



HAL
open science

Etude comparative de l'écodynamique de micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans l'estuaire de Seine

Marine Gallien

► To cite this version:

Marine Gallien. Etude comparative de l'écodynamique de micropolluants organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans l'estuaire de Seine. Autre. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0116 . tel-03710822

HAL Id: tel-03710822

<https://theses.hal.science/tel-03710822v1>

Submitted on 1 Jul 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Par Marine GALLIEN

**Etude comparative de l'écodynamique de micropolluants
organohalogénés historiques et d'intérêt émergent dans
l'estuaire de Seine**

Sous la direction d'Hélène BUDZINSKI et de Pierre LABADIE

Soutenue le 30 mars 2021

Membres du jury :

M. DOUMENQ, Pierre Professeur Aix-Marseille Université	Rapporteur
M. LE BIZEC, Bruno Professeur ONIRIS-LABERCA	Rapporteur
Mme LOIZEAU, Véronique Cadre de recherche Ifremer	Examineur
Mme FORGET-LERAY, Joëlle Professeure Université du Havre	Examineur,
Mme BUDZINSKI, Hélène Directrice de recherche CNRS	Directrice de thèse
M. LABADIE, Pierre Chargé de Recherche CNRS	Directeur de thèse

Présidente du jury : Mme FORGET-LERAY, Joëlle Professeure Université du Havre

Titre : Etude comparative de l'écodynamique de micropolluants halogénés historiques et d'intérêt émergent dans l'estuaire de Seine

Résumé : Dans un contexte de changement global, les effets de la pollution d'origine anthropique sont importants. Cette pollution est liée à l'urbanisation, l'activité industrielle ou encore l'agriculture intensive. Ces multiples sources génèrent de nombreuses catégories de pollution, dont la pollution chimique. Afin de mieux comprendre l'écodynamique de certains polluants ubiquistes, toxiques et bioaccumulables, l'estuaire de Seine a été choisi car il constitue le réceptacle final d'un bassin versant soumis à une forte pression anthropique. Plusieurs compartiments y ont été étudiés. Quatre espèces d'oiseaux marins (goéland argenté : *Larus argentatus* ; goéland brun : *Larus fuscus* ; goéland marin : *Larus marinus* ; cormoran huppé : *Phalacrocorax aristotelis*) sentinelles, bioindicatrices, représentatives d'un niveau trophique élevé et ayant des habitats et des habitudes d'alimentation variés et caractéristiques des milieux estuariens ont été choisies afin de suivre leur imprégnation en différentes classes de contaminants historiques tels que les polychlorobiphényles (PCB), les pesticides organochlorés (OCP) et les polybromodiphényléthers (PBDE) et de contaminants d'intérêt plus émergents comme les composés per- et poly-fluoroalkylés (PFAS). Les PCB, l'hexabromocyclododécane (HBCDD) et les PFAS ont été également suivis dans le milieu de vie et le réseau trophique de la sole commune (*Solea solea*) afin d'appréhender les transferts du sédiment vers le biote, au sein du réseau trophique benthique, mais aussi entre les stades juvéniles d'un organisme d'intérêt halieutique et écologique majeur.

Mots clés : composés organohalogénés ; estuaire ; réseaux trophiques ; transferts

Title : Comparative study of ecodynamic of halogenated micropollutant of historical and emergent interest in the Seine estuary

Abstract : In a context of global change, the effects of anthropogenic pollution are significant. This pollution is linked to urbanization, industrial activity and intensive agriculture. These multiple sources generate many categories of pollution, including chemical pollution. In order to better understand the ecodynamics of certain ubiquitous, toxic and bioaccumulative pollutants, the Seine estuary was chosen because it is the final receptacle of a watershed subject to strong anthropic pressure. Several compartments were studied there. Four species of seabirds (European herring gull: *Larus argentatus*; lesser black-backed gull: *Larus fuscus*; great black-backed gull: *Larus marinus*; European shag : *Phalacrocorax aristotelis*) sentinels, bioindicators, representative of a high trophic level and having varied feeding habits characteristic of estuarine environments were chosen in order to follow their impregnation in different classes of historical contaminants such as polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorinated pesticides (OCPs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and contaminants of more emerging interest such as per- and poly-fluoroalkyl compounds (PFAS). PCBs, hexabromocyclododecane (HBCDD) and PFAS were also monitored in the environment and food web of common sole (*Solea solea*) in order to understand the transfers from sediment to biota, within the benthic food web, but also between the juvenile stages of an organism of major halieutic and ecological interest.

Keywords : organohalogenated compounds ; estuary ; trophic web ; transfers

Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC)

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

Université de Bordeaux -

UMR CNRS EPOC 5805 -

Batiment A12, 2ème étage Ouest

351 Cours de la Libération

33405 Talence, France

Table des matières

Liste des figures et des tableaux	7
I. Figures	7
II. Figures – supporting information	11
III. Tableaux	12
IV. Tableaux annexes	14
V. Tables.....	14
VI. Tables – Supporting information.....	14
Remerciements	17
Introduction générale.....	20
Chapitre 1 : Bibliographie.....	25
I. Polluants organiques étudiés	25
A. Description des composés étudiés.....	25
B. Usages	28
C. Toxicité	30
D. Réglementation	31
II. Ecodynamique des polluants en milieu côtier et estuarien	35
A. L’interface terre-mer	35
B. Facteurs contrôlant le devenir des polluants.....	36
C. Biodisponibilité et bioaccessibilité	38
D. Bioconcentration, bioaccumulation et bioamplification.....	41
III. Présence des composés étudiés en milieu côtier et estuarien	44
A. Évolution au cours du temps.....	44
B. Interface terre-mer.....	45
C. Site d’étude et compartiments étudiés.....	57
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	60
I. Analyse des contaminants.....	60
A. Dans les plasmas d’oiseaux marins	60
B. Soles et invertébrés.....	69
C. Sédiments.....	75
D. Analyses effectuées par d’autres laboratoires.....	82
II. Paramètres accompagnateurs.....	82

III.	Isotopie.....	82
A.	Préparation des échantillons de soles et d'invertébrés.....	82
B.	Préparation des échantillons de sédiment.....	82
C.	Analyses des isotopes stables	83
D.	Contrôles qualités.....	83
E.	Analyses effectuées par d'autres laboratoires.....	84
IV.	Tenax.....	84
A.	Préparation, exposition et extraction du Tenax.....	84
B.	Analyse du Tenax.....	87
C.	Contrôles qualité des extraits Tenax	88
D.	Limites de détection et de quantification dans les extraits Tenax.....	89
E.	Analyse des eaux d'expositions du Tenax	89
F.	Contrôles qualités des eaux d'exposition du Tenax.....	89
G.	Limites de détection et de quantification dans eaux d'exposition du Tenax.....	91
V.	Analyses statistiques	92
Chapitre 3: Imprégnation chimique des oiseaux marins sous influence de leur écologie trophique ...		93
Trophic ecology is a major controlling factor of organohalogen bioaccumulation in selected seabird species from the English Channel.....		96
Abstract		96
Introduction.....		97
Materials and methods		99
Sampling sites, sample collection and storage.....		99
Analyses of C, N and S stable isotope ratios.....		99
OCPs, PCBs and PBDEs analyses		99
PFAS analyses		100
QA / QC.....		101
Statistical analyses.....		102
Results and Discussion		102
Isotopic ratios		103
OCPs.....		104
PCBs		105
PBDEs.....		107
PFAS.....		107
Toxicity		108
Controlling factors of plasma organohalogen levels.....		109

Conclusion	110
References.....	111
Supporting Information.....	118
Chapitre 4 : Les PFAS dans le milieu de vie et le réseau trophique de la sole commune en estuaire de Seine	142
I. Sédiments.....	142
A. Description des sédiments	142
B. Contamination des sédiments par les PFAS.....	144
C. Mise en relation des niveaux et profils de PFAS et des caractéristiques physico-chimiques des sédiments	148
II. Invertébrés benthiques	150
A. Description des invertébrés benthiques	150
B. Contamination des invertébrés benthiques par les PFAS.....	153
C. Mise en relation des données d'imprégnation en PFAS et des caractéristiques trophiques des invertébrés benthiques	158
III. Soles communes.....	160
A. Descriptions des soles communes	160
B. Imprégnation des soles communes.....	163
C. Mise en relation des données d'imprégnation en PFAS et des caractéristiques trophiques et biométriques des soles communes.....	167
IV. Transferts.....	169
A. Occurrence et abondance relative : bilan multi-compartiments.....	169
B. Facteur d'accumulation du sédiment vers le biote : BSAF.....	170
C. Transfert trophique	173
Chapitre 5: Comparaison des transferts du sédiment vers les invertébrés benthiques entre plusieurs familles de contaminants	180
Comparative transfer of organohalogenes from sediment to benthic organisms in a temperate macrotidal estuary	181
Abstract	181
Introduction.....	182
Materiel and methods.....	183
Sampling sites, sample collection and storage.....	183
PCB analyses.....	184
HBCD analyses	184
PFAS analyses	185

QA/QC.....	186
C and N stable isotope ratios.....	187
Statistical analyses.....	187
Results and discussion.....	188
Sediments.....	188
Drivers of sediment contamination.....	191
Invertebrates.....	193
Biota - sediment accumulation factors.....	198
Conclusion.....	199
References.....	199
Supplementary information.....	207
Chapitre 6 : conclusions et perspectives.....	214
I. Conclusions générales.....	215
A. Imprégnation chimique de l'estuaire de Seine.....	215
B. Dynamique des polluants dans l'estuaire de Seine.....	220
C. Les transferts de contaminants entre les compartiments.....	224
II. Perspectives des travaux.....	228
A. Perspectives relatives au suivi de l'imprégnation chimique d'un environnement qualifié de sensible.....	228
B. Perspectives relatives à la compréhension de la dynamique des polluants dans l'estuaire de Seine et ses alentours.....	229
C. Perspectives relatives aux développements d'outils pour la compréhension des transferts de polluants.....	231
Références.....	232
Annexes.....	255
Communications orales et écrites effectuées dans le cadre de la thèse.....	257
Articles en préparation.....	257
Communications orales à des colloques ou des congrès.....	257
Présentations par voie d'affiches.....	258
Récapitulatif des formations doctorales suivies.....	259

Liste des figures et des tableaux

I. Figures

Figure 1 : Structure des principaux composés étudiés. PCB : polychlorobiphényles, OCP : pesticides organochlorés, DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane, HCB : hexa chlorobenzène, lindane (γ -HCH : hexachlorocyclohexane), PBDE : polybromodiphényl éther, HBCDD : hexabromocyclododécane, PFAS : substances per-fluoroalkylées et poly-fluoroalkylées, PFCA : acides perfluorocarboxyliques, PFSA : acides perfluorosulfoniques, FTSA : fluorotéломères sulfonates, FOSA : perfluorooctane sulfamides, FOSAA : acide acétique N-alkyle perfluorooctane sulfamides, diPAP : fluorotéломères phosphate di substitués..... 26

Figure 2 : histoire des familles de composés étudiés. La première synthèse d'un composé est montrée par un trait noir, sa première découverte dans l'environnement par un triangle noir et dans le corps humain par un triangle noir plein. L'arrêt total de sa production (mondiale pour les PCB, européenne et intentionnelle pour l'HCB) est représenté par une croix noire. Les périodes d'utilisation à l'échelle industrielle sont symbolisées par une barre gris foncé. Celles d'utilisation depuis la première réglementation en Europe est en blanc avec des vagues grises, celles représentant la fin de vie et le recyclage des appareils contenant ces molécules est en gris clair. La période représentant l'autorisation d'utilisation uniquement à des fins sanitaires hors Europe est représentée en gris clair quadrillé de blanc. (Jensen, 1966; Simons, 1986; Giesy et Kannan, 2001; Convention de Stockholm, no date; Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: HEXACHLOROBENZENE, 2005; Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : DDT, 2007; PNUE, 2010. Les inventaires des PCB, le point de départ. 122 p. PEN Mag, no date; Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : HEXABROMOCYCLODODECANE, 2011; Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB), 2011; Buck et al., 2011) 34

Figure 3 : Schéma synthétique des transferts de contaminants entre compartiments..... 37

Figure 4 : Biodisponibilité et bioaccessibilité des contaminants. 38

Figure 5: monomère du Tenax : 2,6-diphényle-p-phénylène oxyde. 40

Figure 6 : bioconcentration, bioaccumulation, bioamplification et amplification trophique des contaminants (adapté de la thèse de Mathilde Lauzent, 2017)..... 41

Figure 7 : illustration de quelques poissons plats. Sole, barbue (en anglais « brill »), turbot, limande (en anglais « dab »), plie (en anglais « plaice »), flet (en anglais « flounder »). Image du site <https://www.ecomare.nl/en/in-depth/reading-material/animals/animals-the-mud-flats/flatfish/>..... 49

Figure 8 : Carte des stations de prélèvement des sédiments et des invertébrés benthiques du projet CHOPIN. Les stations commençant par « EM » sont les stations du secteur « Embouchure », « FS » « Fosse sud et « FN » « Fosse Nord »..... 71

Figure 9: Concentrations of OCPs in seabird chicks expressed in ng.g⁻¹ of plasma. Bold lines represent the median values, while lower and upper ends of the boxes correspond to the 25th and 75th percentiles. Whiskers represent

<i>the 95% confidence intervals, and circles are outliers. The width of each box are proportional to the number of individuals in each group. "na" not available.</i>	<i>104</i>
<i>Figure 10: Concentrations of PCBs in chicks expressed in ng.g⁻¹ of plasma. Bold lines represent the median values, while lower and upper ends of the boxes correspond to the 25th and 75th percentiles. Whiskers represent the 95% confidence intervals, and circles are outliers. The width of each box are proportional to the number of individuals in each group. "na" not available.</i>	<i>105</i>
<i>Figure 11: Concentrations of PFAS in seabird chicks expressed in ng.g⁻¹ of plasma. Bold lines represent the median values, while lower and upper ends of the boxes correspond to the 25th and 75th percentiles. Whiskers represent the 95% confidence intervals, and circles are outliers. The width of each box are proportional to the number of individuals in each group. "na" not available.</i>	<i>108</i>
<i>Figure 12: PCA graph of variables and individuals for seabird data. Blue dotted axes represent supplementary variables and colors of individual points represent the different sites in the upper graph and species in the lower one.</i>	<i>109</i>
<i>Figure 13 : paramètres descriptifs du sédiment par stations et périodes en relation avec les contraintes morphologiques de l'estuaire de Seine.</i>	<i>143</i>
<i>Figure 14 : rappel de la carte des stations de prélèvement des sédiments et des invertébrés benthiques du projet CHOPIN.....</i>	<i>143</i>
<i>Figure 15 : niveaux de PFAS (exprimés en n.g⁻¹ COT, somme des 32 PFAS analysés, avec les valeurs inférieures aux limites de détection remplacées par zéro) en ng.g⁻¹ COT par stations et par périodes de prélèvement.</i>	<i>147</i>
<i>Figure 16 : abondance relative des PFAS dans les sédiments analysés en fonction des stations et des périodes de prélèvement.</i>	<i>148</i>
<i>Figure 17 : matrice de corrélation (Pearson) des données PFAS et des paramètres descriptifs sur les sédiments CHOPIN. Seules les corrélations significatives (p-value < 0,05) sont représentées par des points dont la taille et l'intensité de la couleur sont proportionnelles à la valeur de corrélation indiquée dans la partie basse de la matrice de corrélation.</i>	<i>149</i>
<i>Figure 18 : Analyse en composantes principales des données PFAS acquises sur les sédiments de l'estuaire de la Seine. Les variables supplémentaires sont représentées par des flèches en pointillés gris. Sur le graphique des individus, les échantillons du secteur Nord sont représentés en noir et ceux du secteur sud en rouge.</i>	<i>149</i>
<i>Figure 19 : rapports isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) en fonction du rapport isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) exprimés en %.</i>	<i>150</i>
<i>Figure 20 : représentation des espèces analysées en fonction de leur typologie d'habitat. Les barres correspondent à leurs distributions dans les différents types d'habitat. L'étoile signifie que les Crangon crangon migrent pour se reproduire dans l'estuaire avant de repartir vivre dans des habitats marins à côtiers sous influence estuarienne.</i>	<i>151</i>
<i>Figure 21 : représentation des espèces analysées en fonction de leur régime alimentaire.</i>	<i>152</i>
<i>Figure 22 : Niveaux de PFAS (exprimés en ng.g⁻¹ pf, somme des 30 PFAS analysés, avec les valeurs inférieures aux limites de détection remplacées par zéro) par espèce d'invertébrés. La ligne en gras représente la valeur médiane, les lignes supérieures et inférieures représentent les premiers et troisièmes quartiles et les extrémités des</i>	

<i>moustaches correspondent aux valeurs minimales et maximales du jeu de données, en excluant les valeurs aberrantes, représentées par des cercles.</i>	155
<i>Figure 23 : abondance relative des 30 PFAS recherchés dans les invertébrés.</i>	157
<i>Figure 24 : matrice de corrélation (Pearson) des données PFAS et des données isotopiques acquises sur les invertébrés benthiques.</i>	159
<i>Figure 25 : Analyse en composantes principales des données PFAS acquises sur les invertébrés benthiques de l'estuaire de Seine. Les variables supplémentaires sont représentées par des flèches en pointillés grises. Sur le graphique des individus, les bivalves sont représentés en noir, les polychètes en vert et les crustacés en rouge.</i>	159
<i>Figure 26 : longueur totale (en cm) en fonction de la masse totale (en g) des soles par classe d'âge (G0, G1 et G2).</i>	161
<i>Figure 27 : rapport hépato-somatique (RHS) et rapport gonado-somatique (RGS) des soles par classe d'âge (G0, G1, G2 et G1, G2 respectivement).</i>	162
<i>Figure 28 : rapports isotopiques de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) et du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) en ‰ des soles par classe d'âge (G0, G1, G2 et G1, G2 respectivement).</i>	162
<i>Figure 29 : Niveaux de PFAS (exprimé en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ pf, représentés en somme des 30 PFAS analysés, avec les valeurs inférieures aux limites de détection remplacées par zéro) par stade de vie des soles. La ligne en gras représente la valeur médiane, les lignes supérieures et inférieures représentent les premiers et troisièmes quartiles et les extrémités des moustaches correspondent aux valeurs minimales et maximales du jeu de données, en excluant les valeurs aberrantes, représentées par des cercles.</i>	165
<i>Figure 30 : abondance relative des 30 PFAS recherchés dans les soles éviscérées (G0, G1 et G2) ainsi que dans le foie et les gonades des soles G2.</i>	166
<i>Figure 31 : matrice de corrélation (Pearson) des données PFAS et des paramètres descriptifs des soles CHOPIN.</i>	168
<i>Figure 32 : Analyse en composantes principales des données PFAS acquises sur les soles juvéniles de l'estuaire de Seine. Les variables supplémentaires sont représentées par des flèches en pointillés grises. Sur le graphique des individus, les soles G2 sont représentés en vert, les soles G1 en rouge et les soles G0 en noir.</i>	168
<i>Figure 33 : BSAF et BSAF moyens (lorsque les barres d'erreur sont dessinées) obtenus pour chaque couple sédiment-invertébré plausible (échantillonnés sur le même site durant la même période).</i>	170
<i>Figure 34 : BMF et BMF moyens (lorsque les barres d'erreur sont dessinées) obtenus pour chaque couple proie-prédateur plausible (proie retrouvé dans le contenu stomacal du prédateur, les deux pêchés sur la même zone durant la même période).</i>	174
<i>Figure 35 : BMF_{TL} et BMF_{TL} moyens (lorsque des barres d'erreur sont dessinées) obtenus pour chaque couple proie-prédateur plausible (proie retrouvé dans le contenu stomacal du prédateur, les deux pêchés sur la même zone durant la même période).</i>	175
<i>Figure 36 : représentation du TMF et des BMF_{TL}.</i>	177
<i>Figure 37 : Schéma bilan du chapitre 4 « les PFAS dans le milieu de vie et le réseau trophique de la sole commune en estuaire de Seine »</i>	179

Figure 38 : relative abundance of PCBs (top), HBCDD (middle) and PFAS (bottom) for each sampling station and sampling period (Spring 2017 on the left, Autumn 2017 in the center and Autumn 2018 on the right). Only compounds with a detection frequency > 50 % and which represent at least 5 % of the sum are represented. 189

Figure 39 : individuals and variables graphs of PCA on sediments data. Grey dotted axes are explicative variables. Black and grey colors of individuals depend on their location (in the northern or southern sector respectively). The station names is completed with the sampling period (0617 for spring 2017, 1017 for autumn 2017 and 1018 for autumn 2018)..... 192

Figure 40 : isotopic ratios of nitrogen (left) and carbon (right) in invertebrates from the Seine estuary. Horizontal solid line inside boxes correspond to the median values, while lower and upper ends of the boxes represent the 25th and 75th percentiles. Whiskers represent the 95% confidence intervals and circles are outliers. The widths of the boxes are proportional to the number of individuals in each group. Letters refer to statistical differences between species (p -value = 0.05). 193

Figure 41 : relative abundance of PCBs (top), HBCDD (center) and PFAS (bottom) sorted by species and sampling period (spring and autumn 2017). Only compounds with a detection frequency > 50 % and that represent at least 5 % of the sum are represented. 196

Figure 42 : PCA graph of variables and individuals for benthic organisms data. Colors of individual points represent the different species and grey dotted axes represent supplementary variables. 197

Figure 43 : encart résumé des niveaux et des composés majoritaires par classe de polluants (PFAS, HBCDD et PCB) retrouvés dans les sédiments de l'estuaire de Seine. 216

Figure 44 : encart résumé des niveaux et des composés majoritaires par classe de polluants (PFAS, HBCDD et PCB) retrouvés dans les invertébrés de l'estuaire de Seine. * : espèces *Scrobicularia plana* et *Cerastoderma edule* uniquement; ** : espèces *Lagis koreni* et *Nephtys spp.* uniquement; - non étudié dans le cadre cette thèse, mais les données sont disponibles dans le rendu du projet CHOPIN. 217

Figure 45 : encart résumé des niveaux et des composés majoritaires par classe de polluants (PFAS, PBDE, PCB et OCP) retrouvés dans les oiseaux marins de l'estuaire de Seine. nd : non détecté. 218

Figure 46 : schéma de l'imprégnation chimique de l'estuaire de Seine et de ses environs représentée par les cercles vides par rapport à celle rapportée dans la littérature représentée par les cercle pleins, en PFAS, HBCDD, PBDE, PCB et OCP des différents compartiments étudiés (de haut en bas : oiseaux marins, soles communes, invertébrés benthiques, sédiments). - : non recherché, * : données non présentées dans cette thèse mais disponibles dans le cadre du projet CHOPIN. Icones graphiques utilisées réalisées par dhea; Karnavian; Ker'is; Pham Thanh Lôc; Yushchenko. (Sellström et al., 1998; Eljarrat et al., 2004; Morris et al., 2004a; Remberger et al., 2004; Covaci et al., 2005; Janák et al., 2005; Klamer et al., 2005; Verslycke et al., 2005; Bustnes et al., 2006, 2009; Cachot et al., 2006; Covaci, Gheorghe, et al., 2006; Nakata et al., 2006; Pikkarainen, 2007; Vane, Harrison et Kim, 2007; Guerra, Eljarrat et Barceló, 2008, 2010; Dierking et al., 2009; Herzke et al., 2009; Liu et al., 2010; Naile et al., 2010; Esparza et al., 2011; Labadie et Chevreuil, 2011; Baptista et al., 2013; Bourgeon et al., 2013; Leat, Bourgeon, Magnusdottir, et al., 2013; Van Ael et al., 2013; Carravieri et al., 2014, 2017; Hloušková et al., 2014; Tartu, Gabrielsen, et al., 2014; Casatta et al., 2015; Luigi, Giuseppe et Claudio, 2015; Munoz et al., 2015; Sühling et al., 2015a; Carlsson et al., 2016; Fenstad et al., 2016; Fisson, 2016; Zhang et al., 2016; Abbasi et al., 2017; Blévin, Angelier, et al., 2017;

<i>Lauzent, 2017; Munoz et al., 2017; Munoz et al., 2017; Pignotti et al., 2017; Commendatore et al., 2018; Escoruella et al., 2018; Costantini et al., 2019).</i>	220
<i>Figure 47 : photos a) du montage de la table d'agitation (mousse et ressort pour limiter les chocs entre les tubes), b) d'un tube d'exposition après 6h d'agitation (de bas en haut : sédiment, eau très chargée en matière en suspension, Tenax), c) d'un tube d'exposition après 6h d'agitation et une centrifugation de 5 minutes à 2000 rpm (de bas en haut : sédiment, eau très peu chargée en matière en suspension, Tenax).</i>	225

II. Figures – supporting information

<i>Figure SI 1: relative abundance of OCPs in the plasma seabird chicks expressed in % of the OCPs sum. “na” not available.</i>	139
<i>Figure SI 2: relative abundance of PCBs in the plasma seabird chicks expressed in % of the PCBs sum. “na” not available.</i>	139
<i>Figure SI 3: relative abundance of PFAS in the plasma seabird chicks expressed in % of the PFAS sum. “na” not available.</i>	140
<i>Figure SI 4 : correlation matrix. The upper part is represented by dots when a significant correlation is detected. In the lower part, the correlation number is given.</i>	141
<i>Figure SI 5 : Map of sampling stations (FNR8 (N49°26', E0°16); FN8 (N49°27', E0°10); FN14 (N49°27', E0°08); EM29 (N49°28', E0°05); EM52 (N49°27', E0°00); EM47 (N49°25', E0°02); FS59 (N49°23', E0°03) and FS19 (N49°24', E0°08)).</i>	207
<i>Figure SI 6 : Descriptive parameter of the sediment by season and station in relation with morphological constraints (Grasso and Verney, 2017)</i>	208
<i>Figure SI 7 : Levels of PCBs, HBCDD and PFAS in the sediment by season and station in relation with morphological constraints (Grasso and Verney, 2017)</i>	208
<i>Figure SI 8 : correlation matrix for sediment PCB, HBCDD and PFAS data. When the correlation is significant (p-value = 0.05), a pie is drawn. The color and the proportion of the filling of the pie correspond to the value of the correlation (blue= positive, red=negative).</i>	209
<i>Figure SI 9 : correlation matrix for sediment data. When the correlation is significant (p-value = 0.05), a dot is drawn and the correlation value is given. The color and the size of the point correspond to the value of the correlation (blue= positive, red=negative).</i>	209
<i>Figure SI 10 : correlation matrix for benthic organisms PCB, HBCDD and PFAS data. When the correlation is significant (p-value = 0.05), a pie is drawn. The color and the proportion of the filling of the pie correspond to the value of the correlation (blue= positive, red=negative).</i>	210
<i>Figure SI 11 : correlation matrix for benthic organism data. When the correlation is significant (p-value = 0.05), a dot was drawn. The color and the size of the dot correspond to the value of the correlation (blue= positive, red=negative).</i>	210

III. Tableaux

Tableau 1 : nomenclature et propriétés physico-chimiques des principaux composés étudiés.	27
Tableau 2 : valeurs des TMF retrouvées dans la littérature.	43
Tableau 3 : Niveaux de contamination en PCB, OCP, PBDE, HBCDD et PFAS dans l'eau, les sédiments et certaines espèces biologiques prélevées dans des milieux côtiers et estuariens.	45
Tableau 4 : concentrations en ng.g ⁻¹ de plasma de PCB, de la somme des HCB, trans-nonachlore et 4,4'-DDE, BDE 47 et PFOS dans le plasma, sang ou sérum d'oiseaux marins d'après la littérature.	47
Tableau 5 : concentrations des 7 PCB indicateurs et de la somme du PFOS et du PFOA dans les poissons plats (individus entiers éviscérés, sauf si organe précisé) d'après la littérature. Les concentrations sont données en ng.g ⁻¹ poids sec pour les PCB (les cellules grisées sont en ng.g ⁻¹ poids frais) et en ng.g ⁻¹ poids frais pour les PFAS.	50
Tableau 6 : concentrations des 7 PCB indicateurs, de l'HBCDD et de la somme du PFOS et du PFOA dans les invertébrés benthiques d'après la littérature.	52
Tableau 7 : concentrations du CB-153, de l'HBCDD et du PFOS en ng.g ⁻¹ poids sec de sédiments européens marins, estuariens et de rivières d'après la littérature.	55
Tableau 8 : Récapitulatif du nombre d'échantillons dosés par espèces d'oiseaux marins, sites, années et famille de contaminants organiques (PCB : polychlorobiphényles ; OCP : pesticides organochlorés ; PBDE : éthers de biphényles polybromés).	61
Tableau 9 : Répétabilité et justesse (%) du protocole expérimental d'analyse des PCB, OCP et PBDE évaluées sur du plasma de poulet dopé.	64
Tableau 10 : Limites de quantification instrumentales, limites de détection et de quantification des extraits de plasma des PCB, des OCP et des PBDE. na = non applicable.	65
Tableau 11 : Récapitulatif du nombre d'échantillons dosés pour les PFAS par espèces d'oiseaux marins, sites et années.	66
Tableau 11 : Justesse et fidélité (%) du protocole expérimental d'analyse des PFAS évaluée sur une matrice certifiée (SRM 1957).	68
Tableau 12 : Justesse et répétabilité (%) du protocole expérimental d'analyse des PFAS.	68
Tableau 13 : Limites de quantification instrumentales, limites de détection et de quantification des extraits de plasma PFAS. na = non applicable.	69
Tableau 15 : Coordonnées géographiques (WGS 84 DM) des sites d'échantillonnage des sédiments et des invertébrés benthiques.	71
Tableau 16 : Nombre de pool d'échantillons analysés par espèces, secteurs (Em : embouchure, Fs : Fosse sud, Fn : Fosse nord et Chenal) et campagne.	71
Tableau 17 : Répétabilité (%) du protocole expérimental d'analyse des PFAS.	74
Tableau 18 : Justesse (%) du protocole expérimental d'analyse des PFAS évaluée sur une matrice certifiée (SRM 1947)	75
Tableau 19 : Limites de quantification instrumentales, limites de détection et de quantification des extraits PFAS des échantillons de soles et d'invertébrés. - = non recherché.	76

Tableau 20 : Répétabilité (%) du protocole expérimental d'analyse des isomères de l'HBCDD évaluée sur du sable de Fontainebleau dopé et sur un échantillon réel de sédiment (06FNproxR8) dopé.....	78
Tableau 21 : Limites de quantification instrumentales, limites de détection et de quantification des extraits HBCDD des échantillons de soles et d'invertébrés. - = non recherché.	78
Tableau 22 : Justesse et répétabilité (%) du protocole expérimental d'analyse des PFAS évaluée sur du sable de Fontainebleau dopé.	80
Tableau 23 : Limites de quantification instrumentales, limites de détection et de quantification des extraits PFAS des échantillons de soles et d'invertébrés. - = non recherché.	81
Tableau 24 : contrôles qualités des analyses isotopiques.	83
Tableau 25 : Limites de quantification instrumentales et pour l'extraction par élution sur cartouche des PCB, des OCP et des PBDE. na = non applicable, - = non recherché.....	90
Tableau 26 : Limites de quantification instrumentales, limites de détection et de quantification des eaux d'exposition du Tenax pour les PCB, les OCP et les PBDE. na = non applicable, - = non recherché.	91
Tableau 27 : tableau récapitulatif des fréquences de détections (%) dans les échantillons de sédiments CHOPIN (n=24).	145
Tableau 28 : Niveaux de PFAS observés dans les sédiments CHOPIN (n=24) en ng.g ⁻¹ poids sec (ps) et normalisés au carbone organique total (COT). Les valeurs inférieures aux limites de détections sont remplacées par 0 dans les sommes.	146
Tableau 29 : tableau récapitulatif des fréquences de détection (%) dans les échantillons d'invertébrés benthiques CHOPIN (n=45).	154
Tableau 30 : récapitulatif des niveaux de PFAS en ng.g ⁻¹ pf retrouvés dans les invertébrés des milieux côtier et estuarien dans cette étude (1) et dans la littérature (2 : (Munoz et al., 2017); 3 : (Carlsson et al., 2016); 4 : (Naile et al., 2010); 5 : (Nakata et al., 2006)).	156
Tableau 31 : paramètres biométriques par classe d'âge. nd : masse non déterminée.	161
Tableau 32 : récapitulatif des fréquences de détection (%) dans les échantillons de soles communes CHOPIN (G0 éviscérées : n=15 pools ; G1 éviscérées : n=25 individus ; G2 éviscérées, sans le foie ni les gonades : n=11 individus ; foies de soles G2 : n=7 ; gonades de soles G2 : n=7).	164
Tableau 33 : tableau récapitulatif des niveaux de PFAS en ng.g ⁻¹ pf retrouvées dans les poissons plats dans cette étude et dans la littérature (Carlsson et al., 2016; Munoz et al., 2017). Seuls les composés retrouvés dans tous les articles de la littérature sont détaillés ici.	165
Tableau 33 : Valeurs de BSAF (moyenne ± écart-type, ou valeur si une seule valeur est disponible) retrouvés dans la littérature (Higgins et al., 2007; Bertin et al., 2014; Munoz et al., 2017) et cette étude. nc : non calculée....	171
Tableau 34 : tableau des corrélations entre les valeurs des BSAF et les paramètres explicatifs liés aux sédiments. ns : corrélation non significative (p-value = 0,05).	173
Tableau 35 : Valeurs de TMF (et interval de confiance à 95%) du PFNA, du PFDA, du PFDoDA, du PFTrDA, du PFOS et du FOSA reportées pour des réseaux trophiques aquatiques. (Martin et al., 2004; Tomy et al., 2004, 2009; Houde, Bujas, et al., 2006; Kelly et al., 2009; Loi et al., 2011; Xu et al., 2014; Munoz et al., 2017) (adapté de la thèse de Caroline Simonnet-Laprade, 2017)	176

IV. Tableaux annexes

Annexe - Tableau 1 : listes des PCB recherchés.....	255
Annexe - Tableau 2 : listes des OCP recherchés	255
Annexe - Tableau 3 : listes des PBDE recherchés.....	255
Annexe - Tableau 4 : listes des isomères d'HBCDD recherchés	256
Annexe - Tableau 5 : listes des PFAS recherchés	256

V. Tables

Table 1 : PCBs, HBCDD and PFAS concentrations in sediments (n=24). nd: non detected	189
Table 2 : Levels of PCBs (CB-28; CB-52; CB-101; CB-118; CB-138; CB-153 and CB-180), HBCDD (sum of isomers) in ng.g ⁻¹ lipid weight (lw) and PFOS + PFOA in ng.g ⁻¹ wet weight (ww) in benthic bivalves and polychaeta worldwide. Depending on available data, median value with min – max range are given. If median values are not available, the mean value (and standard deviation, if mentioned) is noted with *. na: not available.	195

VI. Tables – Supporting information

Table SI 1: list of studied compounds, their acronyms and CAS number.....	118
Table SI 2: instrumental quantification limits expressed in ng injected by compounds expressed with mean, standard deviation, median, minimum and maximum of n results. “nd” means non-detected.	119
Table SI 3: extrapolated procedural blank concentration (ng.g ⁻¹) expressed with mean, standard deviation, median, minimum and maximum of n results and accuracy in control samples (chicken plasma, %). “nd” means non-detected. “na” not available.	120
Table SI 4: reliability in SRM 1957 (human serum, %) expressed with mean, standard deviation and median of 11 results.....	121
Table SI 5: quantification limit (LOQ) or quantification limit given by the procedural blank (LOQ _{blank} , signaled with “*”) and detection limit (LOD) when appropriate. All limits are given in ng.g ⁻¹ ww. “na” non-appropriate.....	122
Table SI 6: PCBs, OCPs and PBDEs in ng.g ⁻¹ wet weight (ww) in plasma of GBBG (<i>Larus marinus</i>) and ES (<i>Phalacrocorax aristotelis</i>), in Antifer. Sums are calculated with values that are below the LQ replaced by zero. “nd” is non-detected values (below LD or LQ _{blank}).	123
Table SI 7: PCBs, OCPs and PBDEs in ng.g ⁻¹ wet weight (ww) in plasma of GBBG (<i>Larus marinus</i>), EHG (<i>Larus argentatus</i>) and ES (<i>Phalacrocorax aristotelis</i>), in Chausey in 2017. The sums are calculated with values that are below the LQ replaced by zero. “nd” is non-detected values (below LD or LQ _{blank}).	124
Table SI 8: PCBs, OCPs and PBDEs in ng.g ⁻¹ wet weight (ww) in plasma of GBBG (<i>Larus marinus</i>) and EHG (<i>Larus argentatus</i>), in Îlot du Ratier. The sums are calculated with values that are below the LQ replaced by zero. “nd” is non-detected values (below LD or LQ _{blank}).	125
Table SI 9: PCBs, OCPs and PBDEs in ng.g ⁻¹ wet weight (ww) in plasma of GBBG (<i>Larus marinus</i>) in Le Havre. The sums are calculated with values that are below the LQ _{blank} or below the LD replaced by zero. “nd” is non-detected values (below LD or LQ _{blank}).	126

<i>Table SI 10: PCBs, OCPs and PBDEs in ng.g⁻¹ wet weight (ww) in plasma of EHG (Larus argentatus) in Le Havre. The sums are calculated with values that are below the LQ_{blank} or below the LD replaced by zero. “nd” is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	127
<i>Table SI 11: PCBs, OCPs and PBDEs in ng.g⁻¹ wet weight (ww) in plasma of LBBG (Larus fuscus) in Le Havre. The sums are calculated with values that are below the LQ_{blank} or below the LD replaced by zero. “nd” is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	128
<i>Table SI 12: PFAS in ng.g⁻¹ wet weight (ww) in plasma of GBBG (Larus marinus) and ES (Phalacrocorax aristotelis), in Antifer. Sums are calculated with values that are below the LQ replaced by zero. “nd” is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	129
<i>Table SI 13: PFAS in ng.g⁻¹ wet weight (ww) in plasma of GBBG (Larus marinus), EHG (Larus argentatus) and ES (Phalacrocorax aristotelis), in Chausey. The sums are calculated with values that are below the LQ replaced by zero. “nd” is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	130
<i>Table SI 14: PFAS in ng.g⁻¹ wet weight (ww) in plasma of GBBG (Larus marinus) and EHG (Larus argentatus) in Îlot du Ratier. The sums are calculated with values that are below the LQ_{blank} or below the LD replaced by zero. “nd” is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	131
<i>Table SI 15: PFAS in ng.g⁻¹ wet weight (ww) in plasma of GBBG (Larus marinus), EHG (Larus argentatus) and LBBG (Larus fuscus) in Le Havre. The sums are calculated with values that are below the LQ_{blank} or below the LD replaced by zero. “nd” is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	132
<i>Table SI 16: Relative abundances of PCBs, OCPs and PBDEs (%) in plasma of GBBG (Larus marinus) and ES (Phalacrocorax aristotelis), in Antifer. “nd” non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	133
<i>Table SI 17: Relative abundances of PCBs, OCPs and PBDEs (%) in plasma of GBBG (Larus marinus), EHG (Larus argentatus) and ES (Phalacrocorax aristotelis), in Chausey. “nd” non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	134
<i>Table SI 18: Relative abundances of PCBs, OCPs and PBDEs (%) in plasma of GBBG (Larus marinus) and EHG (Larus argentatus), in Îlot du Ratier. “nd” non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	135
<i>Table SI 19: Relative abundances of PCBs, OCPs and PBDEs (%) in plasma of GBBG (Larus marinus), EHG (Larus argentatus) and LBBG (Larus fuscus), in Le Havre. “nd” non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	136
<i>Table SI 20: Relative abundances of PFAS (%) in plasma of GBBG (Larus marinus) and ES (Phalacrocorax aristotelis), in Antifer. “nd” non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	137
<i>Table SI 21: Relative abundances of PFAS (%) in plasma of GBBG (Larus marinus), EHG (Larus argentatus) and ES (Phalacrocorax aristotelis), in Chausey. “nd” non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	137
<i>Table SI 22: Relative abundances of PFAS (%) in plasma of GBBG (Larus marinus) and EHG (Larus argentatus) in Îlot du Ratier. “nd” non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	138
<i>Table SI 23: Relative abundances of PFAS (%) in plasma of GBBG (Larus marinus), EHG (Larus argentatus) and LBBG (Larus fuscus), in Le Havre. “nd” non-detected values (below LD or LQ_{blank}).</i>	138
<i>Table SI 24 : accuracy assessed using certified matrices: USG24 (graphite) and IAEA-N2 (ammonium sulfate) for δ¹³C and δ¹⁵N, respectively</i>	207
<i>Table SI 25 : median, minimal and maximal BSAF values for PCBs congeners. Bold values are above one.</i>	211

Table SI 26 : median, minimal and maximal BSAF values for HBCDD isomer. nc: not calculated; only one value is shown when it is the only available. Bold value are above one. 212

Table SI 27 : median, minimal and maximal BSAF values for PFAS congeners. nc: not calculated; only one value is shown when it is the only available. 212

Table SI 28 : significant (p-value <0.05) correlation between BSAF and sediment characteristics. ns: non-significant correlation. 213

Remerciements

Après plus de trois ans passés au sein du laboratoire « Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux » (EPOC - UMR 5805 CNRS) et plus particulièrement dans « L'équipe de Physico- et Toxicochimie de l'environnement » (LPTC), ce travail de recherche arrive à sa fin. Ce dernier ne pourrait cependant être terminé sans remercier toutes les personnes ayant participé de près comme de loin à sa réalisation.

Les équipes partenaires des projets ECOTONES et CHOPIN, dans le cadre desquels ce travail de thèse a été réalisé, sont remerciées, ainsi que le Groupement d'Intérêt Public (GIP) Seine-Aval, pour son soutien financier et la Cellule de suivi du littoral Normand (CSLN) ainsi que la Maison de l'Estuaire et le Groupe Ornithologique Normand pour leur soutien logistique. Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire d'Excellence COTE (ANR-10-LABX-45) et a bénéficié du cadre français du GDR « Écotoxicologie aquatique » qui vise à favoriser des discussions scientifiques et des collaborations pour des approches plus intégratives.

Hélène, Pierre, (promis, ce n'est pas le début d'un n-ième bilan de fin de semaine) je me dois de vous remercier de m'avoir choisie pour réaliser cette thèse durant laquelle j'ai beaucoup appris, autant sur le plan scientifique, que sur les relations et la communication dans le contexte professionnel, mais également sur mes limites et ce que je souhaite (ou non) pour la suite. Même si nos relations ne sont restées que professionnelles nous avons tout de même vécu quelques moments forts en émotions guidés par les mots précis et bien choisis mais aussi les expressions extraordinaires d'Hélène ou d'autres qui resteront dans ma mémoire comme avec Pierre, cette route jusqu'au Havre qui paraissait interminable dans cette fourgonnette à la portière percée qui ne roulait à 130km/h qu'en descente... Comme le dit le proverbe « seul on va vite et ensemble on va loin », j'ai essayé de tirer parti de l'emploi du temps chargé de mes deux directeurs pour m'avancer au maximum dans mon travail avant de l'approfondir lors des réunions que nous avons pu avoir.

Je souhaite également remercier le collège des écoles doctorales et l'école doctorale de Chimie pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse. Je remercie les membres de mon comité de thèse, Paco B. et Jérémy, pour les échanges que nous avons eus et votre bienveillance ainsi que les membres du jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer mon travail, et plus précisément les rapporteurs de thèses, Pierre Doumenq et Bruno Le Bizec pour l'évaluation de ce manuscrit et les examinatrices Joëlle Forget et Véronique Loizeau pour avoir examiné cette thèse. Par ailleurs, je remercie Véronique pour les échanges constructifs que nous avons eu dans le cadre du projet CHOPIN.

De même, je souhaite remercier chaleureusement tous les autres collaborateurs des projets CHOPIN et ECOTONNES avec qui j'ai pu échanger, notamment Florence M. pour les échanges R d'un autre niveau (merci pour ta patience ;) pas facile d'expliquer le code par mail !) mais aussi Bastien C. pour ton expertise sur les espèces benthiques et nos discussions passionnantes sur la vasière et à bord du Flipper. Je souhaite également remercier l'équipage de ce navire pour cette magnifique journée en mer.

Eric V., Adrien P., Rémy P. et Claire G., je vous remercie pour les évènements engagés du Labex dont cette école d'été 2019 "Ecology and society: frontiers and boundaries" à laquelle j'ai eu la chance de participer.

Merci aux ingénieurs Karyn L.M., Sylvie A., Patrick P. et Emmanuel G. pour leur aide lors des analyses et des maintenances. Sylvie, merci pour toutes ces « petites » choses que tu gères au sein de l'équipe, mais aussi pour la préparation et ta disponibilité lors des injections sur l'UPLC. Que serai le LPTC sans tes mails, au printemps, sur la propreté des WC qui nous faisaient tous froidement rire ? Enfin, merci pour tes grands sourires (même si les derniers étaient masqués) qui ramenait un peu d'humanité et de bienveillance dans ce long couloir vert du deuxième étage. Merci aussi à Laurent, pour ta formation en manip et les discussions autour du flux d'azote.

Puis, je souhaite remercier tous les collègues du laboratoire : Emmanuelle, Ludovic, Mahaut, Caroline, Juliette, Valentin, Edith, mais aussi Nathalie et Emmanuel G. pour nos discussions « plongée et poissons ».

Plus personnellement, je voudrai remercier mes tous mes « copains de labo », Amélie F., la première à m'avoir adressée la parole à mon arrivée ; Louise, qui a toujours su trouver les mots justes pour décrire mes sentiments et me soutenir ; Manon, sans qui la vie au labo aurait été beaucoup moins rose ; Adriana, pour ta création de codes R sur mesure pour chacune des questions rencontrées, ta « sagesse » et ton expérience mais aussi tes micro cours de yoga et les squats à chaque chocolats engloutis ; Laura, d'avoir pris le temps de m'expliquer encore et encore la LC, de toujours nous prévenir de la météo de la semaine et du week-end lors de nos repas à la cantine ; Camille, pour tes citations dont celle qui résumait si souvent la situation « ne laissez pas le comportement des autres détruire votre paix intérieure" du Dalai Lama, et tes magnifiques origamis ; Nacho, pour tes histoires à dormir debout ; « Monsieur PFAS » Nicolas ; Stephan, pour tes petits messages de soutien tout au long des périodes de télétravail ; Thibault pour tes discussions engagées ; mais aussi Amélie C., Nathalie S., Marine D., Thomas C., Christelle D., Aurélie C., Alexis C., ... tous les autres « contractuels » que j'ai pu croiser sans qui la vie de labo ne serai pas.

Je souhaite remercier également le personnel d'entretien et administratif de l'université, sans lequel ce travail n'aurait jamais pu être abouti. Un énorme merci plein de sourires au personnel de la cantine du haut carré pour leur bonne humeur contagieuse, tous les midis de la semaine (hors période covid...).

Enfin, je remercie toutes les personnes sans lesquelles je ne serai pas arrivée jusqu'ici. Notamment, les enseignants chercheurs du master Sciences et Techniques de l'Environnement Marin (STEM) à l'université de Toulon, pour m'avoir permis d'acquérir les connaissances pour assoir mes convictions environnementales sur des faits scientifiques, mais aussi leurs cours très riches et variés encourageant à la multidisciplinarité et à la bienveillance.

Merci également à Catherine M. et Céline T. de m'avoir accueilli en stage de Master 2, dans un laboratoire de l'IFREMER (un de mes rêves les plus fous en quelque sorte). C'est bien grâce à Catherine (et Karyn H.M. aussi) que j'ai eu l'occasion de réaliser ce travail de thèse. Catherine, merci également pour tes messages d'encouragement et de soutiens qui me sont allés droit au cœur.

Finalement, un énorme merci à ma famille, plus particulièrement à mon Papa qui m'a toujours soutenue et encouragée dans mes choix, à mes grands-parents pour leurs conseils avisés et leur soutien, mais aussi à Cedly, d'avoir été là malgré la distance. Je profite de ces remerciements pour dédicacer les schémas du chapitre 4 à Florent et Coco pour leur soutien dans ces derniers mois et ces bons petits (gros, voire énormes en réalité) plats malgré la situation. Tout ceci n'aurait jamais pu aboutir sans vous tous et les précieux encouragements et soutiens de mes amis Estelle, Louise, Clément, Joaya, Laurène, Eliott ...

Introduction générale

De nos jours, les changements climatiques et globaux ne peuvent plus être niés. La relation entre les activités humaines et l'augmentation de la température des océans et celle de l'air ambiant est également prouvée (Hansen et Stone, 2016). Le réchauffement à l'échelle planétaire, causé par la pression anthropique, entraîne de multiples conséquences. En effet, les impacts visibles de l'anthropocène sur le climat sont nombreux : effondrement de la biodiversité (Pimm *et al.*, 2014), érosion côtière et augmentation du niveau de la mer (Hansen et Stone, 2016), augmentation de la fréquence et de l'intensité des périodes de sécheresse et des inondations, avec notamment en France, les épisodes méditerranéens qui font de nombreuses victimes chaque année (*Épisodes méditerranéens et changement climatique | Météo-France*, 2020), grands feux de forêt comme sur la côte ouest Américaine et en Australie (*Incendies en Australie*, 2020; *Incendies en Californie*, 2020), fonte des glaciers éternels, comme par exemple dans les Alpes (Hansen et Stone, 2016; "Enneigement et changement climatique | Météo-France," 2020;), mais aussi de la banquise aux pôles (Hansen et Stone, 2016), etc. Le rapport du GIEC basé sur près de 7000 publications et rapports scientifiques (Pörtner *et al.*, sous presse.) s'est même focalisé sur la fonte de la cryosphère et ses impacts. En effet, elle entraîne une amplification du changement climatique et d'autres types de dangers comme les « nouvelles anciennes » menaces virologiques conservées dans le permafrost et qui reviennent à la vie lorsque le sol dégelé (Legendre *et al.*, 2015; Kirmani, 2018).

Les activités humaines liées à la continuelle croissance démographique depuis le début du 20ème siècle et la société de (sur)consommation dans laquelle nous vivons menacent le fonctionnement de la Terre (Steffen *et al.*, 2006, 2015). Elles font que nous nous rapprochons dangereusement des frontières délimitant un « espace de fonctionnement sûr pour l'humanité » ("safe operating space for humanity") (Rockström *et al.*, 2009). La pression anthropique peut se montrer sous différents aspects puisqu'à la surconsommation des ressources s'ajoute l'urbanisation et l'industrialisation massive ainsi qu'une surproduction de déchets entraînant des pressions humaines physiques, avec par exemple des modifications du paysage (urbanisation, barrages, infrastructures routières, ...) (Maavara *et al.*, 2020), des pollutions lumineuses (Hölker *et al.*, 2010) ou sonores (Simmonds *et al.*, 2014; Duarte *et al.*, 2021), mais aussi des pressions anthropiques chimiques ou biologiques par l'apport de nombreuses substances émises dans l'environnement avec ou sans traitement préalable (Devault *et al.*, 2020).

Alors que nous atteignons, chaque année, de plus en plus tôt la date à laquelle notre quota annuel de ressources naturelles est dépassé d'après le Global Footprint Network, la production et la commercialisation de nombreuses molécules de synthèse s'intensifient. Or, parmi les pressions

anthropiques reportées, la pollution chimique n'a pas de frontière définie (Steffen et al., 2015). Mais les nombreux usages de composés et leur toxicité et effets déjà observés dans l'environnement dessinent un mauvais présage. Des récifs coralliens impactés par des pesticides comme la chlordécone (Roche, Salvat et Ramade, 2011; Wecker *et al.*, 2018), aux abysses considérés comme le puit final de la contamination en polychlorobiphényles (PCB) (Froescheis *et al.*, 2000), en passant par les organismes polaires fortement imprégnés en métaux lourds et en composés organochlorés (Corsolini *et al.*, 2014; Blévin, Tartu, *et al.*, 2017; Carravieri *et al.*, 2020) ou même le corps humain (Costa *et al.*, 2008), tous les écosystèmes sont touchés par les polluants chimiques.

Dans la diversité de ces polluants, certains composés sont considérés comme des polluants organiques persistants (POP). Ils ont des propriétés communes, telles que leur potentiel de bioaccumulation (You *et al.*, 2011), leur toxicité avérée ou suspectée sur la faune sauvage (Smolarz et Berger, 2009; Erikstad *et al.*, 2011; Fenstad *et al.*, 2014; Tartu, Angelier, *et al.*, 2014) et l'Homme (Ulbrich et Stahlmann, 2004; DeWitt, 2015; Genskow *et al.*, 2015) entraînant potentiellement des cancers et de multiples effets néfastes sur le système immunitaire, sur le système reproductif et sur le développement (ANSES, 2016a). En tant que perturbateurs endocriniens, les POP peuvent également induire des troubles métaboliques comme le diabète (Lee *et al.*, 2006) ou l'obésité (Elobeid *et al.*, 2010). De plus, ils ne sont que difficilement métabolisables ; ils peuvent aussi être transportés sur de longues distances ; leur stabilité et leurs propriétés de mobilité leur confèrent un caractère ubiquiste (Dachs *et al.*, 2002; Nizzetto *et al.*, 2010).

Les POP étudiés dans ce travail de thèse se divisent en cinq classes de composés organohalogénés (COH). Un premier groupe, les pesticides organochlorés (OCP) étaient utilisés dans le secteur de l'agriculture ou comme biocides ; cependant, la grande majorité de ces pesticides sont fortement réglementés et interdits depuis de nombreuses années. Hormis ces composés, tous les autres COH étudiés sont ou étaient utilisés comme retardateurs de flammes ou dans d'autres usages industriels. En effet, les polychlorobiphényles (PCB) ont été notamment utilisés dans la composition des fluides de refroidissement pour les transformateurs (PNUE, 2010) jusqu'à leur interdiction dans les années 1980. Puis, les polybromodiphényléthers (PBDE) ont été utilisés pour la protection contre les départs de feu dans les industries mais aussi pour les transports, le mobilier, le textile et la construction. Ces composés ont été progressivement interdits d'usage entre 2003 et 2017. L'hexabromocyclododécane (HBCDD), quant à lui, est principalement utilisé pour le traitement de la mousse de polystyrène dans le secteur de la construction (*Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : HEXABROMOCYCLODODECANE*, 2011) bien qu'il soit soumis à une autorisation depuis 2011 en Europe (directive REACH). Enfin, les composés per- et poly-fluoroalkylés (PFAS) sont des composés utilisés pour la lutte anti incendie ou en tant que revêtements techniques (Buck, Murphy et Pabon, 2012). Malgré

leur grand nombre, seuls quelques composés de PFAS sont réglementés depuis 2009, dont le PFOS et le PFOA.

Les propriétés physico-chimiques de ces cinq classes de COH ainsi que les caractéristiques du milieu influent sur leur devenir dans l'environnement. En effet, les polluants peuvent être déplacés par des mouvements de masses d'air, d'eau mais aussi de matières solides (Iqbal *et al.*, 2017). De ce fait, les environnements côtiers et estuariens sont très impactés par ces polluants (Burgeot *et al.*, 2017; Kammann *et al.*, 2017; Barletta, Lima et Costa, 2019) car ils reçoivent les flux de contaminations de sources anthropiques en amont depuis les bassins versants (Dachs *et al.*, 2002; Nizzetto *et al.*, 2010). Or, dans ces milieux où des échanges de nutriments ont lieu continuellement, une grande diversité écologique se développe. Ces interfaces terre-mer sont des zones de reproduction et d'alimentation pour un grand nombre d'espèces animales. En effet, elles abritent des zones de nidification pour de nombreuses espèces d'oiseaux marins et sont également une nourricerie pour des espèces de poissons d'intérêt halieutique majeur venant profiter de ces milieux riches en nutriments et biodiversité pour se développer.

Ces environnements sensibles sont également soumis à des transferts entre le milieu et les organismes (bioaccumulation) (Mackay et Fraser, 2000; You *et al.*, 2011; Borgå *et al.*, 2012) ou dans les réseaux trophiques (bioamplification) (Gobas et Morrison, 2000; Mackay et Fraser, 2000). En effet, les sédiments étant considérés comme des « réservoirs » de composés organohalogénés (COH) (Gustafsson, Gschwend et Buesseler, 1997; Dachs *et al.*, 1999, 2002; Nizzetto *et al.*, 2010; Ahrens et Bundschuh, 2014; Chen *et al.*, 2016; Iqbal *et al.*, 2017), ils ont un potentiel toxique pour les organismes vivant à proximité. Mais ce n'est pas la concentration totale en COH qui détermine la toxicité des sédiments (Cornelissen *et al.*, 2000; You *et al.*, 2011). Cette dernière peut être exprimée selon deux techniques différentes. D'une part, il est possible de mesurer la biodisponibilité, qui correspond à l'activité chimique du composé, ou en d'autres termes, la fraction dissoute de composé dans l'eau interstitielle du sédiment (You *et al.*, 2011; Lydy *et al.*, 2014). Et d'autre part, la bioaccessibilité, représentant la fraction accessible, ou pouvant le devenir dans un temps donné, par un organisme (Lydy *et al.*, 2014) peut être mesurée.

Même si de nombreuses études portent sur ces composés, le grand nombre de molécules, la diversité des sources et la multitude des interactions entre les différents compartiments rendent l'évaluation des risques et de la dynamique des POP difficile à estimer. C'est donc dans le but de mieux appréhender la dynamique des composés organohalogénés dans les environnements à l'interface terre-mer que cette thèse s'inscrit. Les objectifs principaux sont i) d'établir un bilan de la contamination en composés organohalogénés précédemment cités dans les compartiments

d'accumulation (sédiments et organismes) de l'estuaire de Seine et de ses environs ; ii) de déterminer quels sont les facteurs les plus déterminants dans l'accumulation de ces composés ; iii) de quantifier les transferts de ces polluants entre les compartiments et au sein des réseaux trophiques.

Pour répondre à ces objectifs, cette thèse s'est focalisée sur l'estuaire de Seine, situé au nord de la France sur la rive sud de la Manche. Cet estuaire a été considéré comme une interface modèle terre-mer sous forte pression anthropique typique. En effet, son bassin versant accueille des industries, des zones d'agriculture intensive et de grands centres urbains, comme l'agglomération parisienne. Ceci en fait un des estuaires les plus pollués d'Europe (Burgeot *et al.*, 2017). Le premier chapitre (Chapitre 1 : Bibliographie) décrit un état de l'art des connaissances vis-à-vis de la dynamique des classes de polluants étudiées dans les interfaces terre-mer, en incluant la description des composés et leur réglementation, leur occurrence dans l'environnement ainsi que la description des phénomènes guidant leur dynamique. La méthodologie mise en œuvre pour répondre aux objectifs de la thèse, de l'échantillonnage à l'analyse statistique des résultats en passant par la préparation des échantillons et les techniques analytiques utilisées, est détaillée dans le Chapitre 2 : Matériel et méthodes. Puis, les trois chapitres suivants sont dédiés aux résultats obtenus en lien avec le volet « avifaune » du projet ECOTONES¹ (Effets de la COntamination sur les OrgaNismes de l'estuaire de la Seine) et le projet CHOPIN² (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). Dans les chapitres 3 et 5, les PFAS, composés dits d'intérêt émergent, sont comparés avec d'autres polluants organiques persistants ayant des sources et des histoires de vie différentes dans l'estuaire de Seine et ses environs. Le Chapitre 3: Imprégnation chimique des oiseaux marins sous influence de leur écologie trophique présente l'imprégnation chimique, notamment en PFAS, PCB, OCP et PBDE, des oiseaux marins de l'estuaire de Seine, et plus largement de la côte française de la Manche. Leur imprégnation chimique a été mise en relation avec leur niveau trophique et leur habitat d'alimentation afin de déterminer quelles sont les voies de contamination majoritaire. Puis, les chapitres 4 et 5 portent sur l'écosystème benthique de l'estuaire dominé par des poissons plats, et constitué de nombreux invertébrés benthiques ubiquistes ou typiques de certaines conditions, faisant d'eux de bonnes espèces sentinelles. Le Chapitre 4 : Les PFAS dans le milieu de vie et le réseau trophique de la sole commune en estuaire de Seine s'intéresse à leur imprégnation chimique en PFAS et aux transferts des sédiments jusqu'au réseau trophique benthique estuarien. Enfin, le Chapitre 5: Comparaison des transferts du sédiment vers les invertébrés benthiques entre plusieurs familles de

¹ <https://www.seine-aval.fr/projet/ecotones/>

² <https://www.seine-aval.fr/projet/chopin/>

contaminants fait un focus sur les transferts de polluants organohalogénés depuis les sédiments vers des espèces d'invertébrés benthiques ayant chacun, des traits de vies différents, en comparant les PCB, l'HBCDD et les PFAS. Finalement, le Chapitre 6 : conclusions et perspectives permet de faire un bilan des connaissances apportées par ce travail, puisque ces composés n'avaient jamais encore été mesurés dans les plasmas d'oiseaux marins dans des zones tempérées européennes et que très rarement dosés dans les stades de vie juvéniles de la sole commune, et propose des pistes de recherche pour mieux comprendre la dynamique des polluants dans les interfaces terre-mer.

Chapitre 1 : Bibliographie

I. *Polluants organiques étudiés*

Les polluants organiques persistants (POP) sont des composés qui partagent des propriétés communes. En effet, ils sont tous persistants dans l'environnement, c'est-à-dire qu'ils ne se dégradent pas ou peu tant d'un point de vue abiotique que biotique. Ils sont retrouvés partout sur Terre, en mer comme sur les continents ; ils sont donc ubiquistes. Ils sont également transportables sur de longues distances. Ces polluants sont aussi connus pour être bioaccumulables, ce qui veut dire que leur concentration est plus importante dans les êtres vivants que dans le milieu où ils vivent. Finalement, ils sont toxiques, puisqu'ils ont des effets néfastes sur le système immunitaire, le système reproductif, sur le développement et ils sont potentiellement cancérigènes (ANSES, 2016a). Les POP peuvent également induire des troubles métaboliques comme le diabète (Lee *et al.*, 2006) ou l'obésité (Elobeid *et al.*, 2010).

Le terme de « polluant organique persistant » apparaît dans le protocole d'Aarhus, adopté en juin 1998 et appliqué en 2003, qui interdit la production et l'usage de certains de ces composés. Ce protocole fait suite à la convention de Genève, en 1979, sur la pollution transfrontalière longue distance organisée par la commission économique des Nations Unies pour l'Europe. Puis, en 2001, la Convention de Stockholm est créée et gérée par le programme des Nations Unies pour l'environnement. Les POP sont répartis dans différentes annexes ayant chacune des spécificités différentes en matière de réglementation (D. Réglementation).

Les polluants étudiés ici, et listés dans les Annexe - Tableau 1 à Annexe - Tableau 5 répondent à ces caractéristiques et font, pour la plupart, partie de ces listes.

A. *Description des composés étudiés*

Les polluants étudiés dans cette thèse sont des composés organohalogénés. C'est-à-dire qu'ils sont formés d'une structure carbonée où un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes halogénés. Dans ce travail, les composés chlorés, bromés et fluorés sont étudiés.

Certaines de ces familles sont formées de composés très semblables chimiquement où seul le nombre et la position des atomes d'halogènes différencient les congénères ou isomères les uns des autres. C'est le cas pour les PCB (polychlorobiphényles) et les PBDE (polybromodiphényléthers) (Figure 1). D'autres familles, au contraire, contiennent des composés de structures très différentes n'ayant en

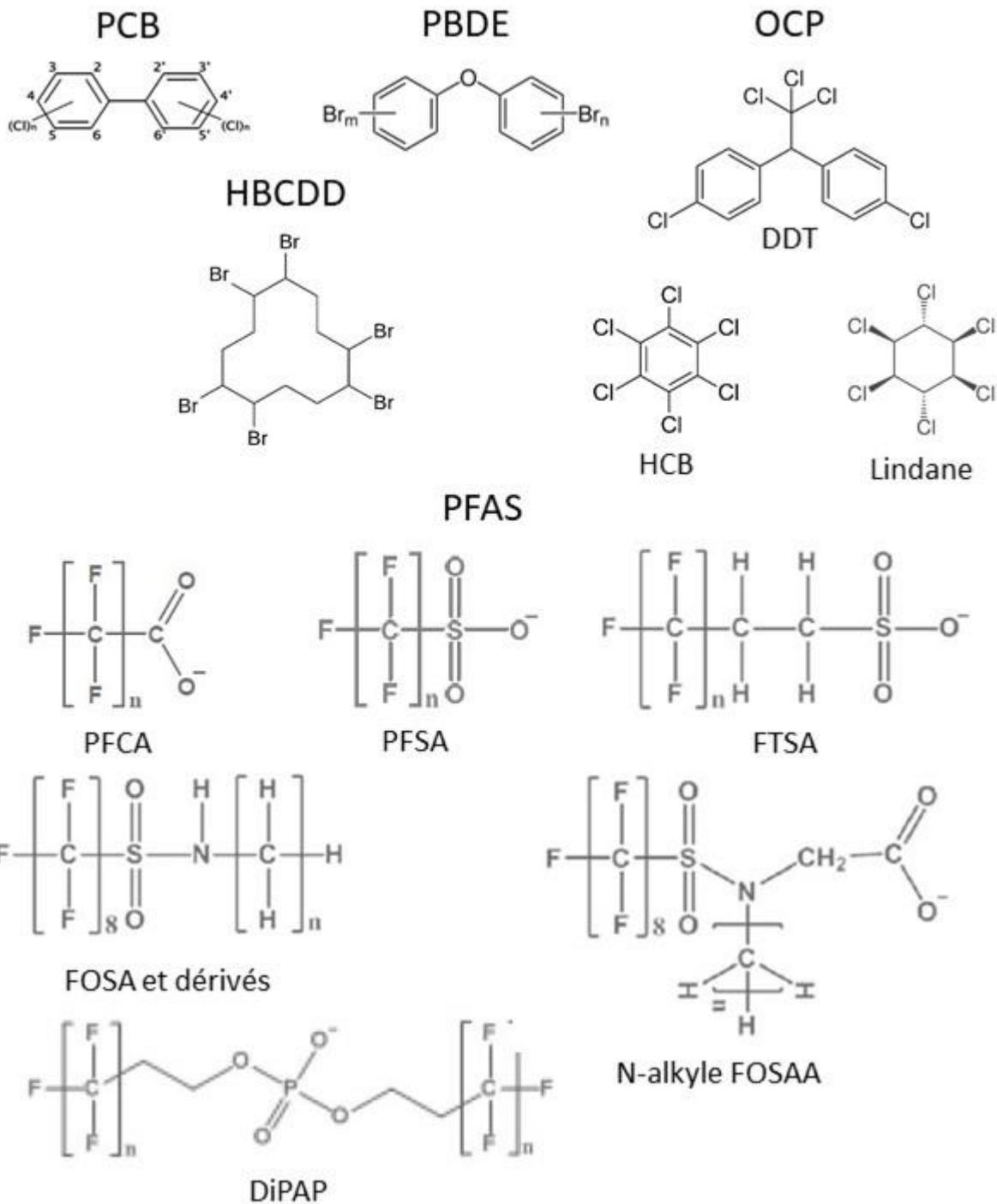


Figure 1 : Structure des principaux composés étudiés. PCB : polychlorobiphényles, OCP : pesticides organochlorés, DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane, HCB : hexa chlorobenzène, lindane (γ -HCH : hexachlorocyclohexane), PBDE : polybromodiphényl'éther, HBCDD : hexabromocyclododécane, PFAS : substances per-fluoroalkylées et poly-fluoroalkylées, PFCa : acides perfluorocarboxyliques, PFSA : acides perfluorosulfoniques, FTSA : fluorotélomères sulfonates, FOSA : perfluorooctane sulfamides, FOSAA : acide acétique N-alkyle perfluorooctane sulfamides, diPAP : fluorotélomères phosphate di substitués.

Tableau 1 : nomenclature et propriétés physico-chimiques des principaux composés étudiés.

		Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)	Pression de vapeur (Pa)	Solubilité dans l'eau (g.m ⁻³)	log(K _{ow})
PCB						
Biphényle	PCB 0	71	256	4,9 *	9,3 *	4,3
Mono-CB	PCB 1 à 3	25 – 77,9	285	1,1 *	4 *	4,7
Di-CB	PCB 4 à 15	24,4 – 149	312	0,24 *	1,6 *	5,1
Tri-CB	PCB 16 à 39	28,87	337	0,054 *	0,65 *	5,5
Tétra-CB	PCB 40 à 81	47 – 180	360	0,012 *	0,26 *	5,9
Penta-CB	PCB 82 à 127	76,5 – 124	381	2,6 10 ⁻³ *	0,099 *	6,3
Hexa-CB	PCB 128 à 169	77 – 150	400	5,8 10 ⁻⁴ *	0,038 *	6,7
Hepta-CB	PCB 170 à 193	122,4 – 149	417	1,3 10 ⁻⁴ *	0,014 *	7,1
Octa-CB	PCB 194 à 205	159 – 162	432	2,8 10 ⁻⁵ *	5,5 10 ⁻³ *	7,5
Nona-CB	PCB 206 à 208	182,8 – 206	445	6,3 10 ⁻⁶ *	2,0 10 ⁻³ *	7,9
Déca-CB	PCB 209	305,9	456	1,4 10 ⁻⁶ *	7,6 10 ⁻⁴ *	8,3
OCP						
DiCBtriCéthane	DDT	185 (X)	108,5	-	2 – 5,5	4,9 – 6,9
HexaCbenzène	HCB	323 – 326 (#)	227 – 230	2,3 *	5	3,0 – 6,4
γ-hexaCyclohexane	γ-HCH	323	-	1,3 – 5,5 **	7300	3,7
PBDE						
Tetra-BDE	BDE 40 à 81	-	79 – 82 (BDE-47)	2,7 – 3,3 10 ⁻⁴ **	10,9 *	5,9 – 6,2
Penta-BDE	BDE 82 à 127	> 300 °C (X)	92 (BDE-99) 92 – 97 (BDE-100)	2,9 – 7,3 10 ⁻⁵ **	0,0009 **	6,5 – 7,0
Octa-BDE	BDE 194 à 205	-	≈ 200	1,2 – 2,7 10 ⁻⁴ **	-	8,4 – 8,9
Déca-BDE	BDE 209	(X)	290 – 306	<1 10 ⁻⁴ *	-	10
HBCDD						
mélange technique		-	-	6,3 10 ⁻⁵	66	-
α-hexabromocyclododecane		-	179 – 181	-	-	7,7
β-hexabromocyclododecane		-	170 – 172	-	-	7,7
γ-hexabromocyclododecane		-	207 – 209	-	-	7,7
PFAS						
acides PFCarboxyliques		PFCA	-	-	0,01 à 100	10 ⁻⁶ - 1000
acide PFOctanoïque	PFOA	188 – 192,4	52 – 54	2,2 **	3 à 5	tensioactif
acide PFOctane Sique	PFOS	133	-	3,31 10 ⁻⁴ **	0,5	
PFOctane Samide	FOSA	-	-	-	-	
N-éthyle PFOctane Samide	EtFOSA	-	-	-	-	

C : chloro, B : biphényle, BDE : bromodiphényle ether, PF : perfluoro, S : sulfon, (X) : se décompose, (#) : se sublime, * : à 25°C, ** : 20°C. (Ritter et al., 1996; Tissier et al., 2005; Stock, Muir and Mabury, 2010; Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : HBCDD, 2011; Acide perfluorooctanesulfonique et ses sels (PFOS et ses sels), 2013; Acide perfluorooctanoïque et ses sels (PFOA et ses sels), 2013; Robertson and Hansen, 2014; Krafft and Riess, 2015; Akortia et al., 2016)

commun que l'atome d'halogène qui les caractérise (Figure 1). Cela leur donne des propriétés physico-chimiques plus variées. C'est le cas des OCP (pesticides organochlorés) mais aussi des PFAS (substances per- et poly-fluoroalkylées) (Tableau 1). En effet, les PFAS peuvent être divisés en plusieurs groupes suivant qu'ils sont polymériques ou non polymériques, que tous les atomes d'hydrogène sur la ou les chaînes carbonées sont substitués ou non (degré de substitution), en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique ou encore de leurs groupements fonctionnels (sulfonates ou carboxylates).

En règle générale, le degré de substitution, c'est-à-dire le nombre d'atomes d'hydrogène sur la chaîne aliphatique qui sont substitués par des atomes d'halogènes, ainsi que la longueur de cette chaîne aliphatique influent sur les propriétés physico-chimiques des composés. Par exemple, la pression de vapeur et la solubilité dans l'eau diminuent avec l'augmentation de la longueur de la chaîne aliphatique des PFAS (Krafft and Riess, 2015).

B. Usages

Les OCP sont les plus anciens pesticides organiques de synthèse mis sur le marché (Lauzent, 2017). Parmi eux, le DDT était utilisé comme insecticide dans les champs de coton et contre les maladies transmissibles par les nuisibles (moustiques) tel que le paludisme pendant la seconde guerre mondiale ainsi que de nos jours dans les zones dites « à risques » vis-à-vis de cette maladie (*Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : DDT, 2007*). Le lindane est un insecticide utilisé sur les semences (céréales, lin, colza), directement sur le sol dans les cultures de betteraves ou de maïs, mais aussi sur les bois de charpente ou de meuble (*Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : HEXACHLOROCYCLOHEXANE, 2007*). L'HCB est, quant à lui, un fongicide utilisé dans les cultures vivrières mais il est aussi un sous-produit industriel dans la fabrication de colorants, de chlore et de solvants chlorés, des usines pyrotechniques et de l'incinération des déchets. Il est aussi un agent de contrôle de la porosité pour les électrodes graphite ainsi que la matière première pour la fabrication du caoutchouc synthétique (*Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: HEXACHLOROBENZENE, 2005*). Ces trois sous familles sont connues pour leur ubiquité (Covaci *et al.*, 2005; Pikkarainen, 2007; Leat, *et al.*, 2013; Carravieri *et al.*, 2014; Fenstad *et al.*, 2016; Abbasi *et al.*, 2017).

A l'exception des OCP, toutes les familles de polluants étudiées ici peuvent, ou pouvaient, être utilisées comme retardateurs de flammes mais aussi dans d'autres usages industriels.

En effet, les PCB ont été employés pour plusieurs types d'applications. Dans les systèmes fermés, ils étaient utilisés dans la composition des fluides d'isolation ou de refroidissement pour les transformateurs, mais aussi dans la composition des fluides diélectriques pour les condensateurs ou les commutateurs (PNUE, 2010). Dans les systèmes partiellement ouverts, les PCB étaient également

utilisés dans la composition des fluides caloporteurs, des fluides hydrauliques des éléments de levage et des pompes à haute pression ou encore pour des câbles électriques et disjoncteurs remplis de liquide (PNUE, 2010). Enfin, en ce qui concerne les systèmes ouverts, qui ne représentaient que 21% des usages (PNUE, 2010), ces polluants faisaient partie des constituants des peintures, des lubrifiants (huiles et graisses), des agents d'imprégnation hydrofuges, et comme retardateurs de flamme pour les matériaux comme le bois, le papier, les textiles et le cuir (PNUE, 2010). Cette liste d'application des PCB reprend les principaux usages de ces composés mais elle n'est cependant pas exhaustive.

Les PBDE ont été utilisés pour la protection contre les départs de feu dans les industries pour traiter le matériel électrique et électronique, mais aussi pour les transports, le mobilier, le textile et la construction. Une forme plus récente d'émission de PBDE est le recyclage des anciens matériaux (Convention de Stockholm). Les usages des PBDE ont également varié en fonction des mélanges isomériques utilisés. En effet, le c-Penta-BDE était utilisé dans l'industrie du meuble et de l'automobile pour le traitement du polyuréthane, et plus rarement pour les textiles mais aussi pour traiter le matériel de construction comme les mousses d'isolation, ainsi que dans l'industrie pour l'imprégnation des cartes de circuits imprimés et des feuilles de câble, mais aussi pour les bandes transporteuses, et dans la composition des laques et des huiles de forage (Akortia *et al.*, 2016). Le c-Octa-BDE était quant à lui principalement utilisé dans les polymères d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) pour les boîtiers des équipements électriques et électroniques comme les boîtiers des tubes cathodiques et les équipements bureautiques. Cette utilisation représente environ 70 % du c-Octa-BDE produit dans le monde. Ce mélange isomérique a également été utilisé pour la protection des matériaux comme le nylon, le polyéthylène basse densité (plus connu sous l'acronyme anglais LDPE), le polycarbonate, les polyesters insaturés, les revêtements, le polystyrène choc, le poly-butylène téréphtalate et les polymères de polyamide, mais aussi dans la composition des adhésifs et des résines phénol-formaldéhyde (Akortia *et al.*, 2016). Enfin, le c-Déca-BDE était utilisé à environ 99 % pour la protection de plastiques ignifugés, dont 70 % sont utilisés pour équipements électriques et électroniques des composants des ordinateurs, des télévisions et des réfrigérateurs. Les 30% restant étaient utilisés pour un tiers pour le traitement des câbles et des câbles ignifugés, un deuxième tiers dans le secteur des transports notamment pour le plastique et l'équipement intérieur des voitures, des trains, des bateaux, des avions et enfin, le dernier tiers pour l'exploitation minière et la construction, notamment pour les conduits de ventilation, les clôtures et les rubans d'étanchéité (Jinhui, Yuan and Wenjing, 2017). Comme pour les PCB, cette liste n'est pas exhaustive.

La production d'HBCDD était utilisée à 90% pour le traitement de la mousse de polystyrène extrudé et expansé pour l'isolation des bâtiments et le secteur de la construction en général mais aussi de la mousse de polystyrène expansé des emballages. Les 10% restants étaient utilisés dans le textile

d'ameublement et automobile ainsi que pour le polystyrène de base et le polystyrène choc pour les équipements électriques et électroniques. L'utilisation de l'HBCDD pour la protection du polystyrène choc représente environ 2 % de la production totale européenne de ce composé (*Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : HEXABROMOCYCLODODECANE*, 2011). Depuis 2013, ce composé est utilisé uniquement pour le traitement du polystyrène expansé et extrudé employé dans le secteur du bâtiment (Convention de Stockholm).

Les PFAS sont principalement utilisés pour la lutte anti incendie (Buck, Murphy and Pabon, 2012) comme dans les mousses extinctrices de type AFFF (Aqueous Film-Forming Foams), FFFP (Film Forming Fluoroproteinic foams) et FP (Fluoroprotein foams) mais aussi pour stabiliser et limiter la propagation des hydrocarbures. Leur haute résistance thermique et chimique et leur pouvoir isolant leur permet également d'être utilisés dans de nombreux domaines comme l'aéronautique, l'automobile, l'énergie et l'électronique (fluide hydraulique, câblage, composants sous capot, circuits imprimés...) (OCDE, 2013). Ils sont aussi utilisés à des fins industrielles et domestiques pour leurs propriétés hydrofuge et oléofuge comme agents mouillants, d'humification, de dispersion, émulsifiants ou stabilisants, et lubrifiants (OCDE, 2013). Leurs propriétés améliorent la fluidité et l'apparence des surfaces et évitent l'encrassement des revêtements. Ils sont donc utilisés dans la composition des peintures, des colorants, des vernis, des colles et des laques (Krafft et Riess, 2015). Enfin, le PTFE ou Téflon® est utilisé en couche de protection pour les ustensiles de cuisine et en fibre dans les textiles techniques « respirants » (Buck *et al.*, 2011). Ils sont également employés comme agents imperméabilisants et antitaches pour le traitement des textiles, des chaussures, du mobilier ou des sols (Buck *et al.*, 2011) et ils sont utilisés dans des films protecteurs pour les emballages alimentaires (Zabaleta *et al.*, 2017).

C. Toxicité

Tous les composés étudiés ont une toxicité avérée ou suspectée. La majorité d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens.

Les OCP sont associés à nombreux types de toxicité. Les principaux signes d'intoxications chroniques sont des atteintes dermatologiques ainsi que du système respiratoire, des perturbations hormonales et neurologiques et enfin des troubles du système immunitaire et de reproduction (Karmaus and Wolf, 1995; Lemaire *et al.*, 2004; Provost *et al.*, 2007). De plus, le lindane est classé comme cancérigène pour l'Homme (Groupe 1), tandis que l'HCB a été classé cancérigène possible pour l'Homme (Groupe 2B) (ANSES, 2016b).

Les PCB "coplanaires" ou « dioxine like » n'ayant aucun ou un seul chlore en position ortho (comme les CB77, CB126 et CB169) ont une toxicité équivalente aux dioxines et furanes et sont donc considérés comme les plus toxiques. En effet, ils se lient aux récepteurs cellulaires Ah (Aryl hydrocarbon)

(Monosson and Stegeman, 1991; ANSES, 2016a). Cependant, de nombreux autres récepteurs sont impliqués dans la réponse aux PCB (« dioxine like » ou non). Le nombre important de cibles et la multiplicité des congénères dans les mélanges réels, qu'ils soient dits « mélanges techniques » (c'est-à-dire des mélanges commercialisés) ou bien des mélanges retrouvés dans l'environnement, entraînent de nombreux effets biologiques très variés comme des effets cutanés, hépatiques, métaboliques, immunologiques, neurologiques ou encore endocriniens (ANSES, 2016a). Les PCB sont classés cancérigènes pour l'Homme (groupe 1) suite à l'augmentation de l'incidence de cancers chez les professionnels exposés et les animaux (ANSES, 2016a).

La toxicité des PBDE est liée à leur cancérogénicité, leur neurotoxicité et la perturbation endocrinienne qu'ils provoquent chez des animaux de laboratoire et des humains (Chen and Hale, 2010; Akortia *et al.*, 2016). Par exemple, une exposition au déca-BDE entraîne une augmentation de la masse du foie et des taux de lactate dans le sang chez les poissons après 120 jours d'exposition (Costa *et al.*, 2008; Akortia *et al.*, 2016).

L'HBCDD agit sur la thyroïde, le foie et le cerveau mais aucune génotoxicité n'a été établie (ANSES, 2016a).

Les PFAS sont des composés hépatotoxiques, immunotoxiques, et qui provoquent des altérations du développement chez le rat et le singe (Lau *et al.*, 2007). Ce sont des perturbateurs endocriniens. Des effets sub-chroniques tératogènes et entraînant une toxicité lors du développement des embryons de xénope *Xenopus laevis* ont été montrés lors d'une exposition aux C7-C11 PFCA ainsi qu'une hépatomégalie et des malformations cardiaques même aux plus faibles concentrations testées en PFDA et PFUnDA (Kim *et al.*, 2013). Chez les poissons téléostéens, l'exposition au PFOS et au PFOA peut altérer les taux sanguin d'hormones stéroïdes et conduire à des gonades bisexuelles (Oakes *et al.*, 2005).

D. Réglementation

La réglementation de l'utilisation de composés est faite suite à leur détection dans de nombreux écosystème ainsi qu'à la démonstration de leur toxicité. Suivant leur persistance dans l'environnement, leur facteur de bioconcentration ou bioaccumulation mais aussi de leur toxicité certaines substances chimiques peuvent être inscrites dans une des annexes de la convention de Stockholm. Cette convention internationale compte, en 2020, 189 état membres dont seulement 151 sont des « parties » (Convention de Stockholm), c'est-à-dire qu'ils se sont engagés à mettre en place une réglementation cohérente avec les textes de la convention. Les substances chimiques peuvent être réparties dans plusieurs annexes impliquant chacune une réglementation spécifique à instaurer, même si de nombreuses dérogations existent. Ainsi, les composés inscrits à l'annexe A ne doivent plus

être ni produits, ni utilisés. Les importations et exportations ne sont plus autorisées hormis « en vue d'une élimination écologiquement rationnelle » (Convention de Stockholm). L'annexe B de la convention limite la production et l'utilisation des substances chimiques y étant inscrites à un usage précis. Ces dernières ne peuvent être importées ou exportées uniquement dans l'optique d'une élimination écologiquement rationnelle ou d'une utilisation autorisée, comme pour les composés listés dans l'annexe A. Enfin, les « parties » sont tenues de prendre des mesures visant à réduire les rejets anthropiques des substances chimiques inscrites dans l'annexe C à leur minimum.

Du fait de la diversité des OCP, chaque molécule obéit à une réglementation différente. A titre d'exemple trois composés sont plus particulièrement décrits ci-dessous.

Le DDT a été interdit en 1972 par l'US-EPA à cause de ses effets négatifs sur l'environnement et notamment la faune. En tant qu'insecticide, il a été interdit pour l'agriculture dans les pays de la CEE en 1988 (FAO et PNUE, 1991). En France, le décret n°92-1074 du 2 octobre 1992 indique qu'il est interdit de mettre sur le marché, détenir en vue de vendre, céder à titre onéreux ou gratuit, acquérir ou utiliser des produits antisalissure contenant du DDT (INERIS, 2007a). De plus, le DDT et ses métabolites sont inscrits dans l'annexe B de la convention Stockholm en 2001. En effet, ces substances chimiques ne peuvent être utilisées qu'à des fins de lutte contre les vecteurs pathogènes, comme pour la lutte contre le paludisme, d'après les recommandations de l'Organisation mondiale de la santé tant qu'il n'y a pas de solutions de rechange locales, sûres, et abordables. Cependant, aucune NQE-biote n'est définie pour le DDT total (Lauzent, 2017). Le lindane est un pesticide interdit en France depuis juillet 1998 (*Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : HEXACHLOROCYCLOHEXANE*, 2007). En Europe, la production et l'utilisation de l'hexabromocyclohexane, y compris l'isomère γ (lindane), doit être réduite dès 2004 (règlement n° 850/2004 du 29/04/04 du parlement européen et du conseil) pour qu'il soit éliminé au plus tard en fin d'année 2007. En 2009, le lindane est inscrit dans l'annexe A de la convention de Stockholm. Cependant, il peut encore être utilisé en tant que traitement contre les poux et de la gale en tant que traitement de deuxième ligne (décision SC-4/15) (Convention de Stockholm). L'HCB en tant que fongicide est interdit en France depuis 1988 (*Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: HEXACHLOROBENZENE*, 2005). Il fait partie de l'annexe A et de l'annexe C de la convention de Stockholm depuis 2001.

Les PCB ont été découverts pour la première fois dans l'environnement par Jensen en 1966. Plusieurs années après, les premières réglementations d'usage ont vu le jour. C'est en 1975 (arrêté du 8 juillet 1975), que la France interdit l'usage en système ouvert de ces composés. Puis en 1987, le décret n°87-59 interdit la vente, l'acquisition ou la mise sur le marché des appareils contenant des PCB ou des

produits en refermant à plus de 0,005 % en poids (transformateurs et condensateurs) (INERIS, 2011a). Ils sont classés comme POP dans annexe A et C de la Convention de Stockholm en 2001 impliquant un arrêt total de leur utilisation en 2025 et une gestion écologiquement rationnelle des déchets contenant des PCB d'ici 2028 (Convention de Stockholm). En 2006, l'Union Européenne met en place une teneur maximale pour les denrées alimentaires. Elle est mise à jour en 2011 par le règlement (UE) n°1259/2011. La norme implique alors que les concentrations en PCB indicateurs (CB 28, CB 52, CB 101, CB 138, CB 153, CB 180) soient inférieures à 75 ng.g⁻¹ poids frais (pf) pour la chair musculaire des poissons, des produits de la pêche et des autres produits dérivés et 125 ng.g⁻¹ pf pour la chair musculaire des poissons d'eau douce. De plus, une surveillance est effectuée par autorités sanitaires entraînant ponctuellement des interdictions de pêche et de consommation.

En France, les PBDE ont été règlementés depuis 2004 avec le décret n° 2004-1227 qui stipule que le Penta-BDE et l'Octa-BDE ne peuvent être mis sur le marché ou utilisés en tant que substances, composants de substances ou préparations, y compris en tant que retardateurs de flamme, à des concentrations supérieures à 0,1 % en masse (INERIS, 2012). Depuis juillet 2006, conformément à la directive 2002/95/CE, tous les nouveaux équipements électriques et électroniques ne peuvent plus contenir de PBDE quelles que soient leurs concentrations. Ce n'est qu'en 2008 que le Déca-BDE, a été interdit par la Cour de justice européenne (Journal officiel de l'UE, 2008). De plus, les Tétra-BDE et Penta-BDE sont inscrits dans l'annexe A de la Convention de Stockholm depuis 2009. Le Déca-BDE les a rejoints en 2017. Enfin, une NQE-biote a été définie à 0,0085 ng.g⁻¹ pf dans le cadre de la Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil.

Depuis 2011, l'HBCDD est soumis à autorisation dans le cadre du règlement européen REACH et depuis 2013, ce composé fait partie de l'annexe A de la Convention de Stockholm.

Parmi les PFAS, seuls quelques composés sont règlementés de nos jours. Le PFOS a été le premier PFAS à être inclus dans l'annexe B de la convention de Stockholm en 2009 (Convention de Stockholm). En 2013, il est également inscrit dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (2013/39/EU). Un autre PFSA, le PFHxS (linéaires ou ramifiés) ainsi que ses sels ou substances apparentées est en cours de réglementation. En effet, le RAC (comité d'évaluation des risques, en anglais « Risk Assessment Committee ») a adopté un avis en faveur d'une réglementation de ces substances chimiques et le SEAC (comité d'analyse socio-économique, en anglais « Socio-Economic Analysis Committee ») a approuvé son projet d'avis qui était en consultation jusqu'au 25 mai 2020. Dès 2013, les C11-C14 PFCA (PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA et PFTeDA) ont été classés comme substances très préoccupantes en vertu de la réglementation européenne sur les produits chimiques REACH

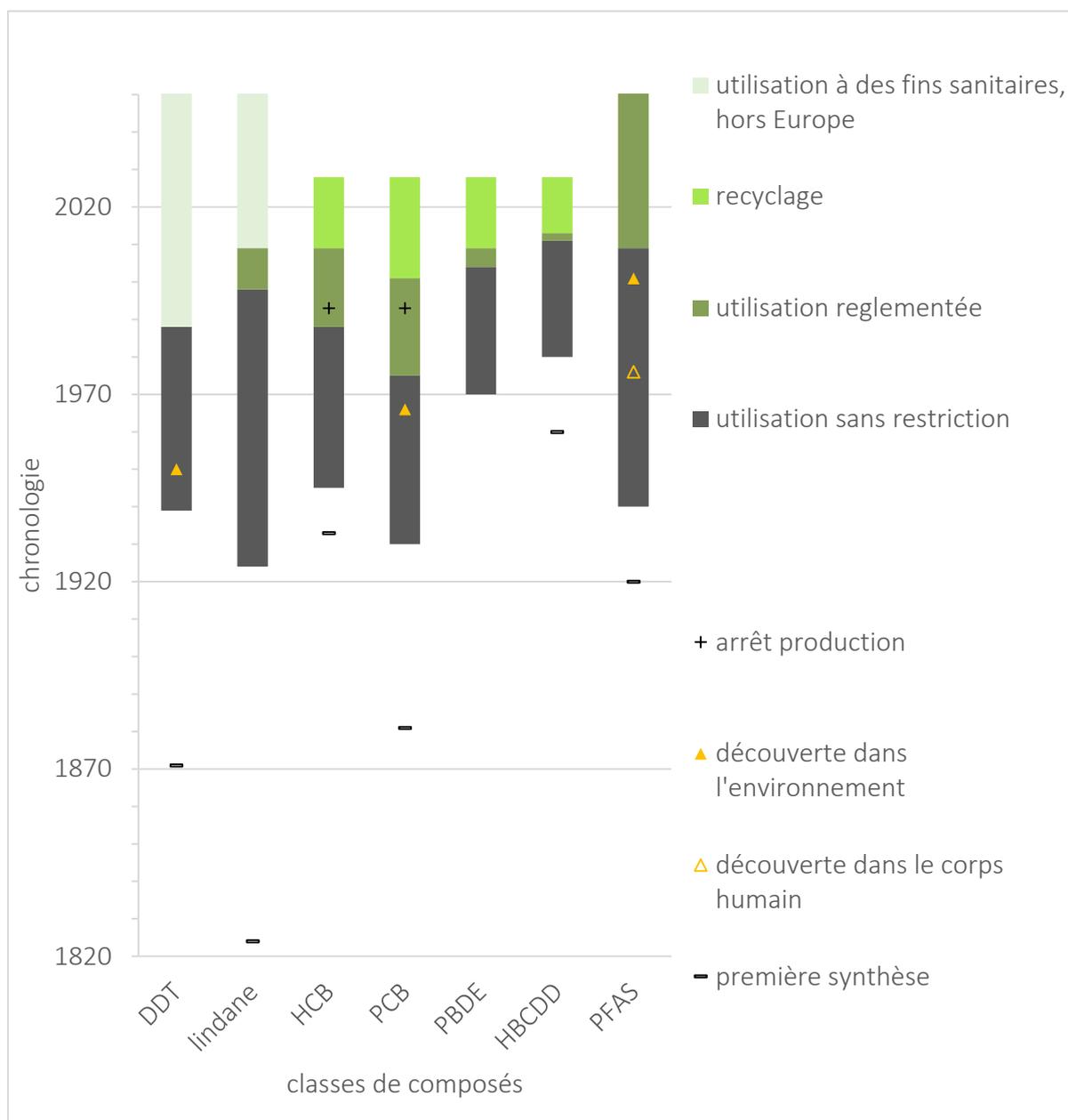


Figure 2 : histoire des familles de composés étudiés. La première synthèse d'un composé est montrée par un trait noir, sa première découverte dans l'environnement par un triangle noir et dans le corps humain par un triangle noir plein. L'arrêt total de sa production (mondiale pour les PCB, européenne et intentionnelle pour l'HCB) est représenté par une croix noire. Les périodes d'utilisation à l'échelle industrielle sont symbolisées par une barre gris foncé. Celles d'utilisation depuis la première réglementation en Europe est en blanc avec des vagues grises, celles représentant la fin de vie et le recyclage des appareils contenant ces molécules est en gris clair. La période représentant l'autorisation d'utilisation uniquement à des fins sanitaires hors Europe est représentée en gris clair quadrillé de blanc. (Jensen, 1966; Simons, 1986; Giesy et Kannan, 2001; Convention de Stockholm, no date; Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: HEXACHLOROBENZENE, 2005; Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : DDT, 2007; PNUE, 2010. Les inventaires des PCB, le point de départ. 122 p. PEN Mag, no date; Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : HEXABROMOCYCLODODECANE, 2011; Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB), 2011; Buck et al., 2011)

(Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals) (ECHA). Le PFOA (C8 PFCA), ses sels et apparentés sont inscrits dans la liste des POP depuis novembre 2015 (UNEP, 2015) et enregistré dans REACH par le Règlement (UE) 2017/1000 en 2017 (UE, 2017). Ils intègrent l'annexe A de la convention de Stockholm le 4 juillet 2020 (*Règlement UE 2020784 - Inscription PFOA, ses sels.pdf*, 2020). Un dernier PFCA, le PFHxA (C5 PFCA), ses sels et apparentés sont en cours de réglementation. En effet, une consultation publique pour une proposition de restriction a eu lieu du 25 mars au 25 septembre 2020.

Parmi ces familles de polluants, certains composés ne sont pas encore réglementés malgré les risques sanitaires et environnementaux qu'ils représentent. Ils sont alors considérés comme des contaminants d'intérêt émergent. Cette notion d'émergence concerne aussi bien des composés, comme certains PFAS, que des matériaux, comme par exemple les micro-plastiques, d'origine anthropique n'étant pas encore soumis à une réglementation puisque récemment retrouvés ou présumés dans plusieurs compartiments environnementaux, ou n'étant pas associés à une connaissance suffisamment robuste et documentée de leurs impacts toxiques. Ces contaminants ont une toxicité ou une persistance menant à une modification significative du métabolisme d'un être vivant (Réseau Norman; Sauvé et Desrosiers, 2014).

La Figure 2 résume l'histoire des composés étudiés de leur première synthèse, jusqu'à leur réglementation voire interdiction en Europe.

II. *Ecodynamique des polluants en milieu côtier et estuarien*

A. *L'interface terre-mer*

L'interface terre-mer que constituent les environnements côtiers et estuariens induit de forts transferts de matières le long de ce continuum. La faible bathymétrie et les échanges permanents de nutriments alimentent un milieu riche à forte diversité écologique. Cette interface est à la fois une nourricerie, une zone de reproduction et d'alimentation pour un grand nombre d'espèces animales.

Plus précisément, un estuaire est défini comme « la portion de mer d'une vallée noyée qui retient des sédiments provenant de sources fluviales et marines et qui contient des faciès influencés par la marée, les vagues et les processus fluviaux. L'estuaire est considéré comme s'étendant de la limite frontale du faciès des marées jusqu'à la limite frontale du faciès côtier à son embouchure » (Dalrymple, Zaitlin, et Boyd, 1992). Il correspond donc à l'embouchure d'un fleuve vers un environnement marin. Les sédiments s'y déposent grâce à une combinaison des processus fluviaux, qui déposent des sédiments terrestres, et des effets de la houle et des marées déposant des sédiments marins (Nichols, 2009).

Les milieux à l'interface terre-mer présentent plusieurs compartiments abiotiques abritant chacun une grande diversité d'espèces faisant partie d'un écosystème commun. Cet écosystème est cependant fortement impacté par les activités anthropiques. En effet, à l'interface terre-mer, l'action de l'Homme est à la fois physique par les modifications du paysage, comme la construction de digues, le dragage de sédiments pour la création de chenal et canaux plus profonds... ; chimique et biologique par l'apport de nombreux types de pollutions qui y sont déversées avec ou sans traitement préalable.

B. Facteurs contrôlant le devenir des polluants

Le devenir dans l'environnement des polluants dépend des caractéristiques physico-chimiques du milieu (COT, MES, t° , salinité, pH, ...) et propriétés physico-chimiques des composés (pression de vapeur, solubilité dans l'eau, $\log K_{ow}$, ...). Les polluants sont déplacés par des mouvements de masses d'air, des dépôts secs ou humides, mais aussi par lixiviation ou lessivage des sols, ou encore par des mouvements de masses d'eau. A cela s'ajoute les échanges aux interfaces air-eau, eau-sédiments, eau-biote et sédiments-biote, la sédimentation, et la bioaccumulation (Iqbal *et al.*, 2017). Ces échanges sont schématisés dans la Figure 3. Cependant, même si les polluants étudiés dans cette thèse sont persistant, ils peuvent être en partie dégradés par photo-dégradation (Matykiewiczová, Klánová and Klán, 2007) ou encore par certaines bactéries (Liu and Mejia Avendaño, 2013; Murínová, Dercová and Dudášová, 2014).

1. Devenir abiotique

La faible solubilité et le $\log K_{ow}$ élevé favorisent la partition des PCB, OCP, PBDE et de l'HBCDD vers le biote et le sédiment. Les sédiments sont considérés comme des puits ultimes pour ces composés (Gustafsson, Gschwend et Buessler, 1997; Dachs *et al.*, 1999, 2002; Iqbal *et al.*, 2017). Le devenir des PFAS est plus diversifié par la grande variabilité de leurs propriétés physico-chimiques liée aux différences de structures. Les PFCA et les PFSA voient leur solubilité diminuer avec la longueur de la chaîne fluoroalkylée. En parallèle, la solubilité dans l'eau des PFCA (de l'ordre du $g.L^{-1}$) est plus élevée que celle des PFSA (de l'ordre du $mg.L^{-1}$) (Labadie et Chevreuil, 2011; Ding et Peijnenburg, 2013) entraînant des différences en terme de transport dans l'environnement. En effet, la meilleure solubilité dans l'eau de mer et la plus faible capacité d'adsorption du PFOA par rapport au PFOS lui permet d'être transporté sur de plus longues distances grâce aux courants marins (Ahrens, 2011). De plus, les chaînes longues ou neutres sont retrouvées presque exclusivement dans la phase particulaire ou le biote. Ces deux compartiments constituent donc des réservoirs pour ces composés (Nizzetto *et al.*, 2010; Ahrens et Bundschuh, 2014; Chen *et al.*, 2016).

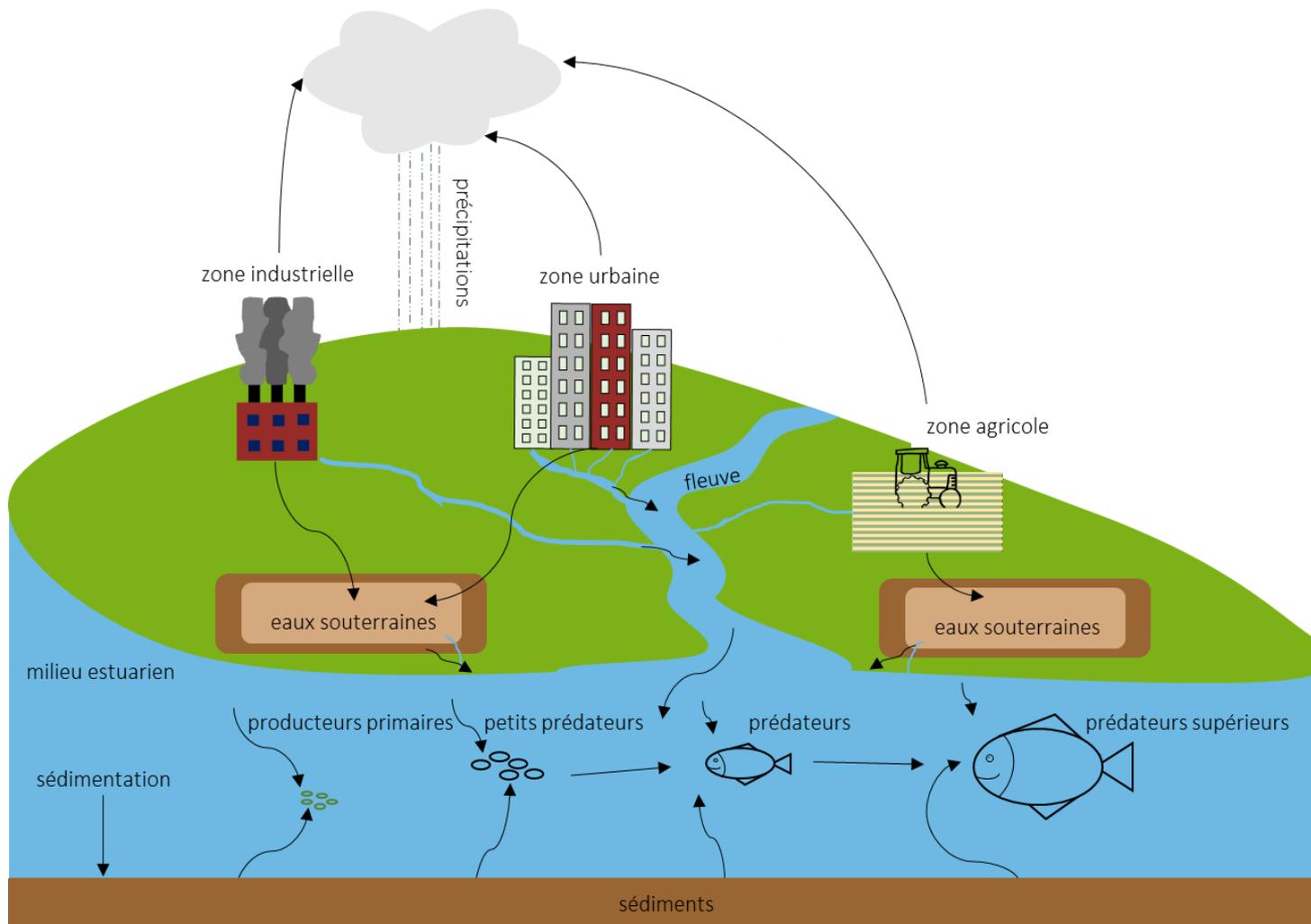


Figure 3 : Schéma synthétique des transferts de contaminants entre compartiments.

2. Devenir biotique

Comme explicité dans le paragraphe précédent, les composés étudiés peuvent se transférer vers le compartiment biologique. Ces transferts du milieu vers le biote peuvent s'effectuer par voie orale, respiratoire ou dermique. Les contaminants peuvent cependant être éliminés par la respiration ou les excréctions (urines et fèces). De plus, Les PCB, les OCP, les PBDE et l'HBCDD ont une très forte affinité pour les lipides (Curley *et al.*, 1971; Yordy *et al.*, 2010; Baynes, Dix et Riviere, 2012), alors que les PFAS ont une forte affinité pour l'albumine sérique et les protéines liées aux acides gras (Luebker *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2003; Stahl, Mattern et Brunn, 2011).

C. Biodisponibilité et bioaccessibilité

Les sédiments étant des « réservoirs » de COH (Gustafsson, Gschwend et Buessler, 1997; Dachs *et al.*, 1999, 2002; Nizzetto *et al.*, 2010; Ahrens et Bundschuh, 2014; Chen *et al.*, 2016; Iqbal *et al.*, 2017), ils ont un potentiel toxique pour les organismes vivant et se nourrissant à proximité. Cependant, ce n'est pas la concentration totale en COH qui détermine la toxicité du sédiment (Cornelissen *et al.*, 2000; You *et al.*, 2011). Ce potentiel toxique peut être mesuré selon deux techniques différentes : la biodisponibilité et la bioaccessibilité. Ces concepts, schématisés dans la Figure 4, sont universellement applicables car ils sont indépendants de la matrice étudiée (You *et al.*, 2011).

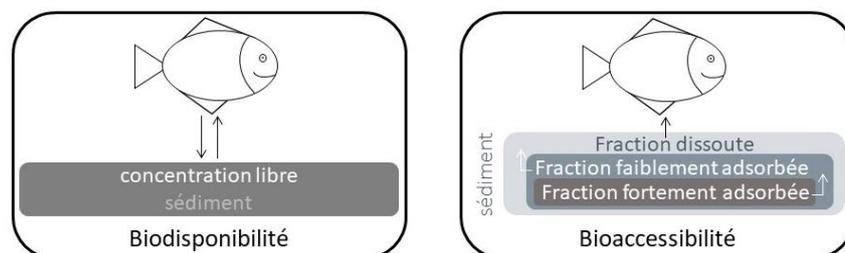


Figure 4 : Biodisponibilité et bioaccessibilité des contaminants.

1. Biodisponibilité

La biodisponibilité représente la fraction disponible pour l'organisme vivant (Lydy *et al.*, 2014). Elle est représentée comme l'activité chimique du composé ou bien la fraction dissoute dans l'eau interstitielle du sédiment (You *et al.*, 2011; Lydy *et al.*, 2014). Ce paramètre peut être mesuré par des techniques d'échantillonnage passif comme les membranes silicones ou les micro-extractions en phase solide (SPME) (You *et al.*, 2011; Cui, Mayer et Gan, 2013; Lydy *et al.*, 2014).

Un équilibre existe entre le carbone organique total (COT) du sédiment, l'eau interstitielle et les organismes exposés. Si cet équilibre est atteint, alors, la fugacité, ou bien l'activité chimique, des composés est égale dans les trois compartiments (You *et al.*, 2011). C'est sur cette théorie EPT

(« Equilibration Partitioning Theory ») que sont basées les mesures de biodisponibilité de contaminants dans un sédiment.

En pratique, l'exposition du polymère est menée pour que les composés soient adsorbés sur la couche polymérique de la SPME ou sur la membrane silicone dans le but qu'un équilibre thermodynamique s'établisse entre le polymère et les composés librement dissous (You *et al.*, 2011). Un des principes fondamentaux est la nature non déplétive du système, c'est à dire que le polymère n'adsorbe qu'une portion mineure des composés de la matrice totale (You *et al.*, 2011). Une calibration en conditions contrôlées réalisée en laboratoire est nécessaire puisque les coefficients des cinétiques sont influencés par des paramètres environnementaux comme la température, le pH et la salinité (You *et al.*, 2011).

Ces techniques ont l'avantage d'une part de pouvoir être déployées *in situ* ou bien simultanément à une exposition d'un organisme model. D'autre part, ces techniques sont adaptables à un grand nombre de composés en changeant la nature du polymère (You *et al.*, 2011). Cependant, atteindre l'équilibre pour la mesure de la concentration libre peut prendre plusieurs semaines voire plusieurs mois (You *et al.*, 2011). Les composés rapidement dégradables ne peuvent donc pas être étudiés avec cette technique (You *et al.*, 2011).

2. Bioaccessibilité

La bioaccessibilité représente quant à elle la fraction accessible, ou pouvant le devenir dans un temps donné, par un organisme (Lydy *et al.*, 2014). Ce paramètre peut être mesuré par une technique d'extraction partielle comme une extraction douce par solvant ou bien assistée par des méthodes d'adsorption comme le Tenax ou la résine XAD-2 (You *et al.*, 2011; Cui, Mayer et Gan, 2013; Lydy *et al.*, 2014).

Elle est basée sur la désorption des composés du sédiment (Cornelissen, Noort et Govers, 1997). En effet, la quantité totale de composés contenue dans le sédiment est répartie en plusieurs fractions dans ce dernier suivant leurs vitesses de désorption (Cornelissen, Noort et Govers, 1997; You *et al.*, 2011). La fraction la plus rapidement libérée du sédiment est dite « labile » (Cornelissen, Noort et Govers, 1997). Cette fraction « labile » est celle qui contribue le plus à la quantité présente dans l'eau interstitielle (You *et al.*, 2011) où les composés sont seulement absorbés à la surface des grains de sédiment (Cornelissen *et al.*, 2000; You *et al.*, 2011). La fraction « non-labile » est plus fortement liée à la matrice par une adsorption dite de « Langmuir » (Cornelissen *et al.*, 2000). Cette fraction « non-labile » est plus lente à désorber. Les cinétiques de désorption dépendent du type de diffusion du composé à proximité de la phase aqueuse : la diffusion peut être intra-matière organique ou bien entre les particules (Cornelissen, Noort et Govers, 1997).

$$\text{Équation 1 : } \frac{S_t}{S_0} = F_{aq} * e^{-k_{extr} t} + F_{rap} * e^{-k_{rap} t} + F_{slow} * e^{-k_{slow} t}$$

Où

S_t et S_0 : quantité de contaminant adsorbé sur le sédiment au temps t et 0 (μg)

F_{aq} , F_{rap} et F_{slow} : fractions de contaminants contenus dans la phase aqueuse, fractions rapidement et lentement désorbable du sédiment à t_0 (très petit devant les autres paramètres)

k_{extr} , k_{rap} et k_{slow} : taux d'extraction de l'eau, de la fraction rapidement et lentement désorbable (déterminés par expérimentation) (h^{-1})

$$\text{et équation 2 : } F_{aq} = \frac{1}{1+K_p D}$$

avec

D : concentration de sédiment dans l'eau (kg.L^{-1})

K_p : rapport de distribution

$K_p D$ est calculée avec $Koc(app)$ mesurée dans l'étude (Cornelissen, Noort et Govers, 1997) étant le rapport entre les concentrations sédimentaires et aqueuses normalisée par la fraction de carbone organique après exposition.

Cette équation est décomposée en, au moins, deux composantes. La composante linéaire correspond à la désorption rapide (F_{rap}) alors que la composante de « Langmuir » correspond aux désorptions les plus lentes (F_{slow}) sur un nombre de sites finis et localisés avec des énergies d'adsorption homogène (Cornelissen *et al.*, 2000). Ce type d'adsorption se fait sur des parties micro-cristallisées et rigides de la matière organique (Weber et Huang, 1996; Cornelissen *et al.*, 2000).

En pratique, le Tenax peut être utilisé pour mesurer les différentes fractions. C'est un polymère poreux, basé sur le 2,6-diphényle-p-phénylène oxyde (Figure 5), à forte affinité pour les COH (You *et al.*, 2011). Il agit, si il est présent en quantité suffisante, comme un « puit infini » pour les COH (You *et al.*, 2011).

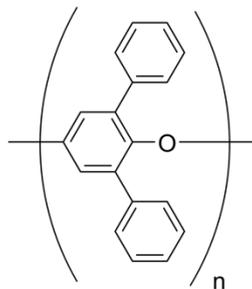


Figure 5: monomère du Tenax : 2,6-diphényle-p-phénylène oxyde.

Les extractions successives au Tenax, appelées « Tenax cinétique », permettent de déterminer la cinétique de désorption des COH étudiés alors que les extractions en un point, appelées « single point extraction », permettent d'estimer leur bioaccessibilité (You *et al.*, 2011).

En effet, une extraction au Tenax de 6h représente 50% des composés hydrophobes désorbables linéairement, soit la moitié de la fraction rapidement désorbable (ou labile) (Cornelissen, Noort et Govers, 1997; You *et al.*, 2011). Cette technique permet une détermination rapide et peu coûteuse de la bioaccessibilité (You *et al.*, 2011; Lydy *et al.*, 2014) avec des limites de détection relativement faibles

(You *et al.*, 2011). Cette technique mesure F_{rap} ainsi qu'une petite partie de F_{slow} (Eq. 1) et elle est bien corrélée à l'exposition des organismes (Lydy *et al.*, 2014). Elle peut donc être appliquée à des composés très toxiques en évitant de sacrifier des êtres vivants (You *et al.*, 2011).

Le remplacement successif du Tenax pendant la même expérience permet d'augmenter continuellement la capacité d'adsorption du polymère, ce qui permet de s'assurer que celle-ci est bien supérieure à celle du sédiment (Cornelissen, Noort et Govers, 1997; Cornelissen *et al.*, 2000; Trimble, You et Lydy, 2008; You *et al.*, 2011). Cela permet aussi de déterminer la courbe de désorption complète des COH étudiés dans l'échantillon sédimentaire en question (Lydy *et al.*, 2014) afin de réaliser ensuite des extractions de 6h.

La proportion de la fraction lente à se désorber ($\log(F_{slow}/F_{rap})$) augmente avec le $\log K_{ow}$ du composé considéré (Knaebel *et al.*, 1994; Schrap, de Vries et Opperhuizen, 1994; Cornelissen, Noort et Govers, 1997). La taille de la molécule a aussi son importance car plus le composé est « gros » plus il diffusera lentement au travers de la matière organique ou des micropores des particules de sédiment (Pignatello, 1990; Cornelissen, Noort et Govers, 1997; You *et al.*, 2011). Enfin, la teneur en carbone organique total (TOC) du sédiment et sa qualité (black carbon ; pigments...) sont des facteurs régissant le fractionnement des composés hydrophobes dans le sédiment et les différentes interactions (You *et al.*, 2011).

La quantité de composés F_{rap} est corrélée à la bioaccumulation dans plusieurs organismes vivants pour les HAP, les PCB et certains pesticides (Lydy *et al.*, 2014). Le Tenax pourrait ainsi être un outil robuste de mesure de la bioaccumulation potentielle (Lydy *et al.*, 2014).

D. Bioconcentration, bioaccumulation et bioamplification

La Figure 6 schématise les différentes notions abordées dans ce paragraphe.

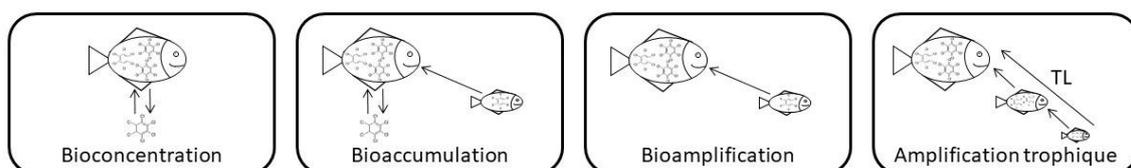


Figure 6 : bioconcentration, bioaccumulation, bioamplification et amplification trophique des contaminants (adapté de la thèse de Mathilde Lauzent, 2017).

1. Bioconcentration

La bioconcentration est le processus par lequel une substance chimique est absorbée par un organisme par voie respiratoire ou cutanée depuis son milieu ambiant (Arnot et Gobas, 2006). Il y a bioconcentration si la concentration dans l'organisme est supérieure à celle mesurée dans son milieu

(Mackay et Fraser, 2000). Un facteur de bioconcentration (BCF) peut être calculé pour un organisme comme la concentration de polluant dans l'organisme ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ poids frais) divisée par celle de l'eau ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$).

2. Bioaccumulation

La bioaccumulation est le processus par lequel une substance chimique est absorbée par un organisme par toutes les voies d'exposition, c'est-à-dire absorption alimentaire, respiratoire et cutanée (Mackay et Fraser, 2000; You *et al.*, 2011). Le facteur de bioaccumulation (BAF, « bioaccumulation factor ») peut être calculé pareillement au BCF, comme étant la concentration de polluant dans l'organisme divisée par celle de son milieu. Le BAF ou le BSAF (facteur de bioaccumulation du biote par rapport au sédiment, en anglais « biota to sediment accumulation factor »), peut être calculé à partir des concentrations du milieu et de l'organisme *in situ* alors que le BCF ne peut être calculé qu'en conditions expérimentales afin de ne pas inclure l'apport trophique.

En général, la bioaccumulation des POP peut être évaluée à partir du $\log K_{ow}$. Cependant, le $\log K_{ow}$ n'est pas un bon indicateur de la bioaccumulation pour les PFAS puisque ce sont des molécules amphiphiles (Wang *et al.*, 2017). Pour cette famille de contaminants, les BCF et BAF augmentent linéairement avec la longueur de la chaîne fluoroalkylée et ces facteurs sont plus faibles pour les PFCA que pour les PFSA (Conder *et al.*, 2008). La variabilité de la bioaccumulation est liée à la toxico-cinétique, au mode de vie et au régime alimentaire spécifique à chaque espèce (Houde, *et al.*, 2006). De plus, elle n'est calculable que pour des composés organiques non ioniques n'étant pas métabolisables (You *et al.*, 2011).

3. Bioamplification

La bioamplification peut être vue comme un « cas particulier de la bioaccumulation » (Lauzent, 2017). Elle correspond au processus par lequel la concentration d'une substance dans un organisme est plus importante que celle de ses proies, à cause de son absorption alimentaire plus rapide que son élimination (Gobas et Morrison, 2000; Mackay et Fraser, 2000).

Elle peut être calculée grâce à plusieurs facteurs. Tout d'abord, le facteur de bioamplification (BMF, en anglais « biomagnification factor ») calculé comme étant la concentration de composés dans le prédateur divisée par celle de la proie (Borgå *et al.*, 2004; Gobas *et al.*, 2009).

Une première complexité dans son calcul est liée au fait que les organismes se nourrissent souvent de plusieurs espèces de proie. De plus, le BMF implique plusieurs hypothèses. D'une part, il doit y avoir un niveau trophique de différence entre le couple proie - prédateur et d'autre part, ce dernier doit être dans un état d'équilibre avec son environnement (Weisbrod *et al.*, 2009). Pour corriger ce biais de

niveaux trophique, le facteur de bioamplification corrigé par le niveau trophique (TL) est calculé comme suit (Conder *et al.*, 2012):

$$\text{Équation 3 : } BMF_{TL} = 10^{\frac{\log\left(\frac{[prédateur]}{[proie]}\right)}{TL_{prédateur} - TL_{proie}}}$$

$$\text{Équation 4 : } TL = 2 + (\delta^{15}N_{prédateur} - \delta^{15}N_{base})/\Delta^{15}N$$

Où le niveau trophique (TL) de base d'un consommateur primaire fixé à 2 et $\Delta^{15}N$ est le facteur d'enrichissement isotopique moyen. Si aucune connaissance spécifique du réseau trophique étudié n'est disponible, alors, il est recommandé d'utiliser la valeur 3,4 ‰ (Borgå *et al.*, 2012).

Ce facteur (BMF_{TL}) a l'avantage d'être directement comparable au facteur d'amplification trophique (TMF). Ce dernier facteur est calculé comme étant la pente de la régression linéaire entre la concentration dans les organismes et leurs niveaux trophiques. Le TMF décrit le comportement du contaminant dans un réseau trophique (Gobas *et al.*, 2009) car il considère l'ensemble du réseau et non pas un seul couple proie-prédateur comme les BMF et BMF_{TL} .

4. Potentiel de bioamplification

Le potentiel de bioamplification d'un contaminant est considéré dès lors que les valeurs de BMF, BMF_{TL} ou TMF sont supérieures à 1. Un aperçu des valeurs trouvées dans la littérature pour les composés de l'étude est donné dans le Tableau 2.

Tableau 2 : valeurs des TMF retrouvées dans la littérature.

composés		TMF	références
PCB	CB 153	généralement > 1	(Bodin <i>et al.</i> , 2008; Byun <i>et al.</i> , 2013; Van Ael <i>et al.</i> , 2013; Kobayashi <i>et al.</i> , 2015; Ren <i>et al.</i> , 2017)
OCP	Lindane	0,67	(Van Ael <i>et al.</i> , 2013)
	p,p'-DDE	généralement > 1	(Byun <i>et al.</i> , 2013; Van Ael <i>et al.</i> , 2013; Ren <i>et al.</i> , 2017)
	p,p'-DDD	généralement > 1	(Van Ael <i>et al.</i> , 2013)
PBDE	BDE 47	généralement > 1	(Law <i>et al.</i> , 2006; Kelly <i>et al.</i> , 2008; Hu <i>et al.</i> , 2010; Poma, Roscioli et Guzzella, 2014; Kobayashi <i>et al.</i> , 2015)
HBCDD	somme α -HBCDD	généralement > 1 généralement > 1	(Tomy <i>et al.</i> , 2004; Law <i>et al.</i> , 2006; Poma, Roscioli et Guzzella, 2014)
PFAS	PFOS	0,9-19,6	(Martin <i>et al.</i> , 2003, 2004; Tomy <i>et al.</i> , 2004, 2009; Houde, Martin, <i>et al.</i> , 2006; Kelly <i>et al.</i> , 2009; Loi <i>et al.</i> , 2011; Xu <i>et al.</i> , 2014; Munoz <i>et al.</i> , 2017)
	PFDA	0,96-19,8	
	PFOA	0,58-13	
	C9-C13	généralement > 1	
	PFCA FOSA	généralement > 1	

L'amplification trophique du CB-153 a largement été étudiée et est généralement supérieure à 1, c'est pourquoi (Borgå *et al.*, 2012) conseille d'inclure ce composé, lorsqu'il est présent, comme référence

positive d'amplification trophique pour évaluer le potentiel d'amplification trophique d'autres composés chimiques. En comparaison le p,p'-DDE montre généralement un potentiel de bioamplification plus important que le CB 153 (Byun *et al.*, 2013; Ren *et al.*, 2017). D'autres composés, comme les PFOS et les PFCA PFDA et PFOA présentent de grandes plages de variabilité de potentiel de bioamplification. L'amplification trophique du BDE-47 est souvent supérieure à 1 car ce composé est majoritaire chez les organismes en raison d'un taux d'absorption élevé de ce congénère mais aussi de la débromation *in vivo* de congénères avec un degré de bromation supérieur tels que le BDE-99 (Stapleton, Letcher et Baker, 2004). Cela entraîne une augmentation de son potentiel de bioamplification. L'estimation de ce potentiel n'est généralement pas possible pour les isomères β - et γ - de l'HBCDD car ils sont très peu présents dans les organismes aquatiques en raison de la métabolisation préférentielle du γ -HBCDD en α -HBCDD (Covaci, Gerecke, *et al.*, 2006) et de la faible abondance du β -HBCDD.

La grande variabilité entre les potentiels de bioamplification présents dans la littérature (Tableau 2) est probablement liée au nombre d'échantillons, au type de tissu analysés (organisme entier ou seulement une partie), aux propriétés physiologiques de chaque espèce, aux différences de réseaux trophiques ainsi qu'aux caractéristiques des milieux étudiés et à leurs variations temporelles (Borgå *et al.*, 2012). C'est pourquoi la prise en compte des TMF comme estimation du potentiel de bioamplification dans les décisions réglementaires est controversée (Conder *et al.*, 2012; Mackay *et al.*, 2016).

III. *Présence des composés étudiés en milieu côtier et estuarien*

Les environnements côtiers et estuariens reçoivent les flux de contaminations de sources anthropiques. Cette partie vise à faire un état de l'art de ce qui est connu pour les composés étudiés, à savoir les PCB, les OCP, les PBDE, l'HBCDD et les PFAS, dans ces interfaces terre-mer. Cela permettra de mieux cerner les compartiments où des informations sont manquantes.

A. *Évolution au cours du temps*

Plusieurs études montrent une évolution des niveaux de contamination en POP au cours du temps.

Une diminution des concentrations en PCB dans le compartiment abiotique est notée. Ainsi par exemple, des carottes sédimentaires du bassin Seine montrent une diminution rapide de la concentration de PCB au cours des années 80 suite à l'interdiction d'usage de ces composés en systèmes ouverts (Lorgeoux *et al.*, 2016).

Cette tendance est également observée dans le compartiment biologique. Nyberg *et al.* (2015) montrent par exemple une diminution de la contamination en PCB, DDT, HCH et HCB pour les poissons

et les moules entre 1969 et 2012 en mer Baltique, avec pour le CB-153 une diminution de 2 à 9% par ans. De plus, Entre 1984 et 2009, une baisse de 81% du niveau de PCB a été relevée pour les blanchons (phoques nouveau-nés) dans l'Etat de Washington alors que la concentration en PBDE augmente fortement de 1984 à 2003 puis semble baisser entre 2003 et 2009. Cela est cohérent avec la réglementation en 1976 et 1977 aux États-Unis et au Canada respectivement qui réduisent les apports en PCB ainsi qu'avec le retrait des formulations des penta- et octa-BDE en 2004 (Ross *et al.*, 2013).

Enfin, Miller *et al.* (2014) montrent une augmentation de la concentration en PBDE dans des œufs d'oiseaux marins au Canada entre 1990 et 2000 suivie d'une diminution de cette contamination entre 2000 et 2010 et une augmentation exponentielle de la concentration en HBCDD, utilisé en remplacement des PBDE. Ils montrent également, sur les mêmes échantillons, entre 1990 et 2010 une augmentation continue de la concentration de PFAS avec cependant une diminution de la concentration en PFOS et PFOA pour plusieurs espèces d'oiseaux marins (cormorans et stariques), en suivant la législation et les restrictions d'usage de ces deux composés. Cette diminution est corrélée avec une augmentation de la proportion de PFTTrDA et de PFUnDA pour les stariques et les pétrels.

Ces variations de niveaux peuvent donc être reliées aux usages de ces composés du fait des entrées en vigueur des réglementations environnementales limitant ou interdisant les usages des composés étudiés.

B. Interface terre-mer

L'interface terre-mer est constituée de plusieurs compartiments abiotiques et biologiques. Le Tableau 3 reprend, de façon non exhaustive, les concentrations retrouvées dans ces compartiments.

Tableau 3 : Niveaux de contamination en PCB, OCP, PBDE, HBCDD et PFAS dans l'eau, les sédiments et certaines espèces biologiques prélevées dans des milieux côtiers et estuariens.

	<i>Eau</i>	<i>Sédiment</i>	<i>Crevettes</i>	<i>Sole</i>	<i>Bar</i>
<i>PCB</i>	2,0 – 21,2 ⁽¹⁾	0,047 – 136 ⁽²⁾	470 – 6200 ⁽³⁾	2100 – 7700 ⁽³⁾	133 – 10478 ⁽⁴⁾
<i>OCP</i>	0,02 – 5,2 ^{(5)*}	1,0 – 17,9 ⁽⁵⁾	91 – 240 ⁽³⁾	230 – 550 ⁽³⁾	18 – 1219 ^{(4)**}
<i>PBDE</i>	0,003 – 0,5 ⁽⁶⁾	0,52 – 1200 ⁽²⁾	0,10 – 0,16 ⁽⁷⁾⁺	0,09 – 0,39 ⁽⁷⁾⁺	-
<i>HBCDD</i>	-	<LD – 1,08 ⁽⁸⁾	28 – 38 ⁽⁹⁾⁺⁺	110 – 1100 ⁽⁹⁾⁺⁺	-
<i>PFAS</i>	0,1-10 ⁽¹⁰⁾	0,2 - 20 ⁽¹¹⁾	4,7 - 9,6 ⁽¹²⁾	0,8 - 26 ⁽¹²⁾	1 - 3 ⁽¹²⁾

Les concentrations dans l'eau sont en ng.L⁻¹, dans les sédiments en ng.g⁻¹ poids sec (ps) et dans les matrices biologiques en ng.g⁻¹ normalisés aux lipides sauf lorsque les cases sont grisées, où les concentrations sont données en ng.g⁻¹ de poids frais. *ΣDDT, **4,4'-DDT, +BDE-47, ++ α-HBCD. (1) (Cailleaud *et al.*, 2007), (2) (Van Ael *et al.*, 2013), (3) (Voorspoels *et al.*, 2004), (4) (Schnitzler *et al.*, 2011), (5) (Tan *et al.*, 2009), (6) (Oros *et al.*, 2005), (7) (Bragigand *et al.*, 2006), (8) (Feng *et al.*, 2012), (9) (Janák *et al.*, 2005), (10) (Ahrens, 2011), (11) (White *et al.*, 2015), (12) (Munoz *et al.*, 2015).

Les composés étudiés sont retrouvés de façon ubiquiste dans l'environnement côtier et estuarien. Malgré leur réglementation dans les années 80, les PCB présentent toujours des niveaux très élevés par rapport aux autres familles de contaminants. Cependant, les niveaux sont généralement bien plus faibles dans l'eau que dans les sédiments ou les organismes qui représentent des « puits » de contamination (Gustafsson, Gschwend et Buessler, 1997; Dachs *et al.*, 1999, 2002; Nizzetto *et al.*, 2010; Ahrens et Bundschuh, 2014; Chen *et al.*, 2016; Iqbal *et al.*, 2017). Dans le but de caractériser les principales voies d'exposition auxquelles les organismes sont exposés, l'eau ne sera donc pas étudiée par la suite.

Alors que les compartiments abiotiques sont relativement bien documentés, notamment en estuaire de Seine où les PCB sont suivis dans les sédiments grâce aux différents projet du GIP Seine Aval ("GIP Seine Aval : Un estuaire support de vie : Contamination sédimentaire"), les compartiments biologiques le sont moins. Cependant, les organismes vivants sont des intégrateurs de la contamination en COH. Grâce à certaines espèces bioindicatrices, comme les huitres ou les moules (Munsch *et al.*, 2013, 2019), les contaminants peuvent être dosés en s'affranchissant des variations journalières des niveaux de composés dues aux vents, aux courants et aux autres phénomènes météorologiques. En effet, les organismes intègrent la contamination durant leur temps de séjour dans la zone étudiée. De plus, certains organismes sentinelles, tels que les mammifères marins pour les écosystèmes océaniques (Bossart, 2011) ou le gammare en eau douce (Cribiu *et al.*, 2018) peuvent être utilisés afin de détecter un changement de la qualité environnementale du milieu.

L'interface terre-mer étant un écosystème complexe, plusieurs taxons doivent être étudiés simultanément pour mieux comprendre l'écodynamique des polluants.

1. Oiseaux marins

Les oiseaux marins, grâce à leur position trophique élevée et leur présence ubiquiste sur les côtes, permettent une bonne intégration de la contamination de l'interface terre-mer ainsi qu'une comparaison entre les environnements côtiers. De plus, les oiseaux marins ayant une taille suffisante, il est possible de réaliser des prélèvements sanguins afin de ne pas sacrifier l'animal. Le sang étant un fluide de transit et non de stockage, il permet de déterminer ce à quoi l'animal est réellement exposé sur le site de prélèvement en s'affranchissant de la contamination éventuellement stockée. Alors que l'imprégnation chimique de ces prédateurs aviaires est relativement bien connue aux pôles, les milieux estuariens tempérés, comme l'estuaire de Seine, n'ont peu, voire aucune donnée disponibles pour ces contaminants (Tableau 4).

Tableau 4 : concentrations en ng.g⁻¹ de plasma de PCB, de la somme des HCB, trans-nonachlore et 4,4'-DDE, BDE 47 et PFOS dans le plasma, sang ou sérum d'oiseaux marins d'après la littérature.

Réf.	Année	Site de prélèvement	Espèce	PCB		$\Sigma_{\text{HCB, trans nonachlor, 4,4'-DDE}}$		BDE 47		PFOS									
				Moyenne± écart-type	Médiane (min - max)	Moyenne± écart-type	Médiane (min - max)	Moyenne± écart-type	Médiane (min - max)	Moy.± e	Médiane (min-max)								
1	2001	Norvège Helgeland	Larus fuscus	637		39 ± 7													
		Norvège Troms		Σ_{26} 1 342		35 ± 13													
		Norvège mer		1 239		17 ± 7													
2	2004	Norvège Sklinna	Phalacrocorax aristotelis	Σ_7	1 178	633		1		30 ± 8	28								
3	2005	Norvège Helgeland	Helgeland	Σ_7	21 ± 25	14 (2-160)	20 ± 31	13 (1-207)	2 ± 2	2 (0-19)	33±16	34 (8-79)							
4	2008	hémisphère sud	Diomedea exulans	Σ_7	30 ± 80	6 (0-676)	10 ± 7	8 (0 - 41)	1 ± 0	1 (0 - 2)									
5	2008	Chine Qingyuan	Amaurornis phoenicurus	Σ_{13}	265 ± 106	265 (190-340)			3 ± 3	3 (0 - 9)									
			Gallinago stenura						6 (6 - 6)		2 ± 2	2 (0 - 3)							
			Ardeola bacchus						2		3								
			Centropus bengalensis								340 ± 156		340 (230-450)						
			Streptopelia chinensis								0 ± 0		0 (0 - 0)						
			Streptopelia decaocto								1								
			Phasianus colchicus						6		1								
Coturnix coturnix	5		0																
6	2008 - 2009	Iceland Shetland	Stercorarius skua	Σ_{153}	147 ± 26	147 (107 - 1 660)	449 ± 818	517 (135-1317)	9 ± 39	12 (0-127)									
									Bjørnøya Hiver en Europe	407 ± 820		410 (112 - 1 191)		435 ± 992	481 (70-1374)	9 ± 21	9 (3 - 66)		
									Hiver en Afrique	396 ± 645		414 (212 - 752)		439 ± 667	455 (230-688)	3 ± 8	5 (1 - 6)		
									Hiver en Amérique	104 ± 212		96 (32 - 509)		164 ± 335	169 (43-854)	7 ± 12	7 (2 - 21)		
									Hiver en Europe	106 ± 239		92 (33 - 384)		108 ± 270	88 (27-385)	6 ± 11	5 (1 - 19)		
									Hiver en Afrique	61 ± 115		58 (22 - 218)		91 ± 180	93 (27-257)	3 ± 10	5 (0 - 12)		
									Hiver en Europe	70 ± 119		71 (23 - 175)		66 ± 134	73 (14-295)	4 ± 7	4 (1 - 10)		
Hiver en Afrique	27 ± 57		22 (9 - 279)		40 ± 83	37 (12-378)	3 ± 4	3 (1 - 7)											
2009	Royaume Uni	Shetland								30	30 (10-78)								
7	2009	Royaume Uni Shetland	Stercorarius skua	Σ_7	147 ± 26		71 ± 14												

				14 ± 2		6 ± 1		
8	2009	Svalbard	Somateria mollissima	1 ± 1	0 (0 - 3)	2 ± 1	1 (0 - 4)	
		Finlande Tvarminne		4 ± 3	4 (1 - 13)	2 ± 1	2 (1 - 7)	
	2011	Svalbard		1 ± 0	0 (0 - 3)	3 ± 1	3 (1 - 5)	
		Finlande Tvarminne		7 ± 5	5 (2 - 26)	6 ± 6	5 (2 - 33)	
9	2011-	Terre Adélie	Catharacta maccormicki	1 ± 1	0 (0 - 2)	1 ± 1	1 (0 - 3)	
		Kerguelen		1 ± 0	0 (0 - 1)	6 ± 2	5 (4 - 9)	
	2012	Archipel de Crozet		1 ± 1	0 (0 - 2)	2 ± 2	2 (1 - 6)	
		Ile d'Amsterdam		0 ± 0	0 (0 - 0)	2 ± 1	2 (1 - 3)	
10	2012	Svalbard	Rissa tridactyla					10 ± 1
11	2012	Svalbard	Rissa tridactyla					10 ± 3
12	2013	Terre Adélie	Stercorarius maccormicki					6 ± 5 5 (1-12)
			Pagodroma nivea					1 ± 0 1 (0-1)
13	2014	Pakistan Rawalpindi	Milvus migrans			2		1
			Athene brama			5		1
14	2014	Gran Canaria	Calonectris borealis					6 ± 3
		Murcia						42 ± 11
		Menorca						30 ± 12
		Tunisia						12 ± 2
		Crete					31 ± 17	
15	2016	Svalbard	Rissa tridactyla					13 ± 6

1 (Bustnes et al., 2006), 2 (Herzke et al., 2009), 3 (Bustnes et al., 2009), 4 (Carravieri et al., 2014), 5 (Liu et al., 2010), 6 (Leat, Bourgeon, Magnusdottir, et al., 2013), 7 (Bourgeon et al., 2013), 8 (Fenstad et al., 2016), 9 (Carravieri et al., 2017), 10 (Blévin, Angelier, et al., 2017), 11 (Tartu, Gabrielsen, et al., 2014), 12 (Munoz Labadie, et al., 2017), 13 (Abbasi et al., 2017), 14 (Escoruela et al., 2018), 15 (Costantini et al., 2019).

Σ_7 : CB-28 ; CB- 52 ; CB- 101 ; CB- 118 ; CB-128 ; CB- 138 ; CB- 153 ; CB-164 ; CB-180.

Σ_{13} : CB-28 ; CB-66 ; CB-74 ; CB-99 ; CB-105 ; CB- 118 ; CB- 138 ; CB- 153 ; CB-180 ; CB-187 ; CB-190.

Σ_{26} : CB-28 ; CB-47 ; CB-52 ; CB-66 ; CB-74 ; CB-99 ; CB-105 ; CB-110 ; CB-118 ; CB-128 ; CB-137 ; CB-138 ; CB-141 ; CB-149 ; CB-151 ; CB-153 ; CB-156 ; CB-157 ; CB-170 ; CB-180 ; CB-183 ; CB-187 ; CB-189 ; CB- 194 ; CB-196 ; CB-206.

L'imprégnation chimique des oiseaux marins (Tableau 4) est très variable selon les espèces (Liu *et al.*, 2010) mais aussi en fonction des zones de vies et de migration (Leat, Bourgeon, Magnusdottir, *et al.*, 2013; Carravieri *et al.*, 2014; Fenstad *et al.*, 2016; Escoruela *et al.*, 2018). De plus, malgré leur réglementation, certains composés comme les PCB sont présents à de très forts niveaux même si une tendance à la diminution est remarquable au fil des années de prélèvement (Tableau 4).

