ-HBCDD</b>	Emb	60	7.30	0.46	0.00	73.56	<b>γ-HBCDD</b>	FS	18	0.25	0.14	0.00	0.86
<b>EtFOSAA</b>	Emb	30	0.03	0.02	0.00	0.10	<b>EtFOSAA</b>	FS	7	0.01	0.01	0.01	0.03
<b>L-PFOS</b>	Emb	69	0.18	0.10	0.02	1.12	<b>L-PFOS</b>	FS	56	0.15	0.06	0.01	0.64
<b>PFNA</b>	Emb	36	0.08	0.05	0.00	0.73	<b>PFNA</b>	FS	32	0.06	0.03	0.00	0.38
<b>PFDA</b>	Emb	39	0.28	0.17	0.06	1.33	<b>PFDA</b>	FS	29	0.13	0.08	0.02	0.70
<b>PFUnDA</b>	Emb	48	0.06	0.04	0.00	0.27	<b>PFUnDA</b>	FS	20	0.04	0.02	0.00	0.15
<b>PFDODA</b>	Emb	28	0.06	0.03	0.00	0.26	<b>PFDODA</b>	FS	8	0.02	0.02	0.00	0.04
<b>6:2 FTSA</b>	Emb	66	0.39	0.13	0.02	3.10	<b>6:2 FTSA</b>	FS	48	0.55	0.18	0.01	3.94
<b>CB52</b>	FN	60	2.46	1.82	0.42	9.92							
<b>CB118</b>	FN	60	3.11	2.05	0.51	12.46							
<b>CB138</b>	FN	60	4.50	2.79	0.20	18.18							
<b>CB149</b>	FN	60	3.96	2.48	0.11	16.67							
<b>CB-153</b>	FN	60	6.22	3.94	0.53	25.91							
<b>CB180</b>	FN	60	3.82	2.58	0.59	12.63							
<b>α-HBCDD</b>	FN	28	0.74	0.36	0.01	4.78							
<b>γ-HBCDD</b>	FN	36	2.52	0.12	0.00	18.37							
<b>EtFOSAA</b>	FN	48	0.07	0.03	0.01	0.49							
<b>L-PFOS</b>	FN	60	0.06	0.05	0.01	0.22							
<b>PFNA</b>	FN	37	0.55	0.08	0.02	4.73							
<b>PFDA</b>	FN	38	0.13	0.10	0.03	0.48							
<b>PFUnDA</b>	FN	28	0.08	0.07	0.02	0.21							
<b>PFDODA</b>	FN	47	0.11	0.11	0.02	0.23							
<b>6:2 FTSA</b>	FN	51	0.40	0.09	0.01	5.10							