2. Les poissons plats

Le terme de « poisson plat » correspond au nom vernaculaire des « pleuronectiformes » venant du grec « pleura » côté, et « nektos » nager. Les pleuronectiformes sont un ordre de poissons à nageoires rayonnées. Ces poissons étant asymétriques, ils nagent sur un de leurs flancs. Alors que les larves de ces poissons présentent une symétrie identique aux autres ordres, lors de la métamorphose des pleuronectiformes, les deux yeux migrent du même côté du corps alors que la bouche ne change ni de position, ni d'orientation. La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** représente, à l'échelle, les principales espèces de poissons plats.

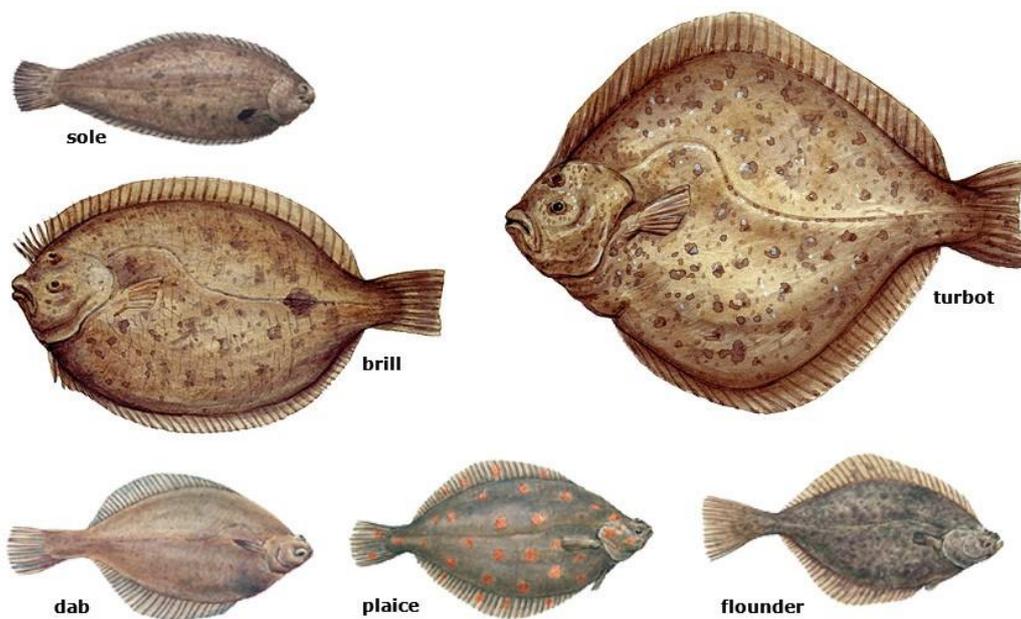


Figure 7 : illustration de quelques poissons plats. Sole, barbue (en anglais « brill »), turbot, limande (en anglais « dab »), plie (en anglais « plaice »), flet (en anglais « flounder »). Image du site <https://www.ecomare.nl/en/in-depth/reading-material/animals/animals-the-mud-flats/flatfish/>

a. Niveaux

Bien que quelques données sur les poissons plats soient déjà disponibles dans la littérature, les niveaux de polluants organiques dans des espèces d'intérêt halieutique majeur, comme la sole commune, ou plus généralement des données sur les jeunes stades de vie des poissons plats ne sont que peu documentées (Tableau 5).

Tableau 5 : concentrations des 7 PCB indicateurs et de la somme du PFOS et du PFOA dans les poissons plats (individus entiers éviscérés, sauf si organe précisé) d'après la littérature. Les concentrations sont données en ng.g⁻¹ poids sec pour les PCB (les cellules grisées sont en ng.g⁻¹ poids frais) et en ng.g⁻¹ poids frais pour les PFAS.

Ref.	Année	Site de prélèvement	Espèces	PCB indicateurs		PFOA et PFOS	
				Moyenne ± écart-type	Médiane (min - max)	Moyenne ± écart-type	Médiane (min - max)
1	2003	Mer d'Ariake, Japon	flet (foie)			70	(3 - 179)
2	2008	Affluent de la Seine Tancarville	flet	362 ± 100			
	2009	Bassins portuaires Port 2000	sole	249 ± 28 434 ± 210 543 ± 361			
3	2008	Marseille	sole	18 661 ± 12 582			
		Saintes-Maries-de-la-Mer		7 878 ± 10 174			
		Port la Nouvelle		14 658 ± 8 821			
		Port Vendres		27 568 ± 28 143			
4	2009	Estuaire de Mondego, Portugal	flet sole	5 3			
5	2008 - 2012	Mer de Barents	flétan	7 ± 11	3 (2 - 29)	1 ± 1	1 (0 - 2)
6	2010	Estuaire de l'Escaut	sole		18 (4 - 106)		
			flet		50 (5 - 163)		
7 et 8	2012	Estuaire de Gironde	sole flet	23 ± 18	(10 - 53)		(1 - 26) (1 - 29)

1 (Nakata *et al.*, 2006), 2 (Fisson, 2016), 3 (Dierking *et al.*, 2009), 4 (Baptista *et al.*, 2013), 5 (Carlsson *et al.*, 2016), 6 (Van Ael *et al.*, 2013), 7 (Munoz *et al.*, 2017), 8 (Lauzent, 2017).

Pour les PCB, les soles prélevées en méditerranée (Dierking *et al.*, 2009) sont plus imprégnées que celles prélevées aux abords de l'estuaire de Seine (Fisson, 2016), qui sont, elles même, plus imprégnées que celles de l'estuaire de Gironde (Lauzent, 2017) (individus adultes). Les niveaux les plus faibles retrouvés dans les poissons plats sont ceux d'un estuaire portugais (Baptista *et al.*, 2013). L'estuaire de l'Escaut (Van Ael *et al.*, 2013) présente des niveaux chez la sole et le flet plus élevés que chez le flétan pêché en mer de Barents (Carlsson *et al.*, 2016). Il est cependant à noter que le flétan, bien qu'étant un poisson plat, vit dans des environnements très différents des estuaires et, de par sa grande taille, ne consomme pas les mêmes proies que les soles ou les flets. Pour cette espèce, il est possible de comparer les familles de contaminants entre elles et les PCB ont des niveaux supérieur aux PFAS (Carlsson *et al.*, 2016). Le flétan pêché en mer de Barents (Carlsson *et al.*, 2016) possède, comme pour les PCB, une contamination plus faible que la sole et le flet provenant d'un estuaire, en l'occurrence celui de la Gironde (Munoz *et al.*, 2017). Cette dernière étude est également la seule à mettre en évidence la contamination plus élevée en PFAS des soles juvéniles par rapport aux soles adultes (Munoz *et al.*, 2017). Peu de données sont présentes dans la littérature pour les PFAS (Tableau 5).

Concernant l'HBCDD, une étude parue en 2005 (Janák *et al.*, 2005) compare la sole et la plie. La sole (filet : 121 – 1113 ng.g⁻¹ poids lipidique, foie : 100 – 680 ng.g⁻¹ poids lipidique) présente des niveaux largement supérieurs à la plie (filet : 38 ng.g⁻¹ poids lipidique ; foie : 27 – 32 ng.g⁻¹ poids lipidique) quel que soit le tissu étudié.

b. Organotropisme

Pour les poissons plats, très peu de données de distribution de la contamination par organe sont disponibles. En effet, seulement l'étude de Janák *et al.* (2005) présente des teneurs en HBCDD équivalentes dans les filets et dans les foies de soles et de plies.

Cependant, l'organotropisme n'est pas identique pour toutes les familles de composés. En effet, les composés lipophiles (e.g. PCB, OCP) vont être stockés dans des tissus adipeux (Curley *et al.*, 1971; Yordy *et al.*, 2010; Baynes, Dix et Riviere, 2012) et peuvent être partiellement métabolisés dans le foie chez les poissons osseux (Fossi *et al.*, 2002) alors que les PFAS vont être stockés dans des organes riches en protéines comme le foie et les reins (Luebker *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2003; Stahl, Mattern et Brunn, 2011). Par exemple, pour le requin du Groenland les concentrations en PCB les plus élevées sont retrouvées dans le foie, le muscle blanc (considéré comme un organe de stockage à long terme) et la graisse ventrale (Corsolini *et al.*, 2014). Dans le cas de la chevaine les concentrations en PFAS vont de la plus forte à la plus faible dans l'ordre suivant: plasma > foie > branchies > vésicule biliaire > gonades > muscles (Labadie et Chevreuil, 2011). Enfin, pour l'espadon, les PFAS sont principalement retrouvés dans le foie et les gonades alors qu'il n'y a pas de différence significative entre les muscles, gonades et foies pour les PCB (Munsch *et al.*, 2020). De plus, certaines études montrent des concentrations élevées dans les gonades et les œufs (Corsolini *et al.*, 2005; Peng *et al.*, 2010; Ahrens *et al.*, 2015) montrant un transfert de contaminants des parents vers la descendance et une voie d'élimination possible chez la femelle.

3. Invertébrés

Les invertébrés sont la base de l'alimentation pour beaucoup d'espèces de poissons benthiques (comme la sole) ou démersales (comme le bar). Les bivalves filtreurs tels que les moules et les huitres sont très souvent utilisés comme bioindicateurs de la qualité des eaux (Claisse, 1989; Lauenstein, 1995; Choi *et al.*, 2010; Munsch *et al.*, 2013; Burgeot *et al.*, 2017). Cependant ces organismes filtreurs intègrent la contamination de la colonne d'eau et ne font pas partie du réseau trophique benthique. Les invertébrés benthiques, proies principales des poissons plats, sont en revanche relativement peu étudiés dans la littérature. Hors, ce sont aussi de bons indicateurs de la contamination benthique des environnements estuariens. Ils peuvent être sélectionnés soit pour leur ubiquité dans les milieux.

Tableau 6 : concentrations des 7 PCB indicateurs, de l'HBCDD et de la somme du PFOS et du PFOA dans les invertébrés benthiques d'après la littérature.

ref	année	site	espèce	PCB indicateurs		HBCDD		PFOS + PFOA	
				Moyenne ± écart-type	Médiane (min – max)	Moyenne ± écart-type	Médiane (min – max)	Moyenne ± écart-type	Médiane (min – max)
1	1999-2001	mer du Nord	mollusques bulot (entier)			35	(29 – 47)		
2	2001 - 2002	mer Baltique	Macoma/Limecola balthica		(88 – 110)				
3	2003	mer d'Ariake, Japon	palourde (tissus mous)					8 (8 – 11)	
4	-	mangroves de Mandai, Singapour	palourde	109		13			
5	2010	Lagon Sacca di Goro, Italie	Ruditapes philippinarum	214 ± 60	246 (145 – 251)	25 ± 35	5 (4 – 66)		
6	2012	Estuaire de Gironde	Scrobicularia plana Copépodes					(0 – 1) (1 – 2)	
7	2008 2010 2013	estuaire et côtes, Corée	palourde bigorneau asiatique nérites					51 ± 103 8 (1 – 234) (0 – 1)	
4	-	mangroves de Mandai, Singapour	annélides vers	80		14			
3	2003	mer d'Ariake, Japon	arénicole					82 (70 – 99)	
8	2010	estuaire de l'Escaut	polychète		2 177 (582 – 3 488)				
6	2012	Estuaire de Gironde	Nereis diversicolor					(6 – 36)	
1	1999-2001	mer du Nord	crustacés crabe (abdomen)				< 30		
9	2001	estuaire de l'Escaut	crevette (entière)			43	(40 – 46)		
10	2001	estuaire de l'Escaut	crevette (entière)				(562 – 727)		
3	2003	mer d'Ariake, Japon	crabe					10 (6 – 14)	
8	2010	estuaire de l'Escaut	crevette grise crabe crabe		586 (236 – 2 353) 3 912 (1 887 – 18 003) 4 957 (2 258 – 11 987)				
7	2011	estuaire et côtes, Corée	crabe					(0 – 2)	
6	2012	Estuaire de Gironde	Carcinus maenas					(4 – 6)	

			Palaemon longirostris				(1 – 4)
			Crangon crangon				(5 – 10)
11	2012	mer de Barents	crevette (entière)	2 ± 1	2 (1 – 3)		3 ± 1 3 (2 – 4)
12	2013	baie de San Blas, Argentine	Neohelice granulata	519 ± 549	188 (0 – 1 446)		
			Cyrtograpsus altimanus	476 ± 435	358 (0 – 1 346)		

Les concentrations sont données en $ng.g^{-1}$ normalisés aux lipides pour les PCB et l'HBCDD et en $ng.g^{-1}$ poids frais pour les PFAS.

1 (Morris et al., 2004a), 2 (Pikkarainen, 2007), 3 (Nakata et al., 2006), 4 (Zhang, Bayen et Kelly, 2015), 5 (Casatta et al., 2015), 6 (Munoz et al., 2017), 7 (Naile et al., 2010), 8 (Van Ael et al., 2014), 9 (Janák et al., 2005), 10 (Verslycke et al., 2005), 11 (Carlsson et al., 2016), 12 (Commendatore et al., 2018).

côtiers et estuariens, soit car certaines espèces sont typiques de certaines conditions, faisant d'eux des organismes sentinelles. Comme le montre le Tableau 6, peu de données sur ces espèces ou taxons sont disponibles dans la littérature.

Comme pour les poissons plats, les mollusques, malgré les différences entre les espèces, sont plus contaminés en PCB en méditerranée (Casatta *et al.*, 2015) qu'ailleurs (Pikkarainen, 2007; Zhang, Bayen et Kelly, 2015). Cependant, les mollusques sont moins imprégnés que les annélides et les crustacés. Pour ces deux derniers taxons, l'estuaire de l'Escaut présente les valeurs les plus élevées. Pour l'HBCDD, peu de différences de niveaux sont à noter en fonction des taxons (Morris *et al.*, 2004a). Les mangroves de Mandai (Zhang, Bayen et Kelly, 2015) sont, comme pour les PCB, relativement préservées par rapport aux autres sites étudiés alors que Verslycke et al. (2005) mettent en évidence un point chaud de la contamination pour des crevettes dans l'estuaire de l'Escaut, à proximité du port d'Anvers. A l'inverse des PCB, les PFAS semblent en plus forte concentration dans les annélides que dans les crustacés (Nakata *et al.*, 2006; Munoz *et al.*, 2017). Chez les mollusques, les niveaux sont relativement faibles sauf pour le bigorneau asiatique qui présente de très fortes variations de niveaux (Naile *et al.*, 2010). Quel que soit le taxon, la mer d'Ariake présente des niveaux de PFAS plus élevés que l'estuaire de Gironde (Nakata *et al.*, 2006; Munoz *et al.*, 2017).

4. Sédiments

Afin de mieux appréhender la provenance de la contamination des poissons plats, il est également nécessaire d'étudier celle de leur milieu de vie, à savoir le sédiment.

L'Escaut présentait en 2000 des concentrations très importantes en PCB (Covaci *et al.*, 2005) (Tableau 7). Un effet de dilution de la concentration en CB 153 peut être observé entre les sédiments du fleuve Po (Luigi, Giuseppe et Claudio, 2015) en Italie et ceux de la lagune Sacca di Goro (Casatta *et al.*, 2015) à l'embouchure de ce fleuve. Enfin, l'estuaire de Gironde et ses affluents (Lauzent, 2017) ainsi que la mer Baltique (Pikkarainen, 2007) montrent de très faibles concentrations en CB 153 (Tableau 7). La mer Baltique était également plus faiblement contaminée en PCB que les autres sites pour les mollusques (Pikkarainen, 2007).

Pour l'HBCDD, les plus fortes concentrations ont été retrouvées avant les années 2000, et souvent à proximité des sources de ce composé (zones fortement industrialisées, notamment autour de la ville de Mozon en Espagne (Eljarrat *et al.*, 2004)) (Sellström *et al.*, 1998; Eljarrat *et al.*, 2004; Morris *et al.*, 2004a; Guerra, Eljarrat et Barceló, 2008) (Tableau 7). Depuis les années 2010, les concentrations relevées dans les sédiments sont beaucoup plus faibles (de l'ordre de quelques $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ poids sec) (Hloušková *et al.*, 2014; Casatta *et al.*, 2015; Luigi, Giuseppe et Claudio, 2015; Sühling *et al.*, 2015a) (Tableau 7).

Tableau 7 : concentrations du CB-153, de l'HBCDD et du PFOS en ng.g⁻¹ poids sec de sédiments européens marins, estuariens et de rivières d'après la littérature.

Ref.	Année	Site de prélèvement	PCB-153		HBCDD		PFOS		
			Moyenne ± écart-type	Médiane (min - max)	Moyenne ± écart-type	Médiane (min - max)	Moyenne ± écart-type	Médiane (min - max)	
1	1995	Rivière Viskan, aval de la source de pollution, Suède			480	(54 - 1 590)			
		1				nd			
		2				(nd - 11)			
		3				(230 - 240)			
		4	Rivière Viskan, amont de la source de pollution, Suède				(4 300 - 4 300)		
		5				(2 700 - 2 700)			
		6				(6 400 - 7 600)			
		7				(nd - 9)			
		8				(nd - 4)			
					nd				
2	1996-1997	Suède			1	(0,2 - 2)			
	2000	Rivière Viskan, amont de la source de pollution, Suède				nd			
		Rivière Viskan, aval de la source de pollution, Suède			10	(1 - 25)			
3	1999	Ouest de l'Escaut			10 ± 25	(nd - 99)			
	2000	Pays-Bas			3 ± 4	(nd - 10)			
		Angleterre			199 ± 364	(nd - 1 680)			
	2001	Bassin de l'Escaut			60 ± 223	(nd - 950)			
-		Baie de Dublin, Irlande			3 ± 5	(nd - 12)			
4	2000	Escaut	27 ± 7	26 (15 - 46)					
5	2000	Pays-Bas			3	(nd - 7)			
6	2001	Ouest de l'Escaut			38	(14 - 71)			
7	2001 - 2002	Mer Baltique		(0,01 - 2)					
8	2000 - 2002	Estuaire de Mersey, Angleterre	5 ± 12	2 (0,4 - 54)					
9	2001 et 2003	Estuaire de Seine	2 ± 2	1 (nd - 4)					
10	-	Rivière Cinca, amont de la source, Espagne				nd			
		Rivière Cinca, aval de la source, Espagne			302	(90 - 514)			
11	2003	Drammensfjord, Norvège			3	(nd - 14)			

12	-	Rivière Cinca, Puente de las Pilas Rivière Cinca, Monzon Rivière Cinca, Alcolea de Cinca Rivière Cinca, Fraga			nd 2 658 77 48	
13	2006	Fleuve de l'Ebre, Espagne			2 ± 2	2 (nd - 5)
14	2008 2009	Ouest de l'Escaut Elbe Seine Ems				0,07 ± 0,01 0,8 ± 0,1 1,5 ± 0,3 1,9 ± 0,3
15	2010	République Tchèque			9	3 (1 - 44) 5 2 (0,2 - 18)
16	2010	Po, Italie	12 ± 5	11 (7 - 19)	3 ± 4	2 (0,2 - 10)
17	2010	Estuaire de l'Escaut		1 (0,1 - 34)		
18	2010	Rivière de l'Orge, France				4,3 ± 0,3
19	2010	Lagon Sacca di Goro, Italie	2 ± 1	1 (1 - 3)	0,07 ± 0,007	0,07 (0,06 - 0,07)
20	2012	Rivières françaises				0,7 ± 2,0 0,2 (nd - 20)
21	2012 - 2013	Côtes nord de l'Angleterre Côtes sud de l'Angleterre Frise-Orientale, Allemagne Baie de Jade et estuaire de Weser, Allemagne Mer du Nord Rivière de l'Elbe, Allemagne			0,3 ± 0,5 0,5 ± 0,7 0,2 ± 0,2 0,5 ± 1,2 0,1 ± 0,2	0,1 (0,05 - 1) 0,05 (nd - 2) 0,1 (0,03 - 0) 0,1 (nd - 4) nd (nd - 0,5)
22	2014 2015 2015 - 2016	Estuaire de Gironde Lot Garonne		(nd - 2) (0,2 - 2) (0,2 - 2)		
23	2015 2016	Delta de l'Edre, Espagne				Automne Hiver Printemps - été 13 ± 12 (nd - 55) 2 ± 2 (nd - 9) nd nd

1 (Sellström et al., 1998), 2 (Remberger et al., 2004), 3 (Morris et al., 2004a), 4 (Covaci et al., 2005), 5 (Klamer et al., 2005), 6 (Verslycke et al., 2005), 7 (Pikkarainen, 2007), 8 (Vane, Harrison et Kim, 2007), 9 (Cachot et al., 2006), 10 (Eljarrat et al., 2004), 11 (Covaci et al., 2006), 12 (Guerra, Eljarrat et Barceló, 2008), 13 (Guerra, Eljarrat et Barceló, 2010), 14 (Esparza et al., 2011), 15 (Hloušková et al., 2014), 16 (Luigi, Giuseppe et Claudio, 2015), 17 (Van Ael et al., 2014), 18 (Labadie et Chevreuil, 2011), 19 (Casatta et al., 2015), 20 (Munoz et al., 2015), 21 (Sührling et al., 2015a), 22 (Lauzent, 2017), 23 (Pignotti et al., 2017).

Les PFAS sont, comme pour l'HBCDD, plus présents dans des sites proches des sources de pollution (Labadie et Chevreuil, 2011; Hloušková *et al.*, 2014; Munoz *et al.*, 2015) (Tableau 7). De plus, un suivi saisonnier sur le delta de l'Edre en Espagne a montré une forte diminution de la contamination de l'automne à l'été des niveaux de PFAS dans les sédiments (Pignotti *et al.*, 2017) (Tableau 7). Ceci pourrait être expliqué par le phénomène d'érosion côtière liées aux forts courants hivernaux qui emmènent les sédiments superficiels vers le large. De plus, la diminution d'abondance relative des composés à courte chaîne peut être liée à de forts épisodes pluvieux au cours de l'hiver et du printemps, conduisant à une re-suspension sédimentaire (Pignotti *et al.*, 2017) et une diminution de la salinité entraînant une plus forte solubilité des composés à chaîne courte.

C. Site d'étude et compartiments étudiés

Cette thèse s'intéresse à la dynamique des polluants dans l'estuaire de Seine. En effet, l'estuaire de Seine est classé réserve naturelle nationale depuis 1997, notamment grâce à ses vasières. Il abrite de nombreuses espèces d'oiseaux marins et une nurserie importante pour la vie aquatique. Néanmoins, cet estuaire modèle est fortement anthropisé. D'abord, la Seine traverse de nombreuses zones agricoles, industrielles mais aussi urbaines ainsi que de grands ports de commerce comme le port de Rouen et celui du Havre. Puis, ce fleuve se jette en Manche au Nord de la France, au niveau de la ville portuaire Le Havre. Outre les pressions anthropiques physiques, comme le dragage de chenaux de navigation, la construction de digues et des infrastructures portuaires, les pollutions sonores, lumineuses, biologiques et chimiques sont aussi à noter. Il apparaît donc important de mieux caractériser les différentes pressions et notamment la pression chimique pour cet estuaire.

Plusieurs manques de connaissances en ce qui concerne les POP tant historiques que d'intérêts émergents ont été notés suite à l'analyse bibliographique. En effet, les niveaux et les voies de contamination des prédateurs supérieurs tel que les oiseaux marins sont peu caractérisés et compris. De plus, si la contamination de la sole par les POP est quant à elle caractérisée, sa dynamique et les voies d'exposition restent mal connues. Enfin, le compartiment benthique reste très largement sous-étudié.

Dans un premier temps, quatre espèces d'oiseaux marins sur quatre sites ont été choisies afin de prendre en compte toutes les typologies d'habitat et les modes d'alimentation possibles en milieu estuarien et côtier. Le site « Le Havre », au sein même de la ville du même nom représente un habitat urbain. Le site « Îlot du Ratier », un banc de sable qui est à la fois un reposoir pour les espèces migratrices et une zone de nidification dans l'estuaire de Seine est un habitat estuarien. L'habitat côtier est représenté par le site « Antifer ». Enfin, le site « Chausey » représente un environnement insulaire, plus loin des sources de contamination. De plus, les quatre espèces ont des habitudes alimentaires

différentes : le cormoran huppé (*Phalacrocorax aristotelis*) et le goéland marin (*Larus marinus*) se nourrissent principalement de poisson (Barrett *et al.*, 1990; Buckley, 1990) contrairement au goéland argenté (*Larus argentatus*) et au goéland brun (*Larus fuscus*) qui sont tous les deux omnivores (Bukacińska, Bukaciński et Spaans, 1996; Coulson et Coulson, 2008). Cependant, uniquement des poussins ont été échantillonnés juste avant leur envol. Ceci permet de s'affranchir de l'histoire de vie des individus car les poussins sont inféodés à leur nid. Par ailleurs, seul un prélèvement sanguin est effectué sur l'oiseau juste avant son envol. Ceci permet, outre le fait de ne pas sacrifier l'individu, de s'affranchir de la contamination de la mère (Espín *et al.*, 2016) car le poussin est déjà âgé, et de ne mesurer que la contamination induite localement.

La sole commune *Solea solea* a également été choisie, de par son intérêt écologique et économique. C'est une espèce d'intérêt halieutique majeur, qui a une présence ubiquitaire dans la zone Manche Est. Hors, la capacité de renouvellement du stock en Manche Est provenant de l'estuaire de Seine est largement en dessous de ce qu'il devrait être. En effet, le nombre de jeunes soles adultes sortant de l'estuaire devrait être bien plus important que ce qu'il est actuellement par rapport à la surface de la nourricerie de l'estuaire du fait des conditions hydrologiques naturelles et du phénomène de dérive larvaire (Rochette *et al.*, 2013; Archambault *et al.*, 2016). Ainsi, le renouvellement de la population de cet estuaire est impacté par des actions anthropiques comme la réduction de la surface des nourriceries mais aussi en raison de leur qualité environnementale ainsi qu' à cause de l'exploitation des ressources marine par la pêche (Rochette *et al.*, 2013). Les soles juvéniles sont donc de bonnes sentinelles pour l'évaluation de la qualité d'un milieu. De plus, les soles communes sont en haut de chaîne trophique benthique, ce qui permet d'intégrer la contamination de ce réseau trophique et de mieux en comprendre le fonctionnement.

Afin d'avoir une vision plus fine de ce transfert de contamination, des invertébrés benthiques ont été échantillonnés. Seize espèces réparties dans trois taxons (bivalves, polychètes et crustacés) ont été choisies car elles sont soit déjà connues comme étant des proies des soles, ou ont été ciblées suite à leur observation dans les contenus stomacaux des poissons prélevés. De plus, ces espèces sont soit ubiquistes dans l'estuaire de Seine, soit typiques des secteurs étudiés. En effet, l'estuaire de Seine est divisé en plusieurs zones, qui ont servi pour la définition des « secteurs » de prélèvement. Ces secteurs sont définis par la morphologie de l'estuaire de Seine puisque ce dernier est divisé par des digues submersibles séparant le chenal des fosses nord et sud. Enfin, un secteur (Embouchure) a été ciblé comme étant celui le plus au large de l'estuaire.

Enfin, pour avoir une estimation actuelle de l'état de contamination sédimentaire auquel sont réellement exposées les soles échantillonnées, des sédiments fins ont été prélevés sur chacun des sites

de prélèvements des invertébrés. En effet, les sédiments fins sont l'habitat privilégié de ces poissons plats et de leurs proies.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

I. Analyse des contaminants

A. Dans les plasmas d'oiseaux marins

1. Prélèvement et stockage des plasmas d'oiseaux marins

L'échantillonnage a été pensé pour couvrir les différentes typologies d'habitat et l'écologie trophique d'un estuaire fortement anthropisé, l'estuaire de Seine, dans le cadre du projet ECOTONES (Effets de la COntamination sur les OrgaNismes de l'estuaire de la Seine). Pour cela, quatre sites ont été choisis, représentant chacun une typologie d'habitat des oiseaux marins. Le site « Le Havre » (N49°29', E0°12') représente un habitat urbain, le site « Îlot du Ratier » (N49°25'46", E0°08'7") est une île artificielle, créée en 2005 en guise de mesure compensatoire de la construction de « Port 2000 » par le Grand Port Maritime du Havre, représentant un habitat estuarien. Puis, l'habitat côtier de ces oiseaux est représenté par le site des falaises d'« Antifer » (N49°40'42", E0°09'45.4") alors que le site « Chausey » (N48°53', W1°49') est un habitat insulaire, plus loin des sources de contamination. De plus, quatre espèces ont été choisies pour représenter la diversité de l'écologie trophique d'un estuaire. Parmi elles, deux espèces principalement piscivores ont été sélectionnées : le cormoran huppé (*Phalacrocorax aristotelis*) et le goéland marin (*Larus marinus*) (Barrett *et al.*, 1990; Buckley, 1990). Afin de compléter l'échantillonnage avec des individus présentant un régime alimentaire différent, deux espèces omnivores, le goéland argenté (*Larus argentatus*) et le goéland brun (*Larus fuscus*), ont été étudiées (Bukacińska, Bukaciński et Spaans, 1996; Coulson et Coulson, 2008). Dans l'objectif de définir l'imprégnation chimique site par site, seuls des poussins, juste avant leur envol, ont été échantillonnés entre fin juin début juillet. En effet, l'échantillonnage de jeunes individus permet de s'affranchir de l'histoire de vie de l'oiseau. Par ailleurs, seulement du sang a été prélevé. Cela permet de mesurer la contamination de court terme. D'une part, le sang est une matrice de transit et non de stockage puisque les composés lipophiles sont stockés dans les organes gras (Espín *et al.*, 2016). D'autre part, l'étude du plasma évite la mesure de la contamination potentiellement transmise par la mère car les poussins sont âgés de quelques semaines. De plus, l'échantillonnage de sang permet de ne pas sacrifier d'animaux et de préserver ces quatre espèces protégées (Shlosberg *et al.*, 2011).

Pour cette étude, le plasma de 175 poussins de quatre espèces différentes sur quatre sites différents a été prélevé dans la veine alaire entre fin juin et début juillet durant trois années consécutives, de 2015 à 2017. Chaque poussin a été également mesuré et pesé. Dès l'arrivée au laboratoire, les

échantillons de sang ont été centrifugés afin de séparer le plasma des globules rouges, ces deux phases étant destinées à des voies analytiques différentes (analyses des contaminants organiques pour le plasma et analyses des contaminants inorganiques et des rapports isotopiques pour les globules rouges). Les échantillons de plasmas sont stockés à l'obscurité et à -20°C dans des tubes Eppendorf® en polypropylène jusqu'à analyse.

Avant chaque utilisation, les échantillons de plasma ont été homogénéisés au vortex.

2. PCB, OCP et PBDE

a. Préparation des échantillons de plasma d'oiseaux marins pour l'analyse des PCB, OCP et PBDE

Un protocole combiné pour ces trois familles de contaminant a été utilisé. Sept congénères de PCB (CB-28; CB-52; CB-101; CB-118; CB-153; CB-138; CB-180), douze OCP (HCB; γ -HCH; Heptachlor; Heptachlor epoxide; 2,4'-DDE; cis-chlordane; trans-nonachlor; 4,4'-DDE; 2,4'-DDD (+ CB-154); 4,4'-DDD; 2,4'-DDT; 4,4'-DDT; Mirex) et huit PBDE (BDE-28; BDE-47; BDE-100; BDE-99; BDE-154; BDE-153; BDE-183; BDE-209) ont été recherchés dans le plasma d'oiseaux marins.

Tableau 8 : Récapitulatif du nombre d'échantillons dosés par espèces d'oiseaux marins, sites, années et famille de contaminants organiques (PCB : polychlorobiphényles ; OCP : pesticides organochlorés ; PBDE : éthers de biphényles polybromés).

espèces	sites	années								
		2015			2016			2017		
		PCB	OCP	PBDE	PCB	OCP	PBDE	PCB	OCP	PBDE
Goélands marins	Le Havre	8	8	8	13	13	13	11	11	11
	Îlot du Ratier	10	10	10	12	12	12			
	Antifer							3	3	3
	Chausey							15	15	15
Goélands bruns	Le Havre	10	10	10	10	10	10	3	3	3
Goélands argentés	Le Havre	10	10	10	15	15	15	12	12	12
	Îlot du Ratier	6	6	6	10	10	10			
	Chausey							16	16	16
Cormorans huppés	Antifer							2	2	2
	Chausey							10	10	10
TOTAL		44	44	44	60	60	60	74	74	74

Pour ce faire, une prise d'essai de 300µL de plasma est placée dans un tube à centrifuger par contrôle gravimétrique. A ce plasma, des solutions d'étalons internes (0,5ng de CB-30, CB-103, CB-155, CB-198 et 4,4'-DDT₈ de Dr Ehrentorfer GmbH ; 0,1 ng de F-BDE-47 de Chiron As; 0,2ng de BDE 181 et de décabromobiphényle 209 de Wellington laboratories) sont ajoutés par contrôle gravimétrique. Un échantillon de contrôle, composé de plasma de poulet (P3266, Merck) dopé avec chaque solution de composés natifs (1,4ng de PCB avec la solution SRM 2262 et 0,8ng d'OCP avec la solution SRM

2261 (NIST, Gaithersburg, USA); de 0,6 à 2,8ng de PBDE avec la solution MXE BDE (Wellington laboratories), et un blanc protocole sont préparés de la même façon que les échantillons de plasma et suivent le protocole. Une purification est réalisée par extraction liquide-liquide en ajoutant 150µL d'acide sulfurique (95 - 98% extrapureUSP, BP, NF de Scharlau), et 3mL d'un mélange de pentane (ultra resi-analyzed, J.T.Baker) et de dichlorométhane (for residue and pesticides analysis, Acros Organics) (90 : 10 ; v : v). Afin d'augmenter la surface d'échange entre les deux phases formées, les échantillons sont agités sur vortex pendant une minute. Ensuite, les phases sont séparées par centrifugation (2min à 5000rpm). Le surnageant est transféré dans un tube pour une future concentration. L'extraction est répétée deux fois. Les extraits sont ensuite concentrés sous flux d'azote (N₂ pureté 5.0, Linde) jusqu'à 500µL et repris dans de l'isooctane (triméthylpentane, HPLC grade, Scharlau) pour une purification sur colonne de cuivre (< 425µm 99,5%, trace metal basis, Aldrich) activé et de silice (0,063 – 0,200mm, Merck) acidifiée à 40% ; la phase est retenue par de la laine de verre (extra-fine, Assistent) préalablement lavée par du dichlorométhane. Les extraits sont élués à l'aide de trois fois 5mL d'un mélange de pentane et de dichlorométhane (90 : 10, v : v). Les extraits purifiés sont concentrés à 100µL pour injection et un étalon d'injection (octachloronaphtalène, Dr Ehrentorfer GmbH) est ajouté dans chaque échantillon.

b. Analyse des PCB et OCP

Les analyses quantitatives des PCB et des OCP des extraits organiques de plasmas d'oiseaux marins ont été réalisées sur un Agilent 6890 GC par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD). En effet, cette technique analytique est utilisée en routine pour l'analyse des PCB et OCP de par sa sensibilité compatible avec des niveaux environnementaux. De plus, son coût est relativement faible (Muir et Sverko, 2006). La colonne utilisée est une colonne HP 5MS Agilent technologies (60m ; 0,25 mm ; 0,10µm). Le diazote (N₂ pureté 5.0, Linde) est le gaz éluant. La rampe de température de 80°C à 300°C est appliquée pour chaque échantillon à une vitesse de 2°C par minute. La source d'ionisation est composée de ⁶³Ni et le gaz d'ionisation est l'hélium (He pureté 5.6, Linde).

c. Analyse des PBDE

Les analyses quantitatives des PBDE des extraits organiques de plasmas d'oiseaux marins ont été réalisées sur un Quattro micro GC Micromass® MS Technology par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) avec une colonne HP 5MS Agilent Technologies (15m ; 0,25mm ; 0,10µm). Cette technique est fréquemment utilisée pour la détection des composés bromés (Covaci, Voorspoels et de Boer, 2003). La rampe de température de 90°C à 315°C est appliquée pour chaque échantillon à une vitesse de 14°C par minute. L'ionisation chimique se fait en mode négatif, à

40eV grâce au CH₄ (>99,5%, Linde), le gaz réactant. Les PBDE répondent seulement aux ions 79 et 81 (m/z) relatif aux atomes de brome. Les composés sont donc identifiés principalement grâce à leur temps de rétention.

d. Contrôles qualité pour l'analyse des PCB, OCP et PBDE

Instrument

Deux points de contrôle sont réalisés à chaque début et fin de séquence analytique ainsi que tous les seize échantillons pour vérifier la réponse relative des composés. Enfin, afin d'éviter les contaminations croisées, de l'isooctane est analysé entre chaque échantillon. Pour les PCB et OCP, les signaux obtenus doivent avoir un rapport signal sur bruit supérieur à 3 pour être retenus alors que pour les PBDE, les signaux obtenus doivent avoir un rapport signal sur bruit supérieur à 3 pour les transitions de quantification et de confirmation pour être acceptés.

Plasmas d'oiseaux marins

Au total, 18 blancs protocole ont été réalisés afin de connaître la contamination apportée à l'échantillon. De plus, 11 échantillons de contrôle (échantillons de plasma de poulet dopés) ont été analysés pour suivre la répétabilité du protocole, sa justesse et un éventuel effet de la matrice. Ces deux contrôles ont également servi au calcul des limites de détection. La bonne répétabilité, comprise entre 70 et 127% pour les PCB, entre 35 et 119% pour les OCP, entre 22 et 266% pour les PBDE, et la justesse, inférieure à 11% pour les PCB, entre 5 et 31% pour les OCP, et inférieure à 52% pour les PBDE, obtenues pour les échantillons de contrôles sont détaillées par composé dans le Tableau 9. De plus, les rendements par rapport aux étalons internes étaient en moyenne de 73% (41 – 81% CB-30 ; 53 – 94% CB-103 ; 54 – 122% CB-155 ; 58 – 95% CB-198) pour les PCB, de 81% (40 – 117% 4,4'-DDT_{o8}) pour les OCP et de 78% (26 – 274% F-BDE-47 ; 21 – 137% BDE-181 ; 13 – 140% BB-209) pour les PBDE.

e. Limites de détection et de quantification des PCB, OCP et PBDE

Pour chaque échantillon, la quantité mesurée de composé est corrigée par la quantité mesurée dans le blanc protocole de la série avant d'être normalisée par sa prise d'essai. Ainsi, une concentration corrigée par le blanc protocole est obtenue.

La limite de quantification (LQ) d'un composé est définie comme étant la valeur la plus haute obtenue entre deux types de LQ (équation 5 et 6) :

$$\text{Équation 5 : } LQ_{\text{blanc}} = \frac{3 * \text{quantité dans le blanc le plus fort}}{\text{masse de la prise d'essai moyenne}}$$

$$\text{Équation 6 : } LQ_{\text{ech. contrôle}} = \frac{9 * \text{concentration échantillon de contrôle}}{\text{rapport signal sur bruit}} \text{ (valeur médiane)}$$

Tableau 9 : Répétabilité et justesse (%) du protocole expérimental d'analyse des PCB, OCP et PBDE évaluées sur du plasma de poulet dopé.

Composés			Plasma de poulet dopé		
			n	Moyenne (\pm écart-type)	Médiane (min – max)
PCB	Tri-CB	CB-28	11	91 (\pm 6)	90 (82 – 105)
	Tétra-CB	CB-52	11	81 (\pm 8)	81 (70 – 96)
	Penta-CB	CB-101	11	85 (\pm 8)	86 (73 – 101)
		CB-118	11	109 (\pm 10)	110 (88 – 124)
	Hexa-CB	CB-138	11	85 (\pm 8)	86 (72 – 102)
		CB-153	11	90 (\pm 9)	86 (76 – 111)
	Hepta-CB	CB-180	11	118 (\pm 6)	120 (110 – 127)
OCP		HCB	11	62 (\pm 9)	60 (46 – 81)
		γ -HCH (lindane)	11	77 (\pm 14)	73 (61 – 119)
		Heptachlore	11	58 (\pm 12)	59 (35 – 81)
		Heptachlore hepoxide	11	71 (\pm 10)	72 (52 – 90)
		Cis-chlordane	11	85 (\pm 12)	84 (62 – 105)
		Trans-nonachlor	11	83 (\pm 12)	82 (61 – 107)
		2,4'-DDE	11	83 (\pm 11)	82 (62 – 106)
		4,4'-DDE	11	92 (\pm 13)	92 (67 – 115)
	DDT	2,4'-DDD (+ CB154)	11	64 (\pm 31)	77 (20 – 105)
		4,4'-DDD	11	89 (\pm 10)	87 (66 – 112)
		2,4'-DDT	11	81 (\pm 8)	81 (67 – 104)
		4,4'-DDT	11	81 (\pm 5)	81 (72 – 88)
		Mirex	11	84 (\pm 10)	85 (64 – 103)
PBDE	tri-BDE	BDE-28	11	110 (\pm 51)	95 (41 – 268)
	tetra-BDE	BDE-47	11	110 (\pm 49)	98 (36 – 260)
	penta-BDE	BDE-99	11	104 (\pm 43)	101 (22 – 221)
		BDE-100	11	111 (\pm 48)	102 (31 – 255)
	hexa-BDE	BDE-153	11	99 (\pm 42)	99 (20 – 205)
		BDE-154	11	107 (\pm 46)	101 (25 – 236)
	hepta-BDE	BDE-183	11	110 (\pm 32)	105 (64 – 170)

Il est à noter la grande variabilité obtenue pour les PBDE. Il a été décidé de garder à titre informatif les résultats de cette classe de composés. Cependant, ces données n'ont pas été incluses dans les traitements statistiques effectués par la suite car leurs fréquences de détection étaient très faibles.

Si la LQ venant de l'échantillon de contrôle est la valeur la plus haute, alors, une limite de détection peut être calculée avec l'équation 3 :

$$\text{Équation 7 : } LD_{\text{ech. contrôle}} = \frac{3 * \text{concentration échantillon de contrôle}}{\text{rapport signal sur bruit}} \text{ (valeur médiane)}$$

Deux cas sont alors possibles : i. les résultats sont supérieurs à la valeur de la LD, alors ils sont utilisés tel quels et ii. les résultats sont inférieurs à la LQ donnée par le blanc ou inférieurs à la LD donnée par l'échantillon de contrôle, ils sont remplacés par 0 du fait de la grande variation des niveaux des limites entre les composés (Tableau 10 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Les limites de détection et de quantification sont récapitulées dans le (Tableau 10).

Tableau 10 : Limites de quantification instrumentales, limites de détection et de quantification des extraits de plasma des PCB, des OCP et des PBDE. na = non applicable.

Composés	LQ instrumentale (extrait organique)			LQ plasmas d'oiseaux marins				
	Moyenne ± écart-type	Médiane (min-max)	n	Présence dans les blancs instrumentaux	ng.g ⁻¹		Présence dans les blancs protocoles	
PCB	Tri-CB CB-28	0,55 ± 0,31	0,56 (0,13 – 1,00)	6	na	na	1,00	oui
	Tétra-CB CB-52	0,38 ± 0,31	0,29 (0,11 – 0,86)	6	na	na	1,30	oui
	Penta-CB CB-101	0,67 ± 0,30	0,79 (0,25 – 0,97)	6	na	na	1,40	oui
		CB-118	0,62 ± 0,29	0,76 (0,21 – 0,91)	6	na	na	1,10
	Hexa-CB CB-138	0,38 ± 0,25	0,28 (0,13 – 0,70)	6	na	na	0,60	oui
		CB-153	0,58 ± 0,26	0,69 (0,22 – 0,80)	6	na	na	0,70
	Hepta-CB CB-180	0,36 ± 0,24	0,28 (0,11 – 0,68)	6	na	0,03	0,10	oui
OCP	HCB	0,28 ± 0,11	0,29 (0,13 – 0,42)	6	na	0,03	0,10	oui
	γ-HCH/lindane	0,26 ± 0,10	0,29 (0,12 – 0,37)	6	na	na	0,30	oui
	Heptachlore	0,35 ± 0,17	0,34 (0,15 – 0,58)	6	na	0,03	0,10	non
	Heptachlore hepoxide	0,28 ± 0,12	0,31 (0,12 – 0,38)	6	na	0,03	0,10	non
	cis chlordane	0,42 ± 0,30	0,36 (0,13 – 1,00)	6	na	0,03	0,10	non
	trans nonachlor	0,29 ± 0,13	0,31 (0,12 – 0,45)	6	na	0,03	0,10	non
	DDT 2,4' DDE	0,44 ± 0,21	0,49 (0,16 – 0,69)	6	na	0,03	0,10	non
		4,4' DDE	0,32 ± 0,14	0,36 (0,14 – 0,46)	6	na	0,03	0,10
	2,4' DDD (+ CB154)	0,46 ± 0,34	0,33 (0,16 – 0,96)	6	na	0,03	0,10	non
	4,4' DDD	0,45 ± 0,21	0,55 (0,16 – 0,64)	6	na	0,03	0,10	non
	2,4' DDT	0,44 ± 0,26	0,41 (0,19 – 0,76)	6	na	0,03	0,10	non
4,4' DDT	0,45 ± 0,28	0,33 (0,18 – 0,85)	6	na	0,03	0,10	non	
Mirex	0,35 ± 0,24	0,27 (0,12 – 0,68)	6	na	0,03	0,10	non	
PBDE	tri-BDE BDE-28	0,44 ± 0,34	0,19 (0,12 – 0,89)	9	non	0,03	0,10	oui
	tetra-BDE BDE-47	0,24 ± 0,24	0,15 (0,13 – 0,87)	9	non	0,03	0,10	non
	penta-BDE BDE-99	0,29 ± 0,24	0,17 (0,11 – 0,69)	9	non	0,03	0,10	non
		BDE-100	0,27 ± 0,26	0,13 (0,11 – 0,72)	9	non	0,03	0,10
	hexa-BDE BDE-153	0,19 ± 0,10	0,15 (0,11 – 0,42)	9	non	0,03	0,10	non
		BDE-154	0,42 ± 0,36	0,20 (0,15 – 0,94)	9	non	0,03	0,10
	hepta-BDE BDE-183	0,40 ± 0,24	0,35 (0,18 – 0,95)	9	non	0,07	0,20	non

3. PFAS

a. Préparation des échantillons de plasma d'oiseaux marins pour l'analyse des PFAS

Seize composés per et poly-fluorés (6:2-FTSA ; 8:2-FTSA ; 10:2-FTSA ; PFOA ; PFNA ; PFDA ; PFUnDA ; PFTTrDA ; PFTeDA ; PFDoDA ; PFHxS ; PFHpS ; L-PFOS ; Br-PFOS ; PFDS ; FOSA) ont été recherchés dans les échantillons comme décrit dans les travaux de Munoz et al., 2017.

Tableau 11 : Récapitulatif du nombre d'échantillons dosés pour les PFAS par espèces d'oiseaux marins, sites et années.

espèces	sites	années		
		2015	2016	2017
		PFAS	PFAS	PFAS
Goélands marins	Le Havre	5	5	5
	Îlot du Ratier	9	5	
	Antifer			3
	Chausey			5
Goélands bruns	Le Havre	10	5	3
Goélands argentés	Le Havre	9	5	5
	Îlot du Ratier	6	6	
	Chausey			5
Cormorans huppés	Antifer			2
	Chausey			5
TOTAL		39	25	23

Une prise d'essai de 25µL de plasma est placée dans un tube Eppendorf® de 2mL par contrôle gravimétrique. A ce plasma, 25pg de chaque étalon interne (MPFBA, M3PFPeA, MPFHpA, MPFOA, MPFNA, MPFDA, MPFUnA, MPFDoA, MPFTeDA, MPFHxS, MPFOS, M6:2-FTSA, M2-8:2-FTSA, M8FOSA, dNMeFOSA, d3NMeFOSAA, M6:2diPAP, M2-8:2diPAP, Wellington laboratories) sont ajoutés également par contrôle gravimétrique. Au moins un échantillon de contrôle, composé de plasma de poulet (P3266, Merck) dopé avec 0,1ng de chaque composé natif (PFC-MXA, PFS-MXA, FOSA, MeFOSA, EtFOSA, FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA, 6:2-diPAP, 8:2-diPAP, 4:2-FTSA, 6:2-FTSA, 8:2-FTSA, 10:2-FTSA, HFPO-DA, NaDONA, PFECHS, Wellington laboratories), un autre échantillon contrôle composé d'eau LCMS (analyzed LC-MS Reagent, J.T.Baker) dopée, un échantillon de plasma humain (SRM 1957, Organic Contaminants in Non-Fortified Human Serum (Freeze-Dried), Nist) et au moins trois blancs protocole (avec les étalons internes) suivent la totalité du protocole. 100µL d'acétonitrile (Ultra gradient HPLC, J.T.Baker) sont ajoutés à l'échantillon, qui est ensuite agité au vortex et centrifugé pendant 10 minutes à 24000g. Le surnageant est transféré dans un tube en polypropylène à filtre nylon (0,22µm Costar®8169 Spin-X® centrifuge tube filter, Corning) puis centrifugé une seconde fois 3 minutes. L'extrait est transféré dans flacon d'injection de 2mL et 675µL d'eau LCMS sont ajoutés. Avant l'injection, les échantillons sont à nouveau agités au vortex.

b. Analyse des PFAS

Les analyses quantitatives des PFAS sur ces échantillons de plasmas d'oiseaux marins ont été réalisées sur un Agilent Technologies 6490 triple quad par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem (LC-MS/MS). De plus, un module SPE (Solid Phase Extraction) en ligne avec une cartouche de phase OASIS HLB élaborée au laboratoire est monté avant la colonne chromatographique. Cette méthode d'extraction permet de réduire la prise d'essai, le temps de préparation ainsi que certains problèmes de contaminations (Munoz *et al.*, 2017). La colonne chromatographique utilisée est une colonne Zorbax Eclipse plus C18 rapid resolution HD 2,1 x 100mm 1,8µm de Agilent. Deux colonnes de gardes UHPLC Guard 3PK poroshell 120SB-C18 2,1 x 5mm 2,7µm de Agilent sont ajoutées à la sortie de la chambre de mélange des phases mobiles de la colonne chromatographique et à la sortie de la pompe des phases mobiles de la SPE, respectivement. Les phases mobiles sont de l'eau milli-Q tamponnée avec 2mMol d'acétate d'ammonium (Ammonium acetate, Atlantic Labo, Bruges, France) et de l'acétonitrile avec 5% d'eau milli-Q et aussi tamponnée avec 2mMol d'acétate d'ammonium. Les phases mobiles de la SPE sont de l'eau LCMS et de l'acétonitrile.

c. Contrôles qualité pour l'analyse des PFAS

Instrument

Une gamme de calibration à 5 points est mise en œuvre pour chaque séquence d'analyse. Les points de cette gamme ont une quantité d'étalon interne fixe mais la quantité de composés natifs varie de façon à couvrir la totalité des quantités injectées des échantillons. Pour l'analyse des plasmas d'oiseaux marins, deux points hauts sont ajoutés pour le L-PFOS. De plus, tous les huit à douze échantillons, des points de contrôle sont analysés pour vérifier la réponse relative des composés. Pour l'analyse des PFAS, les signaux obtenus doivent avoir un rapport de signal sur bruit supérieur à 3 pour les transitions de quantification et de confirmation pour être acceptés.

Plasma d'oiseaux marins

Au total, 23 blancs protocole ont été réalisés afin de connaître la contamination apportée à l'échantillon. Plusieurs échantillons de contrôle (6 échantillons de plasma de poulet dopés et 8 échantillons d'eau LCMS dopées) ont été analysés pour estimer la répétabilité du protocole et des éventuels effets de la matrice. Les blancs protocole ainsi que les échantillons de contrôles de plasmas dopés ont aussi servi au calcul des limites de détection. Une matrice certifiée de plasma humain, SRM 1957, a été analysée 11 fois pour vérifier la justesse de la quantification. Les rendements pour cette matrice sont en moyenne de 77% (47 – 138%). Le détail est donné dans le Tableau 11. De plus, les

répétabilité de ces échantillons de contrôle sont en moyenne de 103% (10 – 189%, le détail par composés est donné dans le Tableau 12).

Tableau 12 : Justesse et fidélité (%) du protocole expérimental d'analyse des PFAS évaluée sur une matrice certifiée (SRM 1957).

SRM 1957 (Organic contaminants in non-fortified human serum)			
Composés	n	Moyenne (\pm écart-type)	Médiane (min – max)
PFOA	11	93 (\pm 12)	90 (79 – 111)
PFNA	11	81 (\pm 4)	81 (74 – 86)
PFDA	11	58 (\pm 10)	56 (47 – 80)
PFUnDA	11	52 (\pm 32)	56 (nd – 115)
PFHxS	11	76 (\pm 11)	76 (56 – 96)
PFOS	11	104 (\pm 13)	103 (91 – 138)

Tableau 13 : Justesse et répétabilité (%) du protocole expérimental d'analyse des PFAS.

Composés	Plasma de poulet dopé				
	n	Moyenne (\pm écart-type)	Médiane (min-max)		
PFAS	PFCA	PFOA	6	77 (\pm 41)	91 (10 – 124)
		PFNA	6	73 (\pm 13)	79 (54 – 85)
		PFDA	6	88 (\pm 20)	93 (62 – 108)
		PFUnDA	6	86 (\pm 13)	83 (71 – 106)
		PFDODA	6	83 (\pm 14)	79 (66 – 100)
		PFTTrDA	6	81 (\pm 16)	77 (66 – 110)
		PFTeDA	6	84 (\pm 18)	76 (69 – 108)
	PFSA	PFHxS	6	72 (\pm 6)	73 (64 – 81)
		PFHpS	6	68 (\pm 11)	70 (49 – 81)
		PFOS	6	69 (\pm 36)	59 (32 – 118)
		PFDS	6	138 (\pm 40)	132 (94 – 188)
	FOSA	FOSA	6	92 (\pm 3)	92 (88 – 96)
	FTSA	6:2-FTSA	6	99 (\pm 20)	104 (59 – 118)
		8:2-FTSA	6	109 (\pm 12)	110 (89 – 121)
10:2-FTSA		6	211 (\pm 99)	198 (98 – 189)	

d. Limites de détections et de quantifications des PFAS

Les limites de détection et de quantification sont calculées d'après les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. Les LQ instrumentales sont inférieures à 2 pg injectés et les LQ sur plasmas sont comprises entre 0,1 et 1,1 ng.g⁻¹. Elles sont récapitulées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Limites de quantification instrumentales, limites de détection et de quantification des extraits de plasma PFAS. na = non applicable.

Composés	LQ instrumentales pg injecté				LQ plasmas d'oiseaux marins ng.g ⁻¹			
	Moyenne ± écart-type	Médiane (min – max)	n	Présence dans les blancs instrumentaux	LD	LQ	Présence dans les blancs	
PFAS	PFCA PFOA	0,09 ± 0,16	0,05 (0,02 – 0,61)	13	oui	na	1,10	oui
	PFNA	0,13 ± 0,05	0,12 (0,04 – 0,21)	13	oui	na	0,60	oui
	PFDA	0,29 ± 0,18	0,29 (0,04 – 0,60)	13	oui	na	0,40	oui
	PFUnDA	0,34 ± 0,17	0,27 (0,09 – 0,73)	13	oui	na	0,50	oui
	PFDoDA	0,49 ± 0,32	0,49 (0,09 – 0,97)	13	oui	na	0,50	oui
	PFTTrDA	0,66 ± 0,32	0,66 (0,18 – 1,32)	13	oui	na	0,50	oui
	PFTeDA	0,78 ± 0,65	0,44 (0,19 – 1,88)	13	oui	na	0,50	oui
	PFSA PFHxS	0,04 ± 0,04	0,02 (0,00 – 0,16)	13	oui	na	0,20	oui
	PFHpS	0,05 ± 0,04	0,04 (0,02 – 0,16)	13	non	0,03	0,10	oui
	PFOS	0,06 ± 0,03	0,04 (0,01 – 0,11)	13	oui	0,10	0,30	oui
	PFDS	0,29 ± 0,23	0,23 (0,02 – 0,75)	13	oui	na	0,20	oui
	FOSA FOSA	0,02 ± 0,01	0,01 (0,00 – 0,04)	13	oui	na	0,20	oui
	FTSA 6:2 - FTSA	0,02 ± 0,02	0,02 (0,00 – 0,05)	13	oui	na	0,20	oui
8:2 - FTSA	0,04 ± 0,04	0,03 (0,00 – 0,15)	13	oui	na	0,50	oui	
10:2 - FTSA	0,15 ± 0,14	0,11 (0,00 – 0,40)	13	oui	na	0,50	oui	

B. Soles et invertébrés

1. Prélèvement et stockage des soles

Les soles communes (*Solea solea*), en haut de chaîne trophique benthique, sont ubiquistes sur la zone d'étude, et représentent un intérêt halieutique majeur. Elles ont été pêchées de façon à effectuer un suivi de cohortes dans le cadre du 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). En effet, la campagne de juin 2017 s'est concentrée sur la pêche de juvéniles au stade G0, au tout début du recrutement, c'est-à-dire juste après la métamorphose des larves en soles juvéniles et donc leur arrivée dans l'estuaire. Puis, en automne 2017, des soles G0 et G1, ayant passé quelques semaines et un an dans l'estuaire respectivement, ont été pêchées. Du fait de l'incertitude sur l'âge de ces poissons, les pools d'échantillons ont été réalisés

après lecture des otolithes à l'INRAE de Bordeaux. Enfin, à l'automne 2018, des soles G1 et G2, ayant passé un an et deux ans dans l'estuaire respectivement, ont été pêchées. Toutes ces campagnes ont été supervisées par la Cellule de Suivi du Littoral Normand (CSLN).

Chaque sole a été mesurée, pesée puis éviscérée avant d'être emballée individuellement dans du papier aluminium calciné et congelé à -20°C. Une mutualisation des données de biométrie et des contenus stomacaux a été réalisée avec le projet CAPES (CApacité trophique des nourriceries de Poissons de l'Estuaire de Seine). De plus, les soles G2 ont également été disséquées pour séparer le foie et les gonades du reste de l'individu éviscéré. Pour les analyses de contaminants, chaque échantillon (G0 et G1 éviscérés, foies de G2, gonades de G2, « reste » (poisson éviscéré sans son foie ni ses gonades) de G2) ont été broyés et lyophilisés avant d'être stockés dans des flacons en verre dans l'obscurité et à température ambiante.

2. Prélèvement et stockage des invertébrés

L'estuaire de Seine est divisé en plusieurs zones, qui ont servi pour la définition des « secteurs » de prélèvement. En effet, ces secteurs sont définis par la morphologie de l'estuaire de Seine puisque ce dernier est divisé par des digues submersibles séparant le chenal des fosses nord et sud. Le secteur Embouchure est plus au large de l'estuaire. L'échantillonnage des invertébrés a été effectué durant des campagnes de prélèvement au printemps et à l'automne 2017 au sein de chacun de ces secteurs dans le cadre du projet CHOPIN. Cependant, des échantillons supplémentaires ont aussi été prélevés dans le chenal. Les prélèvements ont été réalisés à bord de deux chalutiers, grâce à une benne Van Veen pour sept stations subtidales et à pieds sur une vasière pour la station intertidale. Cet échantillonnage, supervisé par la CSLN, a été réalisé de façon à avoir, dans chaque secteur (Figure 8 et Tableau 15), plusieurs espèces d'invertébrés connues comme étant des proies avérées ou retrouvées dans les contenus stomacaux déjà analysés des soles. De plus, ces espèces sont soit typiques des secteurs, soit ubiquistes dans l'estuaire de Seine. Enfin, la faisabilité du prélèvement du point de vue de la densité populationnelle a été prise en compte puisque 10g de matière par échantillon étaient nécessaires pour effectuer l'ensemble des analyses prévues. Les échantillons ont été triés par espèce dans des flacons en verre et stockés dans des glacières avant l'arrivée au laboratoire. Puis, ils ont été rincés à l'eau claire, broyés et lyophilisés avant d'être stockés dans des flacons en verre ambré dans l'obscurité et à température ambiante. Les espèces échantillonnées sur chaque secteur et par campagne sont listées dans le Tableau 16 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Avant chaque utilisation, les échantillons biologiques ont été homogénéisés avec une spatule en acier inoxydable.

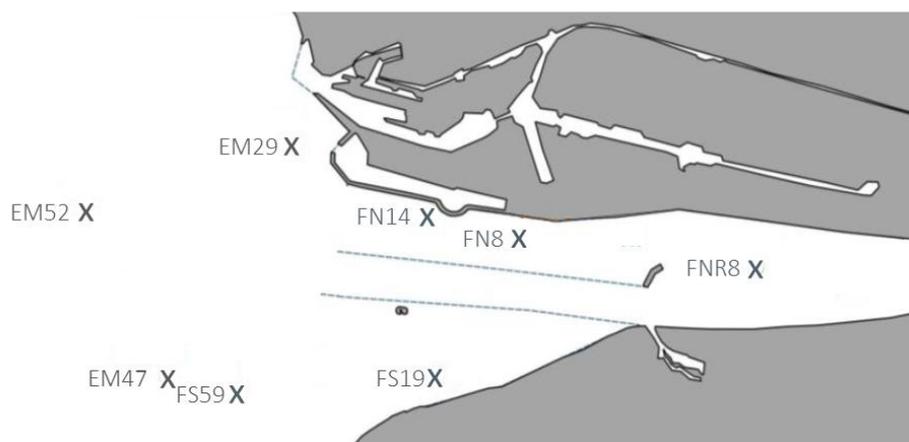


Figure 8 : Carte des stations de prélèvement des sédiments et des invertébrés benthiques du projet CHOPIN. Les stations commençant par « EM » sont les stations du secteur « Embouchure », « FS » « Fosse sud et « FN » « Fosse Nord ».

Tableau 15 : Coordonnées géographiques (WGS 84 DM) des sites d'échantillonnage des sédiments et des invertébrés benthiques.

EM52	49.25064	0.00600
EM47	49.24463	0.02572
EM29	49.2800167	0.05365
FN14	49.2715333	0.08635
FN8	49.26865	0.1066833
FNR8	49.26553	0.16253
FS59	49.24754	0.04587
FS19	49.24838	0.08791

Tableau 16 : Nombre de pool d'échantillons analysés par espèces, secteurs (Em : embouchure, Fs : Fosse sud, Fn : Fosse nord et Chenal) et campagne.

Taxon	Espèce	Printemps 2017			Automne 2017			
		Em	Fs	Fn	Em	Fs	Fn	chenal
bivalves	<i>Abra alba</i>	1			2			
	<i>Cerastoderma edule</i>		1			4		
	<i>Limecola baltica</i>		1	1		1	1	
	<i>Scrobicularia plana</i>			3			3	
	<i>Spisula subtruncata</i>	1			2			
	<i>Ensis directus</i>					1		
polychètes	<i>Lagis koreni</i>	1	1		2	3		
	<i>Owenia fusiformis</i>	1			1			
	<i>Lanice conchilega</i>					1		
	<i>Hediste diversicolor</i>			1			1	
	<i>Nephtys spp.</i>	1	1		1	1		
crustacés	<i>Corophium volutator</i>						1	
	<i>Crangon crangon</i>	1		1	1	1	1	1

3. PFAS

a. Préparation des échantillons biologiques (tissus) pour l'analyse des PFAS

L'analyse des PFAS sur matrice biologique (tissus) a été réalisée suivant le protocole utilisé dans les thèses de Gabriel MUNOZ, 2015 et de Caroline SIMONNET-LAPRADE, 2017. Trente PFAS ont été recherchés dans cette matrice (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFTeDA, PFBS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFDS ; FOSA, FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA, 6:2-diPAP, 8:2-diPAP, 4:2-FTSA, 6:2-FTSA, 8:2-FTSA, 10:2-FTSA, HFPO-DA, NaDONA, PFECHS). 250mg de matrice biologique sont dopés avec 1ng de chaque étalons internes ($^{13}\text{C}_4$ -PFBA, $^{13}\text{C}_3$ -PFPeA, $^{13}\text{C}_4$ -PFHpA, $^{13}\text{C}_4$ -PFOA, $^{13}\text{C}_5$ -PFNA, $^{13}\text{C}_2$ -PFDA, $^{13}\text{C}_2$ -PFUnDA, $^{13}\text{C}_2$ -PFDoDA, $^{13}\text{C}_2$ -PFTeDA, $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS, $^{13}\text{C}_4$ -PFOS, $^{13}\text{C}_2$ -6:2-FTSA, $^{13}\text{C}_2$ -8:2-FTSA, $^{13}\text{C}_8$ -FOSA, d_3 -MeFOSA, d_3 -MeFOSAA, $^{13}\text{C}_4$ -6:2-diPAP, $^{13}\text{C}_2$ -8:2-diPAP, Wellington Laboratories) par contrôle gravimétrique. L'échantillon est extrait avec 13mL de méthanol (grade HPLC, JT Baker) par chauffage microonde pour atteindre 70°C en cinq minutes, rester à cette température pendant cinq autres minutes et refroidir pendant dix minutes. Pour chaque série d'échantillons extraits, un échantillon de contrôle composé de sole entière lyophilisée et broyée (échantillon de sole du laboratoire, identifiée : PFC n°20) fortifiée avec les étalons internes et 1ng de chaque composés natifs (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFTeDA, PFBS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFDS ; FOSA, MeFOSA, EtFOSA, FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA, 6:2-diPAP, 8:2-diPAP, 4:2-FTSA, 6:2-FTSA, 8:2-FTSA, 10:2-FTSA, HFPO-DA, NaDONA, PFECHS, Wellington Laboratories), une matrice de référence (SRM 1947, Lake Michigan Fish Tissue, NIST) dopée avec les étalons internes ainsi qu'un blanc protocole composé uniquement des étalons internes, suivent la totalité du protocole expérimental. Les extraits sont ensuite filtrés sur laine de verre (extra-fine, Assistant) et concentrés sous flux d'azote (N_2 pureté 5.0, Linde) jusqu'à 2mL. Puis, les extraits sont dilués avec 50mL d'eau milli-Q et déposés sur des cartouches échangeuses d'anions faibles (Strata X-AW, Phenomenex). Après une heure de séchage, ces premières cartouches sont connectées à des cartouches graphites non poreuses (ENVI-Carb, 250mg/3mL, Sigma-Aldrich). Puis, les composés sont élués avec deux fois 4mL de méthanol (grade HPLC, JT Baker) basifié avec 0.2% d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) (28,0 – 30,0% NH_3 , Sigma-Aldrich). Enfin, les extraits purifiés sont concentrés sous flux d'azote (N_2 pureté 5.0, Linde) et transférés dans des flacons d'injection en polypropylène haute densité (VWR).

b. Analyse des PFAS

Un passeur automatique est utilisé pour l'injection de l'extrait organique des tissus biologique (soles et invertébrés) qui est analysé par chromatographie en phase liquide (LC Agilent 1200) couplée à un spectromètre de masse en tandem (Agilent 6490 triple quadripôle et Agilent Jet Stream ESI source

(Agilent Technologies, Massy, France)) avec une ionisation par electrospray (LC/ESI-MS/MS). Cette technique est couramment utilisée pour les PFAS anioniques et neutres (Voogt et Sáez, 2006; Jahnke et Berger, 2009; Valsecchi, Rusconi et Polesello, 2013). Pour limiter la contamination, une colonne courte Zorbax SB C₁₈ (30 × 2,1 mm, d_p = 2,7 μm) est placée à la sortie de la chambre de mélange des voies A et B. De plus, un préfiltre est placé avant la pré-colonne (Agilent Poroshell 120 SB C₁₈, 5 × 2,1 mm, d_p = 2,7 μm) et la colonne analytique (Agilent Zorbax Eclipse Plus C₁₈, 100 × 2,1 mm, d_p = 1,8 μm). La voie A est une phase aqueuse composée d'eau milli-Q tamponnée avec 2mM d'acétate d'ammonium (Ammonium acetate, Atlantic Labo, Bruges, France) alors que la voie B est formée d'un mélange d'acétonitrile (Ultra gradient HPLC, J.T.Baker) et d'eau milli-Q (95:5 ; v:v) avec 2mM d'acétate d'ammonium. Le gaz de nébulisation est du N₂ généré au laboratoire à 250°C avec un débit de 15mL.min⁻¹ et une pression de 60psi. La source est utilisée en mode négatif et le balayage m/z est réalisé en mode dynamique MRM (Multiple Residue Monitoring).

c. Contrôles qualité pour l'analyse des PFAS

Instrument

La contamination induite par l'instrument était systématiquement vérifiée au début de séquence par un blanc « sans injection » où on réalise une analyse sans rien injecter. De plus, au début, pendant et en fin de chaque séquence la contamination éventuelle de la boucle d'injection était testée avec un blanc instrumental composé uniquement de méthanol. Quelques composés sont retrouvés dans ces deux types de blancs instrumentaux à de très faibles quantités (10 à 170pg). Les limites de quantification instrumentales sont comprises entre 2fg injecté pour le FOSA et 4,2pg injectés pour le 10:2-FTSA. La courbe de calibration était vérifiée au début de chaque séquence, et des points de contrôle étaient analysés tous les 10 à 15 échantillons. La justesse et la fidélité de ces points de contrôles étaient de 103 ± 15 %, n=14, pour tous les composés. La quantification des extraits PFAS est réalisée en calibration interne par dilution isotopique et grâce à la courbe de calibration. Pour chaque isomère, les transitions de quantification, et de confirmation le cas échéant, devaient avoir un rapport signal sur bruit supérieur à 3.

Soles et invertébrés

Les composés PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFTeDA, PFBS, PFHxS, PFHpS, L-PFOS, Br-PFOS, PFDS, FOSA, FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA, 4:2-FTSA, 6:2-FTSA, 8:2-FTSA, 10:2-FTSA, 6:2-diPAP, 8:2-diPAP, HFPO-DA, NaDONA et PFECHS sont présents dans les blancs protocole. De plus, le PFPeA et le PFOA sont présents dans tous les blancs protocoles, n=15, avec une quantité stable (0.02 ± 0.01 ng et 0.07 ± 0.03 ng respectivement). Pour chaque composé, la quantité mesurée pour les échantillons est corrigée par la quantité mesurée dans le blanc protocole de la série

puis normalisée par la masse de l'échantillon.

La répétabilité sur les échantillons fortifiées est de $89 \pm 27 \%$, $n=15$. Le détail par composés est donné dans le Tableau 17 et la justesse, mesurée sur treize répliques de SRM 1947, est donnée dans le Tableau 18. Il est à noter que 5 répliques sont sous la limite de quantification pour le PFDA.

Tableau 17 : Répétabilité (%) du protocole expérimental d'analyse des PFAS.

Composés		sole PFC n°20 dopée				
		n	Moyenne (\pm écart-type)	Médiane (min – max)		
PFAS	PFCA	PFBA	15	- 45 (\pm 217)	60 (-522 – 118)	
		PFPeA	15	93 (\pm 20)	94 (63 – 141)	
		PFHxA	15	89 (\pm 24)	90 (50 – 147)	
		PFHpA	15	93 (\pm 23)	90 (65 – 158)	
		PFOA	15	92 (\pm 23)	87 (57 – 152)	
		PFNA	15	92 (\pm 23)	94 (58 – 149)	
		PFDA	15	101 (\pm 28)	101 (57 – 166)	
		PFUnDA	15	102 (\pm 23)	100 (68 – 162)	
		PFDoDA	15	100 (\pm 25)	101 (63 – 163)	
		PFTTrDA	15	90 (\pm 27)	84 (55 – 164)	
		PFTeDA	15	101 (\pm 24)	100 (72 – 166)	
		PFSA	PFBS	15	90 (\pm 22)	86 (62 – 149)
			PFHxS	15	88 (\pm 20)	88 (57 – 128)
			PFHpS	15	115 (\pm 28)	117 (76 – 187)
			PFOS	15	99 (\pm 28)	102 (45 – 158)
			PFDS	15	78 (\pm 17)	81 (51 – 119)
		FOSA	FOSA	15	88 (\pm 24)	86 (51 – 126)
		FOSAA	FOSAA	15	66 (\pm 22)	66 (34 – 116)
			MeFOSAA	15	79 (\pm 25)	70 (49 – 136)
			EtFOSAA	15	50 (\pm 12)	53 (32 – 76)
		FTSA	4:2-FTSA	15	84 (\pm 22)	81 (55 – 134)
			6:2-FTSA	15	99 (\pm 24)	96 (61 – 150)
			8:2-FTSA	15	98 (\pm 24)	99 (62 – 150)
			10:2-FTSA	15	53 (\pm 13)	53 (37 – 80)
		diPAP	6:2-diPAP	15	94 (\pm 30)	87 (57 – 179)
			8:2-diPAP	15	93 (\pm 22)	92 (53 – 130)
		Autres	HFPO-DA	15	77 (\pm 27)	78 (43 – 131)
			NaDONA	15	79 (\pm 27)	79 (43 – 134)
			PFECHS	15	99 (\pm 25)	105 (57 – 145)

Le PFBA est donné ici à titre informatif. Il n'a jamais été détecté, et ainsi, il n'est pas pris en compte pour l'interprétation des résultats.

Tableau 18 : Justesse (%) du protocole expérimental d'analyse des PFAS évaluée sur une matrice certifiée (SRM 1947)

SRM 1947 (Lake Michigan Fish Tissue)			
Composés	n	Moyenne (\pm écart-type)	Médiane (min – max)
PFNA	13	84 (\pm 12)	83 (63 – 103)
PFDA	13	67 (\pm 22)	76 (31 – 88)
PFUnDA	13	91 (\pm 19)	91 (66 – 132)
PFTTrDA	13	81 (\pm 16)	80 (61 – 109)
PFOS	13	76 (\pm 18)	72 (49 – 114)

d. *Limites de détection et de quantification des PFAS*

Les limites de détection et de quantification sont calculées d'après les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et sont récapitulées dans le Tableau 19.

C. *Sédiments*

1. *Prélèvement et stockage des sédiments*

Les sédiments ont été prélevés dans le cadre du projet CHOPIN durant trois campagnes supervisées par la CSLN au printemps 2017, à l'automne 2017 et à l'automne 2018. Les stations des prélèvements ont été sélectionnées sur site en fonction de la granulométrie des sédiments puisque seuls les sédiments fins ont été collectés pour cette étude (car ils sont l'habitat privilégiés des soles). Elles sont représentées sur la Figure 8**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et les points GPS sont donnés dans l e Tableau 15**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**.

Les sédiments prélevés ont été conservés dans des bacs en acier inoxydable dans des glacières avant d'être homogénéisés avec une cuillère en acier inoxydable et aliquotés dans des flacons en verre préalablement calcinés pour les différentes voies analytiques. Pour l'analyse des contaminants et des rapports isotopiques, les échantillons ont été lyophilisés et tamisés à 2mm avant d'être stockés dans des flacons en verre ambré dans le noir et à température ambiante. Enfin, douze échantillons de sédiments ont également été collectés dans le cadre du projet HQFISH (Impact de la qualité des habitats estuariens de la Seine sur le fonctionnement d'une population de poisson (flet)) sur des stations à l'aval de Rouen (n=3 ; 49°22'995 N / 01°00' 676 E), dans l'avant-port du Havre (n=3 ; (49°28.853' N / 00°05.590' E) et en fosse nord pour observer un éventuel gradient de contamination de l'amont vers l'aval de l'estuaire.

Avant chaque utilisation, les échantillons de sédiments ont été homogénéisés avec une spatule en acier inoxydable.

Tableau 19 : Limites de quantification instrumentales, limites de détection et de quantification des extraits PFAS des échantillons de soles et d'invertébrés. - = non recherché.

Composés	LQ instrumentales pg injecté				LQ soles et invertébrés ng.g ⁻¹			
	Moyenne ± écart-type	Médiane (min – max)	n	Présence dans les blancs instrumentaux	LD	LQ	Présence dans les blancs protocole	
PFCA	PFBA	0,29 ± 0,46	0,12 (0,02 – 1,69)	13	oui	na	36,06	oui
	PFPeA	0,07 ± 0,06	0,06 (0,01 – 0,24)	13	oui	0,39	1,17	oui
	PFHxA	0,06 ± 0,05	0,05 (0,01 – 0,17)	13	oui	na	0,81	oui
	PFHpA	0,10 ± 0,09	0,10 (0,02 – 0,31)	13	oui	na	0,77	oui
	PFOA	0,28 ± 0,34	0,14 (0,01 – 1,20)	13	oui	na	1,66	oui
	PFNA	0,22 ± 0,27	0,14 (0,00 – 1,02)	13	oui	0,06	0,17	non
	PFDA	0,24 ± 0,11	0,21 (0,07 – 0,51)	13	oui	na	0,56	oui
	PFUnDA	0,28 ± 0,40	0,14 (0,00 – 1,42)	13	oui	na	0,17	oui
	PFDoDA	0,36 ± 0,34	0,20 (0,06 – 1,14)	13	oui	0,02	0,07	non
	PFTTrDA	0,31 ± 0,30	0,18 (0,07 – 1,13)	13	oui	0,03	0,08	non
	PFTeDA	0,45 ± 0,49	0,27 (0,01 – 1,66)	13	oui	0,05	0,15	non
PFSA	PFBS	0,01 ± 0,01	0,01 (0,00 – 0,03)	13	oui	na	0,55	oui
	PFHxS	0,01 ± 0,02	0,01 (0,00 – 0,06)	13	oui	0,55	1,64	non
	PFHpS	0,02 ± 0,02	0,01 (0,00 – 0,08)	13	oui	0,40	1,21	non
	PFOS	0,03 ± 0,03	0,02 (0,00 – 0,09)	13	oui	0,24	0,73	oui
	PFDS	0,06 ± 0,08	0,03 (0,00 – 0,21)	13	oui	0,08	0,24	non
FOSA	FOSA	0,02 ± 0,04	0,01 (0,00 – 0,13)	13	oui	na	0,23	oui
FOSA	FOSA	0,37 ± 0,69	0,01 (0,00 – 1,59)	13	oui	na	0,78	oui
	FOSAAMe	0,02 ± 0,02	0,01 (0,00 – 0,06)	13	oui	0,05	0,15	non
	FOSA	0,11 ± 0,15	0,09 (0,00 – 0,56)	13	oui	0,03	0,10	non
FTSA	4:2-FTSA	0,01 ± 0,01	0,01 (0,00 – 0,02)	13	oui	0,05	0,14	non
	6:2-FTSA	0,05 ± 0,05	0,04 (0,00 – 0,17)	13	oui	0,01	0,03	non
	8:2-FTSA	0,09 ± 0,16	0,02 (0,00 – 0,50)	13	oui	0,01	0,03	non
	10:2-FTSA	0,09 ± 0,13	0,03 (0,01 – 0,35)	13	oui	0,06	0,19	non
diPAP	6:2-diPAP	-	-	-	-	na	3,45	oui
	8:2-diPAP	-	-	-	-	na	0,24	oui
Autres	HFPO-DA	-	-	-	-	0,26	0,78	non
	NaDONA	-	-	-	-	na	0,74	oui
	PFECHS	-	-	-	-	0,10	0,29	non

2. HBCDD

a. Préparation des échantillons de sédiments pour l'analyse de l'HBCDD

L'analyse de trois isomères de l'HBCDD (α , β et γ -HBCD) sur les sédiments a été réalisée suivant le protocole utilisé dans la thèse de Mathilde LAUZENT, 2017. Un gramme de sédiment est fortifié avec 5ng de chaque étalons internes (α , β et γ -HBCD ^{13}C , Wellington Laboratories) par contrôle gravimétrique. L'échantillon est extrait avec 10mL de dichlorométhane (for residue and pesticides analysis, Acros Organics) par chauffage microonde pour atteindre 70°C en cinq minutes, rester à cette température pendant cinq autres minutes et refroidir pendant dix minutes. Pour chaque série d'échantillons extraits, un échantillon de contrôle composé de sable de Fontainebleau (« technical », VWR International) fortifié avec les étalons internes et 2,5ng de chaque composés natifs (α , β et γ -HBCD, Wellington Laboratories), un échantillon de contrôle sur matrice réelle fortifié avec le même niveau de composés natifs et les étalons internes ainsi qu'un blanc protocole composé uniquement des étalons internes suivent la totalité du protocole expérimental. Les extraits sont ensuite filtrés sur laine de verre (extra-fine, Assistant) préalablement lavée au dichlorométhane et concentrés sous flux d'azote (N_2 pureté 5.0, Linde). Ils sont ensuite repris dans de l'isooctane (triméthylpentane, HPLC grade, Scharlau) pour une purification sur colonne de cuivre (< 425 μm 99,5%, trace metal basis, Aldrich) activé et de silice (0,063 – 0,200mm, Merck) acidifiée à 40% ; la phase est retenue par de la laine de verre. Les extraits sont élués à l'aide de trois fois 5mL d'un mélange de pentane et de dichlorométhane (90 : 10, v : v). Enfin, les extraits purifiés sont concentrés et repris dans du méthanol (grade HPLC, JT Baker) pour injection.

b. Analyse de l'HBCDD

Les extraits HBCDD des sédiments sont analysés par chromatographie en phase liquide (UPLC - Ultra Performance Liquid Chromatography, Acquity) couplée à un spectromètre de masse (Quattro Premier XE triple quadripôle, Waters, Saint-Quentin en Yvelines, France). La colonne chromatographique est une colonne C18 (1.7 μm , 100 x 2.1 mm; Acquity UPLC BEH C18). Cette technique analytique permet la séparation des diastéréoisomères (Covaci, Voorspoels et de Boer, 2003). Le gradient d'éluion est réglé à 0.3mL.min⁻¹ en commençant à 90 % de voie A jusqu'à 0 % de voie A en 4,75 minutes, 100 % voie B pendant 1,25 minutes, 0 % voie A jusqu'à 90 % voie A en 0,10 minutes et ce jusqu'à la fin de l'analyse à 9 minute. La voie A est composée d'un mélange de méthanol (grade HPLC, JT Baker) et d'eau milli-Q (70:30; v:v) alors que la voie B est composée d'acétonitrile (Ultra gradient HPLC, J.T.Baker).

c. Contrôles qualité pour l'analyse de l'HBCDD

Instrument

La contamination induite par l'instrument était systématiquement vérifiée au début, pendant et en fin de chaque séquence par une injection d'un blanc instrumental composé uniquement de méthanol. Aucun isomère n'a été détecté dans les blancs instrumentaux. Les limites de quantification instrumentales sont comprises entre 0,5 et 3pg injectés. La courbe de calibration était vérifiée au début de chaque séquence, son r^2 était supérieur à 0,99. Les coefficients de réponse de l'appareil par rapport à une solution de contrôle étaient de 98% (89 – 113%). Pour chaque isomère, les transitions de quantification et de confirmation étaient vérifiées.

Sédiments

Aucun isomère n'a été trouvé dans les blancs protocole. La quantification des extraits d'HBCDD est réalisée par étalonnage interne en utilisant la dilution isotopique et avec une courbe de calibration. De plus, la répétabilité du protocole, basée sur l'échantillon de contrôle sable de Fontainebleau, n=6, était de 91% (72 – 133%). Celle basée sur l'échantillon réel, n=5, était de 121% (82-227%). La fidélité du protocole est détaillée par isomère dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Répétabilité (%) du protocole expérimental d'analyse des isomères de l'HBCDD évaluée sur du sable de Fontainebleau dopé et sur un échantillon réel de sédiment (06FNproxR8) dopé

Composés	Sable de Fontainebleau dopé			Sédiment 06FNproxR8 dopé			
	n	Moyenne ± écart-type	Médiane (min-max)	n	Moyenne ± écart-type	Médiane (min-max)	
HBCDD	α-HBCDD	6	95 ± 10	96 (82 – 106)	5	122 ± 6	123 (114 – 130)
	β-HBCDD	6	100 ± 14	100 (84 – 117)	5	101 ± 15	100 (82 – 123)
	γ-HBCDD	6	87 ± 10	88 (72 – 99)	5	160 ± 48	143 (116 – 227)

d. Limites de détection et de quantification de l'HBCDD

Les limites de détection et de quantification sont calculées d'après les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et celles applicables aux échantillons de sédiments sont récapitulées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Limites de quantification instrumentales, limites de détection et de quantification des extraits HBCDD des échantillons de soles et d'invertébrés. - = non recherché.

Composés	LQ instrumentales				LQ sédiment			
	pg injecté	Moyenne ± écart-type	Médiane (min – max)	n	Présence dans les blancs instrumentaux	ng.g-1 LD	LQ	Présence dans les blancs protocole
HBCDD	α-HBCDD	7,68 ± 12,27	3,63 (0,80 – 56,98)	24	non	0,11	0,34	non
	β-HBCDD	6,05 ± 11,30	2,74 (0,76 – 56,98)	24	non	0,28	0,85	non
	γ-HBCDD	6,52 ± 16,19	2,49 (0,49 – 81,40)	24	non	0,14	0,43	non

3. PFAS

a. Préparation des échantillons de sédiments pour l'analyse des PFAS

L'analyse des PFAS sur les sédiments a été réalisée suivant le protocole utilisé dans les thèses de Gabriel MUNOZ, 2015 et de Caroline SIMONNET-LAPRADE, 2017. Trente-deux PFAS ont été recherchés dans cette matrice (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFTeDA, PFBS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFDS ; FOSA, MeFOSA, EtFOSA, FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA, 6:2-diPAP, 8:2-diPAP, 4:2-FTSA, 6:2-FTSA, 8:2-FTSA, 10:2-FTSA, HFPO-DA, NaDONA, PFECHS). Deux grammes de sédiment sont dopés avec 1ng de chaque étalon interne ($^{13}\text{C}_4$ -PFBA, $^{13}\text{C}_3$ -PFPeA, $^{13}\text{C}_4$ -PFHpA, $^{13}\text{C}_4$ -PFOA, $^{13}\text{C}_5$ -PFNA, $^{13}\text{C}_2$ -PFDA, $^{13}\text{C}_2$ -PFUnDA, $^{13}\text{C}_2$ -PFDoDA, $^{13}\text{C}_2$ -PFTeDA, $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS, $^{13}\text{C}_4$ -PFOS, $^{13}\text{C}_2$ -6:2-FTSA, $^{13}\text{C}_2$ -8:2-FTSA, $^{13}\text{C}_8$ -FOSA, d_3 -MeFOSA, d_3 -MeFOSAA, $^{13}\text{C}_4$ -6:2-diPAP, $^{13}\text{C}_2$ -8:2-diPAP, Wellington Laboratories) par contrôle gravimétrique. L'échantillon est extrait avec 10mL de méthanol (grade HPLC, JT Baker) par chauffage microonde pour atteindre 70°C en cinq minutes, rester à cette température pendant cinq autres minutes et refroidir pendant dix minutes. Pour chaque série d'échantillons extraits, un échantillon de contrôle composé de sable de Fontainebleau (« technical », VWR International) fortifié avec les étalons internes et 1ng de chaque composé natif (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFTeDA, PFBS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFDS ; FOSA, MeFOSA, EtFOSA, FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA, 6:2-diPAP, 8:2-diPAP, 4:2-FTSA, 6:2-FTSA, 8:2-FTSA, 10:2-FTSA, HFPO-DA, NaDONA, PFECHS, Wellington Laboratories) ainsi qu'un blanc protocole composé uniquement des étalons internes suivent la totalité du protocole expérimental. Les extraits sont ensuite filtrés sur laine de verre (extra-fine, Assistent) et concentrés sous flux d'azote (N_2 pureté 5.0, Linde) jusqu'à 2mL. Puis, les extraits sont élués avec trois fois 5mL de méthanol (grade HPLC, JT Baker) sur des cartouches graphite non poreuses (ENVI-Carb, 250mg/3mL, Sigma-Aldrich). Enfin, les extraits purifiés sont concentrés sous flux d'azote (N_2 pureté 5.0, Linde) et transférés dans des flacons d'injection en polypropylène haute densité (VWR).

b. Analyse des PFAS

La technique d'analyse des PFAS dans les sédiments est identique à celle décrite pour les échantillons de soles et d'invertébrés.

c. Contrôles qualité pour l'analyse des PFAS

Les contrôles qualité instrumentaux sont identiques à ceux effectués avant l'analyse des PFAS dans les échantillons de soles et d'invertébrés.

Pour les sédiments, les composés suivant ont été retrouvés dans les blancs protocole : PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDoDA, PFHxS, L-PFOS, FOSAA, 4:2-FTSA, 6:2-FTSA et NaDONA. De plus,

la répétabilité du protocole, basée sur l'échantillon de contrôle au sable de Fontainebleau, n=4, était de $104 \pm 9 \%$, pour tous les composés. Le détail par composé est présenté dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Justesse et répétabilité (%) du protocole expérimental d'analyse des PFAS évaluée sur du sable de Fontainebleau dopé.

Composés		Sable de Fontainebleau dopé				
		n	Moyenne (\pm écart-type)	Médiane (min – max)		
PFAS	PFCA	PFBA	4	102 (\pm 8)	100 (94 – 113)	
		PFPeA	4	107 (\pm 9)	108 (96 – 117)	
		PFHxA	4	107 (\pm 15)	111 (85 – 120)	
		PFHpA	4	101 (\pm 9)	100 (92 – 111)	
		PFOA	4	107 (\pm 11)	102 (99 – 124)	
		PFNA	4	108 (\pm 8)	108 (98 – 117)	
		PFDA	4	100 (\pm 6)	102 (91 – 106)	
		PFUnDA	4	107 (\pm 14)	106 (93 – 124)	
		PFDoDA	4	102 (\pm 7)	99 (97 – 113)	
		PFTTrDA	4	101 (\pm 9)	96 (96 – 115)	
		PFTeDA	4	97 (\pm 4)	98 (93 – 100)	
		PFSA	PFBS	4	106 (\pm 8)	108 (94 – 113)
			PFHxS	4	104 (\pm 8)	106 (93 – 112)
			PFHpS	4	103 (\pm 6)	104 (95 – 108)
			PFOS	4	100 (\pm 1)	100 (98 – 102)
			PFDS	4	102 (\pm 4)	102 (98 – 106)
		FOSA	FOSA	4	111 (\pm 7)	111 (103 – 119)
			MeFOSA	4	109 (\pm 8)	107 (101 – 120)
			EtFOSA	4	106 (\pm 9)	107 (95 – 116)
		FOSAA	FOSAA	4	73 (\pm 11)	73 (62 – 85)
			MeFOSAA	4	107 (\pm 15)	106 (93 – 123)
		EtFOSAA	4	103 (\pm 16)	97 (91 – 125)	
	FTSA	4:2-FTSA	4	103 (\pm 9)	104 (93 – 110)	
		6:2-FTSA	4	103 (\pm 9)	104 (91 – 111)	
		8:2-FTSA	4	107 (\pm 10)	103 (99 – 120)	
		10:2-FTSA	4	108 (\pm 12)	108 (97 – 119)	
	diPAP	6:2-diPAP	4	103 (\pm 12)	104 (87 – 116)	
		8:2-diPAP	4	106 (\pm 13)	105 (95 – 118)	
	Autres	HFPO-DA	4	104 (\pm 10)	101 (96 – 118)	
		NaDONA	4	106 (\pm 18)	101 (90 – 132)	
		PFECHS	4	110 (\pm 6)	110 (103 – 116)	

d. Limites de détection et de quantification de l'HBCDD et des PFAS

Les limites de détection et de quantification sont calculées d'après les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et celles applicables aux échantillons de sédiments sont récapitulées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Limites de quantification instrumentales, limites de détection et de quantification des extraits PFAS des échantillons de soles et d'invertébrés. - = non recherché.

Composés	LQ instrumentales (extrait organique) pg injecté			Présence dans n les blancs instrumentaux	LQ sédiment ng.g ⁻¹			
	Moyenne ± écart-type	Mediane (min – max)			LD	LQ	Présence dans les blancs protocole	
PFCA	PFBA	0,29 ± 0,46	0,12 (0,02 – 1,69)	13	oui	na	0,04	oui
	PFPeA	0,07 ± 0,06	0,06 (0,01 – 0,24)	13	oui	na	0,13	oui
	PFHxA	0,06 ± 0,05	0,05 (0,01 – 0,17)	13	oui	0,01	0,02	oui
	PFHpA	0,10 ± 0,09	0,10 (0,02 – 0,31)	13	oui	na	0,04	oui
	PFOA	0,28 ± 0,34	0,14 (0,01 – 1,20)	13	oui	na	0,10	oui
	PFNA	0,22 ± 0,27	0,14 (0,00 – 1,02)	13	oui	0,01	0,04	oui
	PFDA	0,24 ± 0,11	0,21 (0,07 – 0,51)	13	oui	0,02	0,05	non
	PFUnDA	0,28 ± 0,40	0,14 (0,00 – 1,42)	13	oui	0,03	0,08	non
	PFDoDA	0,36 ± 0,34	0,20 (0,06 – 1,14)	13	oui	0,04	0,12	oui
	PFTTrDA	0,31 ± 0,30	0,18 (0,07 – 1,13)	13	oui	0,03	0,10	non
	PFTeDA	0,45 ± 0,49	0,27 (0,01 – 1,66)	13	oui	0,04	0,11	non
PFSA	PFBS	0,01 ± 0,01	0,01 (0,00 – 0,03)	13	oui	0,00	0,01	non
	PFHxS	0,01 ± 0,02	0,01 (0,00 – 0,06)	13	oui	0,01	0,02	oui
	PFHpS	0,02 ± 0,02	0,01 (0,00 – 0,08)	13	oui	0,01	0,02	non
	PFOS	0,03 ± 0,03	0,02 (0,00 – 0,09)	13	oui	0,01	0,04	oui
	PFDS	0,06 ± 0,08	0,03 (0,00 – 0,21)	13	oui	0,01	0,02	non
FOSA	FOSA	0,02 ± 0,04	0,01 (0,00 – 0,13)	13	oui	0,00	0,01	non
	MeFOSA	-	-	-	-	0,01	0,03	non
	EtFOSA	-	-	-	-	0,01	0,04	non
FOSAA	FOSAA	0,37 ± 0,69	0,01 (0,00 – 1,59)	13	oui	na	0,04	oui
	MeFOSAA	0,02 ± 0,02	0,01 (0,00 – 0,06)	13	oui	0,00	0,00	non
	EtFOSAA	0,11 ± 0,15	0,09 (0,00 – 0,56)	13	oui	0,04	0,11	non
FTSA	4:2-FTSA	0,01 ± 0,01	0,01 (0,00 – 0,02)	13	oui	0,00	0,00	non
	6:2-FTSA	0,05 ± 0,05	0,04 (0,00 – 0,17)	13	oui	na	0,01	oui
	8:2-FTSA	0,09 ± 0,16	0,02 (0,00 – 0,50)	13	oui	0,02	0,05	non
	10:2-FTSA	0,09 ± 0,13	0,03 (0,01 – 0,35)	13	oui	0,00	0,00	non
diPAP	6:2-diPAP	-	-	-	-	0,34	1,01	non
	8:2-diPAP	-	-	-	-	0,01	0,02	non
Autres	HFPO-DA	-	-	-	-	0,03	0,08	non
	NaDONA	-	-	-	-	na	0,02	oui
	PFECHS	-	-	-	-	0,01	0,04	non

D. Analyses effectuées par d'autres laboratoires

Certaines analyses de contaminants ont été réalisées par le laboratoire BE-LBCO de l'IFREMER. En effet, l'équipe de Brest de ce laboratoire (contact : Véronique Loizeau) s'est chargée, dans le cadre du projet CHOPIN de l'analyse des PCB dans les échantillons de sédiments, de soles et d'invertébrés. De plus, l'équipe de Nantes de ce laboratoire (contact : Catherine Munsch et Yann Aminot) s'est chargée de l'analyse de l'HBCDD dans les échantillons de soles et d'invertébrés. Les membres de ce laboratoire ainsi que ceux de la CSLN ont aussi participé activement à la logistique et aux missions de prélèvements liées au projet de recherche CHOPIN.

II. Paramètres accompagnateurs

Les paramètres accompagnateurs des sédiments (carbone organique total, perte au feu, taux d'azote, granulométrie, taux d'humidité...), des invertébrés benthiques et des soles (taux de lipides totaux) ont été réalisés par le laboratoire BE-LBCO de l'IFREMER, comme décrits dans les articles de Tronczyński et al. 2005 et de Munsch *et al.*, 2011.

III. Isotopie

L'analyse de rapports isotopiques a été réalisée suivant les protocoles développés dans la thèse de Mathilde LAUZENT, 2017.

A. Préparation des échantillons de soles et d'invertébrés

Les matrices biologiques ont d'abord été délipidées grâce à une extraction accélérée par solvant (Accelerated Solvent Extraction : ASE ; 100°C, 100bar, dichlorométhane (for residue and pesticides analysis, Acros Organics)). Puis, $0,2 \pm 0,1$ mg de matrice biologique délipidée pour les analyses de $\delta^{13}\text{C}$ et $0,5 \pm 0,1$ mg pour les analyses de $\delta^{15}\text{N}$ sont pesés dans des capsules en étain (universal soft tin containers OD : 5 mm, H : 8 mm, vol : 157 μL , Thermo Scientific).

B. Préparation des échantillons de sédiment

Pour les analyses de $\delta^{15}\text{N}$, 15 à 20mg de sédiment ont été pesés dans des grandes capsules en étain (tin containers for N/Protein and N-Brew Analysis OD: 10 mm, H: 10 mm, vol: 785 μL , Thermo Scientific) avant analyse.

Pour les analyses de $\delta^{13}\text{C}$, $2 \pm 0,1$ mg de sédiment ont été pesés dans des capsules en argent (silver containers OD: 5mm, H: 8 mm, vol: 157 μL , thermo scientific). Puis, de l'acide chlorhydrique (2N) a été ajouté en goutte à goutte jusqu'à la fin du dégazage. Les échantillons ont été séchés sur une plaque chauffante. Lorsqu'ils ont été complètement secs (contrôle gravimétrique), les capsules d'argent ont

été refermées et placées dans des capsules en étain (universal soft tin containers OD : 5 mm, H : 8 mm, vol : 157 μ L, Thermo Scientific) avant analyse.

C. Analyses des isotopes stables

Les rapports isotopiques sont mesurés avec un analyseur élémentaire Thermo Finnigan Delta V Plus EA-IRMS (Elemental Analyzer – Isotope Ratio Mass Spectrometry) avec une interface Conflo IV. Le carbone et l'azote sont brûlés avec un excès d'oxygène grâce à la « flash » pyrolyse en haut de la colonne d'oxydation portée à 1020°C. Ces éléments sont alors oxydés en CO₂, H₂O et N₂ / NO_x. Un flux d'hélium de 100mL.min⁻¹ les conduit jusqu'à la colonne de réduction composée de cuivre chauffée à 650°C. L'eau est piégée par du perchlorate de magnésium. Enfin, les gaz sont séparés dans une colonne chromatographique et arrivent dans un spectromètre de masse haute résolution (IRMS). L'instrument mesure les ions de masse 46, 45 et 44 pour le carbone et les ions de masse 30, 29 et 28 pour l'azote.

D. Contrôles qualités

Tableau 24 : contrôles qualités des analyses isotopiques.

	$\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ‰			$\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ‰		
	USG24	Référence interne au laboratoire	High Organic Sediment	IAEA-N2	Référence interne au laboratoire	High Organic Sediment
Valeur cible	-16,05	-	-26,27 \pm 0,15	20,3	-	4,42 \pm 0,29
n	24	24	16	33	23	18
Moyenne	-15,85	-14,39	-25,85	20,38	13,38	4,36
Ecart-type	0,34	0,22	0,19	0,23	0,27	0,29
Médiane	-15,73	-14,33	-25,78	20,34	13,36	4,33
Min	-16,55	-14,97	-26,26	20,00	12,98	3,92
Max	-15,52	-14,06	-25,61	21,21	13,87	4,91

1. Instrument

L'étalonnage des rapports isotopiques est réalisé grâce à du CO₂ calibré avec le standard analytique certifié USG24 (carbon isotopes in graphite ; $\delta^{13}\text{C} = -16,1 \pm 0,2$ ‰, NIST) pour le carbone et du N₂ calibré avec le standard analytique certifié IAEA-N₂ (nitrogen isotopes in ammonium sulfate ; $\delta^{15}\text{N} = 20,3 \pm 0,2$ ‰, NIST) pour l'azote. Chaque jour, une analyse sans injection est réalisée pour vérifier le bon état du système analytique. Enfin, une capsule en étain vide est analysée entre chaque échantillon de biote. De même, pour les analyses de rapport isotopique de l'azote une capsule en étain vide est analysée entre chaque échantillon de sédiment alors que pour les analyses de rapport isotopique du carbone, deux capsules vides étaient nécessaires pour les pour éviter les contaminations croisées.

2. Soles et invertébrés

Une matrice de référence interne au laboratoire et un standard analytique certifié (USG24 pour le carbone et IAEA-N₂ pour l'azote) sont analysés tous les dix échantillons de matrice biologique.

Les résultats obtenus sur ces matrices sont récapitulés dans le Tableau 24.

3. *Sédiment*

Une matrice de référence interne au laboratoire, un standard analytique certifié (USG24 pour le carbone et IAEA-N₂ pour l'azote) et une matrice de référence (High Organic Sediment, $\delta^{15}\text{N} = 4,42 \pm 0,29 \text{ ‰}$, $\delta^{13}\text{C} = -26,27 \pm 0,15 \text{ ‰}$, NIST) sont analysés tous les cinq échantillons de sédiment. Les résultats obtenus sur ces matrices sont récapitulés dans le Tableau 24.

E. *Analyses effectuées par d'autres laboratoires*

Les analyses isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{34}\text{S}$) des échantillons de sang d'oiseaux marins ont été réalisées au laboratoire du LIENS à La Rochelle (contact : Paco Bustamante). Le personnel de ce laboratoire ainsi que la Maison de l'estuaire et le Groupe Ornithologique Normand ont également effectué les prises de sang et les relevés biométriques sur les oiseaux marins.

IV. *Tenax*

A. *Préparation, exposition et extraction du Tenax*

1. *Lavage du Tenax*

Tout d'abord, le Tenax (matrix Tenax TA, 60-80 mesh, Merck) a été lavé avec 3 cycles d'extraction accélérée par solvant (Accelerated Solvent Extraction : ASE ; 100 °C, chauffage : 5min, 1400 psi, statique : 8 min, volume de rinçage: 50%, purge : 60s) avec un mélange de cyclohexane (grade HPLC, JT Baker) et d'acétone (99,8%, HPLC ACS ISO UV-VIS, Scharlau) (1:1 ; v/v) puis 3 cycles au méthanol (grade HPLC, JT Baker). Il est ensuite séché sous vide et conservé dans un flacon en verre ambré, à l'obscurité et à température ambiante.

2. *Choix de la technique d'extraction*

Plusieurs techniques d'extraction du Tenax ont été testées afin de déterminer la méthode optimale pour effectuer ces extractions en « routine ».

La première technique est une extraction par ultrasons. Dans un tube à centrifuger, 0,2g de Tenax fortifié sont extraits à l'aide de 5mL d'un mélange de cyclohexane (grade HPLC, JT Baker) et d'acétone (99,8%, HPLC ACS ISO UV-VIS, Scharlau) (1:1 ; v/v) pendant 10 minutes aux ultrasons. Le tube est alors centrifugé pour bien séparer le Tenax du solvant. Le solvant est prélevé et 5mL de solvant neuf sont ajoutés pour une deuxième extraction. L'extraction aux ultrasons et la centrifugation sont effectuées deux fois en remplaçant le mélange de solvants par du méthanol (grade HPLC, JT Baker) en série, c'est-

à-dire dans le même tube que l'extraction précédente, afin de réduire le temps de manipulation ainsi que la quantité de Tenax nécessaire, mais aussi en parallèle, c'est-à-dire dans un second tube.

La seconde technique est une élution sur cartouche en verre remplie avec un fritté en téflon (Sigma Aldrich), 0,2g de Tenax fortifié et d'un second fritté en téflon. Deux fois 5mL d'un mélange de cyclohexane et d'acétone (1:1 ; v/v) sont élués sur cette cartouche. Puis deux fois 5mL de méthanol sont élués sur cette même cartouche, pour une élution en série, ainsi que sur une nouvelle cartouche pour une élution en parallèle.

Tous les extraits cyclohexane : acétone (1:1 ; v/v) sont ensuite concentrés et divisés en deux aliquotes.

La première est reprise dans de l'isooctane (trimethylpentane, HPLC grade, Scharlau) pour l'analyse des PCB. Suite à un encrassement de la seringue d'injection, de l'insert et de la tête de colonne analytique, une purification par attaque acide puis sur colonne de cuivre activé et de silice acide (40%) a été ajoutée : pour ce faire : 150µL d'acide sulfurique (95 - 98% extrapure USP, BP, NF de Scharlau) sont ajoutés à l'extrait PCB repris dans l'isooctane. Cet extrait acidifié est déposé sur une colonne de cuivre (< 425µm 99,5%, trace metal basis, Aldrich) activé et de silice (0,063 – 0,200mm, Merck) acidifiée à 40% ; la phase est retenue par de la laine de verre (extra-fine, Assistent) préalablement lavée par du dichlorométhane (for residue and pesticides analysis, Acros Organics). Les extraits sont élués à l'aide de trois fois 5mL d'un mélange de pentane (ultra resi-analyzed, J.T.Baker) et de dichlorométhane (90 : 10, v : v). Les extraits PCB purifiés sont concentrés à 100µL pour injection.

La seconde aliquote des extraits cyclohexane : acétone (1:1 ; v/v) est reprise dans du méthanol puis reconcentrée pour analyse de l'HBCDD. Hors, le cyclohexane n'est pas miscible avec le méthanol et ce dernier, étant plus léger que le cyclohexane s'évapore avant. Cela crée deux phases distinctes dans l'extrait HBCDD et donc des problèmes analytiques. Pour résoudre ces problèmes, l'extrait cyclohexane : acétone (1:1 ; v/v) a été concentré à 25µL, puis, 25µL de propan-2-ol (alcool isopropylique, HPLC ACS ISO UV VIS, Scharlau) et 100µL de méthanol ont été ajoutés avant injection.

Les extraits méthanol sont concentrés pour analyse des PFAS.

Compte tenu du bruit retrouvé dans les extraits réalisés par ultrason ainsi que du temps de manipulation supérieur, la technique d'extraction par élution a été retenue. De plus, à cause d'une perte trop importante des PFAS lors de l'élution par le mélange cyclohexane : acétone, (plus de composés natifs) l'élution en série ne peut être choisie. Alors, les échantillons de Tenax seront extraits par élution en parallèle.

3. Test d'affinité

Afin de s'assurer que le Tenax a bien une forte affinité pour les composés étudiés (PCB, HBCDD et

PFAS) une grande quantité de composé natifs (5ng de PCB, 15ng de HBCDD et 20ng de PFAS) a été placée dans un tube à centrifuger de 35mL avec 35mL d'eau de mer artificielle (eau milli-Q avec 25‰ de sel d'aquariophilie (InstantOcean, www.aquariumsystems.eu)) et 0,2g de Tenax. Le grand volume d'eau de mer artificielle permet d'éviter les problèmes de volatilisation des composés comme les PCB liés à l'espace de tête. Les tubes sont ensuite placés pendant 6h sur une table d'agitation à 200rpm. Enfin, les tubes sont centrifugés à 5000rpm pendant 2 minutes. Le Tenax est prélevé à la spatule en acier inoxydable et placé dans une cartouche en verre pour être extrait avec la technique retenue ci-dessus.

Pour cette expérience, le Tenax ainsi que l'eau ont été analysés.

Pour les PCB, les CB-118 et CB-138 sont retrouvés dans l'eau d'exposition. Les PFAS sont également retrouvés dans l'eau d'exposition en quantité non négligeable (jusqu'à 30% de la quantité ajoutée pour le PFOA et le PFHxS). Les analyses de l'eau d'exposition du Tenax n'ont pas été réalisées pour l'HBCDD. Ceci montre que certains composés n'ont pas une affinité suffisante pour le Tenax, pour l'application de cette technique à l'évaluation de la bioaccessibilité dans les conditions expérimentales retenues.

De plus, l'introduction du facteur « eau » dans le milieu a entraîné plusieurs problèmes comme le colmatage des cartouches à cause du sel desséchant Na_2SO_4 (ACS reagent, > 99%, anhydrous, powder, Sigma-Aldrich) utilisé dans une seconde cartouche montée sous la cartouche en verre contenant le Tenax. En effet, une quantité importante de sel passait dans l'extrait, le rendant inutilisable pour les injections, et dans certain cas, colmatait la cartouche en verre ce qui rendait l'élution impossible. Afin d'éviter l'apport d'eau lors de l'élution, plusieurs temps de séchage ont été testés (1h40, 1h, 30min, 15min). Les temps de séchage compris entre 30 min et 1h40 apportent une contamination non négligeable en PCB (plusieurs ng de composés) alors que le temps de 15min ne suffit pas à régler le problème de colmatage de la cartouche. La dernière solution consiste à ajouter du Na_2SO_4 (ACS reagent, > 99%, anhydrous, powder, Sigma-Aldrich) en large excès dans le flacon après élution, centrifuger puis récupérer le solvant surnageant pour purification et/ou analyse. Cette dernière solution n'a pas pu être essayée par manque de temps en fin de contrat de thèse.

4. Test de faisabilité

Afin de s'assurer que le Tenax a bien une affinité pour les composés étudiés (PCB, HBCDD et PFAS) plus forte que pour le sédiment, du sédiment fortifié avec des composés natifs (5ng de PCB, 5ng de HBCDD et 1ng de PFAS) a été placé dans un tube à centrifuger de 35mL avec 35mL d'eau de mer artificielle (eau milli-Q avec 25‰ de sel d'aquariophilie (InstantOcean, www.aquariumsystems.eu)) et 0,2g de Tenax. Puis les tubes sont agités pendant 6h sur une table d'agitation lancée à 200rpm. Enfin, les tubes

sont centrifugés à 5000rpm pendant 2 minutes. Le Tenax est prélevé à la spatule en acier inoxydable et placé dans une cartouche en verre pour être extrait avec la technique retenue ci-dessus.

Ce test a mis en évidence que la purification des extraits PCB n'est pas assez poussée. En effet, une forte atténuation de signal a été relevée sur les extraits de Tenax ayant été exposés au sédiment. La technique analytique utilisée pour l'analyse des PCB (GC-ECD) étant sensible aux interférents, la diminution de signal pourrait être évitée avec une attaque acide plus forte. De plus, le sédiment semble avoir une affinité plus forte que le Tenax pour certains composés comme le CB-180 et les isomères β - et γ -HBCDD.

5. L'extraction « single point » et la cinétique de désorption

Du fait des problèmes rencontrés, ces dernières expérimentations, bien qu'envisagées au début de la thèse, n'ont pas pu être mises en place. Cependant, les protocoles expérimentaux étant prêts, ils sont quand même donnés ci-dessous à titre informatifs.

a. Extraction « single point »

1g de sédiment est placé dans un tube à centrifuger de 35mL avec 35mL d'eau de mer artificielle (eau milli-Q avec 25‰ de sel d'aquariophilie (InstantOcean, www.aquariumsystems.eu)) et 0,2g de Tenax. Puis le tube est placé pendant 6h sur une table d'agitation lancée à 200rpm. Enfin, le tube est centrifugé à 5000rpm pendant 2 minutes. Le Tenax est prélevé à la spatule en acier inoxydable et placée dans une cartouche en verre pour être extrait avec la technique retenue.

b. Cinétique de désorption

1g de sédiment est placé dans un tube à centrifuger de 35mL avec 35mL d'eau de mer artificielle (eau milli-Q avec 25‰ de sel d'aquariophilie (InstantOcean, www.aquariumsystems.eu)) et 0,2g de Tenax. Puis le tube est placé à l'agitation sur une table d'agitation lancée à 200rpm. A chaque temps prédéfini (2h, 6h, 24h, 48h, 72h, 96h, 168h, 264h, 384h) le tube est centrifugé à 5000rpm pendant 2 minutes. Le Tenax est prélevé à la spatule en acier inoxydable et placée dans une cartouche en verre pour être extrait avec la technique retenue. Le Tenax est ensuite renouvelé dans le tube à centrifuger et le tube est remis à l'agitation.

B. Analyse du Tenax

1. PCB

Les extraits PCB de Tenax ont été analysés de la même manière que les extraits PCB de plasma (I.A.2.b ci-dessus). Les analyses sont faites sur de petites séries avec une vérification de l'instrument entre

chaque série et un nettoyage manuel de la seringue d'injection (à l'acétone, au dichlorométhane puis à l'isooctane) à la fin des analyses.

2. HBCDD

L'HBCDD des extraits de Tenax a été analysé comme pour les extraits HBCDD des sédiments. Cependant, ils étaient analysés en petites séries (15 échantillons maximum) avec un nettoyage de la machine entre chaque série.

3. PFAS

Les extraits PFAS de Tenax sont analysés de la même façon que les extraits PFAS de sédiments et de soles et invertébrés (I.3.B.b ci-dessus). Cependant, comme pour les PCB et l'HBCDD, des précautions supplémentaires ont été prises pour les extraits Tenax. En effet, ces extraits étaient analysés en petites séries (15 échantillons maximum) avec une vérification visuelle de l'encrassement de la source et changement du préfiltre entre chaque série.

C. Contrôles qualité des extraits Tenax

1. PCB

Au total, 2 blancs protocole ont été réalisés afin de connaître la contamination apportée à l'échantillon. Ces deux blancs protocole ainsi que l'échantillon de test de la technique d'extraction ont également servi au calcul des limites de détection.

2. HBCDD

Comme pour l'analyse des sédiments, la contamination induite par l'instrument était systématiquement vérifiée au début, pendant et en fin de chaque séquence par une injection d'un blanc instrumental composé uniquement de méthanol. Aucun isomère n'a été détecté dans les blancs instrumentaux. Les limites de quantification instrumentales sont comprises entre 0,5 et 3pg injectés. La courbe de calibration était vérifiée au début de chaque séquence, son r^2 était supérieur à 0,99. Les coefficients de réponse étaient de 107% (95 – 125%). La quantification des extraits HBCDD est réalisée par étalonnage interne en utilisant la dilution isotopique et avec une courbe de calibration. Pour chaque isomère, les transitions de quantification et de confirmation étaient vérifiées.

3. PFAS

Les contrôles qualité instrumentaux des PFAS sont décrits dans le paragraphe I.C.3.b. Les composés PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFUnDA, PFTTrDA et EtFOSA ont été trouvés dans les blancs

protocole, n=2, à des quantités allant de 0,01 à 0,35ng. De plus, la fidélité du protocole, basée sur l'élution de Tenax fortifié, n=3, était de 99% (79 – 127%).

D. Limites de détection et de quantification dans les extraits Tenax

Les limites de détection et de quantification des extraits Tenax sont exposées dans le Tableau 25.

E. Analyse des eaux d'expositions du Tenax

1. PCB

L'analyse des eaux de mer artificielles a été réalisée par SPME (fibre PDMS 100µm Merlin). Les échantillons aqueux sont placés dans un flacon à moitié rempli pour permettre à la fibre d'échantillonner l'espace de tête (c'est-à-dire l'air au-dessus de l'échantillon). Pour ce faire, un temps de pré incubation d'une minute est observé à la température d'incubation de 80°C. Puis la fibre est insérée. Le flacon est agité pendant 10 secondes à 250rpm puis l'agitation s'arrête pendant 10 secondes avant de reprendre son cycle pendant 5 minutes. Enfin la fibre est retirée du flacon et insérée dans l'injecteur pour une thermodésorption de 15 minutes. La méthode analytique est ensuite identique à celle indiquée en I.A.2.b.

2. PFAS

Les PFAS dans les eaux d'exposition du Tenax ont été analysés comme pour les plasmas d'oiseaux marins (I.A.3.b ci-dessus).

F. Contrôles qualités des eaux d'exposition du Tenax

1. PCB

Les analyses étaient précédées et suivies de deux points de contrôle. De plus, afin d'éviter les contaminations croisées, un « blanc fibre » était analysé entre chaque échantillon. Tous les PCB recherchés sont présents dans les « blancs fibres » mais en faibles quantités. Enfin, les signaux obtenus devaient avoir un rapport de signal sur bruit supérieur à 3 pour être retenus.

Pour les eaux de mer artificielles d'exposition du Tenax, 2 blancs protocole ont été réalisés afin de connaître la contamination apportée à l'échantillon, cette contamination est inférieure à 3pg quel que soit le PCB recherché. De plus, un échantillon de contrôle (eau de mer artificielle dopée) a été analysé pour vérifier la quantification des composés dans l'eau de mer artificielle. La quantification de ces composés dans l'eau de mer artificielle est de 85%, 84%, 53%, 74%, 80%, 110%, 63%, 127% pour les CB-28, CB-50, CB-52, CB-101, CB-118, CB-153, CB-138 et CB-180 respectivement.

Tableau 25 : Limites de quantification instrumentales et pour l'extraction par élution sur cartouche des PCB, des OCP et des PBDE. na = non applicable, - = non recherché.

Composés	LQ instrumentales (pg injecté)				Présence blancs instrumentaux	LQ TENAX (ng)
	Moyenne ± écart-type	Médiane (min – max)	n			
PCB	Tri-CB CB-28	0,55 ± 0,31	0,56 (0,13 – 1,00)	6	na	0,86
	Tétra-CB CB-52	0,38 ± 0,31	0,29 (0,11 – 0,86)	6	na	0,68
	Penta-CB CB-101	0,67 ± 0,30	0,79 (0,25 – 0,97)	6	na	0,94
		CB-118	0,62 ± 0,29	0,76 (0,21 – 0,91)	6	na
	Hexa-CB CB-138	0,38 ± 0,25	0,28 (0,13 – 0,70)	6	na	0,58
		CB-153	0,58 ± 0,26	0,69 (0,22 – 0,80)	6	na
	Hepta-CB CB-180	0,36 ± 0,24	0,28 (0,11 – 0,68)	6	na	0,45
HBCDD	α-HBCDD	7,68 ± 12,27	3,63 (0,80 – 56,98)	24	non	0,35
	β-HBCDD	6,05 ± 11,30	2,74 (0,76 – 56,98)	24	non	0,24
	γ-HBCDD	6,52 ± 16,19	2,49 (0,49 – 81,40)	24	non	0,20
PFCA	PFBA	0,29 ± 0,46	0,12 (0,02 – 1,69)	13	oui	2,02
	PFPeA	0,07 ± 0,06	0,06 (0,01 – 0,24)	13	oui	0,34
	PFHxA	0,06 ± 0,05	0,05 (0,01 – 0,17)	13	oui	0,26
	PFHpA	0,10 ± 0,09	0,10 (0,02 – 0,31)	13	oui	0,83
	PFOA	0,28 ± 0,34	0,14 (0,01 – 1,20)	13	oui	1,66
	PFNA	0,22 ± 0,27	0,14 (0,00 – 1,02)	13	oui	2,80
	PFDA	0,24 ± 0,11	0,21 (0,07 – 0,51)	13	oui	0,00
	PFUnDA	0,28 ± 0,40	0,14 (0,00 – 1,42)	13	oui	4,03
	PFDoDA	0,36 ± 0,34	0,20 (0,06 – 1,14)	13	oui	3,98
	PFTTrDA	0,31 ± 0,30	0,18 (0,07 – 1,13)	13	oui	0,00
	PFTeDA	0,45 ± 0,49	0,27 (0,01 – 1,66)	13	oui	0,00
PFAS	PFSA PFBS	0,01 ± 0,01	0,01 (0,00 – 0,03)	13	oui	0,01
	PFHxS	0,01 ± 0,02	0,01 (0,00 – 0,06)	13	oui	0,01
	PFHpS	0,02 ± 0,02	0,01 (0,00 – 0,08)	13	oui	0,26
	PFOS	0,03 ± 0,03	0,02 (0,00 – 0,09)	13	oui	0,49
	PFDS	0,06 ± 0,08	0,03 (0,00 – 0,21)	13	oui	0,66
FOSA FOSA	0,02 ± 0,04	0,01 (0,00 – 0,13)	13	oui	7,83	
FOSAA	FOSAA	0,37 ± 0,69	0,01 (0,00 – 1,59)	13	oui	0,86
	MeFOSAA	0,02 ± 0,02	0,01 (0,00 – 0,06)	13	oui	0,39
	EtFOSAA	0,11 ± 0,15	0,09 (0,00 – 0,56)	13	oui	0,00
FTSA	4:2-FTSA	0,01 ± 0,01	0,01 (0,00 – 0,02)	13	oui	0,10
	6:2-FTSA	0,05 ± 0,05	0,04 (0,00 – 0,17)	13	oui	0,00
	8:2-FTSA	0,09 ± 0,16	0,02 (0,00 – 0,50)	13	oui	0,00
	10:2-FTSA	0,09 ± 0,13	0,03 (0,01 – 0,35)	13	oui	0,02

2. PFAS

Pour l'analyse des eaux d'exposition du Tenax, la gamme de calibration était constituée de quatre points. Les deux blancs protocole ont montré que du PFOA, du PFNA et du PFDA était apportés à l'échantillon via le tube ou l'eau de mer artificielle mais dans de faibles quantités, entre 1 et 8pg.

G. Limites de détection et de quantification dans eaux d'exposition du Tenax

Les limites de détection et de quantification dans les eaux d'exposition du Tenax sont présentées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Limites de quantification instrumentales, limites de détection et de quantification des eaux d'exposition du Tenax pour les PCB, les OCP et les PBDE. na = non applicable, - = non recherché.

Composés	LQ instrumentales				LQ tenax				
	PCB: ng/L; HBCDD et PFAS: pg injecté		Présence blancs	n	ng injecté		Présence blancs		
Moyenne ± écart type	Médiane (min – max)	LD			LQ				
PCB	Tri-CB	CB-28	0,05 ± 0,02	0,05 (0,04 – 0,08)	4	oui	0,38 1,14	oui	
	Tétra-CB	CB-52	0,04 ± 0,03	0,03 (0,02 – 0,07)	4	oui	0,74 2,23	oui	
	Penta-CB	CB-101	0,02 ± 0,02	0,02 (0,01 – 0,04)	4	oui	0,42 1,26	oui	
		CB-118	0,02 ± 0,01	0,01 (0,01 – 0,03)	4	oui	0,37 1,10	oui	
	Hexa-CB	CB-138	0,02 ± 0,02	0,02 (0,01 – 0,04)	4	oui	0,35 1,05	oui	
		CB-153	0,04 ± 0,04	0,03 (0,01 – 0,10)	4	oui	0,36 1,09	oui	
	Hepta-CB	CB-180	0,04 ± 0,04	0,02 (0,01 – 0,09)	4	non	0,27 0,82	non	
PFAS	PFCA	PFOA	0,09 ± 0,16	0,05 (0,02 – 0,61)	13	oui	0,35 1,05	oui	
		PFNA	0,13 ± 0,05	0,12 (0,04 – 0,21)	13	oui	1,02 3,07	oui	
		PFDA	0,29 ± 0,18	0,29 (0,04 – 0,60)	13	oui	4,97 14,92	oui	
		PFUnDA	0,34 ± 0,17	0,27 (0,09 – 0,73)	13	oui	0,33 1,00	non	
		PFDoDA	0,49 ± 0,32	0,49 (0,09 – 0,97)	13	oui	2,23 6,69	non	
		PFTTrDA	0,66 ± 0,32	0,66 (0,18 – 1,32)	13	oui	0,00 0,00	non	
		PFTeDA	0,78 ± 0,65	0,44 (0,19 – 1,88)	13	oui	0,00 0,00	non	
	PFSA	PFHxS	PFHxS	0,04 ± 0,04	0,02 (0,00 – 0,16)	13	oui	0,09 0,26	non
			PFHpS	0,05 ± 0,04	0,04 (0,02 – 0,16)	13	non	0,11 0,34	non
			PFOS	0,06 ± 0,03	0,04 (0,01 – 0,11)	13	oui	0,25 0,76	non
			PFDS	0,29 ± 0,23	0,23 (0,02 – 0,75)	13	oui	0,45 1,35	non
	FOSA	FOSA	0,02 ± 0,01	0,01 (0,00 – 0,04)	13	oui	0,01 0,02	non	
	FTSA	6:2-FTSA	0,02 ± 0,02	0,02 (0,00 – 0,05)	13	oui	0,02 0,06	non	
8:2-FTSA		0,04 ± 0,04	0,03 (0,00 – 0,15)	13	oui	0,00 0,00	non		
10:2-FTSA		0,15 ± 0,14	0,11 (0,00 – 0,40)	13	oui	0,00 0,00	non		

V. Analyses statistiques

Les analyses statistiques ont été effectuées grâce au logiciel R (R Core Team, 2020). Les jeux de données acquis n'ayant pas une distribution normale, des statistiques non-paramétriques ont donc été utilisées.

Afin de déterminer les différences de niveaux d'imprégnation (composé individuel ou somme par classe de polluant) entre les groupes d'individus (espèces, sites...), des tests de comparaison multiple après un Kruskal-Wallis (Siegel et Castellan, 1988) ont été effectués avec *pgirmess* (Giraudoux, 2018) et une p-value limite fixée à 0,05. De plus, les sommes de composés ont été calculées avec les valeurs inférieures aux limites de détection et ou de quantification (liées aux blancs protocoles ou aux rapports signal sur bruit) remplacées par 0. En effet, le remplacement par zéro était la meilleure option du fait de la grande variation des niveaux des limites entre les composés (de <0,01 ng.g⁻¹ pour plusieurs PFAS notamment dans les sédiments à 36,1 ng.g⁻¹ pour le PFBA dans les soles et les invertébrés benthiques).

De plus, pour détecter une différence dans les profils de contamination dans l'étude CHOPIN une permanova (PERMutational Multivariate Analysis of VAriance utilisant les matrices de distance euclidienne, avec *vegan* (Oksanen *et al.*, 2019)) et un test de comparaison multiple ont été utilisés avec *pairwiseAdonis* (Martinez Arbizu, 2017).

Puis, des analyses multivariées ont été effectuées sur des jeux de données réduits, ne comprenant que les composés ayant une fréquence de quantification suffisante (50% pour le jeu de données « ECOTONES » et 70% pour le jeu de données « CHOPIN ») avec les valeurs inférieures aux limites de détections ou de quantifications ramenées à zéro. Des corrélations entre les niveaux de contaminants et les paramètres accompagnateurs (rapports isotopiques, COT, taille...) ont été réalisées grâce à *hmisc* (Harrell, 2020) et *corrplot* (Wei et Simko, 2017). Le seuil de significativité des corrélations a été fixé à 0,05.

Finalement, des analyses analyse en composantes principales (ACP ou PCA en anglais) ont été réalisées sur le jeu de données « ECOTONES » d'une part, et sur le jeu de données « CHOPIN » avec les valeurs centrées-réduites en utilisant *FactoMineR* et *Factoshiny* (Le, Josse et Husson, 2008; Vaissie, Monge et Husson, 2020).

Chapitre 3: Imprégnation chimique des oiseaux marins sous influence de leur écologie trophique

Dans ce chapitre, sous forme d'un résumé en français suivi d'un manuscrit d'article scientifique, les niveaux et les abondances relatives de quatre classes de polluants organiques persistants ont été recherchés dans le plasma de quatre espèces d'oiseau marin nichant le long des côtes françaises de la Manche. Dans le cadre du projet ECOTONES, les quatre espèces étudiées sont le cormoran huppé (*Phalacrocorax aristotelis*) et les goélands marin (*Larus marinus*), brun (*Larus fuscus*) et argenté (*Larus argentatus*). L'écologie trophique de ces oiseaux marins diffère en fonction de leur habitat d'alimentation (côtier, pélagique ou benthique) mais aussi des espèces. Le cormoran huppé et le goéland marin sont piscivores alors que les goélands brun et argenté sont omnivores (Barrett *et al.*, 1990; Buckley, 1990; Bukacińska, Bukaciński and Spaans, 1996; Coulson and Coulson, 2008; Debout, 2012). Etant des prédateurs supérieurs, les oiseaux marins peuvent être utilisés pour le suivi des polluants bioamplifiables (Burger et Gochfeld, 2004; Shlosberg *et al.*, 2011) comme les OCP, les PCB, les PBDE et les PFAS étudiés dans ce travail. Afin de mieux appréhender la dynamique de contamination de ces quatre classes de polluants au sein des réseaux trophiques de l'interface terre-mer quatre sites d'études ont été sélectionnés. Le site du Havre représente l'habitat urbain des oiseaux marins, le site de l'îlot du Ratier étant une zone de nidification au milieu de l'estuaire de Seine correspond à l'habitat estuarien. Le site d'Antifer est un site de nidification représentant l'habitat côtier, et enfin, le site de Chausey est considéré comme un site témoin, éloigné des zones urbaines et industrielles, typique de l'habitat insulaire de ces espèces. Enfin, dans le but de limiter l'influence de l'histoire de vie de l'individu, seulement du plasma de poussin, juste avant leur envol, a été échantillonné.

Afin d'estimer au mieux l'écologie trophique des poussins, les proportions relatives des isotopes stables de l'azote, du carbone et du soufre ont été déterminées. En effet, le rapport isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) augmente avec le niveau trophique (Cherel et Hobson, 2007; Newsome *et al.*, 2007; Cherel *et al.*, 2018). Celui du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) reflète l'habitat d'alimentation des individus avec une plus forte importance des proies marines donnant lieu à des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ plus élevées (Newsome *et al.*, 2007; Cherel *et al.*, 2018). Enfin, celui du soufre ($\delta^{34}\text{S}$) donne également des informations sur l'habitat d'alimentation, du marin au terrestre et du benthique au pélagique (Newsome *et al.*, 2007). Les données isotopiques obtenues sur ces échantillons ont montré que les goélands argentés ont une position trophique plus faible et un habitat d'alimentation plus terrestre que les autres espèces. A l'opposé, les goélands marins ont une position trophique plus élevée et se nourrissent de proies plus

marines que les autres espèces étudiées. De plus, les goélands bruns et les cormorans huppés ont un niveau trophique intermédiaire et une distance à la côte de l'habitat d'alimentation des parents moyenne. Cependant, les cormorans huppés se démarquent des espèces de goélands par leurs proies plus benthiques que celles des goélands. Finalement, le site de Chausey, site insulaire, présente des niveaux trophiques plus élevés et des habitats d'alimentation plus marins que les sites d'Antifer, de l'îlot du Ratier et du Havre qui sont respectivement des sites côtier, estuarien et urbain.

Les niveaux (somme) d'OCP retrouvés dans les échantillons varient de <LOQ à 8,6 ng.g⁻¹ de plasma. Les cormorans huppés et les goélands argentés sont moins imprégnés en OCP que les goélands marins contrairement aux goélands bruns qui ne présentent pas de différences significatives de niveaux avec les autres espèces. Des variations entre sites d'échantillonnage ont également été observées, les plasmas échantillonnés sur le site de Chausey étant, par exemple, moins contaminés que ceux prélevés pour le site du Havre. Les sites proches des zones urbaines (Le Havre et l'îlot du Ratier) ont, eux, une contamination en OCP dominée par le lindane (γ -HCH) probablement liée aux fortes concentrations de ce composé retrouvées dans le bassin versant de la Seine (Semeena et Lammel, 2003). Les niveaux d'OCP des plasmas d'oiseaux de cette étude sont dans la gamme basse de ceux retrouvés dans la littérature (Bustnes *et al.*, 2006, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Bourgeon *et al.*, 2013; Leat, Bourgeon, Magnusdottir, *et al.*, 2013; Carravieri *et al.*, 2014; Fenstad *et al.*, 2016; Carravieri *et al.*, 2017; Abbasi *et al.*, 2017). Ceci pourrait être lié à la baisse progressive des concentrations de ces composés dits "historiques" (car réglementés) au fil du temps comme déjà observé chez d'autres oiseaux et organismes marins dans le nord de l'Europe (Helgason *et al.*, 2008; Nyberg *et al.*, 2015).

Les concentrations en PCB varient entre <LOD à 58,2 ng.g⁻¹ de plasma avec des différences significatives entre les espèces mais aussi entre les sites. Entre les espèces, la même tendance que celle des OCP est observée avec les cormorans huppés moins contaminés en PCB que les goélands argentés, eux-mêmes moins contaminés que les goélands marins. Les goélands bruns ne présentent pas de différences significatives de niveaux de PCB avec les autres espèces. De plus, pour chaque espèce, le site de Chausey présente les plus faibles concentrations en ces composés. L'imprégnation chimique en PCB de ces oiseaux est relativement basse par rapport à celles retrouvées dans la littérature (Bourgeon *et al.*, 2013; Bustnes *et al.*, 2009, 2006; Carravieri *et al.*, 2014; Herzke *et al.*, 2009; Leat *et al.*, 2013b; Liu *et al.*, 2010) ce qui pourrait aussi être lié à la diminution du niveau des PCB au cours du temps. Comme pour les OCP, cette diminution a déjà été montrée dans plusieurs écosystèmes (Helgason *et al.*, 2008; Ross *et al.*, 2013; Nyberg *et al.*, 2015; Lauzent, 2017). Enfin, les profils moléculaires des PCB pour ces échantillons sont dominés par le CB-153, le CB-138 puis le CB-180 et, par conséquent, en bon accord avec ceux retrouvés dans l'hémisphère nord chez les oiseaux marins (Bustnes *et al.*, 2006, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Fenstad *et al.*, 2016).

Pour les PBDE, peu de congénères ont été détectés. Les niveaux de BDE-47, le congénère le plus souvent détecté, sont compris entre <LOD et 0,8 ng.g⁻¹ de plasma. Ces teneurs sont plus faibles que celles rapportées dans la littérature (Bustnes *et al.*, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; Leat, Bourgeon, Magnusdottir, *et al.*, 2013; Carravieri *et al.*, 2014; Abbasi *et al.*, 2017).

Les niveaux de PFAS sont compris entre 4,9 à 189,0 ng.g⁻¹ de plasma, avec les plus fortes concentrations retrouvées pour le site de Chausey. Pour cette classe de composés, les cormorans huppés apparaissent plus fortement contaminés que les espèces de goélands. Alors que les goélands présentent des niveaux de PFOS cohérents avec ceux retrouvés dans la littérature, les cormorans huppés de Chausey présentent les plus fortes concentrations en ce composé reporté jusqu'ici dans le plasma d'oiseaux (Bustnes *et al.*, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Leat, Bourgeon, Eze, *et al.*, 2013; Tartu, Gabrielsen, *et al.*, 2014; Blévin, Angelier, *et al.*, 2017; Munoz, Labadie, *et al.*, 2017; Escoruela *et al.*, 2018; Costantini *et al.*, 2019). Les profils de contamination sont largement dominés par le L-PFOS comme dans la littérature (Bustnes *et al.*, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Leat, Bourgeon, Eze, *et al.*, 2013; Tartu, Gabrielsen, *et al.*, 2014; Blévin, Angelier, *et al.*, 2017; Munoz, Labadie, *et al.*, 2017; Escoruela *et al.*, 2018; Costantini *et al.*, 2019). Finalement, le FOSA a été détecté dans tous les échantillons de cormorans et dans aucun échantillon de goélands ce qui pourrait être lié aux différents types d'alimentation des cormorans, qui consomment des proies plus benthiques que celles des goélands, avec notamment à Chausey une alimentation majoritairement dominée par les lançons (anguilles des sables) (Debout, 2012).

Les résultats présentés permettent donc de différencier les espèces entre elles. En effet, les cormorans huppés sont peu contaminés en composés dits historiques (OCP, PCB et PBDE) mais très fortement contaminés par les PFAS. De plus, les goélands marins présentent une imprégnation chimique globale importante par rapport aux goélands argentés ayant une plus faible imprégnation chimique globale. Celle des goélands bruns montre des niveaux intermédiaires. De même, des différences intersites ont pu être mise en évidence; le site de Chausey est moins contaminé en composés historiques (OCP, PCB et PBDE) mais plus contaminé en composés per- et polyfluoroalkylés que les sites sous l'influence de l'estuaire de Seine. Ces différences inter-espèces et inter-sites peuvent être reliées au niveau trophique de l'individu ($\delta^{15}\text{N}$, les plus hauts niveaux étant les plus imprégnés) mais aussi, pour certains PCB, le 4,4'-DDE et certains PFAS avec la distance à la côte de l'habitat d'alimentation des parents ($\delta^{13}\text{C}$). Enfin, la forte concentration de PFAS de certains individus peut être reliée à leur alimentation basée sur des proies plus marines ($\delta^{34}\text{S}$). Finalement, les niveaux rapportés en estuaire de Seine sont suffisamment importants (OCP : <LOQ – 8,6 ng.g⁻¹ de plasma; PCB : <LOD – 58,2 ng.g⁻¹ de plasma; PFAS : 4,9 – 189,0 ng.g⁻¹ de plasma) pour potentiellement engendrer des effets toxiques comme l'ont déjà montré certaines études chez des oiseaux marins (Helberg *et al.*, 2005; Tartu *et al.*, 2015).

Trophic ecology is a major controlling factor of organohalogen bioaccumulation in selected seabird species from the English Channel

Marine Gallien^a, Pierre Labadie^b, Gilles Leguillou^c, Paco Bustamante^{d,e}, Hélène Budzinski^b

a Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

b CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

c Maison de l'estuaire, 20 rue Jean Currey, 76600 Le Havre, France

d Littoral, Environnement et Sociétés (LIENSs), UMR 7266 CNRS - La Rochelle Université, 2 rue Olympe de Gouges, 17000 La Rochelle, France

e Institut Universitaire de France (IUF), 1 rue Descartes 75005 Paris, France

*Corresponding author contact: pierre.labadie@u-bordeaux.fr

Abstract

In order to better understand the organohalogenated compound pollution dynamics, levels of PCBs, OCPs, PBDEs and PFAS were researched in chicks plasma of four species of sea birds collected in four typical environment surrounding an estuary under high anthropic pressure. Levels of legacy pollutant (PCBs : <LOD – 58.2 ng.g⁻¹ of plasma, OCPs : <LOQ – 8.6 ng.g⁻¹ of plasma and PBDEs: <LOQ – 0.8 ng.g⁻¹ of plasma) were relatively low in the analyzed samples, in particular at Chausey Island. However, PCBs and OCPs concentration may induce a toxicological response in those seabird chicks. Conversely, levels of PFAS (10.1 – 117.2 ng.g⁻¹ of plasma) in the Seine estuary were similar to those find in the literature for the Northern hemisphere, while samples collected in Chausey presented the highest PFAS levels (4.9    189.0 ng.g⁻¹ of plasma) in birds plasma ever reported yet. Trophic level and the distance from the coast of the feeding habitat appeared as major driving factors of organohalogen compound levels in seabird chick plasma. On the contrary, lindane concentration was more likely related to terrestrial food sources. Moreover, for a given sampling site, the European shag, which as an intermediate trophic position and distance from the coast of the trophic habitat with more benthic prey than gulls' preys, exhibited much higher PFAS levels than the three gull species, suggesting a major influence of diet on PFAS exposure.