Tableau A7. Facteurs de transfert du sédiment au biote (BSAF) pour les soles G0

	Zone	N	Moy	Méd	Min	Max		Zone	N	Moy	Méd	Min	Max
<b>CB52</b>	Emb	21	3.559	2.604	0.692	12.672	<b>CB52</b>	FS	20	1.377	1.039	0.440	5.403
<b>CB118</b>	Emb	21	5.212	3.138	1.283	27.666	<b>CB118</b>	FS	20	1.892	1.718	0.649	4.474
<b>CB138</b>	Emb	21	6.462	4.262	1.972	28.140	<b>CB138</b>	FS	20	2.699	2.621	1.046	6.979
<b>CB149</b>	Emb	21	3.848	2.974	0.975	14.299	<b>CB149</b>	FS	20	2.118	1.711	0.631	4.585
<b>CB-153</b>	Emb	21	8.276	6.411	2.070	29.776	<b>CB-153</b>	FS	20	3.717	3.563	1.558	7.170
<b>CB180</b>	Emb	21	5.705	3.579	1.368	26.513	<b>CB180</b>	FS	20	1.818	1.509	0.713	5.307
<b>α-HBCDD</b>	Emb	9	0.016	0.014	0.009	0.029	<b>α-HBCDD</b>	FS	6	0.033	0.009	0.002	0.130
<b>γ-HBCDD</b>	Emb	12	0.017	0.012	0.006	0.045	<b>γ-HBCDD</b>	FS	5	0.031	0.001	0.000	0.093
<b>L-PFOS</b>	Emb	21	0.196	0.167	0.059	0.433	<b>EtFOSAA</b>	FS	4	0.013	0.012	0.010	0.020
<b>PFNA</b>	Emb	11	0.113	0.106	0.007	0.294	<b>L-PFOS</b>	FS	20	0.124	0.107	0.031	0.256
<b>PFDA</b>	Emb	15	0.170	0.146	0.093	0.347	<b>PFNA</b>	FS	12	0.082	0.084	0.004	0.150
<b>PFUnDA</b>	Emb	10	0.045	0.051	0.005	0.067	<b>PFDA</b>	FS	16	0.069	0.055	0.025	0.183
<b>PFDoDA</b>	Emb	8	0.064	0.056	0.006	0.126	<b>PFUnDA</b>	FS	2	0.024	0.024	0.002	0.045
							<b>PFDoDA</b>	FS	4	0.034	0.031	0.003	0.070
							<b>6.2 FTSA</b>	FS	1	0.008	0.008	0.008	0.008
<b>CB52</b>	FN	24	2.105	1.907	1.084	4.028							
<b>CB118</b>	FN	24	2.502	2.418	1.297	4.459							
<b>CB138</b>	FN	24	3.400	3.482	1.541	5.471							
<b>CB149</b>	FN	24	2.141	2.064	1.071	3.613							
<b>CB-153</b>	FN	24	4.691	4.595	2.356	7.894							
<b>CB180</b>	FN	24	3.044	3.051	1.660	4.863							
<b>a.HBCDD</b>	FN	17	0.026	0.024	0.007	0.057							
<b>g.HBCDD</b>	FN	3	0.092	0.034	0.028	0.215							
<b>EtFOSAA</b>	FN	20	0.057	0.047	0.029	0.102							
<b>L-PFOS</b>	FN	21	0.325	0.288	0.153	0.700							
<b>PFNA</b>	FN	15	0.847	0.673	0.149	2.243							
<b>PFDA</b>	FN	18	0.320	0.293	0.114	0.721							
<b>PFUnDA</b>	FN	2	0.158	0.158	0.067	0.249							
<b>PFDoDA</b>	FN	17	0.145	0.138	0.077	0.254							



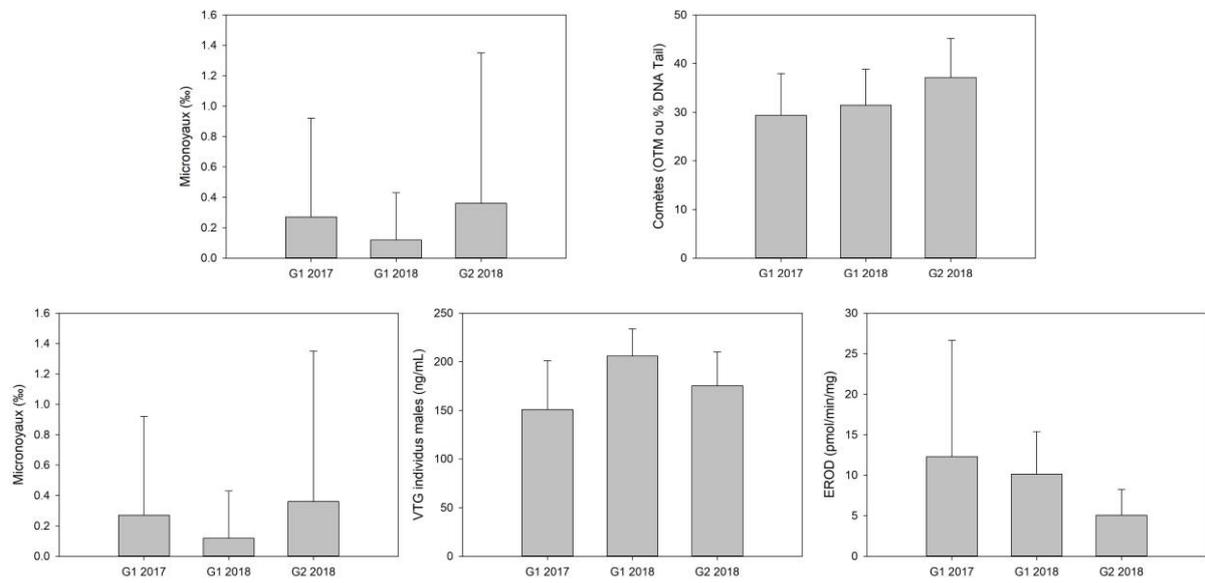
Tableau A8. Pourcentage d'erreur (MSSE) entre les prédictions du modèle DEB pour les différentes simulations (en colonnes) utilisant le niveau de contamination médian de la nourriture et les différentes données correspondantes pour chaque cohorte et classe d'âge (en lignes). Pour les G0, le détail de cet indice pour chaque saison et zone a été calculé à partir des valeurs moyennes des pools d'individus. La couleur des cellules indique un gradient entre le meilleur (vert) et le pire ajustement du modèle (orange). NA correspond aux échantillons dont les niveaux de contamination n'étaient pas quantifiables.