Introduction

Human activities are threatening the Earth System's functioning (Steffen *et al.*, 2015). Among these activities, chemical pollution has been identified as one of the planetary boundaries, define as a "safe operating space for humanity" (Rockström *et al.*, 2009). Besides, they can be transported over long distances (Dachs *et al.*, 2002; Nizzetto *et al.*, 2010), which explains their global presence and ubiquitous characteristics. In 2001, the Stockholm Convention entered in force and initially listed twelve organochlorine chemicals. Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs), which are nowadays considered legacy contaminants, were among them (Stockholm Convention). OCPs are chlorinated pesticides used in the agriculture sector. However, its use has been restricted or even forbidden since the 1970s. PCBs are synthetic chlorinated hydrocarbons used for industrial purposes (*e.g.*, as flame retardants or insulating fluids) employed for decades before being severely restricted in the 1980s. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), which replaced PCBs in some of their usages after their restriction, are synthetic brominated flame-retardants that have been progressively restricted, phased out in the European Union between 2003, and 2017 and listed in the Stockholm Convention between 2009 and 2017. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are synthetic fluorinated compounds used for a wide variety of commercial and industrial purposes, like oil and water repellants or surfactants due to their amphiphilic properties (Buck *et al.*, 2011). Only a few PFAS are currently regulated. Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), and their salts have been listed in the Stockholm Convention in 2009 and 2019, respectively. All the compounds previously listed are toxic for humans (Ulbrich and Stahlmann, 2004; Pérez-Maldonado *et al.*, 2005; Cantón *et al.*, 2008; DeWitt, 2015) and, for some of them, toxic effects have been observed in other apex predators like seabirds (Helberg *et al.*, 2005; Erikstad *et al.*, 2011; Fenstad *et al.*, 2014; Tartu *et al.*, 2015).

Anthropogenic activities generate numerous pollution sources within watersheds, and chemicals emitted upstream are transported towards coastal areas (Dachs *et al.*, 2002; Nizzetto *et al.*, 2010). Estuaries are located at the interface between watersheds and the open ocean, representing transition areas with commonly high contamination levels (Kammann *et al.*, 2017; Barletta, Lima and Costa, 2019). Therefore, estuarine environments are, on the one hand, rich ecosystems with a high level of biodiversity and major ecological role (*e.g.*, as nurseries for numerous fish species) and, on the other hand, areas potentially subjected to intense chemical inputs.

As apex predators, seabirds are already known to be useful monitors to assess POP exposure (Burger and Gochfeld, 2001, 2004; Shlosberg *et al.*, 2011). Indeed, POPs are biomagnified in seabirds due to

these organisms' long lives and high positions in the trophic web (Burger and Gochfeld, 2001, 2004; Shlosberg *et al.*, 2011). Also, seabirds are large enough to be easily spotted, allowing for individual sampling and avoiding the need to analyze composite samples. As some of them are abundant, ubiquitous, and live in large colonies, working with seabirds species guarantees large sampling sizes concentrated in one site. Moreover, such colonies are often composed of several species with different foraging ranges that enable integrated sampling on different parts of an ecosystem or whole. Thus, seabirds are extremely useful sentinel species (Burger and Gochfeld, 2001, 2004).

Located in the French coasts of the English Channel, the Seine estuary may be regarded as a typical estuary heavily impacted by anthropogenic activities, as the Seine river watershed comprises numerous urban centers, including the Paris conurbation, industrial and agricultural areas. The Seine estuary is considered as one of the most polluted in Europe (T. Burgeot *et al.*, 2017). Chausey Island is also located on the English Channel's French coasts. However, this site is farther from anthropic pressures, making it a good control candidate for comparison purposes.

Trophic ecology varies between species, being influenced by the type of habitat occupied by species (e.g., coastal, pelagic, benthic). Thus, to have a good representation of trophic ecology, different seabirds' species should be compared. In the present work, four species of sentinel seabirds were chosen, including the European shag (*Phalacrocorax aristotelis*), the great black-backed gull (*Larus marinus*), the European herring gull (*Larus argentatus*) and the lesser black-backed gull (*Larus fuscus*). The first two species are piscivorous (Barrett *et al.*, 1990; Buckley, 1990), unlike the latter two, omnivorous species (Bukacińska, Bukaciński and Spaans, 1996; Coulson and Coulson, 2008). To better reflect the local contamination of the food webs and limit the influence of confounding factors, the present work was carried out on chicks rather than adult birds. Indeed, parents feed chicks based on preys caught near the nesting site and their chemical burden reflects more closely that of the nearby environment (Carravieri *et al.*, 2020). Further, to assess chemical exposure, only plasma was used firstly to preserve those four protected species (Shlosberg *et al.*, 2011) and second, to minimize the chemical burden associated with maternal transfer. Indeed, plasma contamination levels reflect a short-term exposure, unlike fatty tissues where lipophilic compounds are stored and which integrate longer time periods (Espín *et al.*, 2016).

To further understand the dynamics of OCPs, PCBs, PBDEs, and PFAS in the environment, the aims of this study are *i)* to document for the first time the plasma levels of these chemicals in seabird populations nesting along the French coast of the English Channel, *ii)* to test the hypotheses that the contamination of sentinel birds by these substances depends on the feeding habitat, the trophic

position and the location of the investigated colonies and *iii*) to research any differences of behavior between the investigated pollutants, which have contrasted properties.

Materials and methods

Sampling sites, sample collection and storage

From 2015 to 2017, 175 chicks belonging to the species *P. aristotelis*, *L. marinus*, *L. argentatus* and *L. fuscus* (European shag (ES), great black-backed gull (GBBG), European herring gull (EHG) and lesser black-backed gull (LBBG) respectively) were sampled. Samples were collected for three consecutive years between the end of June and the beginning of July (just before fledging) at three breeding sites located near the Seine estuary (*e.g.*, city of Le Havre (N49°29', E0°12'), îlot du Ratier (N49°25'46", E0°08'7"), Antifer (N49°40'42", E0°09'45.4"), and in a reference site, Chausey Islands (N48°53', W1°49'). The latter is considered as a remote area devoid of direct human-made organohalogenes, where seabird exposure is primarily associated with predation on the marine food web. For each bird, 2 mL of whole blood was taken from the alar vein using a heparinized syringe as described in Binkowski et al. (2021). Samples were subsequently centrifuged to separate the plasma from red cells (4000 rpm for 6 minutes at 4°C) before storage at -20°C until further analysis. Chicks were also measured and weighted.

Analyses of C, N and S stable isotope ratios

The isotopic ratios of C, N, and S were determined as described elsewhere (Carravieri et al., 2014 ; Binkowski et al., 2020). Briefly, the relative abundance of stable isotopes was measured on a continuous flow mass spectrometer (Thermo Scientific Delta V Plus) coupled to an elemental analyzer (Thermo Scientific EA Flash 2000). Samples masses were 0.3 mg for C and N stable isotopes analysis and 0.6 mg for S stable isotopes analysis; all weights were recorded at $\pm 0,001$ mg of freeze-dried red blood cells weighted with in tin capsules. Results are expressed in part per thousand (‰) with δ notation relative to Vienna PeeDee Belemnite for $\delta^{13}\text{C}$, atmospheric N_2 for $\delta^{15}\text{N}$ and Vienna-Canyon Diablo Troilite for $\delta^{34}\text{S}$. Analytical precision was of <0.10, <0.15 and <0.20 ‰ for C, N and S respectively.

OCPs, PCBs and PBDEs analyses

Twelve OCPs (HCB; γ -HCH; Heptachlor; Heptachlor epoxide; 2,4'-DDE; cis-chlordane; trans-nonachlor; 4,4'-DDE; 2,4'-DDD (+ CB154); 4,4'-DDD; 2,4'-DDT; 4,4'-DDT; Mirex), seven congeners of PCBs (CB-28; CB-52; CB-101; CB-118; CB-153; CB-138; CB-180), and eight PBDEs (BDE-28; BDE-47; BDE-100; BDE-99; BDE-154; BDE-153; BDE-183; BDE-209) were analyzed in plasma.

Aliquots of 300 μL of plasma were weighed, and internal standards (4,4'-DDT- d_8 , CB-30, CB-103, CB-155, CB-198 from Dr. Ehrenstorfer GmbH, 0.5 ng each; 0.10 ng of F-BDE-47 from Chiron As; 0.20 ng of BDE-181 and 1.4 ng of bromobiphenyl 209 from Wellington Laboratories) were added by gravimetric control. Control samples, consisting of chicken plasma (P3266 supplied by Sigma-Aldrich) spiked with analytes (*i.e.*, SRM 2262 and SRM 2261 from NIST for 1.4 ng of PCBs and 0.8 ng of OCPs; MXE BDE from Wellington for 0.6 to 2.8 ng of PBDEs) and procedural blanks (*i.e.*, internal standards only) were processed with each sample batch. A liquid-liquid extraction was performed by adding to each sample 150 μL of sulfuric acid (95 - 98% quality extra pure; Scharlau), and 3 mL of a 90:10 (v/v) mixture of pentane (« ultra resi-analyzed »; J.T.Baker) and dichloromethane (« for residue and pesticides analysis »; Acros Organics). Samples were subsequently vortexed for one minute and centrifuged for 2 min (3900 $\times g$). The supernatant was then transferred to a glass vial, and the extraction step was repeated twice. Extracts were concentrated under a nitrogen flux (purity 5.0) to approximately 500 μL . The solvent was changed to isooctane (grade HPLC; Scharlau) prior to extract column clean-up (*i.e.*, active copper and acidified silica (40%), top to bottom). Analytes were eluted with three times 5 mL of a 90:10 (v/v) mixture of pentane and dichloromethane. Afterwards, purified extracts were concentrated to 100 μL and an injection standard was added (0.25 ng of octachloronaphthalene from Dr. Ehrenstorfer GmbH). Final extracts were stored at -20°C until further analysis.

OCPs and PCBs were quantified by gas chromatography coupled to an electron capture detector, as previously described (Carravieri *et al.*, 2014).

PBDEs were analysed using a gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS, Waters, Quatro micro GC) operated in electron capture negative chemical ionisation (ECNI) at 70 eV (Selected Ion Monitoring, two ions per analyte). Separation of analytes was achieved using a capillary column HP5-MS (15 m \times 0.25 mm \times 0.1 μm ; Agilent Technologies, Massy, France). It was operated in splitless injection mode with an injector temperature of 270°C . Helium was used as carrier gas at a flow rate of $1.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and methane was used as reactant gas. The source temperature was 250°C . The oven temperature program was as follows: 90°C for 1 min, $25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to 185°C , $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to 275°C , $35^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to 315°C , 315°C for 3.5 min.

PFAS analyses

Sixteen PFAS were analyzed (PFOA; PFNA; PFDA; PFUnDA; PFDoDA; PFTrDA; PFTeDA; PFHxS; PFHpS; L-PFOS; Br-PFOS; PFDS; FOSA; 6:2-FTSA; 8:2-FTSA; 10:2-FTSA), using a procedure developed by Munoz *et al.* (2017).

Plasma samples (25 μL) were weighted and internal standards were added (25 pg each: $^{13}\text{C}_4$ -PFOA, $^{13}\text{C}_5$ -

PFNA, ¹³C₂-PFDA, ¹³C₂-PFUnDA, ¹³C₂-PFDoDA, ¹³C₂-PFTeDA, ¹⁸O₂-PFHxS, ¹³C₄-PFOS, ¹³C₂-6:2FTSA, ¹³C₂-8:2-FTSA and ¹³C₈-FOSA from Wellington Laboratories). Two types of control samples were used: chicken plasma (P3266; Sigma-Aldrich) and LC-MS grade water (« analyzed LC-MS Reagent »; J.T.Baker). Both were spiked with analytes (0,1 ng of each compounds: PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTeDA, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFDS ; FOSA, 6:2FTS, 8:2FTS, 10:2FTS from Wellington Laboratories). Moreover, a certified human plasma SRM 1957 (NIST) sample was used to assess method reliability, and procedural blanks (*i.e.*, consisting of internal standards only) were also analyzed with each sample batch.

Briefly, 100 µL of acetonitrile (« Ultra gradient HPLC » from J.T. Baker) was added to each sample, which was then vortexed for 1 min and centrifuged for 10 minutes (24000 x g). The supernatant was transferred into centrifuge tube filters (0.22 µm) and centrifuged for 3 min. Extracts were transferred into injection vials and stored at -20°C. Just before injection, 675 µL of LC-MS water was added, and samples were vortexed.

The quantitative analysis of PFAS was carried out by on-line solid-phase extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry, using an Agilent Technologies 1200 LC system hyphenated with a 6490 triple quadrupole mass spectrometer (full details provided in Munoz et al., 2017).

A 5-point calibration curve was used for the quantitative analysis of PFAS by isotope dilution (*i.e.*, 3 to 280 pg injected). The calibration curve was extended for PFOS only: two calibration points were added to reach higher concentration (*i.e.*, 1000 and 2000 pg injected).

QA / QC

As regards OCPs, PCBs, and PBDEs, injection standards were run at least every 16 samples to estimate any instrumental drift. Standard deviation of all compounds was under 0.3. For PCBs and OCPs, the signal to noise ratio had to be over three to be accepted, while for PBDEs, the signal to noise ratio had to be over three for both the quantification and confirmation ions. A total of 18 procedural blanks and 11 control samples were processed to determine the procedural contamination (non detected – 0.99 ng for PCBs, non detected – 0.94 ng for OCPs and, non detected – 0.92 ng for PBDEs) and the method repeatability (94 ± 14% for PCBs, 78 ± 17% for OCPs, 107 ± 44% for PBDEs), respectively (Table SI 2 and 3). Such data also allow calculating detection limits as described below. As regards PFAS, injection standards were run every eight to twelve samples. They gave a response of 87 ± 28%. The signal to noise ratio had to be over three in both the quantification and confirmation transitions to be accepted. A total of twenty-three procedural blanks, six chicken control sample and eight water control samples were processed to determine the procedural contamination (non detected – 13 ng) and the method

repeatability ($95 \pm 47\%$ on chicken control sample, $86 \pm 31\%$ on water control sample), respectively. Method performances are summarized in Table SI 2 and Table SI 3. Moreover, reliability of results evaluated on human serum (SRM 1957, NIST) was $80 \pm 20\%$, $n=11$, for PFOA, PFNA, PFDA, PUnDA, PFHxS and PFOS as summarized in Table SI 4. When applicable, a blank correction was performed based on the analyte's blank level for each sample batch (normalized to the mean sample mass). Then, the limit of quantification (LOQ) limit could be calculated based on the concentration yielding a signal-to-noise ratio of 9. However, procedural blanks were not negligible for some compounds and the LOQ could also be calculated based on the blank levels (equation 1). The selected LOQ was then defined as the most stringent of the two values. LOQ are summarized in Table SI 5. Note that when LOQ was higher than LOQ_{blank} , a limit of detection (LOD) could be defined as the concentration yielding a signal-to-noise ratio of 3.

$$\text{Equation 1: } LOQ_{blank} = (3 \times \text{highest amount in procedural blanks}) / \text{mean sample mass}$$

Statistical analyses

For this study, values below the selected threshold retained (i.e. LOD_{SB} or LOQ_{blank}) were arbitrarily replaced by 0. This was deemed as the best option because of the LOD or LOQ differences between compounds (e.g. 0.03 ng.g^{-1} for CB-180; 2.2 ng.g^{-1} for BDE-209). Data was analysed using the R environment (R Core Team, 2020). As data were not normally distributed, non-parametric statistic tests were used. A multiple comparison test after Kruskal-Wallis (*pgirmess* package (Giraudoux, 2018)) was performed on the data set to ascertain significant differences of contamination levels between species, sites, sexes and years with a significance threshold set at $p\text{-value} \leq 0.05$. Multivariate analyses were performed only for compounds with quantification frequency higher than 50%. Correlations between isotopic ratios and levels of contaminants were investigated using the Spearman test (*hmisc* and *corrplot* package (Wei and Simko, 2017; Harrell Jr, 2020)). Finally, factor analysis for mixed data (FAMD) (*FactomineR* and *Factoshiny* package (Le, Josse and Husson, 2008; Vaissie, Monge and Husson, 2020)) was performed to integrate data and identify the major factors between feeding habitats and trophic position, which controlling the concentrations of organohalogens in the plasma of seabird chicks.

Results and Discussion

The first step was to determine if results could be put together males and females chicks and sampling years. As no significant differences could be evidenced, males and females were considered jointly. Contamination levels differed between sampling years for OCPs, PCBs, and PBDEs. Consequently, each year was analyzed separately for these compounds. On the contrary, no significant difference was

detected among years for PFAS and results obtained for different years were considered together for further statistical analyses.

Isotopic ratios

The relative abundance of nitrogen, carbon, and sulfur stable isotopes are helpful indicators for the determination of the trophic position and feeding habitat of seabirds collected from neighboring regions. Thus, these stable isotope ratios were used in this study as proxies of seabird trophic ecology. These results have been extensively discussed in Binkowski et al. (2021), except for ES, and are therefore only briefly summarized below.

$\delta^{15}\text{N}$ increases with trophic level and it is therefore considered as a proxy of the trophic position (Cherel and Hobson, 2007; Newsome *et al.*, 2007; Cherel *et al.*, 2018). As no differences between sampling year is detected for $\delta^{15}\text{N}$, the three consecutive years were pooled. Based on this proxy, whatever the sites, GBBG (15 ‰ [13 – 16], n=72) had higher trophic levels than EHG (11 ‰ [8 – 14], n=69), while the other two species, LBBG (14 ‰ [10 – 16], n=22) and ES (14 ‰ [13 – 15], n=12), had intermediate trophic levels. Moreover, for EHG the $\delta^{15}\text{N}$ is higher in Chausey Islands (12 ‰ [11 – 14], n=16) than in Le Havre (10 ‰ [8 – 14], n=39) and Îlot du Ratier (11 ‰ [8 – 14], n=17) whereas GBBG have a lower $\delta^{15}\text{N}$ in Le Havre (15 ‰ [13 – 16], n=37) than others sampling sites (15 ‰ [15 – 16], n=44). However, no differences between sites was detected for ES.

$\delta^{13}\text{C}$ reflects the feeding habitat of individuals (Newsome *et al.*, 2007). Indeed, the less negative the $\delta^{13}\text{C}$, the higher the importance of marine preys is (Newsome *et al.*, 2007; Cherel *et al.*, 2018). As no differences between sampling year is detected for $\delta^{13}\text{C}$, the three consecutive years were pooled. Whatever the sampling year and site, EHG had lower $\delta^{13}\text{C}$ (-22 ‰ [-24 – -19], n=69) than GBBG (-18 ‰ [-21 – -17], n=72). The two other species had intermediate $\delta^{13}\text{C}$ (-19 ‰ [-22 – -18], n=24 for LBBG; -20 ‰ [-20 – -17], n=12 for ES). Thus, GBBG feed on more marine prey than other species while EHG feed on more terrestrial preys. The site of Chausey present also a higher importance of marine preys than Antifer for ES (-19.8 ‰ [-19.9 – -19.2], n=10 at Chausey and -17.6 – -17.2‰, n=2 at Antifer) but, because of the weak number of sample in Antifer, this can not be statistically tested.

As regards, $\delta^{34}\text{S}$ also provides information on the feeding habitat (marine vs terrestrial and benthic vs pelagic) (Newsome *et al.*, 2007). $\delta^{34}\text{S}$ results confirmed that in Le Havre in 2016, GBBG (13 ‰ [12 – 14], n=13) feeding habitat was more marine than that of EHG (8 ‰ [5 – 11], n=15), which had the most terrestrial feeding habitat of the four studied species. LBBG had an intermediate feeding habitat between the two other gulls species studied here. At Chausey and Antifer (insular and coastal environments, respectively), ES had similar $\delta^{34}\text{S}$ to GBBG. Thus, because of the lower $\delta^{13}\text{C}$ and the equivalent $\delta^{34}\text{S}$ of ES in comparison with GBBG, ES feed on more benthic preys than the GBBG.

Moreover, at Chausey and Antifer, $\delta^{34}\text{S}$ provided evidence that all birds had more marine feeding habitats than at the other sites.

Thus, the three isotope ratios show that EHG have a lower trophic position and a more terrestrial feeding habitat than other species, while GBBG have the highest trophic position and feed on more marine preys than others species. The LBBG and ES have a trophic level and a distance from the coast of feeding habitat between the two other gull species, but the ES feed on more benthic preys than gull species. Moreover, in Chausey island, trophic level are higher than in other sites and sampled birds feed on more marine preys than in other sites.

OCPs

Among the thirteen OCPs targeted in this study, only γ -HCH (i.e. lindane) and 4,4'-DDE were quantified in 50 and 49% of samples, respectively (Table SI 6 to Table SI 11). Heptachlor, cis-chlordane, 2,4'-DDE, 4,4'-DDT and Mirex were never detected. Others compounds (HCB, trans-nonachlor, 4,4'-DDD, 2,4'-DDT, heptachlor epoxide or 2,4'DDD were quantified in less than 30% of samples.

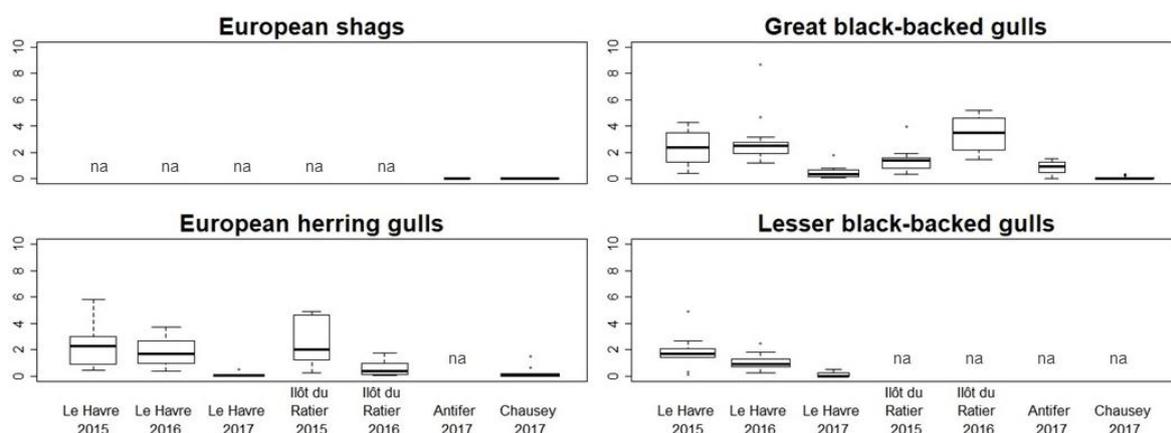


Figure 9: Concentrations of OCPs in seabird chicks expressed in ng.g^{-1} of plasma. Bold lines represent the median values, while lower and upper ends of the boxes correspond to the 25th and 75th percentiles. Whiskers represent the 95% confidence intervals, and circles are outliers. The width of each box are proportional to the number of individuals in each group. “na” not available.

The sum of OCPs is ranged between $<\text{LOD}$ and 8.6 ng.g^{-1} of plasma (Figure 9, Table SI 6 to Table SI 11). EHG from Chausey in 2017 ($<\text{LOD} - 1.5 \text{ ng.g}^{-1}$ of plasma, $n=16$) exhibited lower concentrations than those from Le Havre in 2015 (2.3 ng.g^{-1} of plasma [$0.4 - 5.8$], $n=10$) and in 2016 (1.7 ng.g^{-1} of plasma [$0.4 - 3.7$], $n=15$). In the same way, GBBG from Chausey in 2017 ($[\text{nd} - 0.3] \text{ ng.g}^{-1}$ of plasma, $n=15$) were less contaminated than those from Îlot du Ratier in 2016 (3.5 ng.g^{-1} of plasma [$1.4 - 5.2$], $n=12$), from Le Havre in 2015 (2.4 ng.g^{-1} of plasma [$0.4 - 4.3$], $n=8$) and in 2016 (2.5 ng.g^{-1} of plasma [$1.2 - 8.6$], $n=13$). Conversely, samples collected at Le Havre in 2017 are less contaminated than theses collected on the same place the other years. Besides, at Îlot du Ratier in 2016, EHG (1.4 ng.g^{-1} of plasma

[0.3 – 4.0], n=10) were less contaminated than GBBG (3.5 ng.g⁻¹ of plasma [1.4 – 5.2], n=12). In this study, levels of HCB, trans-nonachlor and 4,4'-DDE (0.2 – 2.1 ng.g⁻¹ of plasma) (Table SI 11) (Bustnes *et al.*, 2006, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Bourgeon *et al.*, 2013; Leat, Bourgeon, Magnúsdóttir, *et al.*, 2013; Carravieri *et al.*, 2014, 2017; Fenstad *et al.*, 2016; Abbasi *et al.*, 2017) were in the low end of the wide range of previously published data (0.3 – 854 ng.g⁻¹ of plasma) (Table SI 6 to Table SI 11). This is particularly clear for birds collected at Chausey (0.2 – 0.3 ng.g⁻¹ of plasma). Thus, a decrease with time is visible for these compounds as shown in seabirds and marine biota in Northern Europe (Helgason *et al.*, 2008; Nyberg *et al.*, 2015). However, the major compounds in the plasma of seabirds from the Seine estuary was γ -HCH (Table SI 6 to Table SI 11), which was not measured in most previous studies, so comparisons are not necessarily straightforward.

In the Seine estuary, the molecular pattern for OCPs was indeed dominated by γ -HCH (44 ± 25 %) then by 4,4'-DDE (21 ± 18 %) (Figure 9 and Table SI 6 to Table SI 11). This is consistent with the fact that the Seine River basin is considered as an area highly contaminated by γ -HCH (Semeena and Lammel, 2003). However, this compound was not detected at Chausey, where the major OCPs were 4,4'-DDE and HCB, possibly because this site is less influenced by the Seine River inputs (i.e. Chausey is located west of the Cotentin peninsula contrary to the Seine estuary which is located at the east of this peninsula).

PCBs

Out of the seven PCB congeners analyzed, only CB-153, CB-138, and CB-180 were quantified in more than 50% of samples (Table SI 6 to Table SI 11). CB-118 was quantified in 37% of samples, and other congeners were rarely found (detection frequency 1-7%).

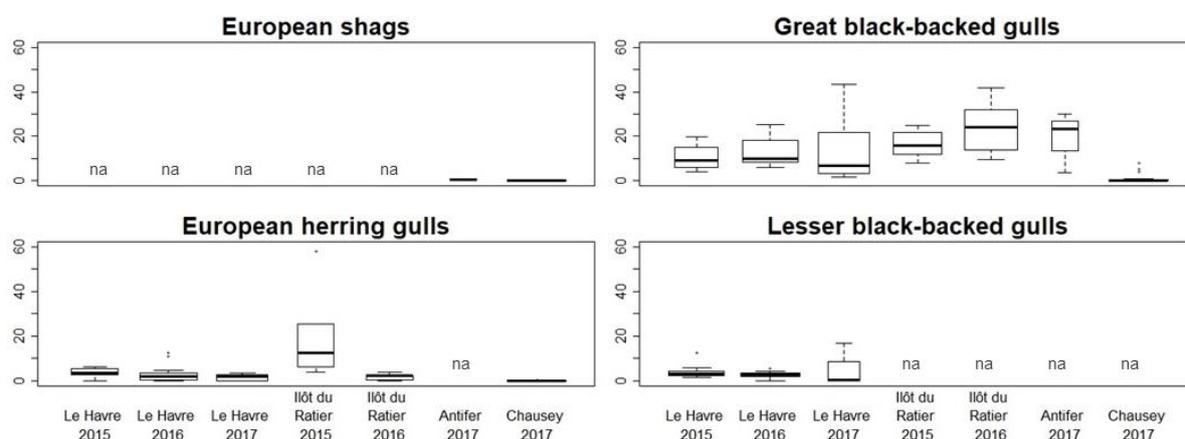


Figure 10: Concentrations of PCBs in chicks expressed in ng.g⁻¹ of plasma. Bold lines represent the median values, while lower and upper ends of the boxes correspond to the 25th and 75th percentiles. Whiskers represent the 95% confidence intervals, and circles are outliers. The width of each box are proportional to the number of individuals in each group. "na" not available.

The total concentration of PCBs (Σ PCBs) showed levels ranged from <LOD to 58.2 ng.g⁻¹ of plasma (Figure 10 and Table SI 6 to Table SI 11) with significant differences between species and sites. First, for each species, birds collected at Chausey showed the lowest PCB levels. For example, EHG from Chausey in 2017 (<LOD – 0.2 ng.g⁻¹ of plasma, n=16) had PCBs concentrations below those observed in EHG from Îlot du Ratier in 2015 (12.3 ng.g⁻¹ of plasma [3.9 – 58.2], n=6). Similarly, GBBG from Chausey in 2017 (0.1 ng.g⁻¹ of plasma, [nd – 8.0], n=15) were less impregnated than GBBG from Îlot du Ratier in 2015 (15.9 ng.g⁻¹ of plasma [8.1 – 24.9], n=10) and 2016 (24.0 ng.g⁻¹ of plasma [9.6 – 41.7], n=12), as well as from Le Havre in 2016 (10.1 ng.g⁻¹ of plasma [6.2 – 25.4], n=13). Moreover, EHG collected at Îlot du Ratier in 2016 (2.1 ng.g⁻¹ of plasma [0.0 – 3.9], n=10) and Le Havre in 2017 (1.7 ng.g⁻¹ of plasma [0.1 – 3.3], n=12) showed lower PCB levels than GBBG, regardless of the sampling site and year.

PCB plasma concentrations reported in this study (nd – 58.2 ng.g⁻¹ of plasma) (Table SI 6 to Table SI 11) were relatively low compared to the literature (<LOD – 3241 ng.g⁻¹ of plasma) from diverse study sites all over the world (northern Europe, China and southern ocean) (Bourgeon *et al.*, 2013; Bustnes *et al.*, 2009, 2006; Carravieri *et al.*, 2014; Herzke *et al.*, 2009; Leat *et al.*, 2013b; Liu *et al.*, 2010). One hypothesis is that it should have a decrease of PCB levels in seabirds over time, as already shown for diverse environments (Helgason *et al.*, 2008; Ross *et al.*, 2013; Nyberg *et al.*, 2015; Lauzent, 2017). However, PCB concentrations were higher in this study than those recently reported for seabirds from Antarctica (nd – 26.4 ng.g⁻¹ of plasma) (Fenstad *et al.*, 2016; Carravieri *et al.*, 2017), which is very likely due to local sources in the Seine river basin (Fenstad *et al.*, 2016; Carravieri *et al.*, 2017).

At Îlot du Ratier and Le Havre, GBBG have higher PCB levels than other gulls, as observed for mercury (Hg) levels in the same birds (Binkowski *et al.*, 2021). ES exhibited the lowest PCB plasma concentrations (i.e. below 1 ng.g⁻¹ of plasma). However, they were caught in Chausey (n=10) and in Antifer (n=2) and not in urban area where PCB impregnation should be higher (Ragland *et al.*, 2011; Leat, Bourgeon, Magnusdottir, *et al.*, 2013).

Despite differences of sampling periods, the PCB molecular fingerprints observed in seabirds from the Seine River estuary (Figure SI 2) were in good agreement with those reported for other bird samples collected elsewhere in the Northern hemisphere (Bustnes *et al.*, 2006, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Fenstad *et al.*, 2016). Here, all species had similar patterns, i.e. CB-153 was the major congener (44 ± 12% of Σ PCBs), followed by CB-138 (29 ± 11%), CB-180 (18 ± 22%) and CB-118 (10 ± 6%) (Figure SI 2 and Table SI 16 to Table SI 19). Nevertheless, one group of GBBG collected at Îlot du Ratier in 2016 presented a very low CB-153 to CB-180 ratio (0.6 [0.5 – 0.7], n= 12) in comparison with other chicks (4.5 [0 – 9.5], n=163) (Figure SI 2) which remains unexplained. Molecular patterns were, however, different from those found in the southern hemisphere dominated by CB-101 and CB-118 (Carravieri

et al., 2014), probably because the latter were determined in remote areas mainly influenced by atmospheric inputs which favors lighter congeners.

PBDEs

BDE-47 was detected in 37% and quantified in only 12% of samples (Table SI 6 to Table SI 11) BDE-153, BDE-154, and BDE-180 were never detected, while other congeners were rarely detected (BDE-28, BDE-99, BDE-100 and BDE-209) (detection frequency from 1 to 7%). For example, BDE-209 was quantified at 14.7 ng.g⁻¹ of plasma in only one LBBG sample collected at Le Havre in 2016.

BDE-47 levels in seabirds from this study were low (<LOD – 0.8 ng.g⁻¹ of plasma) (Table SI 6 to Table SI 11) compared to the literature (0.02 – 127 ng.g⁻¹ of plasma) (Bustnes *et al.*, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; Leat, Bourgeon, Magnusdottir, *et al.*, 2013; Carravieri *et al.*, 2014; Abbasi *et al.*, 2017). This was particularly evident for Chausey where BDEs were not detected and thus levels were significantly lower than those determined for the other study sites. Previous reports showed that bird tissues collected in Europe were less contaminated than those in North America, due to lower usage of PBDE formulations (Chen and Hale, 2010; Law *et al.*, 2014).

When quantified, BDE-47 was systematically the most abundant congener detected (Table SI 6 to Table SI 11), in good agreement with previous reports since this congener is often prevalent in biota (Bustnes *et al.*, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; Leat, Bourgeon, Magnusdottir, *et al.*, 2013; Carravieri *et al.*, 2014; Abbasi *et al.*, 2017).

PFAS

PFOS and PFHxS were detected in all samples while PFHpS, PFDA, PFDoDA, PFUnDA, PFTTrDA and PFTeDA were detected in more than 75% of samples (Table SI 12 to Table SI 15). PFDS and PFNA were detected in 63 and 49 % of samples, respectively, while other compounds such as 6:2-FTSA, 8:2-FTSA, 10:2-FTSA, PFOA and FOSA were detected in less than 25 % of samples.

Regardless of the species, gulls, whatever the site, are less impregnated (4.9 – 149.5 ng.g⁻¹ of plasma, n=87) than ES (16.7 – 189.0 ng.g⁻¹ of plasma, n=7) (Figure 11). This trend was illustrated by a significant difference between ES collected at Chausey in 2017 (117.5 ng.g⁻¹ of plasma [60.5 – 189.0], n=10) and EHG from the same site in 2017 (7.0 ng.g⁻¹ of plasma [4.9 – 9.0], n=16) (Table SI 12 to Table SI 15).

PFAS exhibited higher levels in ES from Chausey than at the other sites located closer to organohalogen sources pressure and ES were also more impregnated than gull species. Indeed, ES from Chausey reached the highest contamination levels of PFOS in seabirds plasma ever reported until 2021. Apart ES from Chausey (50.8 – 161.3 ng.g⁻¹ of plasma) (Table SI 12 to Table SI 15), birds from this study

presented similar contamination levels in PFOS ($4.4 - 117.2 \text{ ng.g}^{-1}$ of plasma) than birds from literature ($1.4 - 79.3 \text{ ng.g}^{-1}$ of plasma) (Bustnes *et al.*, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Leat, Bourgeon, Eze, *et al.*, 2013; Tartu, Gabrielsen, *et al.*, 2014; Blévin, Angelier, *et al.*, 2017; Munoz *et al.*, 2017; Escoruela *et al.*, 2018; Costantini *et al.*, 2019).

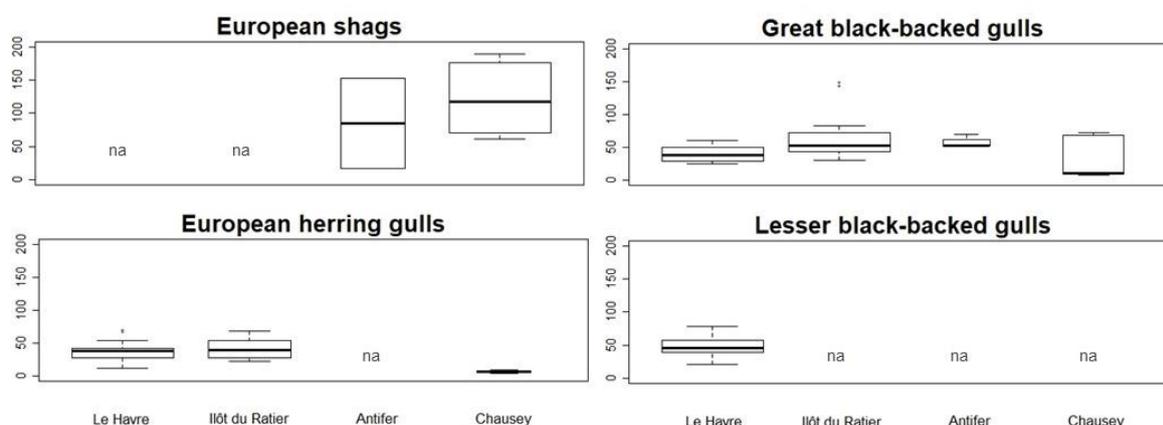


Figure 11: Concentrations of PFAS in seabird chicks expressed in ng.g^{-1} of plasma. Bold lines represent the median values, while lower and upper ends of the boxes correspond to the 25th and 75th percentiles. Whiskers represent the 95% confidence intervals, and circles are outliers. The width of each box are proportional to the number of individuals in each group. “na” not available.

Contamination profiles were comparable between species and, as expected, they were largely dominated by L-PFOS ($67 \pm 9 \%$) (Figure SI 3 and Table SI 20 to Table SI 23). Long-chain carboxylates ($\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$) accounted for a minor proportion of ΣPFAS (0 to 7% of the sum). Interestingly, FOSA was quantified in all samples of ES chicks but not in any other samples, which could be associated with the more benthic diet of his species wich could be associated to the benthic prey of ES in CH as they feed on sandeel for more than 80% of their diet (Debout, 2012).

Toxicity

Even at low concentration, some compounds have already showed endocrine disruption and toxic effects on adult seabirds. Indeed, Helberg *et al.* (2005) showed a positive correlation between the egg laying date and an increase of HCB and DDE concentration whereas an increase of PCBs concentration induced a decline of egg volume as egg laying processed with a PCBs concentration find in the studied GBBG from Norwegian artic region under 50 ng.g^{-1} of blood for each congeners. Moreover, Tartu *et al.* (2015) highlight that, even low to moderate concentration of POPs ($12.6 \pm 28.0 \text{ ng.g}^{-1}$ of blood of PCBs and $2.3 \pm 1.8 \text{ ng.g}^{-1}$ of blood of OCPs) impact the corticosterone stressed-induced hormone. Yet, seabird chicks from this study presents similar POPs levels (i.e. $<\text{LOD} - 58.6 \text{ ng.g}^{-1}$ of plasma for PCBs and $<\text{LOD} - 8.6 \text{ ng.g}^{-1}$ of plasma for OCPs). Thus, theses protected birds species are exposed to toxicological effect and further research are needed to better determine biomarkers and toxic effect on theses seabird chicks.

Controlling factors of plasma organohalogen levels

To get a holistic view of this dataset, a PCA was performed on compounds with a quantification frequency above 50%. As PFTeDA, PFDA and PFDoDA are well correlated to each other's, only the PFDoDA is represented for more clarity (Figure SI 4). In the same way, PFHpS, L-PFOS and PFUnDA are also well correlated together, only the L-PFOS is represented in the PCA (Figure SI 4). For the same reason, CB-138 is not represented on Figure 12 because it is well correlated to CB-153 and CB-180 (Figure SI 4).

The plan represented in Figure 12 explain 60% of the variability. The first dimension (43% of the variability) is directed by PFDoDA, PFDS, Br-PFOS, 4,4'-DDE and CB-180 (contribution 11.9 – 15.5) rather the second one (17% of the variability) is directed by PFNA, L-PFOS, 4,4'-DDE and CB-153 (contribution 17.3 – 24.3). Then, the three isotopic ratio are well correlated with the first dimension. Moreover, this plan isolates the sites CH from IR (on the upper left and lower right part of the plan, respectively, Figure 12). Thus, CH presents higher PFAS concentration than IR which is more impregnated in PCBs and OCPs. In the same way, the dimension 1 separates the EHG on the left from the GBBG on the right. In addition, the dimension 2 uncoupled the GBBG (down) to the ES (up) (Figure 12).

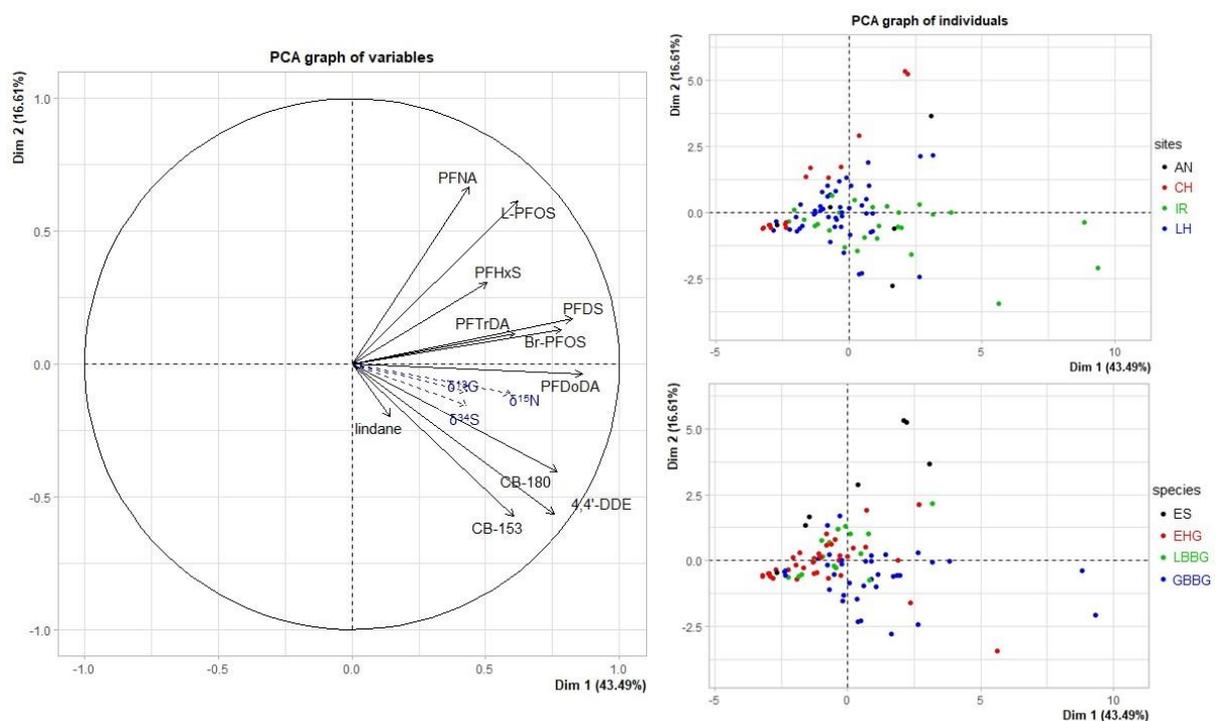


Figure 12: PCA graph of variables and individuals for seabird data. Blue dotted axes represent supplementary variables and colors of individual points represent the different sites in the upper graph and species in the lower one.

Hence, GBBG show a high organohalogenated compounds impregnation in the contrary of EHG which have the lowest impregnation of the data set. Finally, ES present a low contamination in organochlorinated compounds but high concentration of PFAS.

Nitrogen isotopic ratio is positively correlated to CB-153, CB-138, CB-180, and 4,4'-DDE (Figure 12 and Figure SI 4). Moreover, all PFAS apart the shorter chain PFNA and PFHxS and the Br-PFOS (Figure 12 and Figure SI 4) are also positively correlated to $\delta^{15}\text{N}$. Thus, the more birds fed at high trophic level, the higher PCBs, 4,4'-DDE and PFAS (except PFNA, PFHxS and Br-PFOS) concentrations are. This suggests the biomagnification of these chemicals in the selected seabirds, as also observed for Hg (Binkowski *et al.*, 2021).

CB-153, CB-138, 4,4'-DDE, PFDA, PFUnDA, PFTTrDA, and PFDS positively correlated with $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 12 and Figure SI 4). In consequence, it appeared that the concentrations of these compounds increased with the distance from the coast of the parent's feeding habitat.

Significant positive correlations between PFNA, PFUnDA, PFTTrDA PFHpS, L-PFOS and PFDS with $\delta^{34}\text{S}$ are also shown (Figure 12 and Figure SI 4). Moreover, the positive correlation of these PFAS (Figure SI 4) with $\delta^{34}\text{S}$ suggesting the influence of marine preys. A similar trend was also reported by Miller *et al.* (2015) for seabird eggs in the North Pacific Ocean. Conversely, lindane and Br-PFOS were negatively correlated with $\delta^{34}\text{S}$ (-0.22 and -0.23 respectively, Figure SI 4), suggesting that the predominant sources were terrestrial.

Conclusion

In conclusion, levels of PCBs, OCPs, and PBDEs were relatively low in the analyzed samples, in particular at Chausey Island. However, PCBs and OCPs concentration may induce a toxicological response in those seabird chicks. Conversely, levels of PFAS in the Seine estuary were similar to those found in the literature for the Northern hemisphere, while samples collected in Chausey presented the highest PFAS levels in birds plasma ever reported yet. The relative abundance of PCBs, PBDEs, and PFAS are classical for the Northern hemisphere, apart for GBBG from Îlot du Ratier in 2016 (i.e. where CB-180 > CB-153). OCPs in Chausey also showed a typical relative abundance dominated by 4,4'-DDE and HCB, but at the three sites closer from the coast, lindane was the major compound.

The organohalogen levels determined in the plasma of seabird chicks from the Seine River estuary and neighboring areas suggest they may induce toxic effects, which warrants further investigations.

Trophic level and the distance from the coast of the feeding habitat appeared as major driving factors of organohalogen compound levels in seabird chick plasma. On the contrary, lindane concentration was more likely related to terrestrial food sources.

Moreover, it is noteworthy that for a given sampling site, the ES, which as an intermediate trophic position and distance from the coast of the trophic habitat with more benthic prey (sandeel) than gulls' preys, exhibited much higher PFAS levels than the three gull species, suggesting a major influence of diet on PFAS exposure.

This work contributes to encourage future study to perform monitoring of chemical impregnation on an environment by using seabirds plasma, because of the efficiency of this nondestructive sampling method on sentinel species to understand behavior of bioaccumulables and toxic organic contaminants.

References

Abbasi, N.A., Arukwe, A., Jaspers, V.L.B., Eulaers, I., Mennilo, E., Ibor, O.R., Frantz, A., Covaci, A., Malik, R.N., 2017. Oxidative stress responses in relationship to persistent organic pollutant levels in feathers and blood of two predatory bird species from Pakistan. *Sci. Total Environ.* 580, 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.197>

Barletta, M., Lima, A.R.A., Costa, M.F., 2019. Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. *Sci. Total Environ.* 651, 1199-1218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.276>

Barrett, R., Rov, N., Loen, J., Montevecchi, W., 1990. Diets of shags *Phalacrocorax aristotelis* and cormorants *P. carbo* in Norway and possible implications for gadoid stock recruitment. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 66, 205-218. <https://doi.org/10.3354/meps066205>

Binkowski, L.J., Fort, J., Brault-Favrou, M., Gallien, F., Leguillou, G., Chastel, O., Bustamante, P., 2021. Foraging ecology drives mercury contamination in chick gulls from the English Channel. *Chemosphere.*

Blévin, P., Angelier, F., Tartu, S., Bustamante, P., Herzke, D., Moe, B., Bech, C., Gabrielsen, G.W., Bustnes, J.O., Chastel, O., 2017. Perfluorinated substances and telomeres in an Arctic seabird: Cross-sectional and longitudinal approaches. *Environ. Pollut.* 230, 360-367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.060>

Bourgeon, S., Leat, E.K.H., Furness, R.W., Borgå, K., Hanssen, S.A., Bustnes, J.O., 2013. Dietary versus Maternal Sources of Organochlorines in Top Predator Seabird Chicks: An Experimental Approach. *Environ. Sci. Technol.* 47, 5963-5970. <https://doi.org/10.1021/es400442q>

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., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the

environment: Terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513-541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>

Buckley, N.J., 1990. Diet and feeding ecology of great black-backed gulls (*Larus marinus*) at a southern Irish breeding colony. *J. Zool.* 222, 363-373. <https://doi.org/10.1111/j.1469-7998.1990.tb04038.x>

Bukacińska, M., Bukaciński, D., Spaans, A.L., 1996. Attendance and Diet in Relation to Breeding Success in Herring Gulls (*Larus Argentatus*). *The Auk* 113, 300-309. <https://doi.org/10.2307/4088896>

Burgeot, T., Akcha, F., Ménard, D., Robinson, C., Loizeau, V., Brach-Papa, C., Martínez-Gómez, C., Le Goff, J., Budzinski, H., Le Menach, K., Cachot, J., Minier, C., Broeg, K., Hylland, K., 2017. Integrated monitoring of chemicals and their effects on four sentinel species, *Limanda limanda*, *Platichthys flesus*, *Nucella lapillus* and *Mytilus* sp., in Seine Bay: A key step towards applying biological effects to monitoring. *Mar. Environ. Res.* 124, 92-105. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.10.009>

Burger, J., Gochfeld, M., 2004. Marine Birds as Sentinels of Environmental Pollution. *EcoHealth* 1. <https://doi.org/10.1007/s10393-004-0096-4>

Burger, J., Gochfeld, M., 2001. On Developing Bioindicators for Human and Ecological Health. *Environ. Monit. Assess.* 66, 23-46. <https://doi.org/10.1023/A:1026476030728>

Bustnes, J.O., Borgå Katrine, Erikstad Kjell E., Lorentsen Svein-Håkon, Herzke Dorte, 2009. Perfluorinated, brominated, and chlorinated contaminants in a population of lesser black-backed gulls (*Larus fuscus*). *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 1383-1392. <https://doi.org/10.1897/07-473.1>

Bustnes, J.O., Helberg, M., Strann, K.-B., Skaare, J.U., 2006. Environmental pollutants in endangered vs. increasing subspecies of the lesser black-backed gull on the Norwegian Coast. *Environ. Pollut.* 144, 893-901. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.02.003>

Cantón, R.F., Scholten, D.E.A., Marsh, G., de Jong, P.C., van den Berg, M., 2008. Inhibition of human placental aromatase activity by hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs). *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 227, 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2007.09.025>

Carravieri, A., Bustamante, P., Labadie, P., Budzinski, H., Chastel, O., Cherel, Y., 2020. Trace elements and persistent organic pollutants in chicks of 13 seabird species from Antarctica to the subtropics. *Environ. Int.* 134, 105225. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105225>

Carravieri, A., Bustamante, P., Tartu, S., Meillère, A., Labadie, P., Budzinski, H., Peluhet, L., Barbraud, C., Weimerskirch, H., Chastel, O., Cherel, Y., 2014. Wandering Albatrosses Document Latitudinal Variations in the Transfer of Persistent Organic Pollutants and Mercury to Southern Ocean Predators. *Environ. Sci. Technol.* 48, 14746-14755. <https://doi.org/10.1021/es504601m>

- Carravieri, A., Cherel, Y., Brault-Favrou, M., Churlaud, C., Peluhet, L., Labadie, P., Budzinski, H., Chastel, O., Bustamante, P., 2017. From Antarctica to the subtropics: Contrasted geographical concentrations of selenium, mercury, and persistent organic pollutants in skua chicks (*Catharacta* spp.). *Environ. Pollut.* 228, 464-473. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.053>
- Chen, D., Hale, R.C., 2010. A global review of polybrominated diphenyl ether flame retardant contamination in birds. *Environ. Int.* 36, 800-811. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.05.013>
- Cherel, Y., Hobson, K., 2007. Geographical variation in carbon stable isotope signatures of marine predators: a tool to investigate their foraging areas in the Southern Ocean. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 329, 281-287. <https://doi.org/10.3354/meps329281>
- Cherel, Y., Parenteau, C., Bustamante, P., Bost, C.-A., 2018. Stable isotopes document the winter foraging ecology of king penguins and highlight connectivity between subantarctic and Antarctic ecosystems. *Ecol. Evol.* 8, 2752-2765. <https://doi.org/10.1002/ece3.3883>
- Costantini, D., Blévin, P., Herzke, D., Moe, B., Gabrielsen, G.W., Bustnes, J.O., Chastel, O., 2019. Higher plasma oxidative damage and lower plasma antioxidant defences in an Arctic seabird exposed to longer perfluoroalkyl acids. *Environ. Res.* 168, 278-285. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.10.003>
- Coulson, J.C., Coulson, B.A., 2008. Lesser Black-backed Gulls *Larus fuscus* nesting in an inland urban colony: the importance of earthworms (*Lumbricidae*) in their diet. *Bird Study* 55, 297-303. <https://doi.org/10.1080/00063650809461535>
- Dachs, J., Lohmann, R., Ockenden, W.A., Méjanelle, L., Eisenreich, S.J., Jones, K.C., 2002. Oceanic Biogeochemical Controls on Global Dynamics of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4229-4237. <https://doi.org/10.1021/es025724k>
- DeWitt, J.C. (Ed.), 2015. *Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances, Molecular and Integrative Toxicology.* Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15518-0>
- Erikstad, K.E., Moum, T., Bustnes, J.O., Reiertsen, T.K., 2011. High levels of organochlorines may affect hatching sex ratio and hatchling body mass in arctic glaucous gulls. *Funct. Ecol.* 25, 289-296. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2435.2010.01771.x>
- Escoruela, J., Garreta, E., Ramos, R., González-Solís, J., Lacorte, S., 2018. Occurrence of Per- and Polyfluoroalkyl substances in *Calonectris* shearwaters breeding along the Mediterranean and Atlantic colonies. *Mar. Pollut. Bull.* 131, 335-340. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.032>

Espín, S., García-Fernández, A.J., Herzke, D., Shore, R.F., van Hattum, B., Martínez-López, E., Coeurdassier, M., Eulaers, I., Fritsch, C., Gómez-Ramírez, P., Jaspers, V.L.B., Krone, O., Duke, G., Helander, B., Mateo, R., Movalli, P., Sonne, C., van den Brink, N.W., 2016. Tracking pan-continental trends in environmental contamination using sentinel raptors—what types of samples should we use? *Ecotoxicology* 25, 777-801. <https://doi.org/10.1007/s10646-016-1636-8>

Fenstad, A.A., Jenssen, B.M., Gabrielsen, K.M., Öst, M., Jaatinen, K., Bustnes, J.O., Hanssen, S.A., Moe, B., Herzke, D., Krøkje, Å., 2016. Persistent organic pollutant levels and the importance of source proximity in Baltic and Svalbard breeding common eiders. *Environ. Toxicol. Chem.* 35, 1526-1533. <https://doi.org/10.1002/etc.3303>

Fenstad, A.A., Jenssen, B.M., Moe, B., Hanssen, S.A., Bingham, C., Herzke, D., Bustnes, J.O., Krøkje, Å., 2014. DNA double-strand breaks in relation to persistent organic pollutants in a fasting seabird. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 106, 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.04.020>

Giraudoux, P., 2018. *pgirmess: Spatial Analysis and Data Mining for Field Ecologists*. R package version 1.6.9. <https://CRAN.R-project.org/package=pgirmess>.

Harrell Jr, F.E., 2020. *Hmisc: Harrell Miscellaneous*. R package version 4.4-1. <https://CRAN.R-project.org/package=Hmisc>.

Helberg, M., Bustnes, J.O., Erikstad, K.E., Kristiansen, K.O., Skaare, J.U., 2005. Relationships between reproductive performance and organochlorine contaminants in great black-backed gulls (*Larus marinus*). *Environ. Pollut.* 134, 475-483. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.09.006>

Helgason, L.B., Barrett, R., Lie, E., Polder, A., Skaare, J.U., Gabrielsen, G.W., 2008. Levels and temporal trends (1983-2003) of persistent organic pollutants (POPs) and mercury (Hg) in seabird eggs from Northern Norway. *Environ. Pollut.* 155, 190-198. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.10.022>

Herzke, D., Nygård, T., Berger, U., Huber, S., Rørv, N., 2009. Perfluorinated and other persistent halogenated organic compounds in European shag (*Phalacrocorax aristotelis*) and common eider (*Somateria mollissima*) from Norway: A suburban to remote pollutant gradient. *Sci. Total Environ.* 408, 340-348. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.08.048>

Kammann, U., Akcha, F., Budzinski, H., Burgeot, T., Gubbins, M.J., Lang, T., Le Menach, K., Vethaak, A.D., Hylland, K., 2017. PAH metabolites in fish bile: From the Seine estuary to Iceland. *Mar. Environ. Res.* 124, 41-45. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.02.014>

Lauzent, M., 2017. *Etude de l'écodynamique des polluants organiques persistants et des micropolluants halogénés d'intérêt émergent dans les milieux aquatiques*. Université de Bordeaux, Talence.

- Law, R.J., Covaci, A., Harrad, S., Herzke, D., Abdallah, M.A.-E., Fernie, K., Toms, L.-M.L., Takigami, H., 2014. Levels and trends of PBDEs and HBCDs in the global environment: Status at the end of 2012. *Environ. Int.* 65, 147-158. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.01.006>
- Le, S., Josse, J., Husson, F., 2008. FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. *Journal of Statistical Software*, 25(1), 1-18. [10.18637/jss.v025.i01](https://doi.org/10.18637/jss.v025.i01).
- Leat, E.H.K., Bourgeon, S., Eze, J.I., Muir, D.C.G., Williamson, M., Bustnes, J.O., Furness, R.W., Borgå, K., 2013a. Perfluoroalkyl substances in eggs and plasma of an avian top predator, great skua (*Stercorarius skua*), in the north Atlantic. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 569-576. <https://doi.org/10.1002/etc.2101>
- Leat, E.H.K., Bourgeon, S., Magnúsdóttir, E., Gabrielsen, G.W., Grecian, W.J., Hanssen, S.A., Olafsdóttir, K., Petersen, A., Phillips, R.A., Strøm, H., Ellis, S., Fisk, A.T., Bustnes, J.O., Furness, R.W., Borgå, K., 2013b. Influence of wintering area on persistent organic pollutants in a breeding migratory seabird. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 491, 277-293. <https://doi.org/10.3354/meps10455>
- Liu, J., Luo, X.-J., Yu, L.-H., He, M.-J., Chen, S.-J., Mai, B.-X., 2010. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs), Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Hydroxylated and Methoxylated-PBDEs, and Methylsulfonyl-PCBs in Bird Serum from South China. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 59, 492-501. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9487-4>
- Miller, A., Elliott, J.E., Elliott, K.H., Lee, S., Cyr, F., 2015. Temporal trends of perfluoroalkyl substances (PFAS) in eggs of coastal and offshore birds: Increasing PFAS levels associated with offshore bird species breeding on the Pacific coast of Canada and wintering near Asia: Perfluoroalkyl substances in aquatic birds of western Canada. *Environ. Toxicol. Chem.* 34, 1799-1808. <https://doi.org/10.1002/etc.2992>
- Munoz, G., Labadie, P., Geneste, E., Pardon, P., Tartu, S., Chastel, O., Budzinski, H., 2017. Biomonitoring of fluoroalkylated substances in Antarctica seabird plasma: Development and validation of a fast and rugged method using on-line concentration liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1513, 107-117. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.07.024>
- Newsome, S.D., Rio, C.M. del, Bearhop, S., Phillips, D.L., 2007. A niche for isotopic ecology. *Front. Ecol. Environ.* 5, 429-436. <https://doi.org/10.1890/060150.1>
- Nizzetto, L., Lohmann, R., Gioia, R., Dachs, J., Jones, K.C., 2010. Atlantic Ocean Surface Waters Buffer Declining Atmospheric Concentrations of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6978-6984. <https://doi.org/10.1021/es101293v>

- Nyberg, E., Faxneld, S., Danielsson, S., Eriksson, U., Miller, A., Bignert, A., 2015. Temporal and spatial trends of PCBs, DDTs, HCHs, and HCB in Swedish marine biota 1969-2012. *AMBIO* 44, 484-497. <https://doi.org/10.1007/s13280-015-0673-5>
- Pérez-Maldonado, I.N., Herrera, C., Batres, L.E., González-Amaro, R., Díaz-Barriga, F., Yáñez, L., 2005. DDT-induced oxidative damage in human blood mononuclear cells. *Environ. Res.* 98, 177-184. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2004.11.001>
- R Core Team, 2020. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.
- Ragland, J.M., Arendt, M.D., Kucklick, J.R., Keller, J.M., 2011. Persistent organic pollutants in blood plasma of satellite-tracked adult male loggerhead sea turtles (*Caretta caretta*). *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 1549-1556. <https://doi.org/10.1002/etc.540>
- Rockström, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, Å., Chapin, F.S., Lambin, E., Lenton, T.M., Scheffer, M., Folke, C., Schellnhuber, H.J., Nykvist, B., de Wit, C.A., Hughes, T., van der Leeuw, S., Rodhe, H., Sörlin, S., Snyder, P.K., Costanza, R., Svedin, U., Falkenmark, M., Karlberg, L., Corell, R.W., Fabry, V.J., Hansen, J., Walker, B., Liverman, D., Richardson, K., Crutzen, P., Foley, J., 2009. Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity. *Ecol. Soc.* 14.
- Ross, P.S., Noël, M., Lambourn, D., Dangerfield, N., Calambokidis, J., Jeffries, S., 2013. Declining concentrations of persistent PCBs, PBDEs, PCDEs, and PCNs in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the Salish Sea. *Prog. Oceanogr., Strait of Georgia Ecosystem Research Initiative (ERI)* 115, 160-170. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2013.05.027>
- Semeena, S., Lammel, G., 2003. EFFECTS OF VARIOUS SCENARIOS OF ENTRY OF DDT AND γ -HCH ON THE GLOBAL ENVIRONMENTAL FATE AS PREDICTED BY A MULTICOMPARTMENT CHEMISTRY-TRANSPORT MODEL. *Fresenius Environ. Bull.* 12, 16.
- Shlosberg, A., K. Rumbeiha, W., Lublin, A., Kannan, K., 2011. A database of avian blood spot examinations for exposure of wild birds to environmental toxicants: the DABSE biomonitoring project. *J. Environ. Monit.* 13, 1547-1558. <https://doi.org/10.1039/COEM00754D>
- Steffen, W., Richardson, K., Rockström, J., Cornell, S.E., Fetzer, I., Bennett, E.M., Biggs, R., Carpenter, S.R., Vries, W. de, Wit, C.A. de, Folke, C., Gerten, D., Heinke, J., Mace, G.M., Persson, L.M., Ramanathan, V., Reyers, B., Sörlin, S., 2015. Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science* 347, 1259855. <https://doi.org/10.1126/science.1259855>

Stockholm Convention, n.d. Stockholm convention on persistent organic pollutants. Stockholm Convention Secretariat, Geneva, Switzerland [WWW Document]. URL <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx> (accessed 6.14.19).

Tartu, S., Angelier, F., Wingfield, J.C., Bustamante, P., Labadie, P., Budzinski, H., Weimerskirch, H., Bustnes, J.O., Chastel, O., 2015. Corticosterone, prolactin and egg neglect behavior in relation to mercury and legacy POPs in a long-lived Antarctic bird. *Sci. Total Environ.* 505, 180-188. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.008>

Tartu, S., Gabrielsen, G.W., Blévin, P., Ellis, H., Bustnes, J.O., Herzke, D., Chastel, O., 2014. Endocrine and Fitness Correlates of Long-Chain Perfluorinated Carboxylates Exposure in Arctic Breeding Black-Legged Kittiwakes. *Environ. Sci. Technol.* 48, 13504-13510. <https://doi.org/10.1021/es503297n>

Ulbrich, B., Stahlmann, R., 2004. Developmental toxicity of polychlorinated biphenyls (PCBs): a systematic review of experimental data. *Arch. Toxicol.* 78, 252-268. <https://doi.org/10.1007/s00204-003-0519-y>

Vaissie, P., Monge, A., Husson, F., 2020. Factoshiny: Perform Factorial Analysis from “FactoMineR” with a Shiny Application. R package version 2.2. <https://CRAN.R-project.org/package=Factoshiny>.

Wei, T., Simko, V., 2017. R package “corrplot”: Visualization of a Correlation Matrix (Version 0.84). Available from <https://github.com/taiyun/corrplot>.

Supporting Information

Table SI 1: list of studied compounds, their acronyms and CAS number

group	Acronym	name	CAS			
PCB	Tri-CB	CB 28	2',4,4'-trichlorobiphényle	7012-37-5		
	Tetra-CB	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 118	2',3,4,4',5'-pentachlorobiphényle	31508-00-6		
	Hexa-CB	CB 138	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle	35065-28-2		
		CB 153	2,2',4,4',5,5'-hexachloro-1,1'-Biphenyl	35065-27-1		
	Hepta-CB	CB 180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle	35065-29-3		
OCP		HCB	hexachlorobenzene	118-74-1		
		Gamma HCH/lindane	hexachlorocyclohexane	58-89-9		
		Heptachlore	Heptachlore	76-44-8		
		Heptachlore hepoxide	Heptachlore hepoxide	28044-83-9		
		cis chlordane	cis chlordane	57-74-9		
		trans nonachlor	trans nonachlor	39765-80-5		
	DDT and metabolits		2,4' DDE	2,4'-dichlorodipenyldichloroethylene	3424-82-6	
			4,4' DDE	4,4'-dichlorodipenyldichloroethylene	72-55-9	
		2,4' DDD (+ CB154)		2,4'-dichlorodipenyldichloroethane	53-19-0	
				4,4'-dichlorodipenyldichloroethane	72-54-8	
				2,4' DDT	2,4'-dichlorodipenyltrichloroethane	789-02-6
				4,4' DDT	4,4'-dichlorodipenyltrichloroethane	50-29-3
	Mirex	dodécachloropentacyclodécane	2385-85-5			
PBDE	tri-BDE	BDE_28	2,4,4'-tribromodiphenylether	41318-75-6		
	tetra-BDE	BDE_47	2,2',4,4'-tetrabromodiphenylether	40088-47-9		
	penta-BDE	BDE_99	2,2',4,4',5-pentabromodiphenylether	32534-81-9		
		BDE_100	2,2',4,4',6-pentabromodiphenylether	32534-81-9		
	hexa-BDE	BDE_153	2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenylether	36483-60-0		
		BDE_154	2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenylether	36483-60-0		
	hepta-BDE	BDE_183	2,2',3,4,4',5',6'-heptabromodiphenylether	68928-80-3		
PFAS	PFNA	PFOA	acide perfluorooctanoïque	335-67-1		
		PFNA	acide perfluorononanoïque	375-95-1		
		PFDA	acide perfluorodecanoïque	335-76-2		
		PFUnDA	acide perfluoroundecanoïque	2058-94-8		
		PFDoDA	acide perfluorododecanoïque	307-55-1		
		PFTTrDA	acide perfluorotridecanoïque	72629-94-8		
		PFTeDA	acide perfluorotetradecanoïque	376-06-7		
	PFSA	PFHxS	acide perfluorohexane sulfonique	355-46-4		
		PFHpS	acide perfluoroheptane sulfonique	375-92-8		
		PFOS	acide perfluorooctane sulfonique	4021-47-0 (L-PFOS)		
		PFDS	acide perfluorodecane sulfonique	355-77-3		
	FOSA	FOSA	perfluorooctane sulfonamide	754-91-6		
	FTSA	6:2-FTSA	6:2-fluorotelomere sulfonate	27619-94-9		
		8:2-FTSA	8:2-fluorotelomere sulfonate	27619-96-1		
10:2-FTSA		10:2-fluorotelomere sulfonate	108026-35-3			

Table SI 2: instrumental quantification limits expressed in ng injected by compounds expressed with mean, standard deviation, median, minimum and maximum of n results. "nd" means non-detected.

	extrapolated instrumental LQ (ng injected)			
	n	mean (\pm sd)	median	min – max
CB-28	6	0.6 (\pm 0.3)	0.6	0.1 – 1.0
CB-52	6	0.4 (\pm 0.3)	0.3	0.1 – 0.9
CB-101	6	0.7 (\pm 0.3)	0.8	0.3 – 1.0
CB-118	6	0.6 (\pm 0.3)	0.8	0.2 – 0.9
CB-138	6	0.4 (\pm 0.3)	0.3	0.1 – 0.7
CB-153	6	0.6 (\pm 0.3)	0.7	0.2 – 0.8
CB-180	6	0.4 (\pm 0.2)	0.3	0.1 – 0.7
HCB	6	0.3 (\pm 0.1)	0.3	0.1 – 0.4
γ -HCH	6	0.3 (\pm 0.1)	0.3	0.1 – 0.4
Heptachlor	6	0.3 (\pm 0.2)	0.3	0.1 – 0.6
Heptachlore hepoxide	6	0.3 (\pm 0.1)	0.3	0.1 – 0.4
Cis-chlordane	6	0.4 (\pm 0.3)	0.4	0.1 – 1.0
Trans-nonachlor	6	0.3 (\pm 0.1)	0.3	0.1 – 0.5
2,4'-DDE	6	0.4 (\pm 0.2)	0.5	0.2 – 0.7
4,4'-DDE	6	0.3 (\pm 0.1)	0.4	0.1 – 0.5
2,4'-DDD (+ CB-154)	6	0.5 (\pm 0.3)	0.3	0.2 – 1.0
4,4'-DDD	6	0.5 (\pm 0.2)	0.5	0.2 – 0.6
2,4'-DDT	6	0.4 (\pm 0.3)	0.4	0.2 – 0.8
4,4'-DDT	6	0.4 (\pm 0.3)	0.3	0.2 – 0.8
Mirex	6	0.4 (\pm 0.2)	0.3	0.1 – 0.7
BDE-28	9	0.4 (\pm 0.3)	0.2	0.1 – 0.9
BDE-47	9	0.2 (\pm 0.2)	0.2	0.1 – 0.9
BDE-99	9	0.3 (\pm 0.2)	0.2	0.1 – 0.7
BDE-100	9	0.3 (\pm 0.3)	0.1	0.1 – 0.7
BDE-153	9	0.2 (\pm 0.1)	0.2	0.1 – 0.4
BDE-154	9	0.4 (\pm 0.4)	0.2	0.1 – 0.9
BDE-183	9	0.4 (\pm 0.2)	0.3	0.2 – 1.0
BDE-209	9	5.3 (\pm 5.1)	4.4	1.1 – 15.2
PFOA	7	1.3 (\pm 0.7)	1.3	0.3 – 2.4
PFNA	7	10.6 (\pm 5.5)	9.6	4.7 – 19.6
PFDA	7	2.1 (\pm 2.0)	1.5	nd – 5.2
PFUnDA	7	4.1 (\pm 3.4)	3.0	1.7 – 11.6
PFDoDA	7	0.9 (\pm 1.1)	0.1	nd – 2.6
PFTTrDA	7	0.4 (\pm 0.6)	nd	nd – 1.6
PFTeDA	7	3.2 (\pm 1.5)	3.0	2.0 – 6.6
PFHxS	7	1.9 (\pm 1.7)	1.5	0.1 – 4.4
PFHpS	7	1.5 (\pm 1.7)	0.5	nd – 3.9
L-PFOS	7	3.6 (\pm 2.7)	4.2	nd – 7.4
Br-PFOS	7	1.2 (\pm 2.1)	nd	nd – 5.2
PFDS	7	3.3 (\pm 3.8)	2.0	nd – 10.5
6:2-FTSA	7	1.6 (\pm 2.4)	nd	nd – 6.3
8:2-FTSA	7	0.8 (\pm 1.8)	nd	nd – 4.8
10:2-FTSA	7	0.7 (\pm 1.9)	nd	nd – 5.1
FOSA	7	1.1 (\pm 1.1)	1.8	nd – 2.2

Table SI 3: extrapolated procedural blank concentration (ng.g^{-1}) expressed with mean, standard deviation, median, minimum and maximum of n results and accuracy in control samples (chicken plasma, %). "nd" means non-detected. "na" not available.

	Procedural blanks normalized to sample amount (ng.g^{-1})				Accuracy (%)		
	n	mean (\pm sd)	median	min – max	n	mean (\pm sd)	median
CB-28	19	0.2 (\pm 0.2)	0.2	nd – 0.7	16	91 (\pm 6)	90
CB-52	19	0.6 (\pm 0.4)	0.5	0.3 – 2.0	16	81 (\pm 8)	81
CB-101	19	0.6 (\pm 0.5)	0.6	0.2 – 2.4	16	85 (\pm 8)	86
CB-118	19	0.6 (\pm 0.6)	0.5	0.2 – 3.0	16	109 (\pm 10)	110
CB-138	19	0.4 (\pm 0.2)	0.3	0.2 – 1.2	16	85 (\pm 8)	86
CB-153	19	0.3 (\pm 0.2)	0.3	nd – 1.0	16	90 (\pm 9)	86
CB-180	19	0.1 (\pm 0.2)	nd	nd – 0.5	16	118 (\pm 6)	120
HCB	19	0.3 (\pm 0.3)	0.3	nd – 1.0	16	62 (\pm 9)	60
γ -HCH	19	0.3 (\pm 0.3)	0.2	nd – 1.0	16	77 (\pm 14)	73
Heptachlor	19	nd	nd	nd	16	58 (\pm 12)	59
Heptachlore hepoxide	19	nd	nd	nd	16	71 (\pm 10)	72
Cis-chlordane	19	nd	nd	nd	16	85 (\pm 12)	84
Trans-nonachlor	19	nd	nd	nd	16	83 (\pm 12)	82
2.4'-DDE	19	nd	nd	nd	16	83 (\pm 11)	82
4.4'-DDE	19	nd	nd	nd	16	92 (\pm 13)	92
2.4'-DDD (+ CB-154)	19	nd	nd	nd	16	64 (\pm 31)	77
4.4'-DDD	19	nd	nd	nd	16	89 (\pm 10)	87
2.4'-DDT	19	0.0 (\pm 0.0)	nd	nd – 0.2	16	81 (\pm 8)	81
4.4'-DDT	19	nd	nd	nd	16	81 (\pm 5)	81
Mirex	19	nd	nd	nd	16	84 (\pm 10)	85
BDE-28	10	0.6 (\pm 1.9)	nd	nd – 6.0	16	110 (\pm 51)	95
BDE-47	10	nd	nd	nd	16	110 (\pm 49)	98
BDE-99	10	nd	nd	nd	16	104 (\pm 43)	101
BDE-100	10	nd	nd	nd	16	111 (\pm 48)	102
BDE-153	10	nd	nd	nd	16	99 (\pm 42)	99
BDE-154	10	nd	nd	nd	16	107 (\pm 46)	101
BDE-183	10	nd	nd	nd	16	110 (\pm 32)	105
BDE-209	10	nd	nd	nd	16	107 (\pm 22)	106
PFOA	23	0.2 (\pm 0.1)	0.2	0.1 – 0.5	6	77 (\pm 41)	91
PFNA	23	0.1 (\pm 0.1)	0.1	0.0 – 0.3	6	73 (\pm 13)	79
PFDA	23	0.1 (\pm 0.0)	0.1	nd – 0.2	6	88 (\pm 20)	93
PFUnDA	23	0.1 (\pm 0.1)	0.0	nd – 0.2	6	86 (\pm 13)	83
PFDoDA	23	0.1 (\pm 0.1)	0.0	nd – 0.2	6	83 (\pm 14)	79
PFTTrDA	23	0.0 (\pm 0.1)	nd	nd – 0.2	6	81 (\pm 16)	77
PFTeDA	23	0.0 (\pm 0.1)	nd	nd – 0.2	6	84 (\pm 18)	76
PFHxS	23	0.0 (\pm 0.0)	0.0	nd – 0.1	6	72 (\pm 6)	73
PFHpS	23	0.0 (\pm 0.0)	nd	nd – 0.1	6	68 (\pm 11)	70
L-PFOS	23	0.0 (\pm 0.0)	0.0	nd – 0.1	6	69 (\pm 36)	59
Br-PFOS	23	0.0 (\pm 0.0)	nd	nd – 0.1		na	
PFDS	23	0.0 (\pm 0.1)	nd	nd – 0.2	6	138 (\pm 40)	132
6:2-FTSA	23	0.0 (\pm 0.0)	0.0	0.0 – 0.1	6	99 (\pm 20)	104
8:2-FTSA	23	0.0 (\pm 0.0)	nd	nd – 0.1	6	109 (\pm 12)	110
10:2-FTSA	23	0.0 (\pm 0.0)	nd	nd – 0.1	6	211 (\pm 99)	198
FOSA	23	0.0 (\pm 0.0)	0.0	nd – 0.1	6	92 (\pm 3)	92

Table SI 4: reliability in SRM 1957 (human serum, %) expressed with mean, standard deviation and median of 11 results.

n=11	Reliability (SRM 1957, %)		
	mean (\pm sd)	median	min – max
PFOA	93 (\pm 12)	90	79 – 111
PFNA	81 (\pm 4)	81	74 – 86
PFDA	58 (\pm 10)	56	47 – 80
PFOUnDA	52 (\pm 32)	56	nd – 115
PFHxS	76 (\pm 11)	76	56 – 96
L-PFOS	104 (\pm 13)	103	91 – 138

Table SI 5: quantification limit (LOQ) or quantification limit given by the procedural blank (LOQ_{blank}, signaled with “*”) and detection limit (LOD) when appropriate. All limits are given in ng.g⁻¹ ww. “na” non-appropriate.

		LOD if appropriate	LOQ (LOQ _{blank} *)
PCBs	CB-28	na	0.67 *
	CB-52	na	0.88 *
	CB-101	na	0.91 *
	CB-118	na	0.73 *
	CB-138	na	0.42 *
	CB-153	na	0.44 *
	CB-180	na	0.40 *
OCPs	HCB	0.04	0.12
	γ-HCH	na	0.29 *
	Heptachlor	0.06	0.17
	Heptachlore hepoxide	0.07	0.21
	Cis-chlordane	0.07	0.20
	Trans-nonachlor	0.07	0.20
	2,4'-DDE	0.12	0.35
	4,4'-DDE	0.07	0.20
	2,4'-DDD (+ CB-154)	0.12	0.35
	4,4'-DDD	0.13	0.38
	2,4'-DDT	0.11	0.34
	4,4'-DDT	0.11	0.32
	Mirex	0.09	0.26
PBDEs	BDE-28	0.10	0.30
	BDE-47	0.17	0.51
	BDE-99	0.18	0.54
	BDE-100	0.16	0.47
	BDE-153	0.19	0.58
	BDE-154	0.13	0.40
	BDE-183	0.28	0.84
	BDE-209	7.50	22.49
PFAS	PFOA	na	0.76 *
	PFNA	na	0.38 *
	PFDA	na	0.28 *
	PFUnDA	na	0.31 *
	PFDoDA	na	0.33 *
	PFTTrDA	na	0.32 *
	PFTeDA	na	0.33 *
	PFHxS	na	0.11
	PFHpS	0.03	0.09
	L-PFOS	0.09	0.28
	PFDS	na	0.10 *
	6:2-FTSA	na	0.20 *
	8:2-FTSA	na	0.31 *
	10:2-FTSA	na	0.30 *
	FOSA	na	0.15 *

Table SI 6: PCBs, OCPs and PBDEs in $ng.g^{-1}$ wet weight (ww) in plasma of GBBG (*Larus marinus*) and ES (*Phalacrocorax aristotelis*), in Antifer. Sums are calculated with values that are below the LQ replaced by zero. "nd" is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Antifer	GBBG 2017			ES 2017
	mean (\pm sd)	median	min – max	min – max
		n = 3		n = 2
CB-28			nd	nd
CB-52	0.5 (\pm 0.8)		nd – 1.5	nd
CB-101	0.6 (\pm 1.1)		nd – 1.8	nd
CB-118	3.0 (\pm 2.7)	3.7	nd – 5.2	nd
CB-138	5.7 (\pm 4.0)	6.2	1.5 – 9.4	nd
CB-153	7.5 (\pm 5.3)	8.1	1.9 – 12.4	nd – 0.7
CB-180	1.9 (\pm 1.4)	2.0	0.4 – 3.2	0.1 – 0.1
\sum_7 PCBs	19.1 (\pm 13.7)	23.3	3.8 – 30.2	0.1 – 0.8
HCB	0.1 (\pm 0.1)	0.1	nd – 0.2	nd – 0.0
γ -HCH			nd	nd
Heptachlor			nd	nd
Heptachlore hepxoxide	0.0 (\pm 0.1)		nd – 0.1	nd
Cis-chlordane			nd	nd
Trans-nonachlor	0.0 (\pm 0.0)	0.1	nd – 0.1	nd
2,4'-DDE			nd	nd
4,4'-DDE	0.5 (\pm 0.5)	0.6	nd – 1.0	nd – 0.0
2,4'-DDD (+ CB-154)	0.2 (\pm 0.1)	0.2	nd – 0.2	nd
4,4'-DDD			nd	nd
2,4'-DDT			nd	nd
4,4'-DDT			nd	nd
Mirex			nd	nd
\sum_{13} OCPs	0.8 (\pm 0.8)	1.0	nd – 1.5	0.0 – 0.0
BDE-28	0.0 (\pm 0.0)		nd – 0.0	nd
BDE-47	0.0 (\pm 0.0)	0.1	nd – 0.1	nd
BDE-99			nd	nd
BDE-100			nd	nd
BDE-153			nd	nd
BDE-154			nd	nd
BDE-183			nd	nd
BDE-209			nd	nd
\sum_8 PBDEs	0.1 (\pm 0.1)	0.1	nd – 0.1	nd

Table SI 7: PCBs, OCPs and PBDEs in ng.g^{-1} wet weight (ww) in plasma of GBBG (*Larus marinus*), EHG (*Larus argentatus*) and ES (*Phalacrocorax aristotelis*), in Chausey in 2017. The sums are calculated with values that are below the LQ replaced by zero. "nd" is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Chausey	GBBG n = 15			EHG n = 16			ES n = 10		
	mean (± sd)	median	min – max	mean (± sd)	median	min – max	mean (± sd)	median	min – max
CB-28			nd			nd			nd
CB-52			nd			nd			nd
CB-101			nd			nd			nd
CB-118	0.2 (± 0.5)		nd – 1.6			nd			nd
CB-138	0.4 (± 0.7)		nd – 2.3			nd			nd
CB-153	0.5 (± 1.0)		nd – 3.4			nd			nd
CB-180	0.2 (± 0.3)	0.1	nd – 1.1	0.0 (± 0.1)		nd – 0.2			nd
∑ ₇ PCBs	1.3 (± 2.4)	0.1	nd – 8.0	0.0 (± 0.1)		nd – 0.2			nd
HCB	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0
γ-HCH			nd			nd			nd
Heptachlor			nd			nd			nd
Heptachlore hepoxide	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0			nd			nd
Cis-chlordane			nd			nd			nd
Trans-nonachlor			nd			nd			nd
2,4'-DDE			nd			nd			nd
4,4'-DDE	0.0 (± 0.1)		nd – 0.2	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1			nd
2,4'-DDD (+ CB-154)	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1	0.2 (± 0.5)		nd – 1.4			nd
4,4'-DDD			nd	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1			nd
2,4'-DDT			nd			nd			nd
4,4'-DDT			nd			nd			nd
Mirex			nd			nd			nd
∑ ₁₃ OCPs	0.1 (± 0.1)	0.0	nd – 0.3	0.3 (± 0.5)	0.0	nd – 1.5			nd – 0.0
BDE-28			nd	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0			nd
BDE-47			nd			nd			nd
BDE-99			nd			nd			nd
BDE-100			nd			nd			nd
BDE-153			nd			nd			nd
BDE-154			nd			nd			nd
BDE-183			nd			nd			nd
BDE-209			nd			nd			nd
∑ ₈ PBDEs			nd	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0			nd

Table SI 8: PCBs, OCPs and PBDEs in ng.g⁻¹ wet weight (ww) in plasma of GBBG (*Larus marinus*) and EHG (*Larus argentatus*), in Îlot du Ratier. The sums are calculated with values that are below the LQ replaced by zero. "nd" is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Îlot du Ratier	GBBG						EHG					
	2015 mean (± sd) median min – max n = 10			2016 mean (± sd) median min – max n = 12			2015 mean (± sd) median min – max n = 6			2016 mean (± sd) median min – max n = 10		
CB-28			nd			nd			nd – 1.3			nd
CB-52			nd			nd			nd			nd
CB-101			nd	1.1 (± 1.3)		nd – 3.2	0.3 (± 0.6)		nd – 1.6			nd
CB-118	2.9 (± 1.0)	2.7	1.5 – 4.3	1.7 (± 1.3)	1.6	nd – 3.6	3.1 (± 3.4)	2.1	nd – 9.4			nd
CB-138	5.2 (± 1.8)	5.0	2.5 – 7.7	9.0 (± 4.4)	8.8	4.2 – 18.0	6.2 (± 6.5)	3.7	1.5 – 18.5	0.7 (± 0.5)	0.8	nd – 1.5
CB-153	6.9 (± 2.5)	6.7	3.4 – 10.5	4.5 (± 2.1)	4.4	2.0 – 7.9	8.5 (± 8.5)	5.6	2.0 – 24.2	0.9 (± 0.7)	1.1	nd – 2.0
CB-180	1.6 (± 0.6)	1.6	0.6 – 2.8	7.5 (± 3.7)	7.5	3.4 – 14.2	1.5 (± 1.6)	0.8	0.4 – 4.6	0.2 (± 0.1)	0.1	0.0 – 0.3
Σ ₇ PCBs	16.5 (± 5.8)	15.9	8.1 – 24.9	23.9 (± 11.4)	24.0	9.6 – 41.7	19.7 (± 20.5)	12.3	3.9 – 58.2	1.7 (± 1.3)	2.1	0.0 – 3.9
HCB	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1	0.2 (± 0.1)	0.1	0.1 – 0.3	0.2 (± 0.3)	0.1	nd – 0.7	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0
γ-HCH	0.7 (± 0.8)	0.5	nd – 3.0	1.2 (± 0.6)	1.2	0.3 – 2.3	1.2 (± 0.9)	1.1	nd – 2.7	0.4 (± 0.5)	0.2	nd – 1.7
Heptachlor			nd			nd			nd			nd
Heptachlore hepoxide	0.0 (± 0.0)	0.0	nd – 0.1	0.1 (± 0.1)	0.1	nd – 0.2	0.1 (± 0.1)	0.1	nd – 0.2	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0
Cis-chlordane			nd			nd			nd			nd
Trans-nonachlor			nd	0.1 (± 0.0)	0.1	0.0 – 0.2			nd	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0
2,4'-DDE			nd			nd			nd			nd
4,4'-DDE	0.4 (± 0.2)	0.4	0.2 – 0.7	1.0 (± 0.5)	1.0	0.4 – 1.7	0.4 (± 0.5)	0.2	0.1 – 1.4	0.0 (± 0.0)	0.1	nd – 0.1
2,4'-DDD (+ CB-154)	0.2 (± 0.1)	0.2	0.1 – 0.3	0.2 (± 0.1)	0.2	0.1 – 0.5	0.2 (± 0.3)	0.1	0.1 – 0.8	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0
4,4'-DDD			nd	0.2 (± 0.1)	0.2	0.1 – 0.4	0.1 (± 0.1)		nd – 0.3			nd
2,4'-DDT	0.2 (± 0.1)	0.2	0.1 – 0.3	0.3 (± 0.1)	0.3	0.2 – 0.6	0.2 (± 0.3)	0.1	0.1 – 0.8	0.1 (± 0.0)	0.1	0.0 – 0.2
4,4'-DDT			nd			nd			nd			nd
Mirex			nd			nd			nd			nd
Σ ₁₃ OCPs	1.5 (± 1.0)	1.4	0.3 – 4.0	3.4 (± 1.3)	3.5	1.4 – 5.2	2.5 (± 1.9)	2.0	0.2 – 4.9	0.5 (± 0.6)	0.3	0.0 – 1.8
BDE-28			nd	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1			nd			nd
BDE-47	0.0 (± 0.0)	0.0	nd – 0.1	0.3 (± 0.2)	0.2	0.1 – 0.8	0.1 (± 0.2)	0.1	nd – 0.4	0.0 (± 0.1)	0.0	nd – 0.2
BDE-99			nd	0.0 (± 0.0)	0.0	nd – 0.1	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1			nd
BDE-100			nd			nd	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0
BDE-153			nd			nd			nd			nd
BDE-154			nd			nd			nd			nd
BDE-183			nd			nd			nd			nd
BDE-209			nd			nd			nd			nd
Σ ₈ PBDEs	0.0 (± 0.0)	0.0	nd – 0.1	0.3 (± 0.3)	0.2	0.1 – 1.0	0.2 (± 0.2)	0.1	nd – 0.5	0.0 (± 0.1)	0.0	nd – 0.2

Table SI 9: PCBs, OCPs and PBDEs in ng.g⁻¹ wet weight (ww) in plasma of GBBG (*Larus marinus*) in Le Havre. The sums are calculated with values that are below the LQ_{blank} or below the LD replaced by zero. "nd" is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Le Havre	2015			GBBG 2016			2017		
	mean (± sd)	median n = 8	min – max	mean (± sd)	median n = 13	min – max	mean (± sd)	median n = 11	min – max
CB-28			nd			nd			nd
CB-52			nd	0.3 (± 0.9)		nd – 3.0	0.9 (± 1.9)		nd – 6.3
CB-101			nd	0.4 (± 1.1)		nd – 3.8	1.1 (± 2.4)		nd – 8.0
CB-118	1.5 (± 1.2)	1.5	nd – 3.2	2.2 (± 0.8)	2.0	1.1 – 3.6	2.4 (± 2.9)	1.4	nd – 8.8
CB-138	3.4 (± 1.8)	2.9	1.5 – 6.3	3.9 (± 1.6)	3.2	2.0 – 6.7	3.9 (± 4.0)	2.1	0.7 – 12.9
CB-153	4.5 (± 2.5)	3.8	2.0 – 8.4	4.8 (± 2.0)	4.0	2.5 – 9.2	4.8 (± 5.0)	2.7	0.9 – 16.3
CB-180	1.1 (± 0.6)	0.9	0.5 – 1.9	1.1 (± 0.6)	0.9	0.5 – 2.3	1.1 (± 1.3)	0.5	0.2 – 4.5
∑ ₇ PCBs	10.5 (± 5.9)	9.2	4.0 – 19.8	12.8 (± 6.1)	10.1	6.2 – 25.4	14.1 (± 15.5)	6.8	1.8 – 43.5
HCB	0.1 (± 0.1)	0.1	nd – 0.3	0.1 (± 0.0)	0.1	0.1 – 0.2	0.1 (± 0.1)	0.0	nd – 0.3
γ-HCH	1.6 (± 1.2)	1.4	nd – 3.5	1.5 (± 2.0)	0.7	0.3 – 7.4	0.0 (± 0.1)		nd – 0.4
Heptachlor			nd			nd			nd
Heptachlore hepoxide	0.0 (± 0.1)	0.0	nd – 0.1	0.1 (± 0.1)	0.1	0.0 – 0.3	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1
Cis-chlordane			nd			nd			nd
Trans-nonachlor			nd	0.1 (± 0.0)	0.1	nd – 0.1	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1
2,4'-DDE	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1			nd			nd
4,4'-DDE	0.3 (± 0.3)	0.2	nd – 0.8	0.5 (± 0.3)	0.4	0.3 – 1.1	0.3 (± 0.4)	0.1	nd – 1.3
2,4'-DDD (+ CB-154)	0.2 (± 0.1)	0.1	nd – 0.5	0.1 (± 0.1)	0.1	0.0 – 0.2	0.1 (± 0.2)		nd – 0.6
4,4'-DDD	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0	0.2 (± 0.1)	0.2	0.2 – 0.4			nd
2,4'-DDT	0.1 (± 0.1)	0.1	nd – 0.2	0.2 (± 0.1)	0.2	0.2 – 0.3			nd
4,4'-DDT			nd			nd			nd
Mirex			nd			nd			nd
∑ ₁₃ OCPs	2.4 (± 1.4)	2.4	0.4 – 4.3	2.9 (± 1.9)	2.5	1.2 – 8.6	0.5 (± 0.5)	0.3	0.1 – 1.8
BDE-28			nd	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1			nd
BDE-47	0.0 (± 0.0)	0.0	nd – 0.1	0.1 (± 0.1)	0.0	nd – 0.2	0.0 (± 0.1)		nd – 0.1
BDE-99			nd	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0			nd
BDE-100	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1
BDE-153			nd			nd			nd
BDE-154			nd			nd			nd
BDE-183			nd			nd			nd
BDE-209			nd			nd			nd
∑ ₈ PBDEs	0.0 (± 0.0)	0.0	nd – 0.1	0.1 (± 0.1)	0.0	nd – 0.3	0.0 (± 0.1)		nd – 0.2

Table SI 10: PCBs, OCPs and PBDEs in ng.g⁻¹ wet weight (ww) in plasma of EHG (*Larus argentatus*) in Le Havre. The sums are calculated with values that are below the LQ_{blank} or below the LD replaced by zero. "nd" is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Le Havre	2015			EHG 2016			2017		
	mean (± sd)	median n = 10	min – max	mean (± sd)	median n = 15	min – max	mean (± sd)	median n = 12	min – max
CB-28			nd			nd			nd
CB-52			nd			nd			nd
CB-101			nd			nd			nd
CB-118	0.4 (± 0.6)		nd – 1.3	0.3 (± 0.7)		nd – 2.4	0.1 (± 0.3)		nd – 1.1
CB-138	1.1 (± 0.7)	1.3	nd – 1.9	1.0 (± 1.2)	0.7	nd – 3.8	0.6 (± 0.5)	0.8	nd – 1.1
CB-153	1.5 (± 0.9)	1.7	nd – 2.4	1.4 (± 1.7)	0.9	nd – 5.4	0.8 (± 0.6)	0.8	nd – 1.6
CB-180	0.4 (± 0.2)	0.4	nd – 0.7	0.3 (± 0.3)	0.2	0.0 – 1.0	0.2 (± 0.1)	0.2	0.1 – 0.4
Σ ₇ PCBs	3.4 (± 2.2)	3.5	nd – 6.1	3.0 (± 3.8)	1.9	0.0 – 12.6	1.6 (± 1.3)	1.7	0.1 – 3.3
HCB	0.1 (± 0.1)	0.1	nd – 0.2	0.1 (± 0.0)	0.0	nd – 0.2	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1
γ-HCH	2.1 (± 1.8)	1.7	nd – 5.2	1.5 (± 1.0)	1.5	nd – 3.5			nd
Heptachlor			nd			nd			nd
Heptachlore hepoxide	0.0 (± 0.0)	0.0	nd – 0.1	0.0 (± 0.1)		nd – 0.3			nd
Cis-chlordane			nd			nd			nd
Trans-nonachlor	0.1 (± 0.1)	0.0	nd – 0.2			nd			nd
2,4'-DDE	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1			nd			nd
4,4'-DDE	0.1 (± 0.1)	0.1	nd – 0.2	0.1 (± 0.2)	0.1	nd – 0.5	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1
2,4'-DDD (+ CB-154)	0.1 (± 0.1)	0.1	0.0 – 0.4	0.1 (± 0.0)	0.1	nd – 0.2	0.1 (± 0.1)		nd – 0.4
4,4'-DDD			nd			nd			nd
2,4'-DDT	0.1 (± 0.0)	0.1	nd – 0.1	0.1 (± 0.1)	0.1	nd – 0.2			nd
4,4'-DDT			nd			nd			nd
Mirex			nd			nd			nd
Σ ₁₃ OCPs	2.6 (± 1.9)	2.3	0.4 – 5.8	1.8 (± 1.0)	1.7	0.4 – 3.7	0.1 (± 0.1)	0.0	nd – 0.5
BDE-28			nd			nd			nd
BDE-47	0.1 (± 0.1)	0.0	nd – 0.3	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0
BDE-99	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1			nd	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0
BDE-100	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1			nd
BDE-153			nd			nd			nd
BDE154			nd			nd			nd
BDE-183			nd			nd			nd
BDE-209			nd			nd			nd
Σ ₈ PBDEs	0.1 (± 0.1)	0.1	nd – 0.4	0.0 (± 0.1)		nd – 0.2	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1

Table SI 11: PCBs, OCPs and PBDEs in ng.g⁻¹ wet weight (ww) in plasma of LBBG (*Larus fuscus*) in Le Havre. The sums are calculated with values that are below the LQ_{blank} or below the LD replaced by zero. "nd" is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Le Havre	2015			LBBG 2016			2017		
	mean (± sd)	median n = 9	min – max	mean (± sd)	median n = 10	min – max	mean (± sd)	median n = 3	min – max
CB-28			nd			nd			nd
CB-52			nd			nd			nd
CB-101			nd			nd			nd
CB-118	0.2 (± 0.7)		nd – 2.2	0.2 (± 0.5)		nd – 1.2	0.8 (± 1.5)		nd – 2.5
CB-138	1.5 (± 1.1)	1.2	0.7 – 4.1	1.0 (± 0.5)	1.0	nd – 1.8	1.6 (± 2.7)		nd – 4.7
CB-153	1.9 (± 1.4)	1.5	0.7 – 5.2	1.3 (± 0.6)	1.3	nd – 2.1	2.4 (± 4.2)		nd – 7.3
CB-180	0.4 (± 0.3)	0.3	0.2 – 1.1	0.3 (± 0.1)	0.3	0.1 – 0.5	0.8 (± 1.2)	0.1	0.1 – 2.2
Σ ₇ PCBs	4.1 (± 3.4)	3.2	1.6 – 12.6	2.8 (± 1.5)	2.5	0.1 – 5.6	5.6 (± 9.6)	0.1	0.1 – 16.8
HCB	0.1 (± 0.0)	0.1	nd – 0.1	0.1 (± 0.0)	0.1	0.0 – 0.1	0.0 (± 0.0)		nd – 0.0
γ-HCH	1.5 (± 1.4)	1.2	nd – 4.5	0.7 (± 0.7)	0.6	nd – 2.2			nd
Heptachlor			nd			nd			nd
Heptachlore hepoxide	0.0 (± 0.0)	0.0	nd – 0.1	0.0 (± 0.0)	0.0	nd – 0.1			nd
Cis-chlordane			nd			nd			nd
Trans-nonachlor			nd			nd			nd
2,4'-DDE			nd			nd			nd
4,4'-DDE	0.2 (± 0.1)	0.2	nd – 0.4	0.1 (± 0.0)	0.1	0.1 – 0.2	0.2 (± 0.3)		nd – 0.5
2,4'-DDD (+ CB-154)	0.1 (± 0.1)	0.0	nd – 0.3	0.0 (± 0.0)	0.0	nd – 0.1			nd
4,4'-DDD			nd			nd			nd
2,4'-DDT	0.0 (± 0.0)		nd – 0.1	0.1 (± 0.0)	0.1	0.1 – 0.2			nd
4,4'-DDT			nd			nd			nd
Mirex			nd			nd			nd
Σ ₁₃ OCPs	1.9 (± 1.4)	1.7	0.1 – 4.9	1.1 (± 0.7)	0.9	0.2 – 2.5	0.2 (± 0.3)		nd – 0.5
BDE-28			nd			nd			nd
BDE-47			nd			nd	0.0 (± 0.1)		nd – 0.1
BDE-100			nd			nd			nd
BDE-99			nd			nd	0.0 (± 0.1)		nd – 0.1
BDE-154			nd			nd			nd
BDE-153			nd			nd			nd
BDE-183			nd			nd			nd
BDE-209			nd	1.5 (± 4.6)		nd – 14.7			nd
Σ ₈ PBDEs			nd	1.5 (± 4.6)		nd – 14.7	0.1 (± 0.1)		nd – 0.2

Table SI 12: PFAS in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ wet weight (ww) in plasma of GBBG (*Larus marinus*) and ES (*Phalacrocorax aristotelis*), in Antifer. Sums are calculated with values that are below the LQ replaced by zero. "nd" is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Antifer	GBBG			ES
	mean (\pm sd)	median n = 3	min – max	min – max n = 5
PFOA			nd	nd – 1.2
PFNA	0.3 (\pm 0.5)		nd – 0.8	nd – 0.9
PFDA	2.2 (\pm 0.6)	1.9	1.8 – 2.9	0.9 – 3.6
PFUnDA	2.3 (\pm 0.8)	2.1	1.8 – 3.2	0.6 – 2.9
PFDoDA	2.8 (\pm 0.8)	2.4	2.2 – 3.7	0.7 – 2.8
PFTTrDA	2.0 (\pm 0.6)	1.8	1.5 – 2.6	nd – 0.8
PFTeDA	1.2 (\pm 0.2)	1.2	1.0 – 1.5	nd – 0.8
PFHxS	2.2 (\pm 0.3)	2.3	1.9 – 2.5	1.8 – 7.9
PFHpS	0.4 (\pm 0.1)	0.4	0.3 – 0.6	0.2 – 1.7
L-PFOS	43.2 (\pm 6.7)	39.8	38.9 – 50.8	9.6 – 116.7
Br-PFOS	1.6 (\pm 0.6)	1.3	1.0 – 2.3	0.9 – 6.4
PFDS	0.3 (\pm 0.0)	0.3	0.3 – 0.3	nd – 1.6
6:2-FTSA			nd	nd
8:2-FTSA			nd	nd – 0.6
10:2-FTSA			nd	nd – 0.9
FOSA			nd	0.7 – 4.7
\sum_{16} PFAS	58.4 (\pm 10.0)	53.4	51.9 – 69.9	16.7 – 152.4

Table SI 13: PFAS in ng.g^{-1} wet weight (ww) in plasma of GBBG (*Larus marinus*), EHG (*Larus argentatus*) and ES (*Phalacrocorax aristotelis*), in Chausey. The sums are calculated with values that are below the LQ replaced by zero. "nd" is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Chausey	GBBG			EHG			ES		
	mean (\pm sd)	median n = 5	min – max	mean (\pm sd)	median n = 5	min – max	mean (\pm sd)	median n = 3	min – max
PFOA			nd			nd	1.6 (\pm 0.6)	1.3	1.2 – 2.3
PFNA	0.4 (\pm 0.6)		nd – 1.1			nd	2.2 (\pm 1.0)	1.8	1.3 – 3.4
PFDA	0.3 (\pm 0.4)		nd – 0.8			nd	1.8 (\pm 0.9)	1.8	0.9 – 2.8
PFUnDA	1.4 (\pm 0.8)	0.9	0.8 – 2.5	0.2 (\pm 0.3)		nd – 0.7	4.8 (\pm 2.4)	5.5	2.1 – 7.1
PFDoDA	0.9 (\pm 0.4)	0.7	0.7 – 1.5			nd	1.6 (\pm 0.8)	1.8	0.7 – 2.4
PFTTrDA	2.4 (\pm 0.7)	2.1	1.8 – 3.3	0.3 (\pm 0.3)	0.5	nd – 0.5	1.8 (\pm 0.8)	2.1	0.8 – 2.7
PFTeDA	0.5 (\pm 0.3)	0.6	nd – 0.8			nd	0.6 (\pm 0.1)	0.6	0.5 – 0.6
PFHxS	0.9 (\pm 0.7)	0.4	0.4 – 1.8	0.6 (\pm 0.1)	0.6	0.4 – 0.7	2.9 (\pm 1.3)	2.6	1.4 – 4.4
PFHpS	0.3 (\pm 0.3)	0.1	nd – 0.6	0.1 (\pm 0.0)	0.1	0.0 – 0.1	1.1 (\pm 0.5)	1.1	0.6 – 1.7
L-PFOS	25.9 (\pm 29.2)	6.0	3.7 – 59.5	5.2 (\pm 1.1)	5.1	3.7 – 6.4	101.6 (\pm 49.1)	96.9	49.3 – 158.2
Br-PFOS	0.7 (\pm 0.5)	0.4	0.3 – 1.2	0.7 (\pm 0.1)	0.6	0.6 – 0.8	2.0 (\pm 1.0)	1.8	0.6 – 3.1
PFDS	0.0 (\pm 0.1)		nd – 0.2			nd	0.4 (\pm 0.1)	0.4	0.3 – 0.5
6:2-FTSA			nd			nd			nd
8:2-FTSA			nd			nd			nd
10:2-FTSA			nd			nd			nd
FOSA			nd			nd	0.9 (\pm 0.4)	0.7	0.5 – 1.4
\sum_{16} PFAS	33.9 (\pm 33.8)	11.1	7.7 – 73.1	7.1 (\pm 1.8)	7.0	4.9 – 9.0	122.8 (\pm 58.8)	117.5	60.5 – 189.0

Table SI 14: PFAS in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ wet weight (ww) in plasma of GBBG (*Larus marinus*) and EHG (*Larus argentatus*) in Îlot du Ratier. The sums are calculated with values that are below the LQ_{blank} or below the LD replaced by zero. "nd" is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Îlot du Ratier	GBBG			EHG		
	mean (\pm sd)	median n = 14	min – max	mean (\pm sd)	median n = 12	min – max
PFOA			nd	0.8 (\pm 1.9)		nd – 6.6
PFNA	0.7 (\pm 0.6)	0.8	nd – 1.9	0.2 (\pm 0.4)		nd – 1.0
PFDA	3.6 (\pm 1.4)	3.4	1.4 – 6.4	1.5 (\pm 0.5)	1.5	0.6 – 2.7
PFUnDA	2.1 (\pm 0.6)	1.9	1.4 – 3.3	0.9 (\pm 0.5)	0.9	nd – 1.8
PFDoDA	4.0 (\pm 1.9)	3.2	2.4 – 8.8	2.5 (\pm 1.1)	2.6	0.7 – 4.4
PFTTrDA	2.2 (\pm 0.6)	2.4	1.1 – 2.9	0.9 (\pm 0.6)	0.9	nd – 1.8
PFTeDA	1.6 (\pm 0.7)	1.5	0.8 – 3.3	1.2 (\pm 0.7)	1.3	nd – 2.4
PFHxS	3.1 (\pm 0.8)	3.0	1.7 – 4.5	3.9 (\pm 2.7)	3.1	0.7 – 9.7
PFHpS	0.4 (\pm 0.2)	0.4	0.1 – 0.8	0.3 (\pm 0.2)	0.3	0.1 – 0.6
L-PFOS	42.3 (\pm 28.6)	31.3	18.8 – 106.9	24.9 (\pm 8.9)	24.0	12.4 – 39.5
Br-PFOS	4.4 (\pm 2.8)	3.4	1.9 – 10.7	4.0 (\pm 1.7)	3.5	1.7 – 7.1
PFDS	0.6 (\pm 0.4)	0.5	0.2 – 1.6	0.1 (\pm 0.2)		nd – 0.3
6:2-FTSA			nd			nd
8:2-FTSA	0.0 (\pm 0.2)		nd – 0.6			nd
10:2-FTSA	0.5 (\pm 0.4)	0.6	nd – 1.3			nd
FOSA			nd			nd
\sum_{16} PFAS	65.6 (\pm 36.9)	52.9	30.5 – 149.1	41.2 (\pm 14.4)	39.1	22.8 – 68.2

Table SI 15: PFAS in ng.g⁻¹ wet weight (ww) in plasma of GBBG (*Larus marinus*), EHG (*Larus argentatus*) and LBBG (*Larus fuscus*) in Le Havre. The sums are calculated with values that are below the LQ_{blank} or below the LD replaced by zero. "nd" is non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Le Havre	GBBG			EHG			LBBG		
	mean (± sd)	median n = 14	min – max	mean (± sd)	median n = 18	min – max	mean (± sd)	median n = 16	min – max
PFOA			nd			nd			nd
PFNA	0.2 (± 0.4)		nd – 1.0	0.5 (± 0.5)	0.6	nd – 1.1	0.5 (± 0.5)	0.7	nd – 1.4
PFDA	1.7 (± 0.8)	1.4	1.1 – 3.4	1.3 (± 0.7)	1.1	nd – 2.9	1.7 (± 0.7)	1.5	0.8 – 3.2
PFUnDA	1.3 (± 0.3)	1.3	0.9 – 1.9	0.8 (± 0.5)	0.8	nd – 1.6	1.4 (± 0.5)	1.2	0.7 – 2.6
PFDoDA	1.7 (± 0.8)	1.6	0.9 – 3.4	1.5 (± 0.8)	1.4	nd – 3.3	2.1 (± 0.9)	1.7	1.1 – 3.9
PFTTrDA	1.7 (± 0.3)	1.6	1.3 – 2.3	0.8 (± 0.6)	0.7	nd – 2.2	1.1 (± 0.6)	1.0	nd – 2.4
PFTeDA	0.7 (± 0.4)	0.7	nd – 1.4	0.6 (± 0.5)	0.7	nd – 1.3	0.8 (± 0.4)	0.8	nd – 1.4
PFHxS	2.3 (± 0.6)	2.2	1.1 – 3.4	3.7 (± 3.6)	2.9	0.4 – 16.2	3.4 (± 1.4)	3.2	1.7 – 7.6
PFHpS	0.3 (± 0.1)	0.3	0.2 – 0.5	0.3 (± 0.2)	0.3	0.1 – 0.8	0.4 (± 0.2)	0.4	0.1 – 1.1
L-PFOS	27.4 (± 8.9)	26.9	14.4 – 45.3	23.9 (± 11.1)	22.9	8.4 – 49.4	33.1 (± 10.1)	30.9	14.4 – 51.5
Br-PFOS	2.4 (± 0.8)	2.4	1.4 – 3.6	3.6 (± 1.5)	3.4	1.1 – 7.5	3.2 (± 1.5)	3.2	1.1 – 7.1
PFDS	0.4 (± 0.1)	0.4	0.3 – 0.6	0.2 (± 0.2)	0.1	nd – 0.8	0.2 (± 0.3)	0.2	nd – 1.3
6:2-FTSA			nd			nd			nd
8:2-FTSA			nd	0.1 (± 0.2)		nd – 0.8			nd
10:2-FTSA	0.0 (± 0.1)		nd – 0.5	0.4 (± 0.7)		nd – 2.2	0.1 (± 0.2)		nd – 0.8
FOSA			nd			nd			nd
Σ ₁₆ PFAS	40.3 (± 11.4)	38.3	25.3 – 61.1	37.6 (± 16.2)	38.2	11.8 – 70.5	48.0 (± 15.2)	45.1	20.9 – 77.8

Table SI 16: Relative abundances of PCBs, OCPs and PBDEs (%) in plasma of GBBG (*Larus marinus*) and ES (*Phalacrocorax aristotelis*), in Antifer. "nd" non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Antifer	GBBG 2017 mean (± sd) n = 3	ES 2017 min – max n = 2
CB-28	nd	nd
CB-52	2.6 (± 3.6)	nd
CB-101	3.2 (± 4.5)	nd
CB-118	15.5 (± 9.6)	nd
CB-138	29.8 (± 6.9)	nd
CB-153	39.1 (± 7.6)	76.6 (± 58.7)
CB-180	9.8 (± 1.1)	23.4 (± 58.7)
HCB	10.7 (± 0.8)	45.2 (± 70.7)
γ-HCH	nd	nd
Heptachlor	nd	nd
Heptachlore hepoxide	3.8 (± 4.4)	nd
Cis-chlordane	nd	nd
Trans-nonachlor	5.8 (± 0.3)	nd
2,4'-DDE	nd	nd
4,4'-DDE	61.5 (± 2.8)	54.8 (± 70.7)
2,4'-DDD (+ CB-154)	18.2 (± 6.7)	nd
4,4'-DDD	nd	nd
2,4'-DDT	nd	nd
4,4'-DDT	nd	nd
Mirex	nd	nd
BDE-28	25.4 (± 25.5)	nd
BDE-47	74.6 (± 25.5)	nd
BDE-99	nd	nd
BDE-100	nd	nd
BDE-153	nd	nd
BDE-154	nd	nd
BDE-183	nd	nd
BDE-209	nd	nd

Table SI 17: Relative abundances of PCBs, OCPs and PBDEs (%) in plasma of GBBG (*Larus marinus*), EHG (*Larus argentatus*) and ES (*Phalacrocorax aristotelis*), in Chausey. “nd” non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Chausey	GBBG 2017 mean (± sd) n = 15	EHG 2017 mean (± sd) n = 16	ES 2017 mean (± sd) n = 10
CB-28	nd	nd	nd
CB-52	nd	nd	nd
CB-101	nd	nd	nd
CB-118	15.0 (± 9.4)	nd	nd
CB-138	31.6 (± 27.5)	nd	nd
CB-153	37.9 (± 19.0)	nd	nd
CB-180	15.5 (± 43.2)	100.0 (± 0.0)	nd
HCB	31.4 (± 42.1)	8.1 (± 43.5)	nd
γ-HCH	nd	nd	nd
Heptachlor	nd	nd	nd
Heptachlore hepoxide	3.0 (± 4.3)	nd	nd
Cis-chlordane	nd	nd	nd
Trans-nonachlor	nd	nd	nd
2,4'-DDE	nd	nd	nd
4,4'-DDE	55.6 (± 45.2)	8.3 (± 28.2)	nd
2,4'-DDD (+ CB-154)	10.0 (± 33.4)	81.6 (± 48.8)	nd
4,4'-DDD	nd	1.9 (± 1.7)	nd
2,4'-DDT	nd	nd	nd
4,4'-DDT	nd	nd	nd
Mirex	nd	nd	nd
BDE-28	nd	nd	nd
BDE-47	nd	nd	nd
BDE-99	nd	nd	nd
BDE-100	nd	nd	nd
BDE-153	nd	nd	nd
BDE-154	nd	nd	nd
BDE-183	nd	nd	nd
BDE-209	nd	nd	nd

Table SI 18: Relative abundances of PCBs, OCPs and PBDEs (%) in plasma of GBBG (*Larus marinus*) and EHG (*Larus argentatus*), in Îlot du Ratier. "nd" non-detected values (below LD or LQblank)

Îlot du Ratier	GBBG		EHG	
	2015 mean (± sd)	2016 mean (± sd)	2015 mean (± sd)	2016 mean (± sd)
	n = 10	n = 12	n = 6	n = 10
CB-28	nd	nd	1.1 (± 2.1)	nd
CB-52	nd	nd	nd	nd
CB-101	nd	4.5 (± 5.3)	1.3 (± 1.1)	nd
CB-118	17.3 (± 0.9)	7.3 (± 5.2)	15.8 (± 7.0)	nd
CB-138	31.3 (± 0.3)	37.7 (± 5.6)	31.2 (± 3.5)	37.9 (± 18.6)
CB-153	41.9 (± 0.4)	19.0 (± 1.6)	42.9 (± 4.0)	53.0 (± 26.0)
CB-180	9.5 (± 0.9)	31.5 (± 3.6)	7.6 (± 1.4)	9.1 (± 44.6)
HCB	0.6 (± 0.7)	4.5 (± 1.6)	9.9 (± 4.7)	1.5 (± 2.6)
γ-HCH	47.1 (± 19.6)	37.1 (± 12.7)	47.7 (± 31.7)	71.8 (± 41.1)
Heptachlor	nd	nd	nd	nd
Heptachlore hepoxide	3.1 (± 2.1)	3.3 (± 2.0)	3.2 (± 1.9)	1.6 (± 1.8)
Cis-chlordane	nd	nd	nd	nd
Trans-nonachlor	nd	2.4 (± 0.7)	nd	0.6 (± 1.1)
2,4'-DDE	nd	nd	nd	nd
4,4'-DDE	26.7 (± 12.3)	28.7 (± 7.5)	16.8 (± 16.8)	9.0 (± 19.1)
2,4'-DDD (+ CB-154)	11.7 (± 4.7)	7.0 (± 2.3)	9.6 (± 9.3)	3.2 (± 9.9)
4,4'-DDD	nd	7.3 (± 1.9)	3.3 (± 2.7)	nd
2,4'-DDT	10.9 (± 3.9)	9.8 (± 2.2)	9.5 (± 8.0)	12.4 (± 36.7)
4,4'-DDT	nd	nd	nd	nd
Mirex	nd	nd	nd	nd
BDE-28	nd	4.6 (± 4.1)	nd	nd
BDE-47	100.0 (± 0.0)	84.8 (± 9.2)	nd	80.1 (± 24.7)
BDE-99	nd	10.6 (± 7.5)	nd	nd
BDE-100	nd	nd	nd	19.9 (± 24.7)
BDE-153	nd	nd	nd	nd
BDE-154	nd	nd	nd	nd
BDE-183	nd	nd	nd	nd
BDE-209	nd	nd	nd	nd

Table SI 19: Relative abundances of PCBs, OCPs and PBDEs (%) in plasma of GBBG (*Larus marinus*), EHG (*Larus argentatus*) and LBBG (*Larus fuscus*), in Le Havre. "nd" non-detected values (below LD or LQ_{blank})

Le Havre	GBBG			EHG			LBBG		
	2015 mean (± sd)	2016 mean (± sd)	2017 mean (± sd)	2015 mean (± sd)	2016 mean (± sd)	2017 mean (± sd)	2015 mean (± sd)	2016 mean (± sd)	2017 mean (± sd)
	n = 8	n = 13	n = 11	n = 10	n = 15	n = 12	n = 9	n = 10	n = 3
CB-28	nd								
CB-52	nd	2.7 (± 3.8)	6.5 (± 5.7)	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CB-101	nd	3.3 (± 4.7)	7.5 (± 6.7)	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CB-118	14.6 (± 7.8)	17.3 (± 2.1)	16.6 (± 10.0)	10.5 (± 10.5)	9.3 (± 6.3)	5.7 (± 9.7)	5.9 (± 5.8)	8.4 (± 10.0)	15.0 (± 8.8)
CB-138	32.4 (± 3.2)	30.6 (± 2.6)	27.9 (± 6.6)	33.7 (± 5.2)	33.0 (± 18.9)	36.7 (± 19.4)	36.8 (± 3.2)	36.0 (± 12.3)	28.0 (± 16.3)
CB-153	42.8 (± 4.2)	37.4 (± 4.3)	33.7 (± 10.0)	45.1 (± 5.4)	47.1 (± 26.6)	47.1 (± 24.2)	46.8 (± 3.1)	45.9 (± 15.9)	43.1 (± 25.1)
CB-180	10.2 (± 1.2)	8.7 (± 1.0)	7.8 (± 2.5)	10.8 (± 1.5)	10.6 (± 43.5)	10.5 (± 44.7)	10.5 (± 1.5)	9.7 (± 28.5)	13.8 (± 50.2)
HCB	4.4 (± 24.3)	4.3 (± 1.9)	14.4 (± 10.1)	4.2 (± 3.9)	2.7 (± 2.0)	9.2 (± 22.3)	3.3 (± 9.2)	5.3 (± 5.7)	nd
γ-HCH	66.1 (± 34.0)	52.4 (± 23.5)	7.3 (± 15.4)	79.9 (± 34.8)	80.7 (± 23.9)	nd	80.0 (± 36.9)	69.0 (± 31.4)	nd
Heptachlor	nd								
Heptachlore hepoxide	1.9 (± 6.5)	3.3 (± 3.2)	3.4 (± 8.7)	1.3 (± 1.8)	2.7 (± 7.6)	nd	2.5 (± 2.6)	2.0 (± 3.2)	nd
Cis-chlordane	nd								
Trans-nonachlor	nd	2.0 (± 1.2)	2.0 (± 1.8)	2.0 (± 2.7)	nd	nd	nd	nd	nd
2,4'-DDE	0.9 (± 2.6)	nd	nd	0.6 (± 1.1)	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-DDE	14.4 (± 10.2)	17.6 (± 10.2)	56.5 (± 34.2)	4.1 (± 3.8)	6.4 (± 14.0)	26.5 (± 49.8)	8.9 (± 21.3)	10.8 (± 11.7)	nd
2,4'-DDD (+ CB-154)	7.3 (± 21.2)	4.4 (± 2.6)	16.3 (± 38.9)	5.7 (± 39.0)	4.2 (± 3.2)	64.3 (± 41.7)	4.6 (± 32.4)	2.3 (± 4.0)	nd
4,4'-DDD	0.2 (± 3.3)	7.8 (± 3.9)	nd						
2,4'-DDT	4.7 (± 2.8)	8.1 (± 3.7)	nd	2.2 (± 3.3)	3.2 (± 3.3)	nd	0.7 (± 1.9)	10.7 (± 11.4)	nd
4,4'-DDT	nd								
Mirex	nd								
BDE-28	nd	5.7 (± 5.8)	nd						
BDE-47	86.1 (± 14.3)	85.7 (± 11.4)	86.8 (± 13.6)	70.2 (± 22.0)	68.1 (± 21.0)	36.1 (± 34.9)	nd	nd	nd
BDE-99	nd	3.8 (± 3.9)	nd	10.7 (± 10.1)	nd	63.9 (± 34.9)	nd	nd	nd
BDE-100	13.9 (± 14.3)	4.8 (± 7.2)	13.2 (± 13.6)	19.2 (± 24.8)	31.9 (± 21.0)	nd	nd	nd	nd
BDE-153	nd								
BDE-154	nd								
BDE-183	nd								
BDE-209	nd								

Table SI 20: Relative abundances of PFAS (%) in plasma of GBBG (*Larus marinus*) and ES (*Phalacrocorax aristotelis*), in Antifer. “nd” non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Antifer	GBBG	ES
	mean (± sd) n = 3	min – max n = 5
PFOA	nd	0.7 (± 5.3)
PFNA	0.5 (± 0.7)	0.6 (± 0.4)
PFDA	3.8 (± 0.3)	2.6 (± 2.1)
PFUnDA	4.0 (± 0.6)	2.0 (± 1.1)
PFDoDA	4.7 (± 0.5)	2.1 (± 1.7)
PFTTrDA	3.4 (± 0.5)	0.5 (± 0.4)
PFTeDA	2.1 (± 0.2)	0.5 (± 0.4)
PFHxS	3.8 (± 0.4)	5.8 (± 4.2)
PFHpS	0.7 (± 0.1)	1.1 (± 0.1)
L-PFOS	73.9 (± 1.2)	74.7 (± 13.4)
Br-PFOS	2.7 (± 1.5)	4.4 (± 1.0)
PFDS	0.5 (± 0.0)	1.0 (± 0.7)
6:2-FTSA	nd	nd
8:2FTSA	nd	0.4 (± 0.3)
10:2-FTSA	nd	0.5 (± 0.4)
FOSA	nd	3.2 (± 0.8)

Table SI 21: Relative abundances of PFAS (%) in plasma of GBBG (*Larus marinus*), EHG (*Larus argentatus*) and ES (*Phalacrocorax aristotelis*), in Chausey. “nd” non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Chausey	GBBG	EHG	ES
	mean (± sd) n = 5	mean (± sd) n = 5	mean (± sd) n = 3
PFOA	nd	nd	1.3 (± 0.4)
PFNA	1.2 (± 0.8)	nd	1.8 (± 0.3)
PFDA	0.9 (± 0.6)	nd	1.5 (± 0.1)
PFUnDA	4.3 (± 3.4)	3.4 (± 3.8)	3.9 (± 0.5)
PFDoDA	2.8 (± 3.2)	nd	1.3 (± 0.2)
PFTTrDA	7.2 (± 9.4)	4.4 (± 3.5)	1.5 (± 0.3)
PFTeDA	1.6 (± 2.9)	nd	0.2 (± 0.2)
PFHxS	2.7 (± 1.1)	7.9 (± 1.3)	2.4 (± 0.3)
PFHpS	0.8 (± 0.4)	1.0 (± 0.1)	0.9 (± 0.1)
L-PFOS	76.5 (± 18.2)	73.8 (± 4.0)	82.7 (± 0.9)
Br-PFOS	2.0 (± 1.5)	9.5 (± 2.7)	1.6 (± 0.6)
PFDS	0.1 (± 0.1)	nd	0.2 (± 0.1)
6:2-FTSA	nd	nd	nd
8:2-FTSA	nd	nd	nd
10:2-FTSA	nd	nd	nd
FOSA	nd	nd	0.7 (± 0.3)

Table SI 22: Relative abundances of PFAS (%) in plasma of GBBG (*Larus marinus*) and EHG (*Larus argentatus*) in Ilôt du Ratier. "nd" non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Ilôt du Ratier	GBBG	EHG
	mean (± sd) n = 10	mean (± sd) n = 12
PFOA	nd	1.9 (± 3.4)
PFNA	1.1 (± 0.9)	0.6 (± 0.9)
PFDA	5.5 (± 1.2)	3.7 (± 1.5)
PFUnDA	3.2 (± 0.9)	2.1 (± 1.2)
PFDoDA	6.1 (± 1.1)	6.1 (± 2.5)
PFTTrDA	3.3 (± 1.5)	2.2 (± 1.4)
PFTeDA	2.4 (± 0.6)	2.9 (± 1.4)
PFHxS	4.7 (± 1.9)	9.4 (± 4.6)
PFHpS	0.7 (± 0.1)	0.7 (± 0.2)
L-PFOS	64.5 (± 5.5)	60.5 (± 11.2)
Br-PFOS	6.7 (± 0.8)	9.6 (± 1.9)
PFDS	0.9 (± 0.1)	0.3 (± 0.3)
6:2-FTSA	nd	nd
8:2-FTSA	0.1 (± 0.1)	nd
10:2-FTSA	0.8 (± 0.6)	nd
FOSA	nd	nd

Table SI 23: Relative abundances of PFAS (%) in plasma of GBBG (*Larus marinus*), EHG (*Larus argentatus*) and LBBG (*Larus fuscus*), in Le Havre. "nd" non-detected values (below LD or LQ_{blank}).

Le Havre	GBBG	EHG	LBBG
	mean (± sd) n = 14	mean (± sd) n = 18	mean (± sd) n = 16
PFOA	nd	nd	nd
PFNA	0.5 (± 0.8)	1.2 (± 1.2)	1.1 (± 0.9)
PFDA	4.4 (± 1.2)	3.5 (± 1.6)	3.6 (± 1.0)
PFUnDA	3.3 (± 0.9)	2.0 (± 1.1)	2.9 (± 0.9)
PFDoDA	4.5 (± 1.6)	3.9 (± 1.8)	4.3 (± 1.5)
PFTTrDA	4.3 (± 1.6)	2.1 (± 1.4)	2.2 (± 0.9)
PFTeDA	1.8 (± 0.9)	1.6 (± 1.4)	1.7 (± 0.8)
PFHxS	5.8 (± 1.6)	9.8 (± 5.4)	7.1 (± 2.2)
PFHpS	0.8 (± 0.2)	0.9 (± 0.3)	0.8 (± 0.2)
L-PFOS	67.5 (± 5.1)	63.6 (± 9.5)	69.0 (± 4.6)
Br-PFOS	5.9 (± 0.9)	9.5 (± 3.6)	6.7 (± 1.6)
PFDS	0.9 (± 0.2)	0.5 (± 0.4)	0.5 (± 0.5)
6:2-FTSA	nd	nd	nd
8:2-FTSA	nd	0.2 (± 0.5)	nd
10:2-FTSA	0.1 (± 0.3)	1.0 (± 1.4)	0.2 (± 0.4)
FOSA	nd	nd	nd

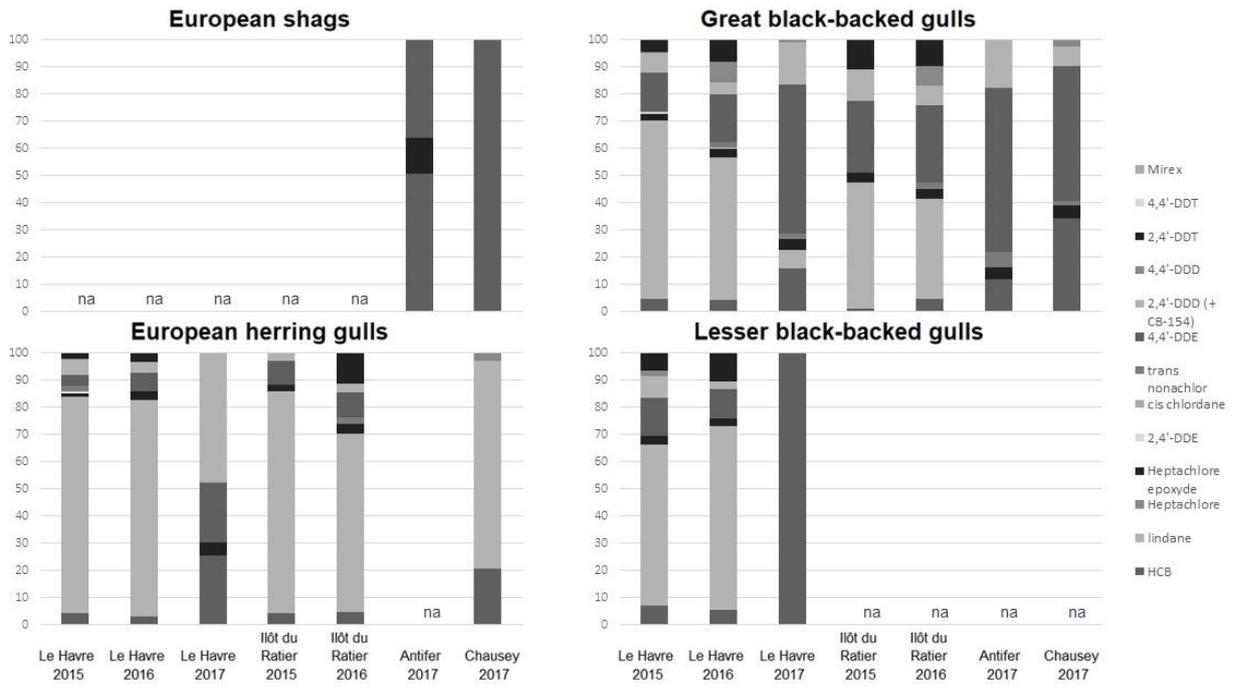


Figure SI 1: relative abundance of OCPs in the plasma seabird chicks expressed in % of the OCPs sum. “na” not available.

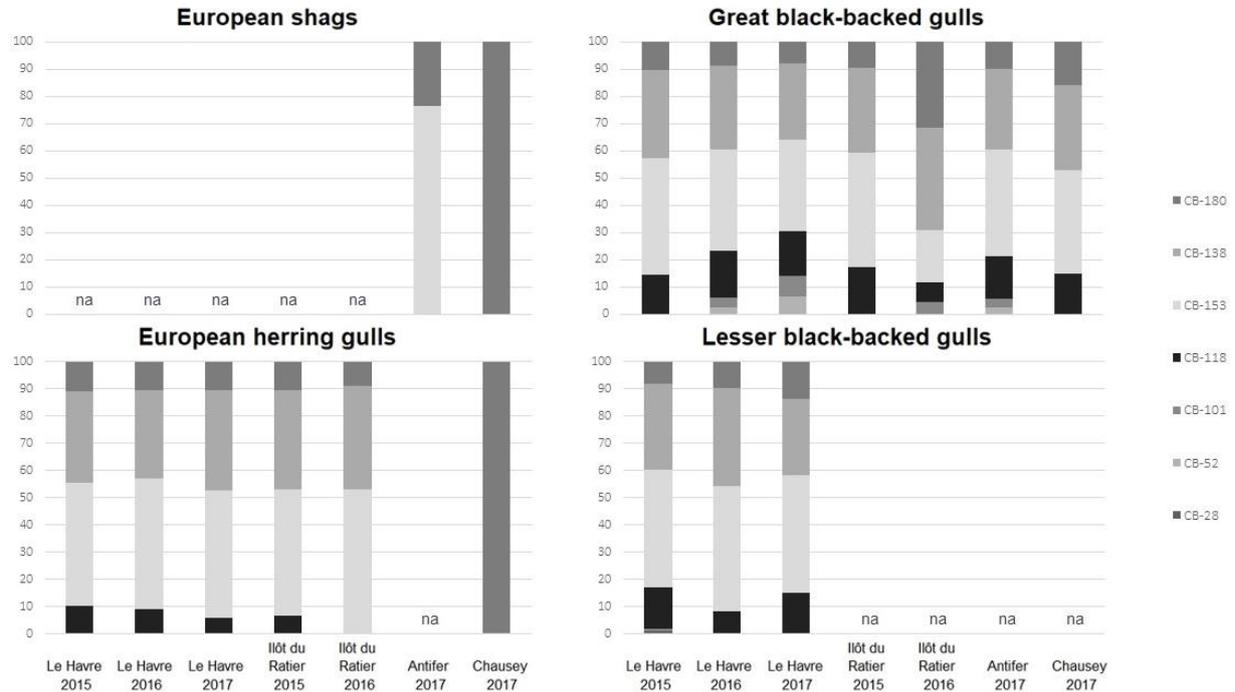


Figure SI 2: relative abundance of PCBs in the plasma seabird chicks expressed in % of the PCBs sum. “na” not available.

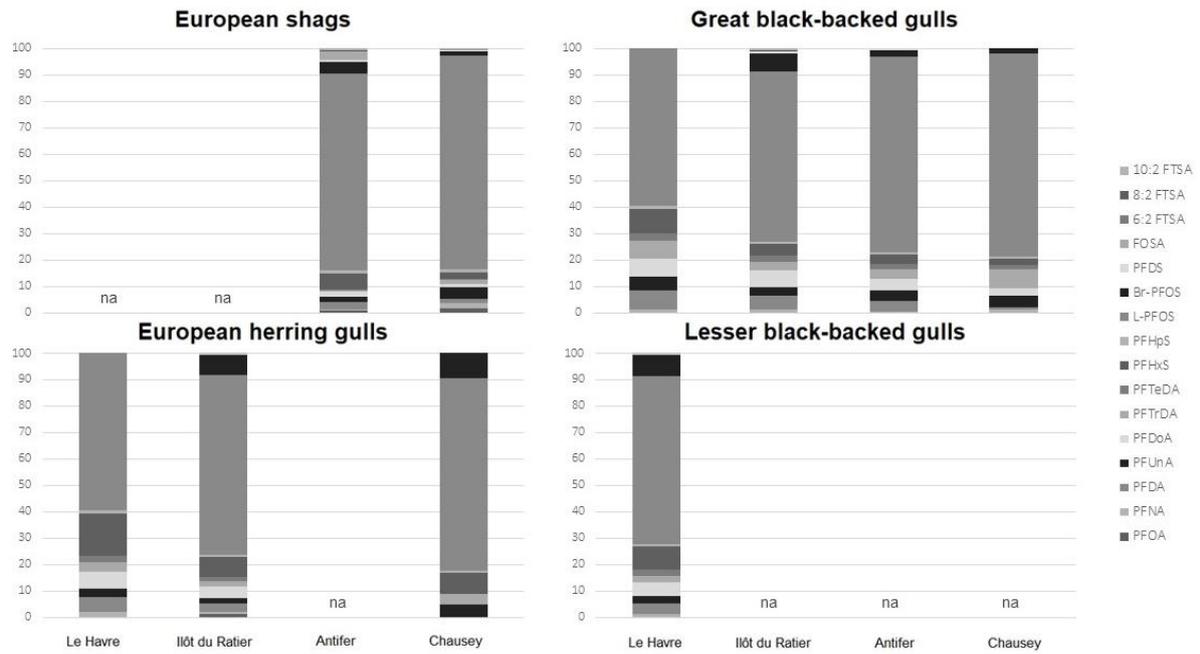


Figure SI 3: relative abundance of PFAS in the plasma seabird chicks expressed in % of the PFAS sum. "na" not available.

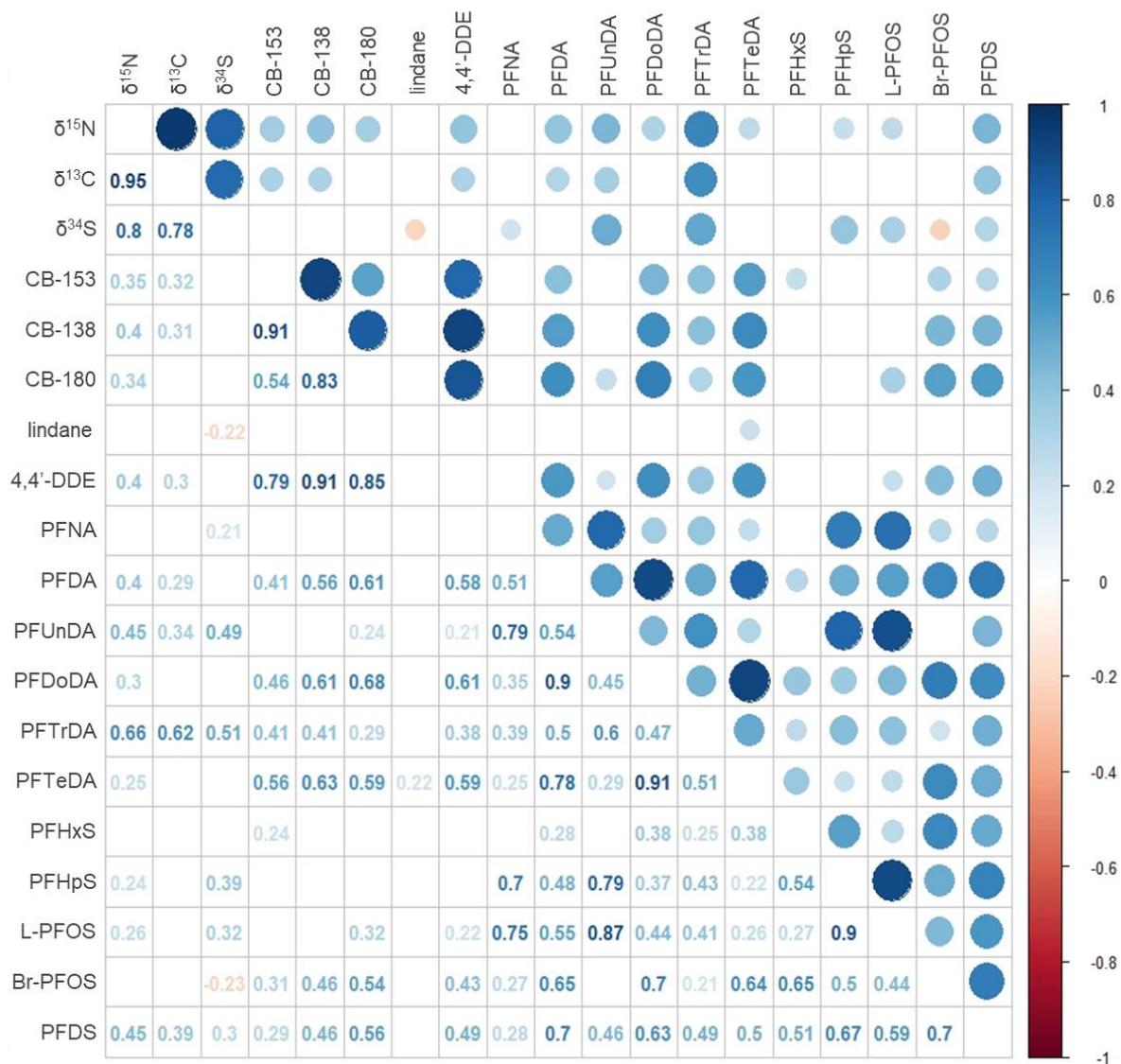


Figure SI 4 : correlation matrix. The upper part is represented by dots when a significant correlation is detected. In the lower part, the correlation number is given.