Données	Simulation	Age-LT	Age-Poids	LT-CB153	LT-L.PFOS	LT-a.HBCDD		LT-b.HBCDD		LT-g.HBCDD	
						Init.	bioisom	Init.	bioisom	Init.	bioisom
G0	FS	12,2	34,5	33,7	44,2	98,5	176,0	96,1	71,2	89,7	105,2
	EMB	12,7	34,6	19,5	39,3	99,0	172,4	98,4	71,9	93,9	105,3
	FN	12,1	34,5	21,2	78,3	98,4	167,6	98,9	72,0	89,2	105,3
G1	FS	7,1	23,1	38,8	22,2	99,5	59,4	99,4	98,2	90,5	71,5
	EMB	7,0	22,9	30,9	20,0	99,5	59,4	99,4	98,2	90,7	71,5
	FN	7,3	23,8	29,6	25,6	99,5	59,4	99,4	98,2	90,2	71,5
G1	FS	6,7	22,9	28,4	41,3	98,7	77,1	NA	NA	NA	NA
	EMB	6,7	22,7	24,7	41,8	98,7	76,7	NA	NA	NA	NA
	FN	6,9	23,6	24,4	40,7	98,7	76,5	NA	NA	NA	NA
G2	FS	14,4	55,0	67,0	29,7	99,7	75,2	NA	NA	NA	NA
	EMB	14,4	54,7	66,5	29,3	99,7	75,2	NA	NA	NA	NA
	FN	14,7	56,3	66,5	29,7	99,7	75,3	NA	NA	NA	NA
G0 Print. CH	EMB	2,9	9,6	54,8	53,2	99,2	53,8	98,0	81,8	97,6	78,1
	FN	4,0	5,0	4,4	69,5	99,7	52,3	99,2	81,5	99,0	77,7
	FS	3,9	5,7	12,0	0,7	99,8	52,3	99,4	81,5	99,3	77,7
G0 Print. EM	EMB	0,9	13,1	110,2	95,2	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	FN	0,3	8,3	42,5	27,7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	FS	0,2	8,8	20,0	321,7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
G0 Print. FN	EMB	7,7	16,7	85,6	69,3	97,3	79,5	93,6	52,0	91,9	39,4
	FN	8,8	18,1	22,6	80,3	98,8	82,9	97,3	51,7	96,7	38,9
	FS	8,7	17,5	1,1	37,1	99,2	75,7	98,1	52,9	97,8	40,5
G0 Print. FS	EMB	13,3	28,8	116,6	3,4	98,3	42,0	96,5	75,3	96,4	72,8
	FN	14,3	31,7	42,8	34,2	99,3	43,9	98,5	75,2	98,5	72,9
	FS	14,2	31,0	26,1	118,0	99,5	44,2	98,9	75,1	99,0	72,7
G0 Aut. EM	EMB	12,2	26,9	20,4	21,0	97,6	264,1	NA	NA	NA	NA
	FN	12,7	27,4	4,1	13,9	98,6	265,7	NA	NA	NA	NA
	FS	12,0	26,0	9,4	79,3	97,9	258,7	NA	NA	NA	NA
G0 Aut. FN	EMB	11,9	28,3	46,8	18,6	99,1	61,8	NA	NA	NA	NA
	FN	12,4	27,9	25,7	42,0	99,4	61,6	NA	NA	NA	NA
	FS	11,5	29,0	23,8	17,3	99,0	59,1	NA	NA	NA	NA
G0 Aut. FS	EMB	14,5	42,2	26,3	95,8	98,0	315,6	NA	NA	67,1	244,1
	FN	14,7	42,2	21,0	50,9	98,6	316,0	NA	NA	77,4	244,4
	FS	14,2	42,2	25,0	170,4	97,4	308,0	NA	NA	52,7	244,1
G0 Print.	EMB	8,2	21,4	103,3	49,2	98,3	55,2	96,1	71,2	95,8	67,6
	FN	9,0	22,3	30,3	64,5	99,3	53,8	98,4	71,9	98,3	68,3
	FS	8,9	21,9	14,5	61,8	99,5	52,6	98,9	72,0	98,8	68,5
G0 Aut.	EMB	13,1	34,9	32,8	44,0	98,5	181,8	NA	NA	66,9	246,8
	EMB	13,5	34,9	19,3	38,2	99,0	178,2	NA	NA	77,4	244,4
	FN	12,8	34,9	21,3	79,0	98,3	173,1	NA	NA	52,7	244,1