Chapitre 4 : Les PFAS dans le milieu de vie et le réseau trophique de la sole commune en estuaire de Seine

Ce chapitre fait un focus sur les résultats acquis sur les PFAS dans la cadre du projet Seine Aval CHOPIN. Ces composés ont été recherchés dans plusieurs compartiments de l'estuaire de Seine afin d'appréhender leur dynamique dans le réseau trophique de la sole commune *Solea solea*. Ainsi, trente PFAS ont été analysés dans les sédiments fins de l'estuaire, les principales proies connues ou retrouvées dans les contenus stomacaux des soles communes et sur trois stades juvéniles (G0, G1 et G2) de la sole. L'étude de nombreux invertébrés benthiques et des stades juvéniles des soles communes effectué grâce au suivi de deux cohortes, fait la singularité de ce travail.

I. Sédiments

A. Description des sédiments

Les prélèvements de sédiments ont été réalisés durant trois périodes d'échantillonnage (printemps 2017, automne 2017 et automne 2018) de façon à cibler préférentiellement des sédiments fins car ces derniers sont i) une zone d'accumulation préférentielle des composés organohalogénés (COH), ii) ingérés par les organismes dépositivores faisant partie du régime alimentaire des soles communes, iii) l'habitat privilégié de ces poissons.

Les sédiments échantillonnés sont principalement composés de particules dont la granulométrie est inférieure à 63 μm (Figure 13). Cette forte proportion de sédiment fin est cohérente avec les résultats antérieurs pour l'estuaire de Seine (Couteau *et al.*, 2012; Lesourd *et al.*, 2018). Cependant, une grande variabilité entre les périodes de prélèvement sur les stations les plus en aval et sur la rive nord a été observée (Figure 13). En effet, les sédiments échantillonnés en juin ont subi les crues hivernales qui ont eu pour effet un transport des plus grosses particules en aval. Ceci explique probablement la plus forte abondance relative des particules plus grossières en juin sur les stations les plus en aval le long de la rive nord. De plus, un gradient de granulométrie est visible sur les stations de la rive nord avec une plus forte proportion de particules fines en amont et une plus forte proportion de particules grossières en aval alors que sur la rive sud, les sédiments fins s'accumulent dans les stations les plus en aval (Figure 13). Ce secteur est en effet moins soumis à l'influence du panache de la Seine, hormis pendant les périodes de crues du fait des contraintes morphologiques de l'estuaire (digues submersibles) (Grasso et Verney, 2017).

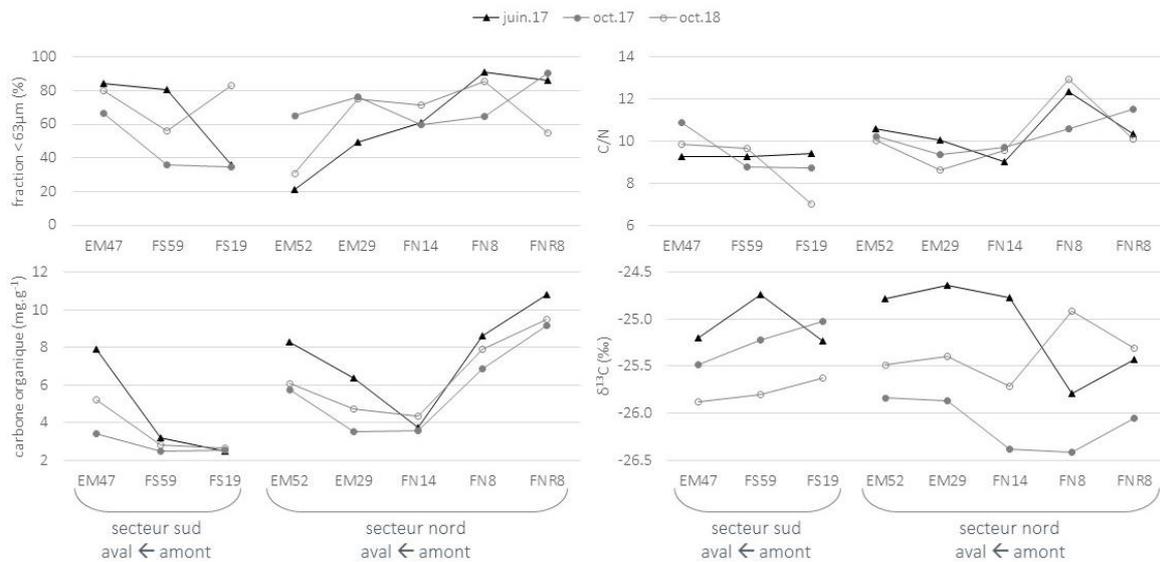


Figure 13 : paramètres descriptifs du sédiment par stations et périodes en relation avec les contraintes morphologiques de l'estuaire de Seine.

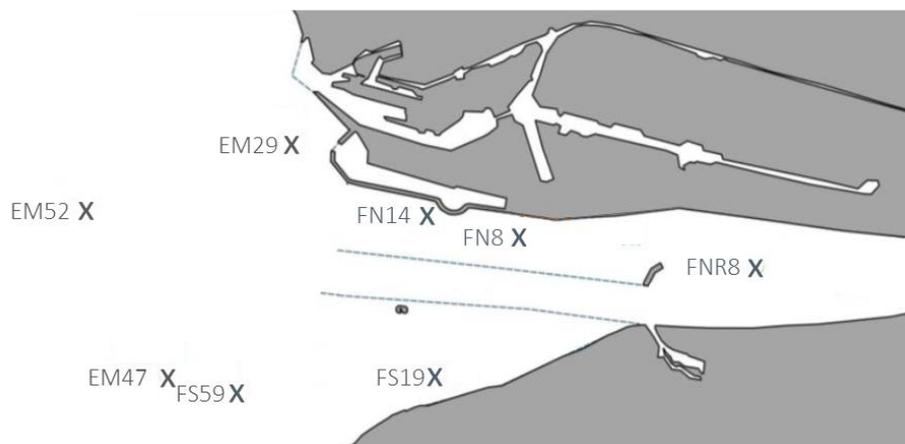


Figure 14 : rappel de la carte des stations de prélèvement des sédiments et des invertébrés benthiques du projet CHOPIN.

La proportion de carbone organique totale (COT) dans le sédiment présente une faible amplitude, entre 0,2 et 1,1%. Le COT suit les mêmes gradients que les autres paramètres descriptifs du sédiment (Figure 13) même si aucune corrélation significative n'a été détectée entre le COT et la granulométrie du sédiment. Le rapport carbone/azote (C/N) permet la caractérisation de cette matière organique et peut être utilisé pour déterminer son origine (Huguet *et al.*, 2018). Les sédiments échantillonnés présentent un rapport de $9,9 \pm 1,2$ % correspondant à celui du phytoplancton estuarien (7 – 10%) (Savoie, 2001). Cette valeur est en accord avec des données récente de l'estuaire de Seine (Huguet *et al.*, 2018). Cependant, les sédiments de la rive Sud montrent des valeurs de C/N plus faibles que ceux de la rive Nord (7,0 – 9,6 et 8,6 – 12,9 respectivement) (Figure 13) suggérant une plus forte importance

des apports terrigènes locaux du bassin versant de la rive sud sur ce secteur, en accord avec des travaux antérieurs (Lesourd et al., 2018).

Le rapport isotopique du carbone dans les sédiments est aussi un indicateur de l'origine de la matière organique. En effet, la signature isotopique du carbone terrigène est caractérisée par des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (-25 à -33 ‰) plus négatives que celles observées de la matière organique d'origine marine (-21 à -18 ‰). Cependant, ici, le $\delta^{13}\text{C}$ ne montre pas de différences spatiales sur la rive Nord mais un gradient décroissant de l'amont vers l'aval sur la rive Sud en automne (Figure 13). De plus, le $\delta^{13}\text{C}$ est plus faible en automne qu'au printemps indiquant qu'un plus fort dépôt sédimentaire terrigène a lieu pendant l'été (Figure 13), comme observé précédemment dans la Seine (Huguet *et al.*, 2018).

En conclusion, les paramètres descriptifs du sédiment montrent des différences de dynamique entre les rives Nord et Sud de l'estuaire de Seine. En effet, la rive Sud dépend plus des apports terrigènes liés au bassin versant que des apports sédimentaires de la Seine hormis pendant les périodes de crues, du fait des contraintes morphologiques exercées par les digues submersibles.

B. Contamination des sédiments par les PFAS

1. Fréquence de détection des PFAS dans les sédiments

Les fréquences de détection des différents analytes dans les sédiments de l'estuaire de Seine sont récapitulées dans le Tableau 27.

Parmi les acides perfluorocarboxyliques (PFCA), le PFNA et le PFDoDA ont une fréquence de détection supérieure à 50% et le PFDA et le PFUnDA ont une fréquence de détection supérieure à 70%. Le PFPeA n'a jamais été détecté, tandis que les autres PFCA ont été détectés à une fréquence inférieure à 50%. Concernant les acides sulfoniques perfluoroalkylés (PFSA), le L-PFOS et les Br-PFOS ont été détectés dans tous les échantillons de sédiments. De plus, le PFDS a été détecté dans plus de la moitié des échantillons de sédiments de l'estuaire de Seine. Cependant, le PFHpS n'a jamais été détecté, et les autres PFSA ont été détectés dans moins de 50% des échantillons de sédiment. Quant aux fluorotélomères, le 6:2-FTSA et le 10:2-FTSA ont été détectés respectivement dans plus de 70% et 50% des échantillons de sédiments, alors que le 4:2-FTSA et le 8:2-FTSA n'ont jamais été détectés. Enfin, l'EtFOSA, le MeFOSAA et l'EtFOSAA ont été détectés dans plus de la moitié des sédiments analysés. Certains autres composés n'ont jamais été détectés (6:2-diPAP, HFPO-DA, NaDONA, PFCHS, FOSAA et MeFOSA). Ces polluants d'intérêt émergent ne sont encore que très peu documentés dans les sédiments (Pignotti *et al.*, 2017; Joerss, Apel et Ebinghaus, 2019; Simonnet-Laprade *et al.*, 2019). En effet, le HFPO-DA n'est pas détecté dans les sédiments (Joerss, Apel et Ebinghaus, 2019; Simonnet-Laprade *et al.*, 2019) mais dans l'eau de la Mer Baltique (Joerss, Apel et Ebinghaus, 2019). De plus, la

non détection ou la détection à des concentrations proche des limites de détection de certains composés à chaîne courte ainsi que de certains précurseurs d'intérêt émergents tel que le 6:2-diPAP sont en adéquation avec les études précédemment réalisées sur des sédiments français au laboratoires (Munoz *et al.*, 2018; Simonnet-Laprade *et al.*, 2019) ainsi que dans d'autres sédiments marins et estuariens en Europe (Pignotti *et al.*, 2017; Joerss, Apel et Ebinghaus, 2019).

Tableau 27 : tableau récapitulatif des fréquences de détections (%) dans les échantillons de sédiments CHOPIN (n=24).

Groupe	Acronyme	Fréquence de détection (%)
PFCA	PFBA	0
	PFPeA	0
	PFHxA	50
	PFHpA	21
	PFOA	21
	PFNA	67
	PFDA	88
	PFUnDA	71
	PFDoDA	54
	PFTrDA	29
	PFTeDA	25
	PFSA	PFBS
PFHxS		21
PFHpS		0
PFOS (L et Br)		100
PFDS		63
FOSA	FOSA	13
	MeFOSA	0
	EtFOSA	58
FOSAA	FOSAA	0
	MeFOSAA	58
	EtFOSAA	67
FTSA	4:2-FTSA	0
	6:2-FTSA	92
	8:2-FTSA	0
	10:2-FTSA	63
diPAP	6:2-diPAP	0
	8:2-diPAP	38
Autres	HFPO-DA	0
	NaDONA	0
	PFECHS	0

2. Niveaux d'imprégnation en PFAS des sédiments

Les niveaux de PFAS (somme des 32 composés analysés, avec les valeurs inférieures aux limites de détection remplacées par zéro) observés dans l'estuaire de Seine sont compris entre 0,1 et 2,4 ng.g⁻¹ poids sec soient entre 1,7 et 86,6 ng.g⁻¹ COT (Tableau 28).

Tableau 28 : Niveaux de PFAS observés dans les sédiments CHOPIN (n=24) en ng.g⁻¹ poids sec (ps) et normalisés au carbone organique total (COT). Les valeurs inférieures aux limites de détections sont remplacées par 0 dans les sommes.

	ng.g ⁻¹ ps				ng.g ⁻¹ COT Σ ₃₂ PFAS
	Σ ₃₂ PFAS	PFOS	PFOA	PFUnDA	
Moyenne ± écart-type	0,9 ± 0,6	0,3 ± 0,2	0,04 ± 0,08	0,1 ± 0,2	19,4 ± 17,6
médiane	0,9	0,3	< 0,10	0,03	15,8
(minimum – maximum)	(0,1 – 2,4)	(0,1 – 0,7)	(<0,10 – 0,24)	(<0,03 – 0,6)	(1,7 – 86,6)

Sur le secteur Nord de l'estuaire, les niveaux ne montrent pas de variations temporelles et spatiales particulières (Figure 15). En revanche, les échantillons collectés sur le secteur Sud semblent montrer une diminution de la concentration en PFAS des sédiments de l'amont vers l'aval de l'estuaire au printemps et une tendance inverse à l'automne (Figure 15). Ceci pourrait être expliqué par l'apport de nouveaux sédiments depuis le bassin versant suite aux crues hivernales entraînant une plus forte contamination des stations amont du secteur Sud au printemps. De plus, une autre hypothèse serait que les particules plus fines et plus fortement imprégnées sédimenteraient en fin de crue dans le secteur Sud, mais des prélèvements supplémentaires sont nécessaires afin de suivre l'évolution de la contamination des sédiments de surface au cours d'une crue pour la valider. Ces niveaux de PFAS plus forts en amont de la rive sud après les périodes de crue sont contraires à la forte différence saisonnière observée dans l'estuaire de l'Ebre, en Espagne (Pignotti *et al.*, 2017) où une dilution des niveaux de PFAS pendant les périodes de crues de l'hiver et du printemps avait lieu même si la comparaison n'est pas directe puisque les sédiments de cette étude n'ont pas été échantillonnés pendant les périodes de crues. De plus, des données complémentaires au projet CHOPIN ont été acquises sur des sédiments prélevés à l'aval de Rouen et dans l'avant-port du Havre (prélevés dans le cadre du projet Seine Aval HQFISH³). La comparaison entre les sédiments collectés à l'aval immédiat de Rouen (Σ₃₂PFAS : 7,2 – 37,4 ng.g⁻¹ ps) et ceux de l'estuaire de Seine montre, comme attendu, une dilution de la contamination en PFAS de l'amont vers l'aval. Les sédiments de l'avant-port du Havre (Σ₃₂PFAS : 0,8 – 1,7 ng.g⁻¹ ps) présentent des niveaux dans la gamme haute de contamination de l'estuaire de Seine potentiellement liés à une source locale due à la forte activité portuaire du Havre.

³ <https://www.seine-aval.fr/actu-hqfish/>

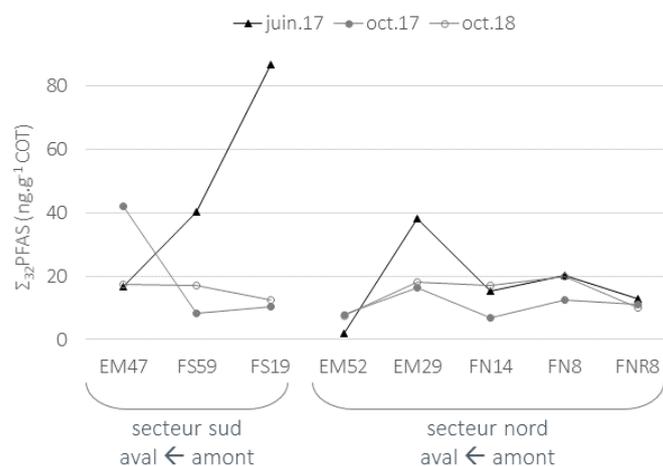


Figure 15 : niveaux de PFAS (exprimés en ng.g^{-1} COT, somme des 32 PFAS analysés, avec les valeurs inférieures aux limites de détection remplacées par zéro) en ng.g^{-1} COT par stations et par périodes de prélèvement.

Afin de comparer les niveaux obtenus avec la littérature, seules les concentrations en ng.g^{-1} ps sont discutées ici. Les niveaux de PFOS obtenus sont du même ordre de grandeur que la médiane nationale française alors que le PFOA et le PFUnDA présentent des niveaux dans la tranche basse de contamination du réseau hydrographique français en 2012 (PFOS : $0,2$ (nd – $19,7$) ng.g^{-1} ps, PFOA : $0,9$ (nd – $1,1$) ng.g^{-1} ps, $0,1$ (nd – $2,6$) ng.g^{-1} ps) (Munoz *et al.*, 2015). Cependant, les niveaux de PFOS sont inférieurs à ceux retrouvés plus en amont dans la Seine, entre 2011 et 2012 ($0,1$ – $2,1$ ng.g^{-1} ps) et ceux du PFOA et du PFUnDA sont du même ordre de grandeur que ceux retrouvés dans l'estuaire de Seine (nd – $0,17$ et nd – $0,21$ ng.g^{-1} ps respectivement) (Munoz *et al.*, 2018). Les niveaux de PFOS (Esparza *et al.*, 2011) et de PFOA (Hloušková *et al.*, 2014; Pignotti *et al.*, 2017) retrouvés dans d'autres rivières et fleuves européens sont plus élevés que dans l'estuaire de Seine, à l'exception de l'estuaire de l'Escaut occidental, pour lequel les niveaux de PFOS sont plus faibles ($0,07 \pm 0,01$ ng.g^{-1} ps) (Esparza *et al.*, 2011).

3. Abondance relative des PFAS dans les sédiments

Le L-PFOS est le composé majoritaire dans les sédiments analysés de l'estuaire de Seine (27 – 65 %), hormis trois points (FS19 (6%) et EM29 (8%) au printemps 2017 ; EM47 (13%) à l'automne 2017) où les PFCA à chaîne longue sont prédominants (Figure 16). Il est à noter que ces trois points correspondent à des sédiments plus fortement contaminés (Figure 15). Le L-PFOS est présent en forte abondance en bonne accord avec la plupart des travaux antérieurs (Esparza *et al.*, 2011; Hloušková *et al.*, 2014; Labadie et Chevreuil, 2011; Munoz *et al.*, 2015; Munoz *et al.*, 2018). Cependant, dans le delta de l'Ebre, en Espagne, le PFOA est le composé majoritaire (Pignotti *et al.*, 2017).

Dans le cas des sédiments de l'estuaire de la Seine, les isomères ramifiés du PFOS (Br-PFOS) ont également une abondance relative importante (1 – 12 %), tout comme l'EtFOSAA (nd – 18 %), le 6:2-FTSA (nd – 12 %) et le 10:2-FTSA (nd – 20 %). Les sédiments de l'avant-port du Havre, proche du site d'étude, sont aussi dominés par le L-PFOS et l'EtFOSAA dans des proportions équivalentes (36 ± 12 % et 12 ± 4% respectivement). Cette forte abondance relative de l'EtFOSAA est atypique et suggère l'existence de sources spécifiques en amont.

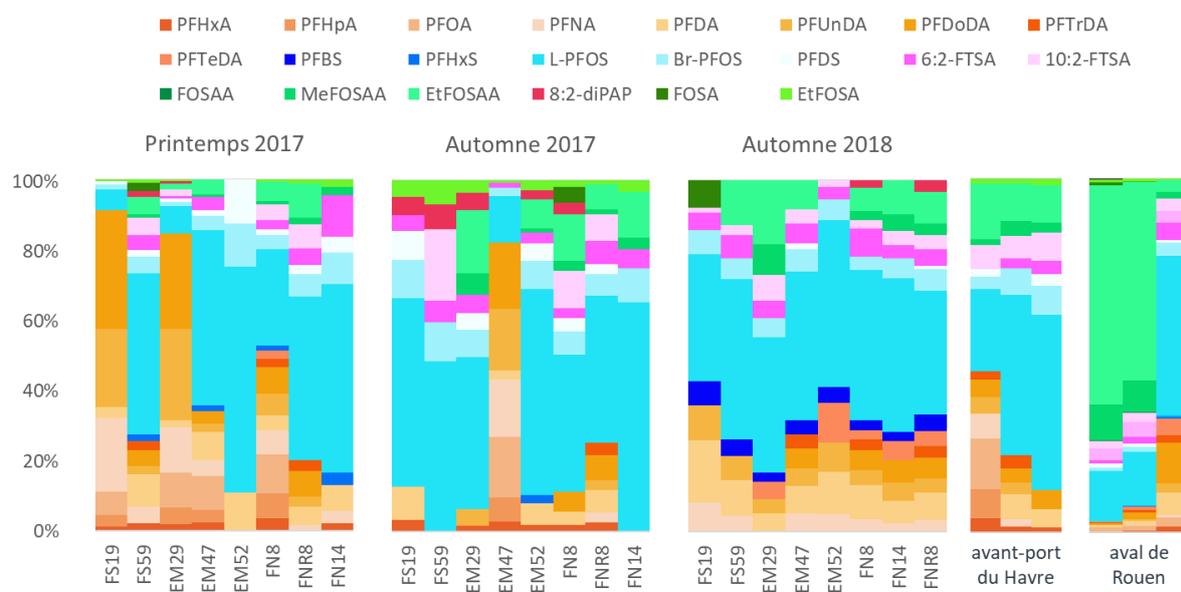


Figure 16 : abondance relative des PFAS dans les sédiments analysés en fonction des stations et des périodes de prélèvement.

L'analyse des sédiments prélevés à l'aval de Rouen corrobore cette hypothèse puisque l'EtFOSAA y représente entre 3 et 62% de la somme des PFAS. Ce composé est un produit d'oxydation du EtFOSE, largement utilisé dans les papiers et les emballages alimentaires (Rhoads *et al.*, 2013; Mitro *et al.*, 2020). Il est par ailleurs plus réactif que les PFCA et PFSA et peut potentiellement être biotransformé en PFCA (Boulanger *et al.*, 2005), ce qui pourrait expliquer la diminution de la proportion d'EtFOSAA d'amont en aval de l'estuaire.

C. Mise en relation des niveaux et profils de PFAS et des caractéristiques physico-chimiques des sédiments

Du fait des fortes différences de contaminations et la variabilité des paramètres auxiliaires observées entre et au sein des stations, des analyses multivariées ont été réalisées pour tenter de hiérarchiser les facteurs de contrôle potentiels de la contamination des sédiments. Ces analyses ont été effectuées seulement sur les composés détectés dans au moins 70% des échantillons soit deux PFCA (PFDA et PFUnDA), deux PFSA (L- et Br-PFOS) et le fluorotélomère 6:2-FTSA. Puisque les isomères linéaires et

ramifiés du PFOS sont fortement corrélés entre eux (0,82), seul le L-PFOS sera retenu ici. De plus, les valeurs inférieures aux limites de détections ont été remplacées par zéro.

Le plan de projection présenté sur la Figure 18 explique 94% de l'inertie des données. La dimension 1 est dirigée principalement par le L-PFOS, le 6:2-FTSA et dans une moindre mesure le PFDA.

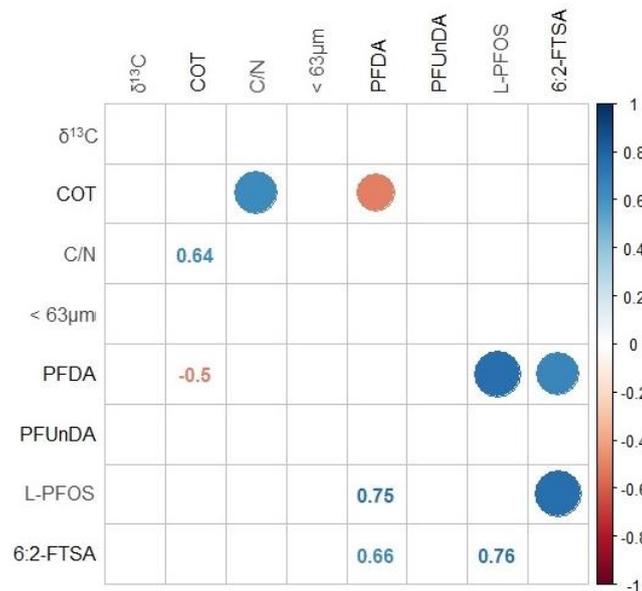


Figure 17 : matrice de corrélation (Pearson) des données PFAS et des paramètres descriptifs sur les sédiments CHOPIN. Seules les corrélations significatives (p -value < 0,05) sont représentées par des points dont la taille et l'intensité de la couleur sont proportionnelles à la valeur de corrélation indiquée dans la partie basse de la matrice de corrélation.

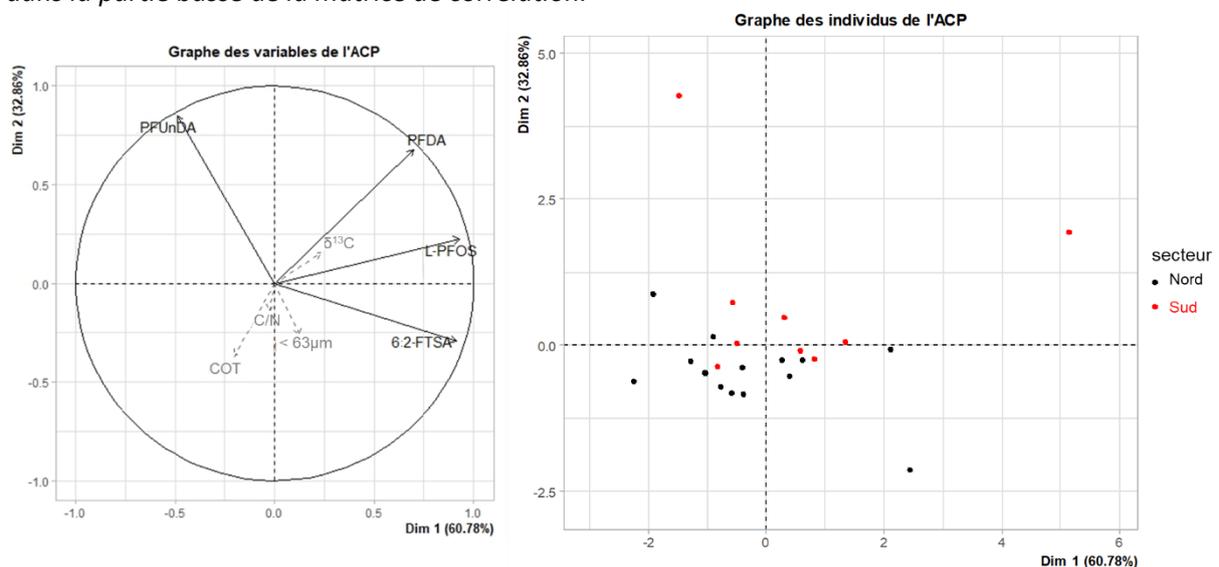


Figure 18 : Analyse en composantes principales des données PFAS acquises sur les sédiments de l'estuaire de la Seine. Les variables supplémentaires sont représentées par des flèches en pointillés gris. Sur le graphique des individus, les échantillons du secteur Nord sont représentés en noir et ceux du secteur sud en rouge.

En effet, ces trois composés sont fortement corrélés entre eux (0,66 – 0,76, Figure 17). La teneur en COT et le $\delta^{13}\text{C}$ sont aussi bien corrélés à cette dimension (Figure 18). La dimension 2 est quant à elle principalement dirigée par les PFCA (PFDA et PFUnDA) (Figure 18). Elle est aussi bien corrélée à la teneur en COT et fraction fine (< 63 μm) ainsi qu'au $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 18), tandis que le PFDA est anti-corrélé au COT (-0,5, Figure 17). Cette dimension séparent les deux secteurs avec le secteur sud, plutôt dans la partie supérieur et le secteur nord plutôt dans la partie inférieure (Figure 18) même si aucune différence statistique n'a pu être mise en évidence sur les niveaux de PFAS totaux. Trois stations (FS19, EM29 du printemps et EM47 de l'automne 2017) ressortent aussi vers le haut de la Figure 18 de par leur profil atypique fortement dominé par les acides carboxyliques comme décrit précédemment (I.I.A.3 Abondance relative des PFAS dans les sédiments).

Il apparait globalement que les caractéristiques physico-chimiques du sédiment considérées ici sont peu explicatives du niveau de contamination par les PFAS. Ceci s'explique probablement par la superficie restreinte du secteur étudié, situé essentiellement dans les zones polyhalines et euhalines de l'estuaire, et par la relative homogénéité des sédiments échantillonnés en termes de caractéristiques physico-chimiques.

II. Invertébrés benthiques

A. Description des invertébrés benthiques

Les 45 échantillons d'invertébrés analysés font partie de treize espèces différentes réparties en trois taxons : les bivalves (*Limecola baltica*, *Cerastoderma edule*, *Scrobicularia plana*, *Abra alba*, *Spisula subtruncata* et *Ensis directus*), les polychètes (*Lagis koreni*, *Owenia fusiformis*, *Hediste diversicolor*, *Nephtys spp.* et *Lanice conchilega*) et les crustacés (*Crangon crangon* et *Corophium volutator*). Toutes les espèces étudiées, bien que vivant dans le compartiment benthique, ont des habitats et des régimes alimentaires différents comme l'illustrent les figures 20 et 21. Afin de mieux appréhender les différences d'habitat et d'alimentation des invertébrés collectés, les rapports isotopiques du carbone et de l'azote ont été mesurés. Ces rapports isotopiques varient entre -22,6 et -15,6‰ pour le carbone et entre 7,8 et 14,5‰ pour l'azote (Figure 19 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

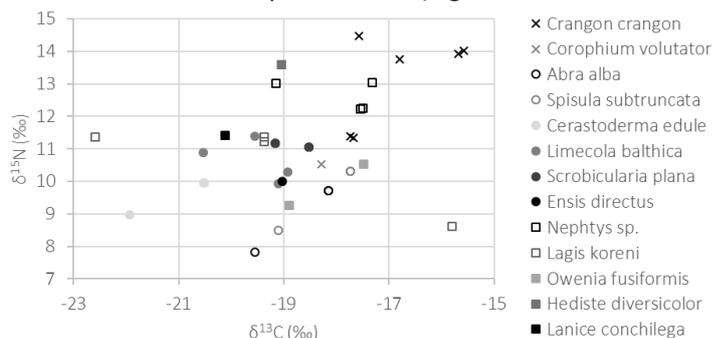


Figure 19 : rapports isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) en fonction du rapport isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) exprimés en ‰.

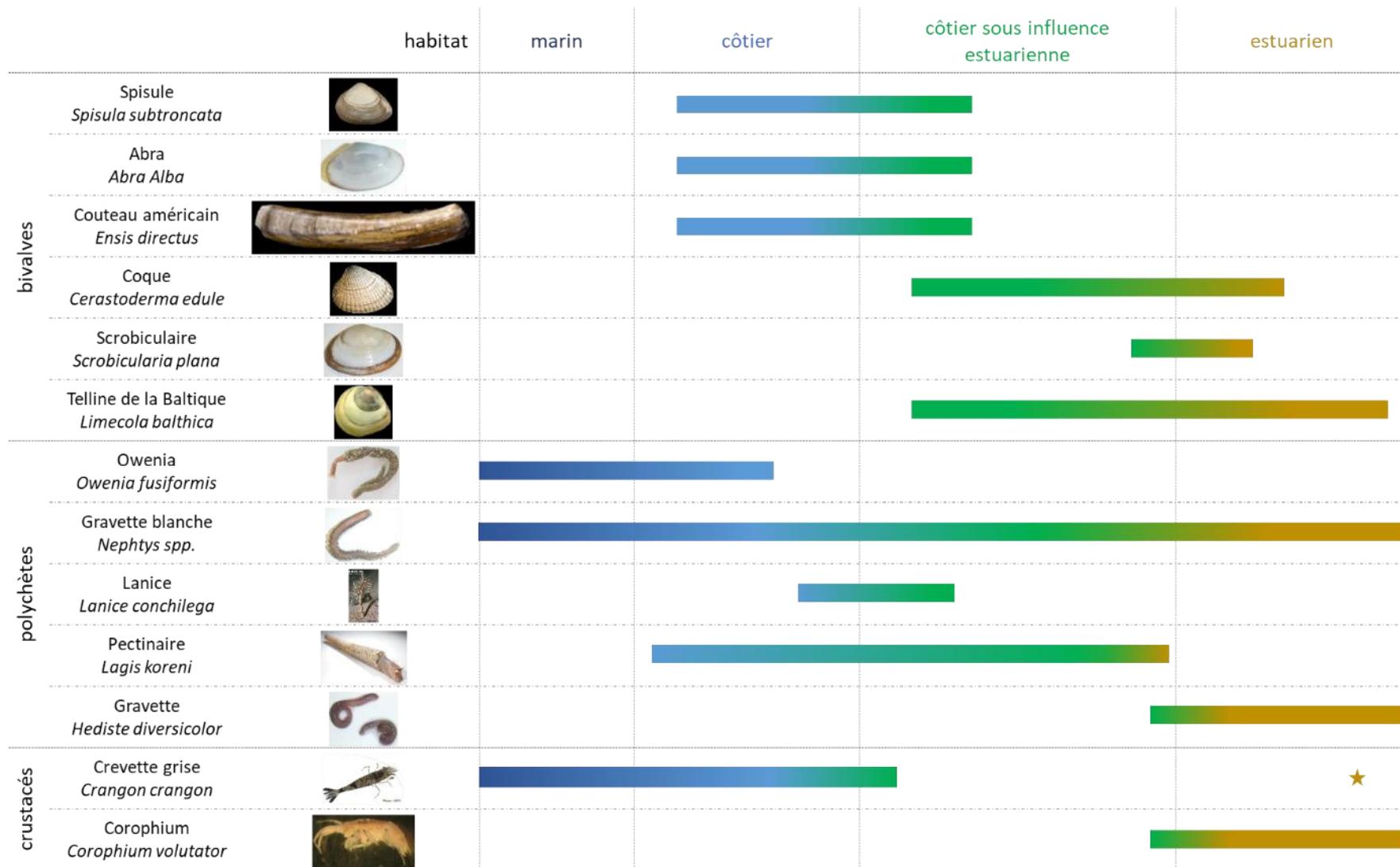


Figure 20 : représentation des espèces analysées en fonction de leur typologie d'habitat. Les barres correspondent à leurs distributions dans les différents types d'habitat. L'étoile signifie que les *Crangon crangon* migrent pour se reproduire dans l'estuaire avant de repartir vivre dans des habitats marins à côtiers sous influence estuarienne.

Ils illustrent la diversité écologique des invertébrés échantillonnés. Du fait des faibles effectifs par espèce, les différences d'habitat et de régime alimentaire n'ont pu être mis en évidence que pour un nombre très restreint d'espèces. Ainsi, *Cerastoderma edule* ($\delta^{13}\text{C}$: $-20,8 \pm 0,6$ ‰, $n=5$) et *Lagis koreni* ($\delta^{13}\text{C}$: $-19,6 \pm 2,0$ ‰, $n=7$) ont une source de carbone significativement moins marine que *Crangon crangon* ($\delta^{13}\text{C}$: $-16,8 \pm 1,0$ ‰, $\delta^{15}\text{N}$: $13,2 \pm 1,4$ ‰, $n=6$) et cette dernière espèce présente un niveau trophique plus élevé que *Abra alba* ($\delta^{15}\text{N}$: $9,1 \pm 1,1$ ‰, $n=3$). Ces différences sont en accord avec les habitats sous influence estuarienne de *Cerastoderma edule* et de *Lagis koreni* par rapport à l'habitat plus côtier de *Crangon crangon* (Figure 19, Boyden et Russell, 1972; Gogina et al., 2010; Luttikhuisen et al., 2008) et montre également que *Crangon crangon* a une position trophique plus élevée que *Cerastoderma edule* et *Lagis koreni*. De même, la différence entre les niveaux trophiques de *Crangon crangon* avec ces deux espèces ($\delta^{13}\text{C}$) mais aussi avec *Abra alba* ($\delta^{15}\text{N}$) est cohérente avec leurs régimes alimentaires (carnivore et dépositivores-suspensivores respectivement, Figure 20, Luttikhuisen et al., 2008; Rosenberg, 1993).

B. Contamination des invertébrés benthiques par les PFAS

1. Fréquences de détection et niveaux dans les invertébrés benthiques

Parmi les PFCA, le PFDA, le PFUnDA, le PFTrDA et le PFTeDA ont une fréquence de détection supérieure à 50% tandis que le PFNA et le PFDoDA ont une fréquence de détection supérieure à 70% dans les échantillons d'invertébrés benthiques de l'estuaire de Seine (Tableau 29). Le PFBA n'a jamais été détecté et les autres PFCA sont détectés à une fréquence inférieure à 50%. Concernant les PFSA, le L-PFOS a été détecté dans tous les échantillons et les isomères ramifiés de ce composé dans plus de la moitié des échantillons contrairement aux autres PFSA qui ont été détectés dans moins de 50% des échantillons (Tableau 29). Quant aux fluorotélomères, le 6:2-FTSA et le 8:2-FTSA ont été détectés dans plus de 70% des échantillons d'invertébrés benthiques alors que le 10:2-FTSA a été détecté dans moins de la moitié de ces échantillons et que le 4:2-FTSA n'a jamais été détecté (Tableau 29). Enfin, l'EtFOSAA a été détecté dans plus de la moitié des invertébrés analysés et le FOSA présentait une fréquence de détection supérieure à 70% (Tableau 29). Les éthers fluoroalkylés alternatifs au PFOA, le HFPO-DA et le NaDONA n'ont jamais été détectés dans les échantillons analysés ce qui est cohérent avec la faible bioaccumulation de ces composés déjà observée (Munoz et al., 2019).

2. Niveaux de contamination des invertébrés benthiques par les PFAS

Les niveaux de PFAS chez les invertébrés (somme des 30 composés analysés, valeurs inférieures aux limites de détection remplacées par zéro) présentent de grandes variations ($0,3$ à $26,2$ ng.g⁻¹ pf, Figure 22), mais le faible nombre de répliques par espèce ne permet pas de réaliser des statistiques

Tableau 29 : tableau récapitulatif des fréquences de détection (%) dans les échantillons d'invertébrés benthiques CHOPIN (n=45).

Groupe	Acronyme	Fréquence de détection (%)	
PFCA	PFBA	0	
	PFPeA	16	
	PFHxA	9	
	PFHpA	13	
	PFOA	20	
	PFNA	91	
	PFDA	64	
	PFUnDA	69	
	PFDoDA	98	
	PFTTrDA	62	
	PFTeDA	53	
	PFSA	PFBS	0
		PFHxS	11
PFHpS		0	
L-PFOS		100	
Br-PFOS		53	
PFDS		2	
FOSA	FOSA	91	
FOSAA	FOSAA	0	
	MeFOSAA	33	
	EtFOSAA	76	
FTSA	4:2-FTSA	0	
	6:2-FTSA	93	
	8:2-FTSA	71	
	10:2-FTSA	42	
diPAP	6:2-diPAP	2	
	8:2-diPAP	7	
Autres	HFPO-DA	0	
	NaDONA	0	
	PFECHS	2	

descriptives, sauf sur quelques-unes. Ainsi, les niveaux de PFAS sont significativement plus faibles pour l'espèce *Cerastoderma edule* (bivalve, médiane : 0,3 (0,3 – 1,3), n=5) que pour les *Nephtys spp.* (polychète, médiane : 7,4 (4,6 – 11,8), n=6) et *Lagis koreni* (polychète, médiane : 5,7 (3,6 – 10,1), n=6). En regroupant les échantillons par régime alimentaire, les organismes suspensivore-dépositivore (médiane : 0,9 (0,3 – 4,7), n=26) apparaissent significativement moins contaminés en PFAS que les omnivores (médiane : 21,5 (16,8 – 26,2), n=4) et les carnivores (médiane : 5,1 (2,1 – 11,8), n=6) ce qui est cohérent avec la bioamplification connue des PFAS (Haukås *et al.*, 2007; Conder *et al.*, 2008; Munoz *et al.*, 2017; Simonnet-Laprade *et al.*, 2019).

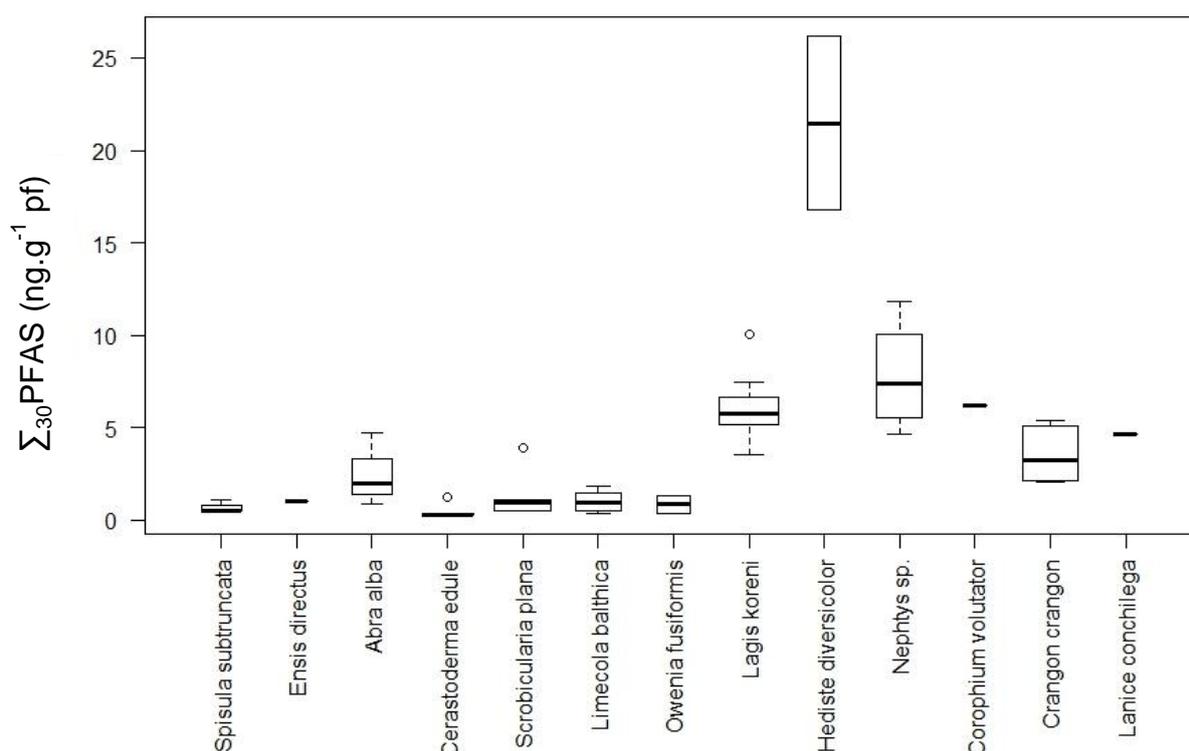


Figure 22 : Niveaux de PFAS (exprimés en ng.g^{-1} pf, somme des 30 PFAS analysés, avec les valeurs inférieures aux limites de détection remplacées par zéro) par espèce d'invertébrés. La ligne en gras représente la valeur médiane, les lignes supérieures et inférieures représentent les premiers et troisièmes quartiles et les extrémités des moustaches correspondent aux valeurs minimales et maximales du jeu de données, en excluant les valeurs aberrantes, représentées par des cercles.

Les espèces *Hediste diversicolor* et *Crangon crangon* sont moins imprégnées en PFOS, PFOA et PFNA en Seine qu'en Gironde alors que les bivalves ont des niveaux équivalents dans les deux estuaires (Tableau 30). La même remarque peut être formulée vis-à-vis des polychètes, crustacés et bivalves de la mer d'Ariake (Nakata *et al.*, 2006). De plus, les niveaux de PFCA à chaînes longues sont aussi du même ordre de grandeur en Gironde qu'en Seine pour les *Scrobicularia plana* (Tableau 30). L'estuaire de Seine présente également des niveaux plus faibles de PFCA à chaîne longue par rapport à l'estuaire de la Gironde pour les *Hediste diversicolor* et les *Crangon crangon* (Tableau 30). Les crustacés et les

Tableau 30 : récapitulatif des niveaux de PFAS en ng.g⁻¹ pf retrouvés dans les invertébrés des milieux côtier et estuarien dans cette étude (1) et dans la littérature (2 : (Munoz et al., 2017); 3 : (Carlsson et al., 2016); 4 : (Naile et al., 2010); 5 : (Nakata et al., 2006)).

Site	taxon	espèce	PFOS	PFOA	PFNA	PFUnDA	PFDoDA	PFTTrDA	PFTeDA
Estuaire de Seine (1)	bivalves	<i>S. plana</i>	0,11 – 9,55	nd – 0,55	nd – 0,45	nd – 0,19	0,02 – 0,44	nd – 0,11	nd – 0,17
	polychètes		0,11 – 0,45	nd	nd – 0,04	nd – 0,05	0,08 – 0,14	nd – 0,05	nd – 0,17
	crustacés	<i>H. diversicolor</i>	0,14 – 4,72	nd – 15,23	nd – 1,88	nd – 0,12	nd – 0,36	nd – 0,08	nd – 0,28
			0,69 – 1,21	7,50 – 15,23	0,73 – 1,88	nd	0,05 – 0,06	nd	0,09 – 0,12
			0,43 – 1,96	nd – 0,51	nd – 0,16	nd – 0,11	0,06 – 0,29	nd – 0,12	nd – 0,34
	<i>C. crangon</i>	0,54 – 1,96	nd	nd – 0,16	nd – 0,11	0,06 – 0,29	0,06 – 0,12	nd – 0,34	
Estuaire de Gironde (2)	bivalves	<i>S. plana</i>	0,09 – 0,16	nd – 0,03	0,02 – 0,05	0,05 – 0,14	0,06 – 0,18	0,12 – 0,17	nd – 0,07
	polychètes	<i>N. diversicolor</i> *	2,24 – 27,60	0,11 – 0,48	nd – 0,11	0,07 – 0,15	0,06 – 0,09	0,03 – 0,10	nd – 0,03
	crustacés		1,33 – 9,10	0,12 – 3,00	0,13 – 2,30	nd – 0,59	0,22 – 0,57	0,09 – 0,43	nd – 0,17
	crustacés	<i>C. crangon</i>	4,42 – 9,11	0,31 – 0,46	0,82 – 2,10	0,46 – 0,59	0,32 – 0,57	0,15 – 0,39	nd – 0,13
Mer de Barents (3)	crustacés		2,32 – 3,75	0,16 – 0,22	0,24 – 0,61	0,92 – 2,54	0,21 – 0,67	0,47 – 2,44	nd – 0,39
estuaire et milieu côtier, Corée (4)	bivalves		0,75 – 49,75	nd – 1,08	nd – 1,27	1,31 – 2,63	nd – 1,10		
	crustacés		1,3	0,76	nd	1,81	nd		
Mer d'Ariake Japon (5)	bivalves		nd	nd – 11	nd				
	polychètes		nd – 0,85	70 – 98	nd				
	crustacés		nd	5,6 – 14	nd				

* *N. diversicolor*: *Nereis diversicolor* est l'ancien nom de la gravette *Hediste diversicolor*.

polychètes sont moins imprégnés en PFOS, PFOA et PFNA en Seine que dans les environnements côtiers et estuariens asiatiques (Naile *et al.*, 2010) (Tableau 30). C'est également vrai pour le PFDoDA dans les crustacés de cette région (Naile *et al.*, 2010). Enfin, les niveaux en estuaire de Seine sont équivalents à ceux de crustacés en mer de Barents pour le PFOS, PFOA et PFNA (Tableau 30) mais les niveaux de PFCA à chaînes longues sont bien plus forts en mer de Barents sauf pour le PFTeDA qui présente des niveaux équivalents à ceux retrouvés en estuaire de Seine (Carlsson *et al.*, 2016).

3. Abondance relative des PFAS dans les invertébrés benthiques

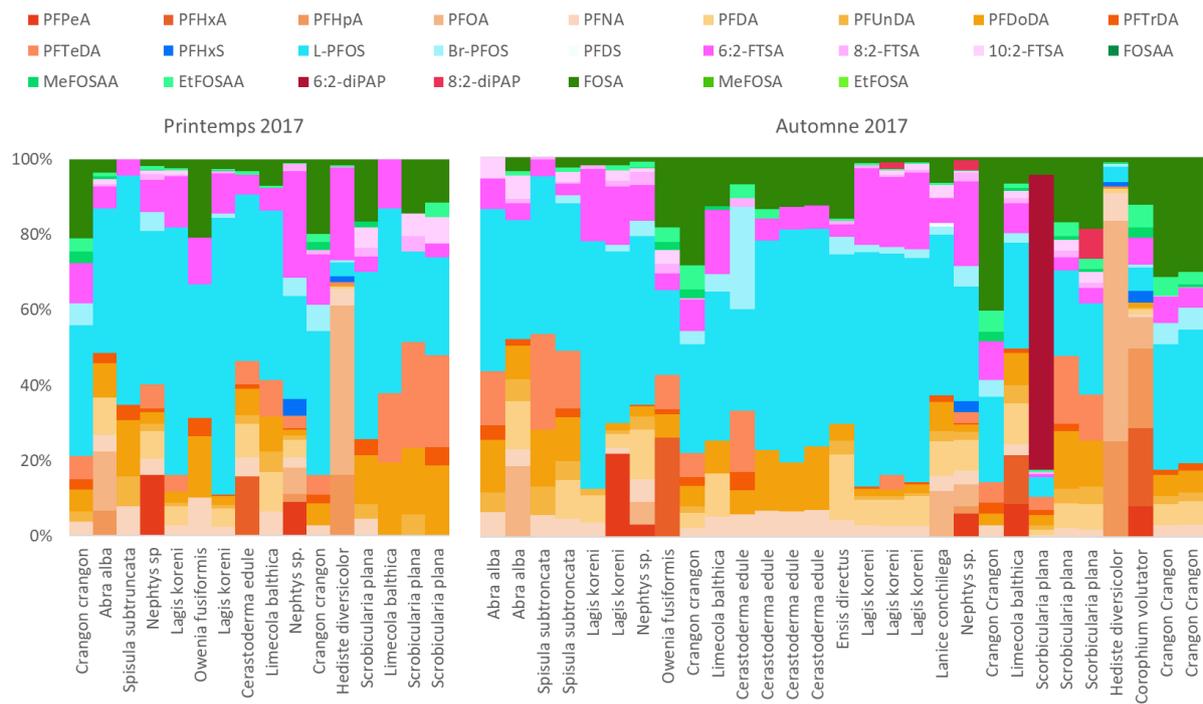


Figure 23 : abondance relative des 30 PFAS recherchés dans les invertébrés.

Comme pour le sédiment, l'abondance relative des PFAS dans les invertébrés est généralement dominée par le L-PFOS (médiane : 39 %, 4 – 73 %, Figure 23). La somme des PFCA à chaîne longue (PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA et PFTeDA) représente aussi une valeur médiane de 20% (2 – 51 %) des teneurs totales en PFAS (Figure 23). Parmi eux, les PFDA, PFDoDA et PFTeDA sont présents en plus forte proportion que le PFUnDA et le PFTeDA quel que soit le taxon. La prédominance du L-PFOS ainsi que des PFCA à chaîne longue chez les invertébrés est couramment observée dans la littérature (Naile *et al.*, 2010; Carlsson *et al.*, 2016; Munoz *et al.*, 2017). De plus, le 6:2-FTSA et le FOSA représentent respectivement jusqu'à 28 % et 40 % de la somme des PFAS (médiane : 7% pour les deux composés, moyenne 9% et 10% respectivement) (Figure 23). Le 6:2-FTSA présente les plus fortes abondances relatives chez les polychètes (médiane 14%, 0 – 28%, n=16) par rapport aux deux autres taxons (médiane 6%, 0 – 17%, n=29 pour les bivalves et crustacés confondus) alors que le FOSA prend une plus grande importance chez les crustacés, avec un rapport FOSA/PFOS de $1,1 \pm 0,6$ contre $0,2 \pm 0,2$

pour les autres échantillons (bivalves et polychètes confondus). Ceci est également observable sur les données de l'estuaire de Gironde (Munoz *et al.*, 2017) et pourrait provenir de capacités métaboliques différentes entre les taxons (Galatius *et al.*, 2013 ; Gebbink *et al.*, 2016). Enfin, un échantillon de *Scrobicularia plana* collecté à l'automne 2017 présente un profil atypique dominé à 78% par le 6:2-diPAP (Figure 23). Aucune explication n'a encore pu être avancée sur cet échantillon puisque ce composé n'a pas été détecté dans les sédiments. Cependant, il est possible que ce polluant se trouve à des niveaux non négligeables dans les sédiments en suspension (non déterminés) ou qu'il présente une toxicocinétique spécifique chez *S. plana*, puisque des différences interspécifiques ont été précédemment observées (Choo, Lee et Oh, 2019).

C. Mise en relation des données d'imprégnation en PFAS et des caractéristiques trophiques des invertébrés benthiques

Les analyses statistiques ont été réalisées seulement sur les composés détectés pour au moins 70% des échantillons, soit deux PFCA (PFNA et PFDoDA), le L-PFOS, les fluorotéломères 6:2-FTSA et 8:2-FTSA, le FOSA et l'EtFOSAA. De plus, les valeurs inférieures aux limites de détections ont été remplacées par zéro.

Le plan de projection de la Figure 25 représente 66% de l'inertie totale du jeu de données. La première dimension est dirigée par le L-PFOS et les fluorotéломères (6:2-FTSA et 8:2-FTSA). Elle est bien corrélée avec le rapport isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$). La deuxième dimension est dirigée par le FOSA et l'EtFOSAA. Elle est corrélée au rapport isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) (Figure 25). Ce plan différencie les taxons les uns des autres. En effet, les crustacés (en noir) sont plus imprégnés en FOSA et EtFOSAA que les autres taxons, comme évoqué dans la partie précédente. De plus, comme discuté précédemment, les polychètes sont plus fortement imprégnés en PFNA, L-PFOS et fluorotéломères que les autres taxons alors que les bivalves apparaissent comme le taxon le moins imprégné en PFAS.

La Figure 24 et la Figure 25 illustrent également la corrélation entre les rapports isotopiques du carbone et de l'azote avec les niveaux de contamination en PFAS des invertébrés benthiques de l'estuaire de Seine. Les individus ayant une signature isotopique plus marine et potentiellement plus benthique ($\delta^{13}\text{C}$ moins négatif) présentent des teneurs plus élevées en FOSA, comme précédemment observé chez les oiseaux marins (Chapitre 3: Imprégnation chimique des oiseaux marins sous influence de leur écologie trophique), mais aussi en EtFOSAA et PFDoDA. De plus, les plus forts niveaux trophiques sont aussi plus fortement contaminés en PFNA, en FOSA, en EtFOSAA et en 6:2-FTSA. Ces composés sont connus comme étant bioamplifiables (Haukås *et al.*, 2007; Conder *et al.*, 2008; Kelly *et al.*, 2009; Lescord *et al.*, 2015; Munoz *et al.*, 2017; Simonnet-Laprade *et al.*, 2019). Hors, d'autres composés, tels que le PFOS, ne sont pas corrélés au $\delta^{15}\text{N}$ probablement du fait de sa faible gamme de

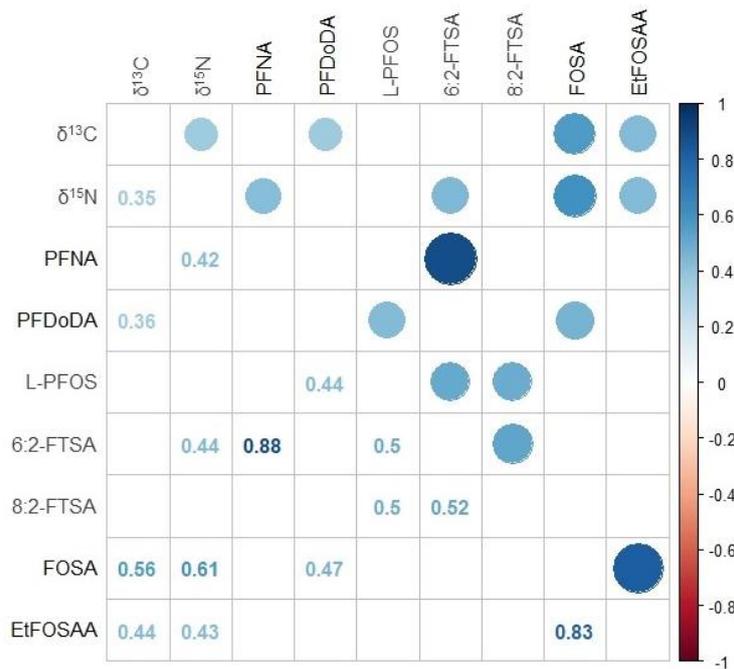


Figure 24 : matrice de corrélation (Pearson) des données PFAS et des données isotopiques acquises sur les invertébrés benthiques.

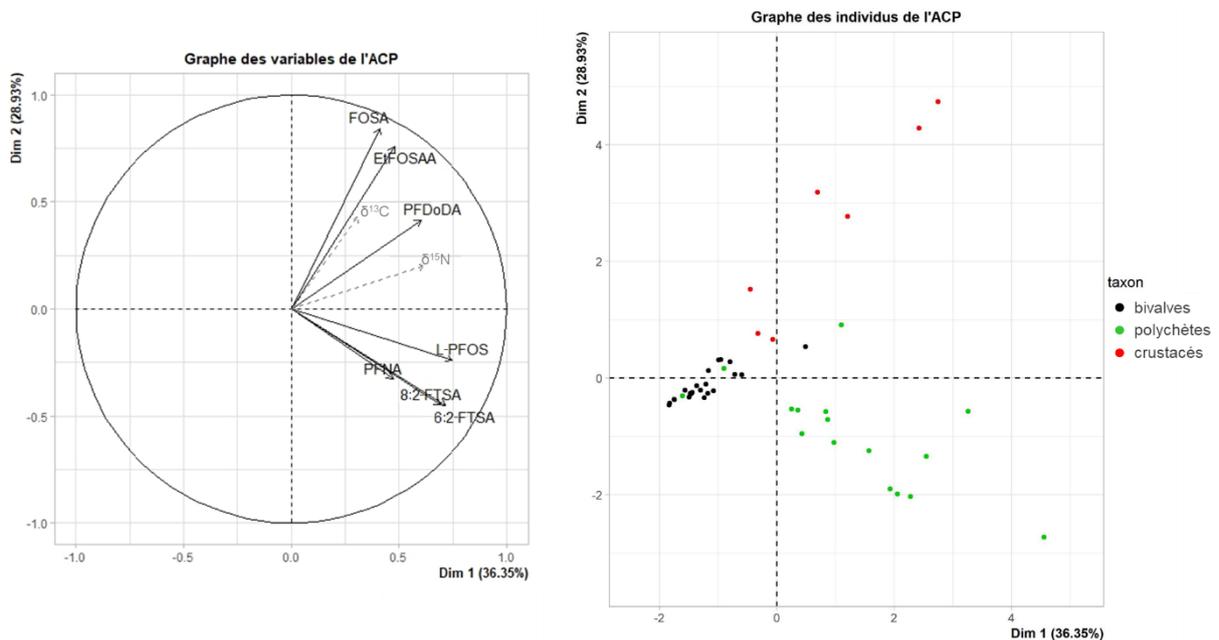


Figure 25 : Analyse en composantes principales des données PFAS acquises sur les invertébrés benthiques de l'estuaire de Seine. Les variables supplémentaires sont représentées par des flèches en pointillés grises. Sur le graphique des individus, les bivalves sont représentés en noir, les polychètes en vert et les crustacés en rouge.

variation (i.e. pas de prédateur supérieur) malgré leur potentiel de bioamplification connu (Conder *et al.*, 2008; Kelly *et al.*, 2009; Lescord *et al.*, 2015; Simonnet-Laprade *et al.*, 2019). Une explication potentielle serait que le PFNA, le FOSA, l'EtFOSAA et le 6:2-FTSA proviendraient de la dégradation d'autres PFAS plus complexes comme par exemple, le FOSA provenant de la biotransformation de l'EtFOSA (Brandsma *et al.*, 2011; Yeung et Mabury, 2013; Zabaleta *et al.*, 2017).

III. Soles communes

Les soles communes, *Solea solea* sont des « poissons plats » de l'ordre des Pleuronectiformes ayant des habitats différents selon la phase de leur cycle de vie. En effet, les larves sont amenées du large vers les milieux côtiers et estuariens par les courants. Une fois métamorphosées, les soles communes grandissent dans ces milieux à faible bathymétrie avant de repartir au large pour terminer leur croissance et se reproduire (Rochette *et al.*, 2013; Archambault *et al.*, 2016). Leur croissance se déroule donc dans des interfaces terre-mer où la pression anthropique peut être élevée. Elles sont alors potentiellement exposées à de forts niveaux de polluants via le contact de leur peau avec leur habitat, leur respiration ou encore leur alimentation (Mackay et Fraser, 2000; You *et al.*, 2011). Etant des prédateurs opportunistes, les soles communes ont un régime alimentaire varié composé d'invertébrés benthiques (Cabral, 2000).

Alors que très peu de données sur les stades juvéniles de la sole commune (G0 : juste après la métamorphose, G1 : après un an passé en nourricerie, et G2 : après deux ans passés en nourricerie) sont disponibles, la problématique est donc de savoir si les PFAS, polluants sur lesquels un focus est réalisé dans ce chapitre, sont plutôt accumulés ou bien dilués lors de la croissance de ces poissons en nourricerie. Pour ce faire, l'échantillonnage des soles communes a été effectué de façon à suivre deux cohortes (G0 printemps 2017 → G0 automne 2017 → G1 automne 2018 et G1 automne 2017 → G2 automne 2018).

A. Descriptions des soles communes

Plusieurs paramètres biométriques ont été relevés sur les juvéniles de soles communes. En effet, chaque individu a été mesuré et pesé. Les viscères ont également été pesés et, lorsque la taille du poisson était suffisante, le foie et les gonades ont été prélevés, pesés et analysés séparément. Les paramètres biométriques sont récapitulés dans le Tableau 31.

Ces paramètres ont servi à repartir les soles par classe d'âge de G0 à G2. Il est à noter que les G0 prélevées en juin venaient tout juste d'arriver dans l'estuaire (quelques semaines post-recrutement). De plus, la détermination du sexe des poissons (analyse visuelle, morphologique) a montré que tous les individus G2 analysés étaient des femelles.

Tableau 31 : paramètres biométriques par classe d'âge. nd : masse non déterminée.

	n	Taille totale (cm)	Masse (g)			
			totale	tractus	foie	gonades
G0 printemps	165	3,1 ± 0,8	0,3 ± 0,2	0,03 ± 0,02, n=132	0,01 ± 0,005, n=52	nd
G0 automne	98	10,6 ± 2,0	10,7 ± 6,5	0,7 ± 0,5	0,2 ± 0,1, n=92	nd
G1	25	20,9 ± 1,8	85,5 ± 24,0	4,1 ± 1,4	0,7 ± 0,3	nd
G2	11	26,6 ± 1,5	200,9 ± 29,9	7,0 ± 1,7	2,1 ± 1,0	2,7 ± 1,5

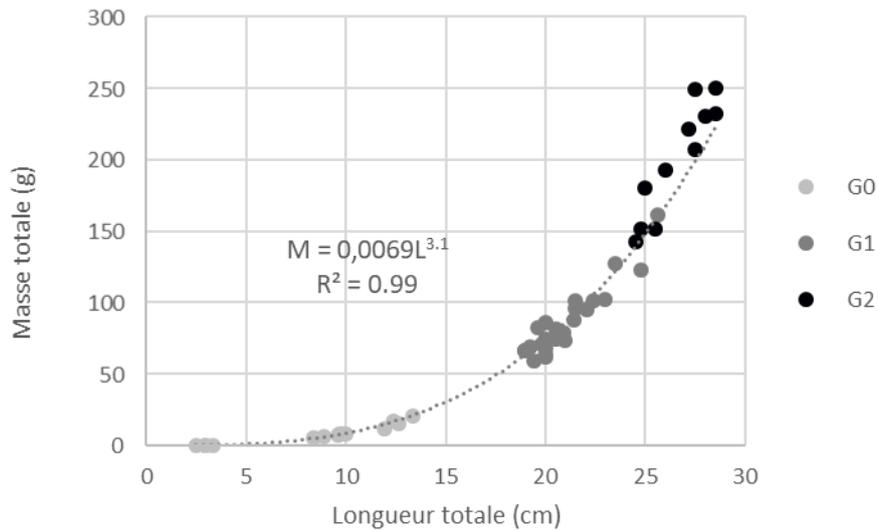


Figure 26 : longueur totale (en cm) en fonction de la masse totale (en g) des soles par classe d'âge (G0, G1 et G2).

Le Tableau 31 et la Figure 26 illustrent les différences significatives biométriques entre les classes d'âge des soles. En effet, les individus G0 sont significativement plus petits que les G1, ces derniers étant eux même plus petits que les G2. De plus, la croissance des soles est forte jusqu'au stade G1 puis, lorsqu'elles ont atteint une taille subadulte (autour de 24 cm, taille minimale de capture), les soles prennent principalement en masse. Ceci a déjà été montré pour plusieurs espèces de poissons qui, à des stades juvéniles, attribuent l'énergie préférentiellement à la croissance avant de la stocker ensuite sous forme de lipide à des stades de développement plus avancés (Deegan, 1986; Schultz et Conover, 1997; Mounier, 2019). Enfin, la relation taille-masse obtenue (Figure 26) de type $M = aL^b$ (où M est la masse totale en g et L la longueur totale en cm) est en bonne adéquation avec les estimations données par Fishbase (Froese et Pauly., 2019): $a=0,00759$ (0,00629 – 0,00915) et $b=3,06$ (3,00 – 3,12).

Sur la base de ces paramètres biométriques, les rapports hépato-somatiques et gonado-somatiques (RHS et RGS, respectivement) sont calculables comme suit :

$$RHS = \frac{\text{masse du foie}}{\text{masse totale du poisson}} * 100$$

$$RGS = \frac{\text{masse des gonades}}{\text{masse totale du poisson}} * 100$$

Ces rapports permettent d'appréhender d'une façon simple l'état physiologique des poissons. En effet, le RHS permet de savoir si les apports énergétiques sont suffisant par rapport à la dépense énergétique de l'individu (Htun-Han, 1978) alors que le RGS permet de connaître l'état de maturation des gonades (Htun-Han, 1978; Deniel, Blanc et Rodriguez, 1989).

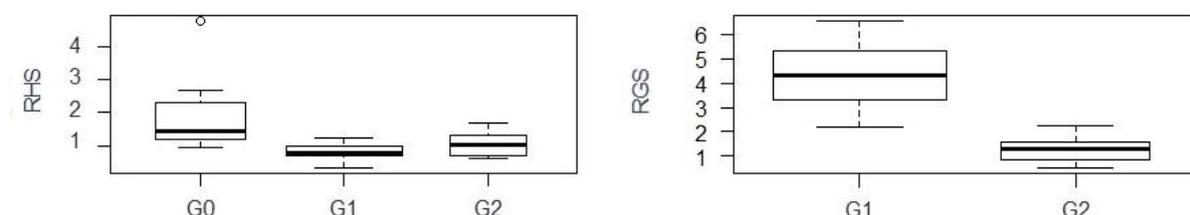


Figure 27 : rapport hépato-somatique (RHS) et rapport gonado-somatique (RGS) des soles par classe d'âge (G0, G1, G2 et G1, G2 respectivement).