Tableau A9. Pourcentage de recouvrement du polygone formé par les données de contamination en CB-153 et en L-PFOS pour chaque cohorte et classe d'âge (en colonnes) par l'aire délimitée par les simulations de contaminations minimale et maximale du modèle DEB pour les différentes zones (en lignes). Pour les G0, cet indice de recouvrement a été calculé pour chaque saison. La couleur des cellules indique un gradient entre le meilleur (vert) et le pire ajustement du modèle (rouge).

Cohorte	Âge-Saison	CB153				L-PFOS			
		DEB-Emb	DEB-FN	DEB-FS	DEB	DEB-Emb	DEB-FN	DEB-FS	DEB
2017	G0 Print.	0	4,6	100	100	27,4	0,5	43,1	78,4
	G0 Aut.	100	77	100	100	96,8	26,1	27,9	96,8
	G0	62,7	64,4	54	72,4	61,8	15,2	36,6	80,11
	G1	100	100	100	100	100	99,6	98	100
2016	G1	100	100	100	100	89,5	87,3	90,6	89,5
	G2	62,9	63,4	62,5	64	100	100	100	100
<b>MOYENNE</b>		<b>70,9</b>	<b>68,2</b>	<b>86,1</b>	<b>89,4</b>	<b>79,3</b>	<b>54,8</b>	<b>66,0</b>	<b>90,8</b>

Figure A1. Mesure de biomarqueurs sur les individus G1 et G2 prélevés en octobre 2017 et octobre 2018.



**POUR PLUS D'INFORMATIONS SUR LE GIP SEINE-AVAL**

[www.seine-aval.fr](http://www.seine-aval.fr)

**CONTACT**

Groupement d'Intérêt Public Seine-Aval

Pôle Régional des Savoirs

115, Boulevard de l'Europe

76100 ROUEN

**Tél : 02 35 08 37 64**

[gipsa@seine-aval.fr](mailto:gipsa@seine-aval.fr)

En cas d'utilisation de données ou d'éléments de ce rapport, il devra être cité sous la forme suivante :

*Labadie P. (Coord.), 2021. Projet 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. Rapport de recherche du programme Seine-Aval 6, 110 p.*

Le GIP Seine-Aval ne saurait être tenu responsable d'évènements pouvant résulter de l'utilisation et de l'interprétation des informations mises à disposition.

Pour tout renseignement, veuillez contacter le GIP Seine-Aval.

Les membres financeurs du GIP Seine-Aval sont :