Contrairement à la taille, le RHS et le RGS diminuent avec l'âge (Figure 27). En effet, les G0 (médiane : 1,46 (0,96 – 4,75)) ont un RHS significativement supérieur à celui des G1 (médiane : 0,81 (0,34 – 1,22)) et des G2 (médiane : 1,05 (0,62 – 1,67)). Ceci signifie que les soles ont puisé dans leurs réserves d'énergie pour grandir et, les plus fortes valeurs du RHS des G2 (médiane 1,0 (0,6 – 1,7) par rapport aux G1 (médiane 0,8 (0,3 – 1,2) montrent que les G2 commencent à refaire des stocks d'énergie (Deegan, 1986; Schultz et Conover, 1997) avant leur maturation sexuelle et leur migration vers le large pour se reproduire. En effet, les soles communes femelles ont une réserve lipidique importante avant la reproduction (Gökçe *et al.*, 2004). De plus, le RGS des G1 (4,33 (2,21 – 6,56)) est plus élevé que celui des G2 (médiane : 1,27 (0,52 – 2,25)), ce qui est contraire avec les observations reportées par West (1990). En effet, d'après la littérature compilée par cet auteur, la taille des gonades des poissons augmente avec le stade de développement ainsi que la taille ou l'âge du poisson. Cependant, la relation entre la taille (proxy de l'âge) des poissons juvéniles et leurs RGS ne sont pas aussi évidentes que pour des poissons matures (adultes) (West, 1990).

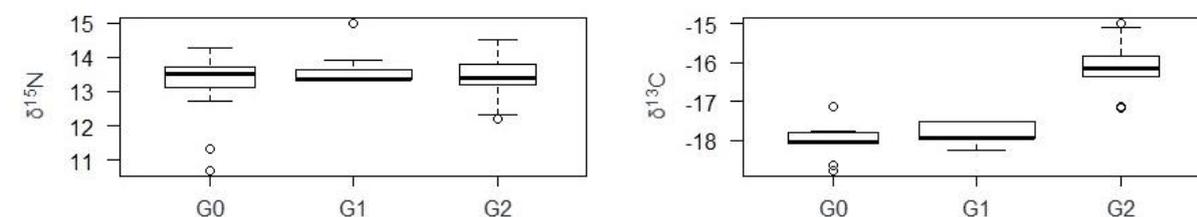


Figure 28 : rapports isotopiques de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) et du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) en ‰ des soles par classe d'âge (G0, G1, G2 et G1, G2 respectivement).

Le rapport isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) pour l'ensemble des soles est de 13,5‰ (10,7 – 15,0) (Figure 28) et ne varie pas en fonction de l'âge des soles. On peut ainsi considérer en première approche que les soles ont un même niveau trophique quel que soit leur stade de vie dans l'estuaire de Seine.

Cependant le rapport isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) est significativement plus élevé chez les G2 (-16,2‰ (-17,2 – -15,0)) que pour les G0 (-18,0‰ (-18,8 – -17,1)) et G1 (-17,9‰ (-18,3 – -17,5)) (Figure 28), indiquant que les G2 se nourrissent de proies d'origines plus marine que les plus jeunes stades de vie. Ceci montre un début de migration vers le large des G2, confirmé par leurs sites de capture plus au large de l'embouchure que ceux des autres classes d'âge.

B. Imprégnation des soles communes

1. Fréquence de détection des PFAS dans les soles communes

Parmi les 30 congénères de PFAS recherchés, les acides carboxyliques à chaîne courte PFBA, PFHxA, PFHpA et PFOA, les PFSA à chaîne courte PFBS, PFHxS et PFHpS, les fluorotélomères 4:2-FTSA, 6:2-FTSA et 10:2-FTSA, les diesters de phosphate (6:2-diPAP et 8:2-diPAP) ainsi que les FOSAA et MeFOSAA, PFECHS, NaDONA et HFPODA sont détectés dans moins de 30 % des échantillons de soles communes de l'estuaire de Seine. Les PFCA à chaîne moyenne et longue PFNA, PFDA, PFDoDA et PFTTrDA, le L-PFOS et le FOSA sont détectés dans plus de 70% des échantillons analysés (Tableau 32).

Cependant, les fréquences de détection peuvent varier entre les classes d'âge. En effet, elles augmentent avec l'âge pour certains PFCA : PFPeA (53%, 48%, 82%), PFUnDA (27%, 76% et 100%) et PFTTeDA (40%, 56%, 82%), alors qu'elles diminuent pour l'EtFOSAA (73%, 56%, 18%) et le 8:2-FTSA (40%, 32%, 9%). Le Br-PFOS a une fréquence de détection plus fluctuante (87%, 36%, 82%). Enfin, le PFDS est détecté à plus de 50% chez les G2, car il est détecté dans les gonades et le foie de ces individus, alors qu'il ne l'est jamais pour les G0 et les G1 pour lesquels les analyses ont été réalisées sur organisme entier éviscéré (avec foie et gonades). Dans les foies, le PFOA et le PFDS sont détectés à plus de 50%, et les PFCA PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFTTeDA, le PFOS (linéaire et ramifié), et le FOSA sont détectés dans plus de 70%. Dans les gonades, les PFCA PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA et le PFOS (linéaire et ramifié) sont détectés dans plus de 70% des échantillons, le PFTTrDA et le FOSA dans 57% des échantillons et le PFOA dans 43% des gonades (Tableau 32).

2. Niveaux d'imprégnation en PFAS des soles communes

Les niveaux de PFAS (somme des 30 composés analysés, les valeurs inférieures aux limites de détection sont remplacées par zéro, Figure 29) sont significativement plus élevés chez les G0 (n=15 pools, 4,1 ng.g⁻¹ pf (1,3 – 13,0)) que chez les G2 (n= 11 individus, 2,5ng.g⁻¹ pf (0,8 – 4,5), reconstituées). Les G1 présentent des niveaux intermédiaires (n=25 individus, 2,8 ng.g⁻¹ pf (1,3 – 7,3)). Les niveaux de PFAS retrouvés ici sont globalement plus forts que ceux retrouvés dans les flétans de mer de Barrent hormis pour les PFUnDA et PFDoDA (Carlsson et al., 2016) (Tableau 33). Cependant, les niveaux en Seine sont

Tableau 32 : récapitulatif des fréquences de détection (%) dans les échantillons de soles communes CHOPIN (G0 éviscérées : n=15 pools ; G1 éviscérées : n=25 individus ; G2 éviscérées, sans le foie ni les gonades : n=11 individus ; foies de soles G2 : n=7 ; gonades de soles G2 : n=7).

Groupe	Acronyme	Fréquence de détection (%)				
		soles G0	soles G1	soles G2	soles G2 foies	soles G2 gonades
PFCA	PFBA	0	0	0	0	0
	PFPeA	53	48	45	14	0
	PFHxA	0	0	0	0	0
	PFHpA	13	0	0	0	0
	PFOA	27	0	0	57	43
	PFNA	100	100	91	100	100
	PFDA	93	96	73	100	100
	PFUnDA	27	76	82	86	100
	PFDoDA	100	92	100	100	86
	PFTTrDA	87	92	27	71	57
	PFTeDA	40	56	64	71	29
PFSA	PFBS	0	0	0	0	0
	PFHxS	13	0	0	14	29
	PFHpS	0	0	0	0	0
	L-PFOS	100	100	100	100	100
	Br-PFOS	87	36	0	100	71
	PFDS	0	0	0	57	14
FOSA	FOSA	73	84	36	100	57
N-Alkyl FOSAA	FOSAA	0	0	0	0	0
	MeFOSAA	27	0	0	0	0
	EtFOSAA	73	56	18	14	14
FTSA	4:2-FTSA	0	0	0	0	0
	6:2-FTSA	13	0	0	0	0
	8:2-FTSA	40	32	0	29	43
	10:2-FTSA	0	0	0	0	0
diPAP	6:2-diPAP	0	0	0	0	0
	8:2-diPAP	0	0	9	0	0
Autres	HFPO-DA	0	0	0	0	0
	NaDONA	0	0	0	0	0
	PFECHS	0	0	0	0	0

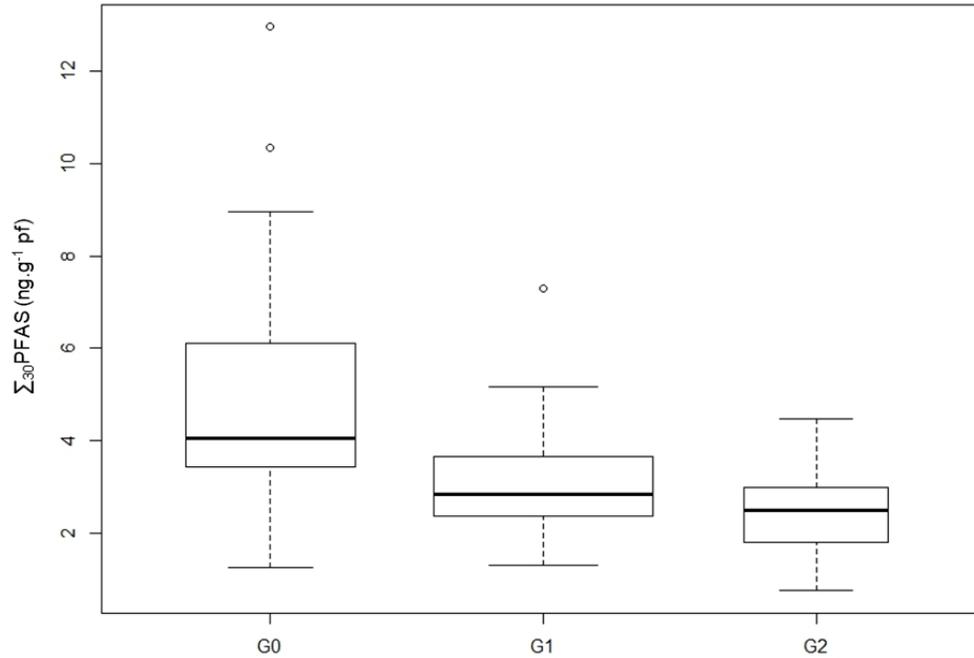


Figure 29 : Niveaux de PFAS (exprimé en ng.g^{-1} pf, représentés en somme des 30 PFAS analysés, avec les valeurs inférieures aux limites de détection remplacées par zéro) par stade de vie des soles. La ligne en gras représente la valeur médiane, les lignes supérieures et inférieures représentent les premiers et troisièmes quartiles et les extrémités des moustaches correspondent aux valeurs minimales et maximales du jeu de données, en excluant les valeurs aberrantes, représentées par des cercles. Pour les soles G2 dont les données étaient disponibles, les niveaux sont exprimés en masse reconstitués. Il est calculé comme suit :

$$\frac{\text{masse individu éviscéré sans foie ni gonades}}{\text{masse totale}} \times \text{Concentration}_{\text{individu éviscéré sans foie ni gonade}} + \frac{\text{masse foie}}{\text{masse totale}} \times \text{Concentration}_{\text{foie}} + \frac{\text{masse gonades}}{\text{masse totale}} \times \text{Concentration}_{\text{gonades}}$$

Tableau 33 : tableau récapitulatif des niveaux de PFAS en ng.g^{-1} pf retrouvées dans les poissons plats dans cette étude et dans la littérature (Carlsson et al., 2016; Munoz et al., 2017). Seuls les composés retrouvés dans tous les articles de la littérature sont détaillés ici.

	(Carlsson et al., 2016) mer de Barents flétans	(Munoz et al., 2017) estuaire de Gironde flet	cette étude estuaire de Seine sole commune
PFOA	nd	nd – 1,6	0,02 – 2,5
PFNA	0.03 – 0.3	0,2 – 7,9	0,2 – 12,0
PFDA	0.02 – 0.2	0,2 – 2,5	0,4 – 4,1
PFUnDA	0.1 – 1.2	0,1 – 1,9	0,1 – 1,3
PFDoDA	0.01 – 0.4	nd – 1,7	0,02 – 0,7
PFTTrDA	0.1 – 2.3	nd – 0,8	nd – 0,5
PFTeDA	nd	nd – 0,1	nd – 0,2
Br-PFOS	nd – 0,2	nd – 5,1	0,2 – 4,4
L-PFOS	0.2 – 1.7	0,75 – 22,0	0,7 – 19,2
FOSA	nd	0,1 – 3,8	0,1 – 2,4

bien plus faibles que ceux retrouvés chez les soles et les flets de l'estuaire de Gironde (Munoz et al., 2017) (Tableau 33). Enfin, les niveaux de ces composés dans le foie des soles étudiées ici (PFOS : médiane : 105 (28 – 266) ng.g⁻¹ pf ; PFOA : médiane : 9 (nd – 19) ng.g⁻¹ pf) sont supérieurs à ceux retrouvés dans les flets de la mer d'Ariake au Japon (PFOS : médiane : 65 (3 – 171) ng.g⁻¹ pf ; PFOA : médiane : 5 (nd – 8) ng.g⁻¹ pf) (Nakata *et al.*, 2006). Ainsi, les soles communes de l'estuaire de Seine sont plus imprégnées que les poissons plats provenant de haute mer ou de milieu côtier (Nakata *et al.*, 2006; Carlsson *et al.*, 2016) mais elles sont moins imprégnées que les poissons plats (flets et soles communes) de l'estuaire de Gironde (Munoz *et al.*, 2017). Il est tout de même à noter que les soles étudiées ici sont des juvéniles, contrairement aux études de Carlsson et al. (2016) et Nakata et al. (2006). De plus, comme vu précédemment et remarqué par Munoz et al. (2017) en Gironde, le niveau d'imprégnation en PFAS diminue avec l'âge.

3. Abondance relative des PFAS dans les soles communes

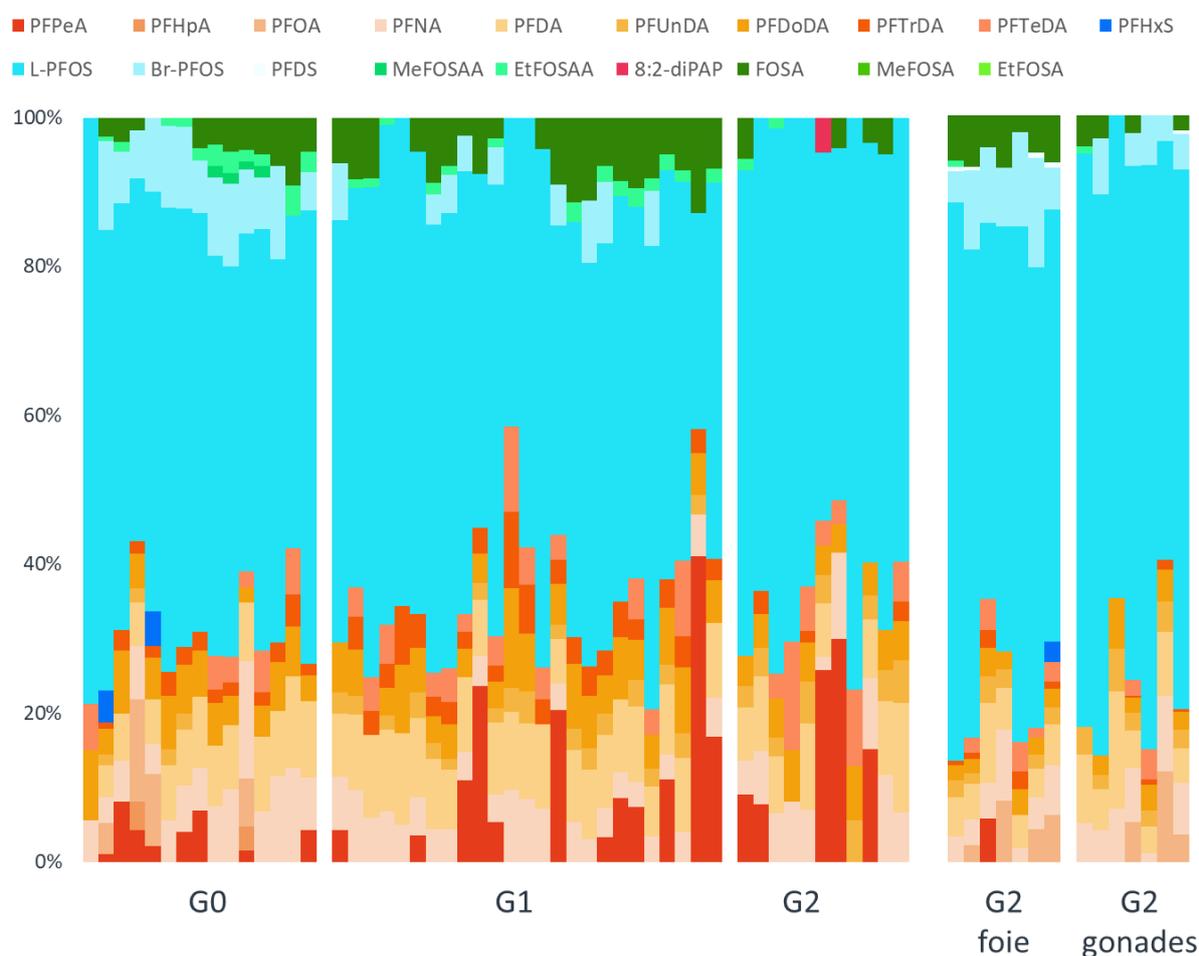


Figure 30 : abondance relative des 30 PFAS recherchés dans les soles éviscérées (G0, G1 et G2) ainsi que dans le foie et les gonades des soles G2.

L'abondance relative des PFAS dans les soles est très largement dominée par le L-PFOS (60% (29 – 79 %), Figure 30) ce qui est en accord avec la littérature disponible sur les poissons plats (Nakata *et al.*, 2006; Munoz *et al.*, 2017) ainsi que sur d'autres espèces de poissons (Martin *et al.*, 2003; Lescord *et al.*, 2015; Simonnet-Laprade *et al.*, 2019). Les profils de contamination des soles diffèrent peu avec le stade de vie (G0 vs G1 et G0 vs G2) : une diminution de l'abondance du Br-PFOS (G0 (médiane 9% (nd – 12%) – G1 (médiane : nd (nd – 8%) et G0 – G2 (nd)) et une augmentation du PUnDA (G0 (médiane : nd (nd – 2%) – G1 (médiane : 2% (nd – 4%) et G0 – G2 (médiane : 4% (nd – 6%)) (Figure 30). La diminution de l'abondance relative du Br-PFOS avec le stade de vie est probablement liée à l'absorption et la rétention préférentielle du L-PFOS par rapport au Br-PFOS (Sharpe *et al.*, 2010) et donc l'excrétion préférentielle du Br-PFOS. Enfin, l'augmentation de l'abondance relative du PFCA à chaîne longue PUnDA avec le stade de vie est sûrement liée à l'absorption préférentielle de ce composé par rapport aux PFCA à chaîne plus courte (PFOA, PFDA) (Jeon *et al.*, 2010).

C. Mise en relation des données d'imprégnation en PFAS et des caractéristiques trophiques et biométriques des soles communes

Les analyses statistiques ont été réalisées seulement sur les composés détectés dans au moins 70% des échantillons soit quatre PFCA (PFNA, PFDA, PFDODA et PFTrDA), le L-PFOS et le FOSA. Le PFDA étant très bien corrélé aux autres composés (Figure 31), il n'a pas été inclus lors de l'ACP afin de réduire le nombre de variables considérées. De même, la taille, la masse et le RGS étant aussi bien corrélés, seule la taille est représentée sur l'ACP. Pour ces analyses, les valeurs inférieures aux limites de détections ont été remplacées par zéro.

Le plan présenté par la Figure 32 représente 76% de la variabilité. La première dimension est dirigée par le L-PFOS, le PFDODA et le PFTrDA et, dans une plus faible mesure, les autres composés. Cette dimension est aussi bien corrélée au RHS et négativement corrélée à la taille des soles. La seconde dimension est dirigée par les PFCA (PFNA, PFTrDA et PFDODA) ; elle est corrélée au rapport isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et négativement corrélée au RHS. Ces deux figures (Figure 31 et Figure 32) permettent d'observer la dilution par la croissance des PFAS dans les soles comme déjà évoqué dans la littérature, notamment sur l'estuaire de Gironde (Munoz *et al.*, 2017; Mounier, 2019). De plus, la source de carbone d'origine marine ou estuarienne estimée par le $\delta^{13}\text{C}$ est aussi visible sur ces figures. De fait, les soles G2 ont un habitat d'alimentation plus marin ($\delta^{13}\text{C}$ moins négatif) que les autres stades de vies et sont aussi moins imprégnées par les PFAS. Plus précisément, le PFTrDA (-0,52) est négativement corrélé au $\delta^{13}\text{C}$, comme précédemment vu pour d'autres organismes (Chapitre 3: Imprégnation chimique des oiseaux marins sous influence de leur écologie trophique). Le niveau trophique de l'individu indiqué par le rapport isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) est négativement corrélé à

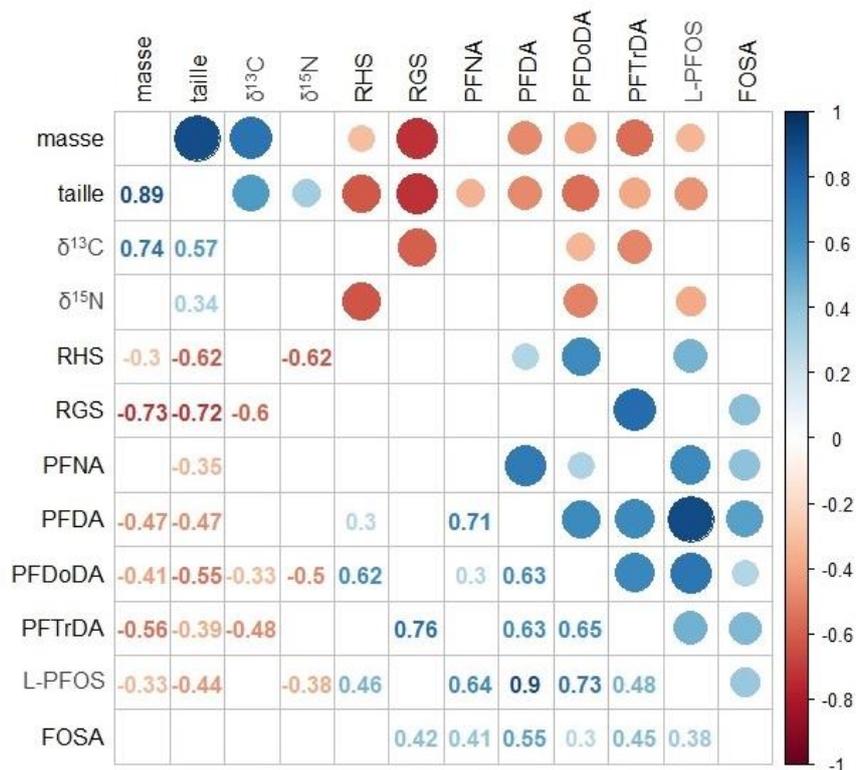


Figure 31 : matrice de corrélation (Pearson) des données PFAS et des paramètres descriptifs des soles CHOPIN.

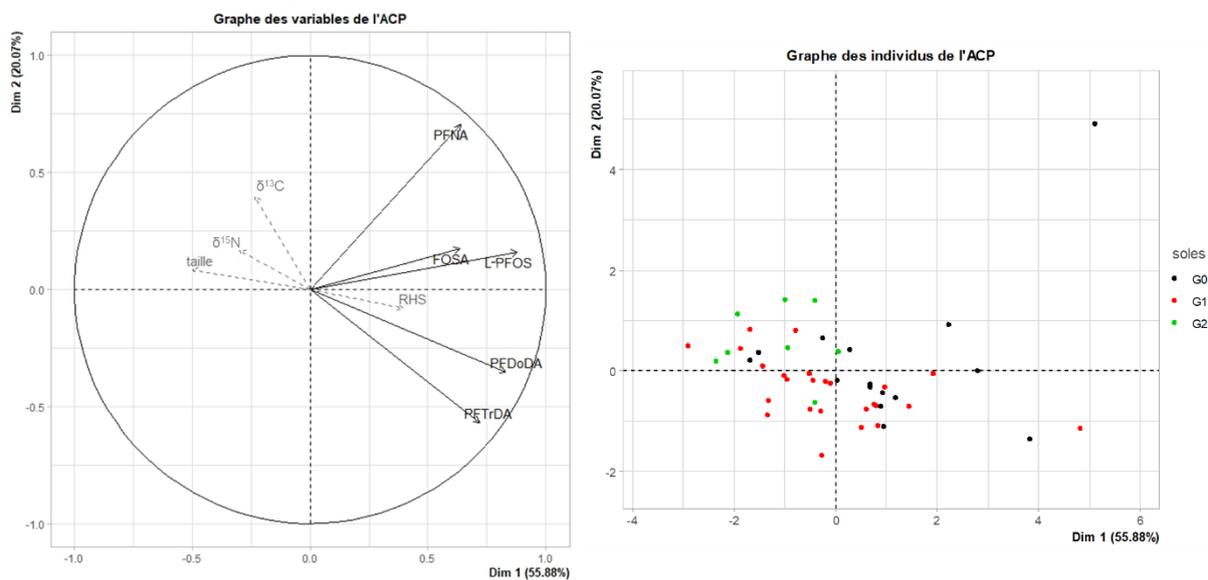


Figure 32 : Analyse en composantes principales des données PFAS acquises sur les soles juvéniles de l'estuaire de Seine. Les variables supplémentaires sont représentées par des flèches en pointillés grises. Sur le graphique des individus, les soles G2 sont représentés en vert, les soles G1 en rouge et les soles G0 en noir.

la concentration des PFCA à chaînes longues (PFDoDA et PFTTrDA) (Figure 31 et Figure 32). Ce constat contraire à ce qui est connu dans la littérature (Loi *et al.*, 2011; Munoz *et al.*, 2017; Simonnet-Laprade *et al.*, 2019) est potentiellement lié à la faible gamme de variation du $\delta^{15}\text{N}$ chez les soles communes échantillonnées (Figure 28). La relation entre les concentrations en PFAS et les paramètres biométriques (taille et masse), utilisé comme proxy de l'âge des soles, est aussi visible sur ces figures (Figure 31 et Figure 32), en lien avec la distribution des individus selon la première dimension. Puisque les rapports isotopiques de l'azote et de carbone varient peu entre les G0 et les G1, un changement important de régime alimentaire est écarté pour expliquer la diminution de l'imprégnation chimique en PFAS des soles juvéniles au fur et à mesure de leur croissance. L'âge, probablement en lien avec une variation de l'importance relative des voies d'expositions, apparaît donc comme le principal déterminant du niveau de contamination des soles.

IV. Transferts

A. Occurrence et abondance relative : bilan multi-compartiments

Certains composés ne sont jamais ou que très rarement détectés, quel que soit le compartiment étudiés. C'est le cas pour le 4:2-FTSA, le HFPO-DA et le NaDONA qui n'ont jamais été détectés mais aussi pour le PFBA, PFHpS, le PFECHS, le FOSAA, le MeFOSA, le 6:2-diPAP et le 8:2-diPAP qui n'ont été détectés dans seulement quelques échantillons, toutes matrices confondues. Ceci montre leur faible occurrence dans l'estuaire de Seine.

D'autres PFAS sont principalement détectés dans les sédiments (PFHxA, PFOA, PFBS, PFHpS, PFDS et 6:2-FTSA) montrant que cette matrice peut être une source d'exposition pour le biote. Au contraire, certains ne sont détectés que dans les échantillons biologiques (PFPeA, PFTeDA, PFTTrDA, FOSA et 8:2-FTSA), indiquant un potentiel effet de seuil pour les composés bioaccumulables (PFTeDA, PFTTrDA, FOSA et 8:2-FTSA). En effet, ces composés pourraient être présents dans les sédiments mais à de très faibles concentrations, inférieurs aux limites de détections, et du fait des phénomènes de bioaccumulation, voire de bioamplification, ces composés sont détectés dans le biote. De plus, la détection du PFPeA dans les matrices biologiques est relativement inattendu du fait de sa faible longueur de chaîne carbonée (C5). Cependant, il pourrait provenir de la métabolisation du 8:2-FTOH (non recherché dans cette étude) comme déjà montré après une exposition orale chez le cochon (Xie *et al.*, 2020).

Enfin, le PFHpA, le PFNA, le PFDA, le PFUnDA, le PFDoDA, les L-PFOS et Br-FOS, le MeFOSAA et le EtFOSAA ainsi que le 10:2-FTSA ont été détectés dans la majorité des échantillons. Le L-PFOS et les PFCA à chaîne longue représentent aussi une grande partie de la contamination en PFAS.

B. Facteur d'accumulation du sédiment vers le biote : BSAF

Afin de mieux appréhender ces transferts de polluants du sédiment vers les organismes benthiques, un facteur de bioaccumulation du sédiment vers le biote (BSAF) peut être utilisé. Pour les PFAS, le BSAF est défini comme la concentration en ng.g^{-1} pf dans l'organisme divisé par la concentration en ng.g^{-1} COT du sédiment (Zhao *et al.*, 2013; Bertin *et al.*, 2014; Simonnet-Laprade *et al.*, 2019), en considérant des échantillons biologiques et sédimentaires prélevés sur les mêmes sites et au même moment. De plus, pour un composé donné, lorsque au moins une des deux concentrations (organisme ou sédiment) est inférieure aux limites de détection, le BSAF n'est pas calculé.

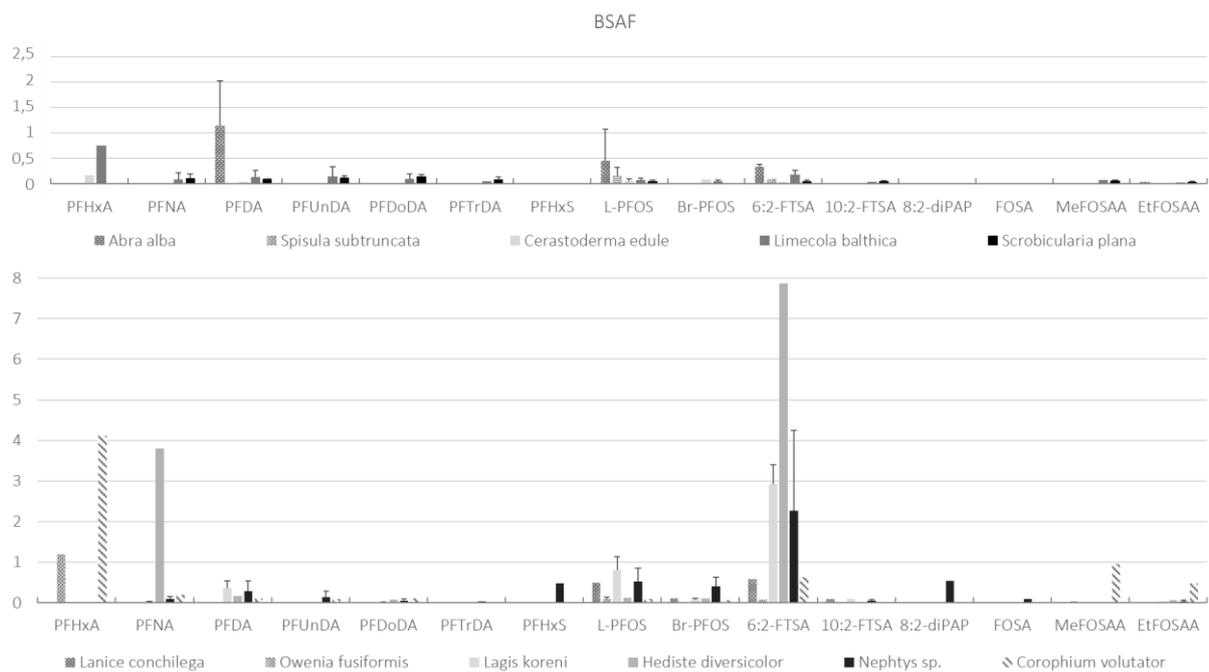


Figure 33 : BSAF et BSAF moyens (lorsque les barres d'erreur sont dessinées) obtenus pour chaque couple sédiment-invertébré plausible (échantillonnés sur le même site durant la même période).

Les résultats obtenus sont extrêmement variables si l'on considère l'ensemble des taxons et des composés et sont compris entre 0,002 et 7,9 (Figure 33). La variabilité des BSAF est liée à celle du niveau de contamination du sédiment mais aussi à celle entre les espèces d'invertébrés benthiques. Les valeurs moyennes retrouvées en estuaire de Seine sont inférieures à celles retrouvées dans l'estuaire de Gironde, y compris pour des espèces communes comme la *Scrobicularia plana* (Tableau 32) (Munoz *et al.*, 2017). Cependant, les BSAF calculés ici sont supérieurs à ceux retrouvés pour d'autres espèces (Tableau 32) (Higgins *et al.*, 2007; Bertin *et al.*, 2014). Hors, comme le montre la variabilité des valeurs de BSAF dans le Tableau 32, ce descripteur fluctue en fonction de l'écosystème et de l'espèce étudiée (ex Bertin *et al.*, 2014; Higgins *et al.*, 2007; Munoz *et al.*, 2017). En effet, le BSAF dépend de la qualité des sédiments (Burkhard *et al.*, 2013) mais aussi des différents taux

Tableau 34 : Valeurs de BSAF (moyenne \pm écart-type, ou valeur si une seule valeur est disponible) retrouvés dans la littérature (Higgins et al., 2007; Bertin et al., 2014; Munoz et al., 2017) et cette étude. nc : non calculée.

Composés	Higgins et al., 2007	Bertin et al., 2014	Munoz et al., 2017			cette étude			
	<i>Lumbriculus variegatus</i>	chironomes	<i>Scrobicularia plana</i>	crabes	polychètes	<i>Scrobicularia plana</i>	bivalves	crustacés	polychètes
PFHxA	nc	nc	nc	nc	nc	nc	0,46 \pm 0,41	4,12	1,20
PFHpA	nc	nc	nc	13 \pm 12	19 \pm 7	nc	nc	nc	nc
PFOA	nc	nc	0,23	20 \pm 6	45 \pm 16	nc	nc	nc	nc
PFNA	nc	nc	0,38 \pm 0,19	17 \pm 10	74 \pm 24	0,11 \pm 0,08	0,09 \pm 0,09	0,19	0,80 \pm 1,68
PFDA	nc	nc	0,66 \pm 0,29	4,5 \pm 0,76	5,6 \pm 3,1	0,09 \pm 0,01	0,33 \pm 0,56	0,11	0,31 \pm 0,18
PFUnDA	0,44 \pm 0,11	0,02	0,93 \pm 0,48	3,2	1,6 \pm 0,9	0,12 \pm 0,03	0,11 \pm 0,09	0,08	0,08 \pm 0,13
PFDoDA	0,45 \pm 0,08	0,004	1,5 \pm 0,74	4,4 \pm 1,3	1,2 \pm 1,0	0,15 \pm 0,03	0,12 \pm 0,07	0,11	0,04 \pm 0,04
PFTTrDA	nc	0,042	2,9 \pm 0,58	6 \pm 1,3	5,5 \pm 3,6	0,09 \pm 0,04	0,08 \pm 0,04	nc	0,03
PFTeDA	nc	0,004	3	5,7 \pm 2,1	2,5 \pm 1,1	nc	nc	nc	nc
PFHxS	nc	nc	1,6	40 \pm 17	42 \pm 41	nc	nc	nc	0,48
Br-PFOS			0,73	7,9 \pm 6,5	55 \pm 96	nc	0,06 \pm 0,03	0,06	0,24 \pm 0,22
L-PFOS	0,83 \pm 0,20	0,023	0,84 \pm 0,49	6,4 \pm 1,6	17 \pm 22	0,05 \pm 0,02	0,13 \pm 0,26	0,09	0,51 \pm 0,37
PFDS	nc	nc	1,2	3	4,9 \pm 7,0	nc	nc	nc	nc
MeFOSAA	nc	nc	0,44	0,41	2,4 \pm 0,6	0,06 \pm 0,02	0,06 \pm 0,02	0,95	0,02 \pm 0,01
EtFOSAA	nc	nc	0,63	nc	1,6 \pm 0,1	0,03 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01	0,482	0,04 \pm 0,02
FOSA	nc	0,098	7,8 \pm 1,9	6,9 \pm 0,68	18 \pm 5	nc	nc	nc	0,09
6:2-FTSA	nc	0,018	nc	nc	nc	0,05 \pm 0,02	0,13 \pm 0,12	0,63	2,64 \pm 2,39
10:2-FTSA	nc	nc	nc	nc	nc	0,05 \pm 0,02	0,04 \pm 0,01	nc	0,07 \pm 0,03
8:2-diPAP	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	0,54

d'accumulation propres à chaque espèce (Choo, Lee et Oh, 2019). Les plus fortes valeurs de BSAF pour les PFCA sont relevées sur les PFDA et PFNA (C8 et C9 PFCA) alors que les PFCA à chaînes longues présentent de plus faibles valeurs (Tableau 32). Ceci a aussi été observé lors d'exposition en laboratoire ou en estuaire de Gironde (Higgins et al., 2007; Munoz et al., 2017), probablement du fait de la cinétique de désorption de ces composés qui pourrait contrôler leur bioaccessibilité (Chen *et al.*, 2016). Cette observation est particulièrement remarquable chez *Hediste diversicolor* (Figure 33) qui présente un BSAF de 3,8 pour le PFNA. Cette espèce, également échantillonnée dans le cadre de l'étude en estuaire de Gironde (Munoz *et al.*, 2017), présentait là aussi des valeurs de BSAF plus importantes que les autres espèces, sûrement en lien avec le plus faible taux d'élimination de ce composé chez les polychètes (Higgins *et al.*, 2007; Munoz *et al.*, 2017). Enfin, les plus faibles valeurs de BSAF des bivalves par rapport aux autres taxons sont probablement une conséquence des différentes voies d'expositions mise en jeu. De fait, les bivalves sont exclusivement dépositivores, dépositivores-suspensivores ou suspensivores, alors que certains polychètes et crustacés sont omnivores voire carnivores (Figure 21) comme évoqué par Munoz et al. (2017). Enfin, du fait des grandes variations de niveaux de PFAS par secteur ainsi que la variation des communautés benthiques entre eux, il n'a pas été possible de réaliser des comparaisons entre les secteurs.

Afin de mieux comprendre la variabilité des BSAF, les corrélations entre ces valeurs et les paramètres explicatifs liés aux sédiments ont été calculées (Tableau 34). Les PFUnDA et PFDoDA sont plus fortement bioaccumulés lorsque le sédiment est fin. Ces deux composés sont au contraire moins bioaccumulés dans des sédiments dont la matière organique est d'origine marine que des sédiments dont la matière organique est d'origine fluviale. Au contraire, le L-PFOS serait plus bioaccumulé dans des sédiments dont la matière organique est d'origine marine. Ceci pourrait être relié aux différences de bioaccumulation observées avec la salinité et probablement reliée à une différence de biodisponibilité des polluants (Van Ael *et al.*, 2013). En effet, la salinité moyenne à l'embouchure (Balise A) était de 25,5 en 2017 contre 11,1 la même année à Fatouville⁴ (point juste à l'amont du pont de Normandie, au pied duquel le point de prélèvement FNR8 le plus en amont de l'estuaire est situé). Cependant ces données sont peut-être biaisées par le fait que les corrélations sont calculées sur l'ensemble des BSAF, comprenant plusieurs espèces d'invertébrés benthiques et non pas espèces par espèces. En effet, ces analyses statistiques ne sont pas réalisables par espèce car le nombre de répliques est trop faible ($n \leq 4$ sauf pour le BSAF du L-PFOS chez *Scrobicularia plana*, $n=6$, où aucune corrélation n'est détectée).

⁴ <https://indicateurs.seine-aval.fr/cartographie/thematique/3/motcle/1>

Tableau 35 : tableau des corrélations entre les valeurs des BSAF et les paramètres explicatifs liés aux sédiments. ns : corrélation non significative (p -value = 0,05).

	$\delta^{13}\text{C}$	COT	C/N	Fraction <63 μm (%)
PFUnDA	-0,66	ns	ns	0,71
PFDODA	-0,76	0,71	0,81	0,88
L-PFOS	0,46	ns	ns	ns
Br-PFOS	ns	ns	ns	ns
6:2-FTSA	ns	ns	ns	ns

C. Transfert trophique

Afin de mieux comprendre la dynamique trophique des PFAS, plusieurs descripteurs peuvent être utilisés. Ils ont été calculés pour les composés détectés dans au moins la moitié des échantillons d'invertébrés et de soles (G0, G1 et G2) (PFNA, PFDA, PFDODA, PFTrDA, L-PFOS et FOSA). Les BMF ont été calculé uniquement pour les couples proie-prédateur pour lesquels les concentrations étaient supérieures aux limites de détections.

1. Facteur de bioamplification : BMF

Une première approche est de calculer un facteur de bioamplification (BioMagnification Factor, BMF) sur la base des concentrations exprimées en ng.g^{-1} poids frais:

$$BMF = \frac{\text{concentration dans le prédateur}}{\text{concentration dans la proie}}$$

Les BMF ont été calculés pour chaque couple proie-prédateur pêché sur le même secteur (Fosse nord, Embouchure ou Fosse sud) et durant la même période (printemps ou automne 2017). De plus, seules les proies retrouvées dans les contenus stomacaux des soles pêchées à ces endroits et ces périodes ont été retenues ici.

Les BMF sont compris entre 0,2 et 15,9 pour les G0 et 0,1 et 16,8 pour les G1 (Figure 34). Cette forte variabilité des BMF découle de la variabilité des niveaux des invertébrés et des soles précédemment évoquées (Niveaux de contamination des invertébrés benthiques par les PFAS et Niveaux de contamination des soles communes par les PFAS). Cependant, les BMF moyens étant supérieurs à 1 dans la majorité des cas suggèrent qu'il y a bioamplification de ces composés, comme ce qui avait déjà été montré dans l'estuaire de la Gironde (Munoz *et al.*, 2017).

Un des biais de ce facteur est qu'il ne prend en compte qu'une seule proie par prédateur. Il faudrait donc que le prédateur se nourrisse d'une seule espèce. Hors, ce n'est pas le cas de la sole. De plus, ce facteur implique que, d'une part, il doit y avoir un niveau trophique de différence entre la proie et le prédateur et d'autre part, ce dernier doit être dans un état d'équilibre avec son environnement (Weisbrod *et al.*, 2009).

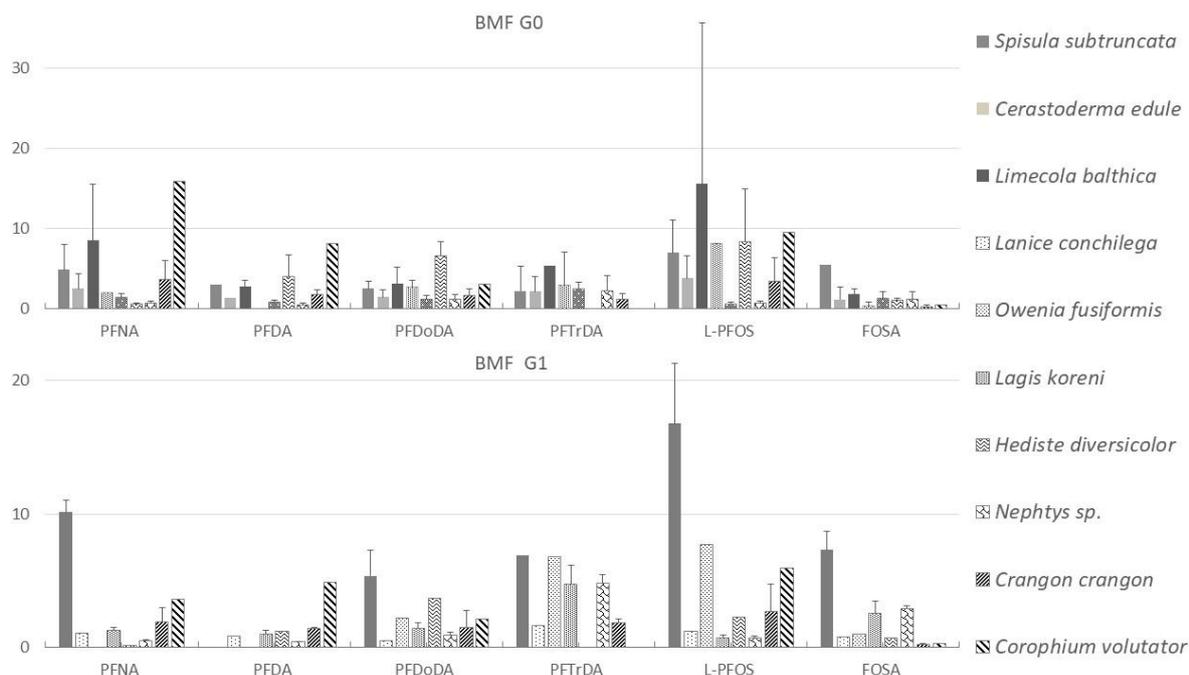


Figure 34 : BMF et BMF moyens (lorsque les barres d'erreur sont dessinées) obtenus pour chaque couple proie-prédateur plausible (proie retrouvé dans le contenu stomacal du prédateur, les deux pêchés sur la même zone durant la même période).

2. BMF normalisé au niveau trophique

Pour corriger le biais de l'écart de niveau trophique entre la proie et le prédateur, le facteur de bioamplification corrigé par le niveau trophique (TL) est calculé comme suit (Conder *et al.*, 2012):

$$BMF_{TL} = 10^{\frac{\log(BMF)}{TL_{prédateur} - TL_{proie}}}$$

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

Où le niveau trophique (TL) de base d'un consommateur primaire est fixé à 2 et $\Delta^{15}N$ est le facteur d'enrichissement isotopique moyen. Si aucune connaissance spécifique du réseau trophique étudié n'est disponible, alors, il est recommandé d'utiliser la valeur 3,4 ‰ (Borgå *et al.*, 2012).

La forte variabilité des BMF_{TL} est due, comme pour celle des BMF, à celle des niveaux de contamination des différentes proies des soles. Cependant, pour chaque composé, la variabilité des BMF_{TL} au sein d'une même espèce est moins importante que celle des BMF. Pour les G0, les BMF_{TL} des acides carboxyliques à chaîne longue sont systématiquement supérieurs à 1 (1,1 - 6,1 pour le PFDODA et 1,5 - 14,8 pour le PFTrDA) (Figure 35). Cette tendance est aussi vérifiée pour les G1 (1,1 - 7,1 pour le PFDODA et 1,3 - 13,3 pour le PFTrDA) sauf avec l'espèce *Lanice conchilega* (0,2 pour le PFDODA et 0,6 pour le PFTrDA) (Figure 35).

Finalement, l'approche par facteur de bioamplification (BMF ou BMF_{TL}) est facile et rapide à mettre en œuvre. Cependant, l'importante variabilité des résultats est liée au couple d'espèces considéré ce qui réduit son caractère prédictif. Il est également possible de calculer les BMF sur la base du bol alimentaire des prédateurs afin de prendre en compte la variabilité des niveaux de contamination des principales proies.

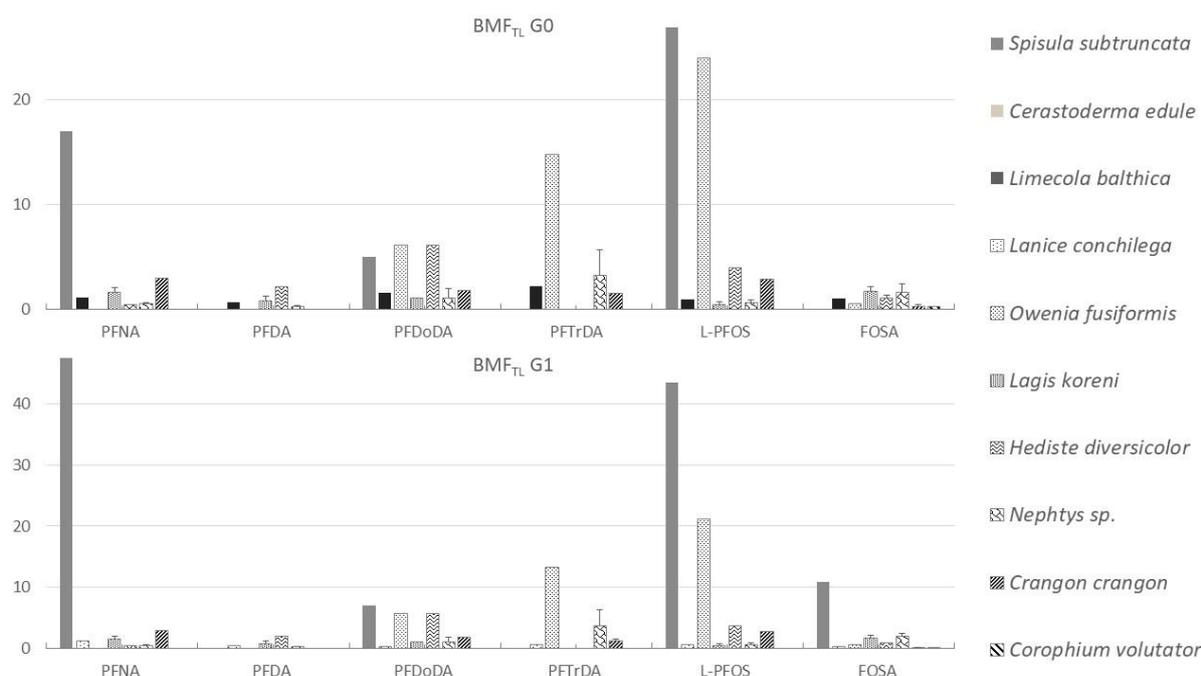


Figure 35 : BMF_{TL} et BMF_{TL} moyens (lorsque des barres d'erreur sont dessinées) obtenus pour chaque couple proie-prédateur plausible (proie retrouvé dans le contenu stomacal du prédateur, les deux pêchés sur la même zone durant la même période).

3. Facteur d'amplification trophique (TMF)

Dans ce contexte, il apparaît essentiel de se tourner vers le facteur d'amplification trophique (TMF). En effet, ce facteur est égal à la puissance de dix de la pente du modèle linéaire généralisé mixte (GLMM) entre le logarithme de la concentration du polluant des individus en ordonnée, et le niveau trophique des organismes en abscisse. Le TMF décrit ainsi le comportement du contaminant dans un réseau trophique (Gobas *et al.*, 2009) en le considérant dans son ensemble. Ce facteur permet ainsi une approche holistique et plus intégratrice des données disponibles. De plus, bien que le BMF_{TL} soit déterminé seulement à partir d'un seul couple proie-prédateur, il a l'avantage d'être directement comparable au TMF. Ici, le package R « LMEC » (Vaida et Liu, 2012) a été utilisé pour le calcul des TMF. En effet, il a l'avantage de tenir compte des valeurs inférieures aux limites de détection, de la variabilité intra- et inter-spécifique (effet aléatoire) ainsi que de prendre en compte l'hétérogénéité des effectifs.

Tableau 36 : Valeurs de TMF (et interval de confiance à 95%) du PFNA, du PFDA, du PFDoDA, du PFTrDA, du PFOS et du FOSA reportées pour des réseaux trophiques aquatiques. (Martin et al., 2004; Tomy et al., 2004, 2009; Houde, Bujas, et al., 2006; Kelly et al., 2009; Loi et al., 2011; Xu et al., 2014; Munoz et al., 2017) (adapté de la thèse de Caroline Simonnet-Laprade, 2017)

	site	Réseau trophique	PFNA	PFDA	PFDoDA	PFTrDA	PFOS	FOSA
cette étude	Estuaire de Seine	réseau trophique de la sole	1,9 (1,7–2,0)	2,2 (2,0–2,4)	1,3 (1,3–1,4)	2,5 (2,0–3,2)	1,3 (1,3–1,4)	2,4 (2,1–2,7)
Munoz et al., 2017	Estuaire de la Gironde	réseau trophique benthique	3,1 (2,7–3,5)	1,7 (1,6–1,9)	1,1 (0,9–1,2)	0,7 (0,5–0,9)	2,5 (2,3–2,6)	2,3 (2,2–2,4)
	Estuaire de la Gironde	réseau trophique démersal	0,9 (0,8–1,0)	1,0 (0,9–1,0)	1,3 (1,1–1,4)	1,0 (0,9–1,0)	0,9 (0,9–1,0)	1,2 (1,2–1,3)
	Estuaire de la Gironde	réseau complet	1,5 (1,4–1,6)	1,2 (1,1–1,2)	1,2 (1,2–1,3)	1,1 (1,0–1,2)	nr	1,9 (1,9–2,0)
Tomy et al., 2004	Est arctique	mammifères marins, oiseaux, poissons, bivalves et zooplancton	nr	nr	nr	nr	3,1	nr
Tomy et al., 2009	Ouest Arctique Canadien	mammifères marins, poissons, zooplancton	3,8 (2,9–6,2)	6,3 (3,3–12,1)	nr	nr	6,3 (2,4–16,6)	1,9 (1,5–2,3)
Kelly et al., 2009	Arctique Canadien	mammifères marins, oiseaux, poissons, bivalves et phytoplancton	7,0 (5,0–9,9)	8,3 (5,7–12,1)	4,8 (3,9–5,9)	nr	17,4 (11,9–26,0)	5,1 (2,9–8,8)
Houde et al., 2004	Port de Charleston (Etats Unis)	dauphins, poissons et zooplancton	2,4 ± 3,1	2,2 ± 2,4	0,6 ± 0,8	nr	1,8 ± 1,2	5,0 ± 7
	Baie de Sarasota (Etats Unis)		nr	nr	nr	nr	6,3 ± 5,9	nr
Xu et al., 2014	Lac Taihu (Chine)	Aigrette, poissons, proies benthiques, zooplancton, phytoplancton	2,1	3,7	2,4	nr	2,9	nr
Loi et al., 2011	Réserve naturel de Mai Po Marshes (Chine)	poissons, proies benthiques et zooplancton	1,0	1,5	1,4	nr	1,3	nr

Les valeurs obtenues pour ces données ainsi que celles retrouvées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 35. Les six PFAS sélectionnés sur la base de leur fréquence de détection dans le biote présentent des valeurs de TMF supérieures à 1. Ils apparaissent donc bioamplifiables. Ces valeurs de TMF sont cohérentes avec celles obtenues pour l'estuaire de Gironde (Munoz *et al.*, 2017) et avec celles obtenues dans différents écosystèmes marins (Martin *et al.*, 2004; Tomy *et al.*, 2004, 2009; Houde, Bujas, *et al.*, 2006; Loi *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2014) mais sont plus faibles que celles obtenues dans un réseau trophique arctique Canadien (Kelly *et al.*, 2009). En effet, même si l'écart entre les niveaux trophiques, compris entre 1,0 pour l'espèce *Abra alba* et 3,1 pour une sole G2, est suffisant pour une détermination robuste du TMF (Borgå *et al.*, 2012), il reste faible par rapport à celui d'autres études comprenant des réseaux trophiques allant d'espèces planctoniques à des mammifères marins.

La Figure 36 donne une représentation des TMF et des BMF_{TL} . Aucun des BMF_{TL} ne suit parfaitement les tendances des BMF_{TL} . Ceci pourrait s'expliquer par le fait que TMF intègre les données de contamination des soles G2 alors que les BMF_{TL} ne sont pas calculables sur ces échantillons (pas de proies échantillonnées). De plus, aucune corrélation significative n'a été détecté entre le TMF et chacun des couples plausibles de BMF_{TL} . Cependant, le couple *Scrobicularia plana* - Sole G0 présente des valeurs de BMF du même ordre de grandeur que les TMF. De plus, les couples *Lagis koreni* - Sole G0 et G1, ainsi que *Crangon crangon* - Sole G0 et G1 donnent également des valeurs assez proches de celles des TMF pour le PFNA, le PFDoDA et le FOSA.

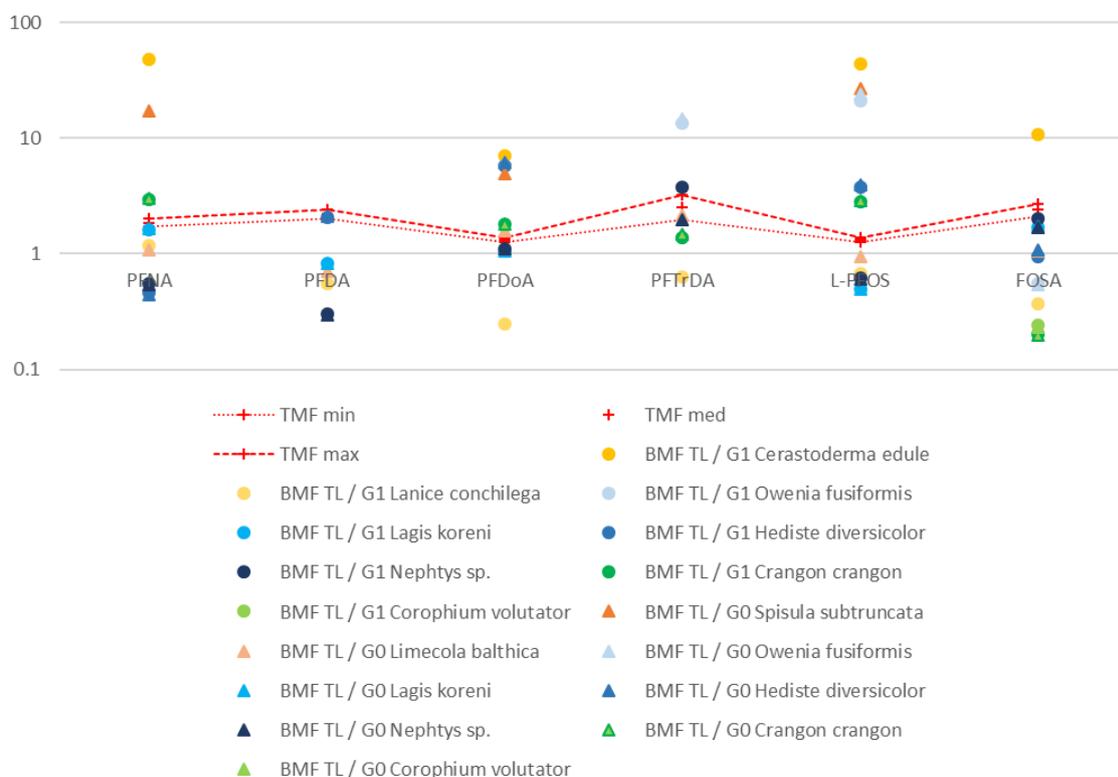


Figure 36 : représentation du TMF et des BMF_{TL}

En conclusion, les valeurs des BMF et des TMF suggèrent que les PFAS sont bioamplifiés dans le réseau trophique de la sole en estuaire de Seine. Cependant, les valeurs des BMF_{TL} montrent que les PFCA à chaîne longue sont bioamplifiés à partir de toutes les espèces exceptées *Lanice conchilega* et sont très variables pour les autres composés selon le couple proie-prédateur. Ces différences sont liées aux méthodes de calcul utilisées et de la considération ou non de certains paramètres (niveau trophique, couple proie-prédateur ou ensemble du réseau trophique, prise en compte des soles G2) montrant ainsi l'intérêt de l'approche par TMF.

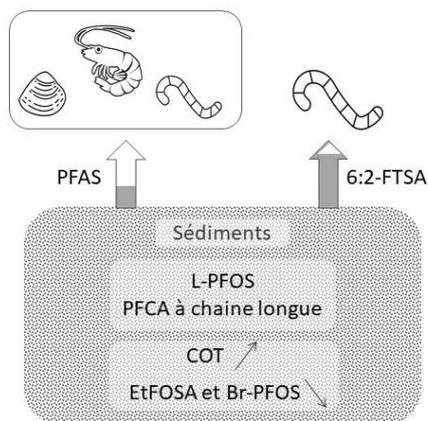
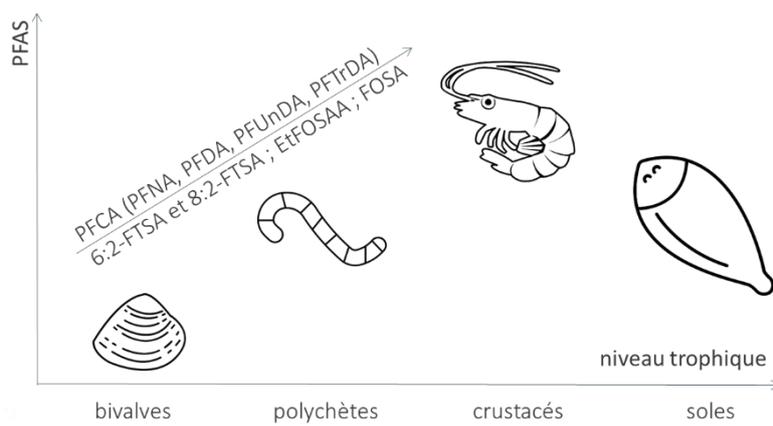
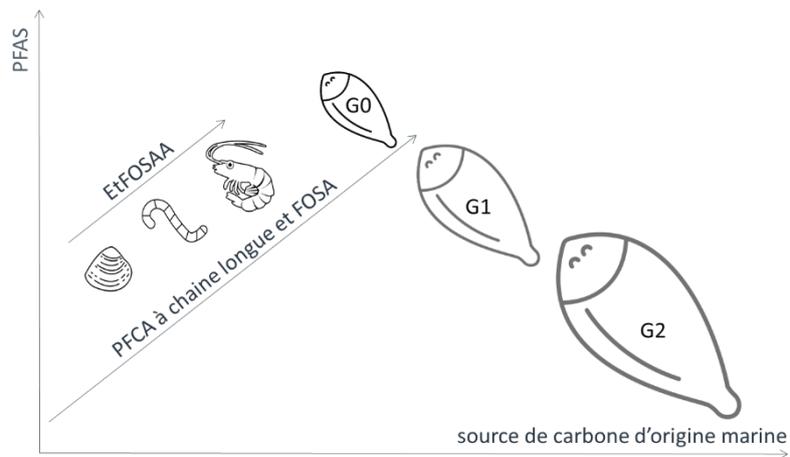


Figure 37 : Schéma bilan du chapitre 4 « les PFAS dans le milieu de vie et le réseau trophique de la sole commune en estuaire de Seine »

Chapitre 5: Comparaison des transferts du sédiment vers les invertébrés benthiques entre plusieurs familles de contaminants

Dans ce chapitre, une étude comparative de la présence dans les sédiments de l'estuaire de la Seine et du transfert vers différents organismes benthiques de trois familles de composés organohalogénés (PCB, HBCDD et PFAS) est réalisée dans le cadre du projet CHOPIN du Groupement d'intérêt public Seine-Aval (GIP SA). Ces trois familles de polluants ont été analysées d'une part dans les sédiments fins de l'estuaire, mais aussi dans quatre espèces d'invertébrés benthiques. Ces échantillons ont été prélevés sur les mêmes sites et aux mêmes périodes en 2017 et 2018. Parmi les invertébrés benthiques, deux espèces de polychètes ont été retenues ici : *Lagis koreni*, dépositivore de subsurface et typique des environnements côtiers sous influence estuarienne, et *Nephtys spp.* (plusieurs espèces regroupées sous cette appellation du fait de l'impossibilité de les différencier visuellement), omnivore à tendance carnivore et typique des zones côtières, permettent de couvrir la zone d'étude avec des régimes alimentaires différents. De plus, deux espèces de bivalves, *Scrobicularia plana* et *Cerastoderma edule*, toutes deux étant suspensivore-dépositivore de surface vivant dans des environnements estuariens, permettent de couvrir la partie amont de la zone d'étude.

L'écodynamique des PFAS ayant déjà été étudiée de façon détaillée dans le chapitre précédent (Chapitre 4 : Les PFAS dans le milieu de vie et le réseau trophique de la sole commune en estuaire de Seine), elle sera, dans ce chapitre, restreinte à ces quatre espèces benthiques et comparée à celle de deux familles de micropolluants organohalogénés : les PCB et l'HBCDD. Enfin, ce chapitre est présenté sous la forme d'un article scientifique en vue de sa publication.

Comparative transfer of organohalogenes from sediment to benthic organisms in a temperate macrotidal estuary

Marine Gallien^a, Hélène Budzinski^b, Catherine Munsch^c, Véronique Loizeau^d, Bastien Chouquet^e, Jérémy Lobry^f, Florence Mounier^f, Pierre Labadie^b

^a Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

^b CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

^c Ifremer, Laboratoire Biogéochimie des Contaminants Organiques, Rue de l' le d'Yeu, BP 21105, F-44311, Nantes, Cedex 3, France

^d Ifremer, Laboratoire Biogéochimie des Contaminants Organiques, ZI Pointe du Diable, CS 10070, F-29280, Plouzan e, France

^e CSLN, Cellule de Suivi du Littoral Normand, 76600, Le Havre, France

^f UR EABX INRAE,

*Corresponding author contact: pierre.labadie@u-bordeaux.fr

Abstract

Despite regulation, persistent organohalogenes are still widespread in the environment, especially aquatic ecosystems. Here, we perform a comparative study to investigate the transfer of several organohalogenes with contrasted properties from sediments to benthic organisms. As a typical temperate macrotidal estuary heavily affected by anthropic pressure, the Seine estuary (France) was selected as study site. Two species of bivalves and two species of polychaetes with different trophic behavior were chosen and their contamination levels and patterns were compared with that of fine-grained sediment. Results showed high levels of PCBs in sediment of the Seine estuary (5.7 – 47.0 ng.g⁻¹ dw) whereas those of HBCDDs and PFAS were lower than expected (nd – 9.3 ng.g⁻¹ dw and 0.1 – 2.4 ng.g⁻¹ dw, respectively). Levels of organohalogenes in the sediments displayed temporal variations possibly linked with hydrological conditions. In addition, these compounds were ubiquitous in benthic invertebrates and figure in the high range of reported levels, especially for PCBs and HBCDD. The molecular patterns of PCBs, HBCDD isomers and PFAS in both sediment and benthic invertebrates were in relatively good agreement with the literature. Moreover, biota to sediment accumulation factors were calculated (PCBs: 0.15 – 9.52; HBCDD: 0.00 – 5.11; PFAS: 0.02 – 5.16) and showed different accumulation patterns that were species or sector specific and appeared to be little controlled by the sediment characteristics.

Introduction

Persistent organic pollutants (POPs) belong to a category of synthetic man-made chemicals with bioaccumulative and toxic properties, which are rather resistant to degradation. In addition, they exhibit long-range transport characteristics (Dachs *et al.*, 2002; Nizzetto *et al.*, 2010), which explains their widespread occurrence at global scale. Nowadays, POPs are actually detected everywhere, including remote ecosystems like the abyss (Froescheis *et al.*, 2000) or polar areas as Antarctica (Carravieri *et al.*, 2014, 2020). Beside their ubiquity, POPs show numerous toxic effects in wildlife (Smolarz and Berger, 2009; Erikstad *et al.*, 2011; Fenstad *et al.*, 2014; Tartu, Angelier, *et al.*, 2014) and human (Ulbrich and Stahlmann, 2004; DeWitt, 2015; Genskow *et al.*, 2015).

Over the years, a total of 36 substances or groups of substances have been listed in the Stockholm Convention on POPs because of their ubiquity, resistance to degradation and toxicity. This study focus on three classes of organohalogenes, which have different properties and different life history. Among them, polychlorinated biphenyls (PCBs) were included in the very first list of POPs in 2001 (*i.e.* dirty dozen); these compounds are chlorinated hydrocarbons used for industrial purposes as flame-retardants or insulating fluids during decades before their progressive ban in the 1970s. Hexabromocyclododecane (HBCDD) is used as a flame retardant treatment agent principally for expanded and extruded polystyrene foam in insulation and building sectors. This compound is subject to authorization since 2011 in Europe (REACH directive) and is regulated by the Stockholm Convention since 2013. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are synthetic fluorinated and functionalized hydrocarbons used for a wide variety of commercial and industrial purposes, as surfactants and in fire-fighting foam formulations (Kissa, 2001). Only a few PFAS have been listed in the Stockholm Convention since 2009, *i.e.* Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctane octanoic acid (PFOA).

In aquatic ecosystems, sediment are often considered as a major sink for POPs (Dachs *et al.*, 2002; Iqbal *et al.*, 2017). This is of particular concern in estuaries, at the land-ocean interface, where strong gradients occur for environmental factors such as salinity or turbidity. These factors may promote sorption to suspended sediments and, thus, subsequent accumulation in bed sediments (Turner and Rawling, 2001). As the transition zone between watersheds and the open sea, estuaries may receive large pollutant loads and may exhibit high contamination levels (Kammann *et al.*, 2017; Thierry Burgeot *et al.*, 2017; Barletta, Lima and Costa, 2019). In addition, estuaries shelter rich ecosystems in which a large biodiversity can develop. They also play a major ecological role as nurseries for numerous fish species (Beck *et al.*, 2001; Vasconcelos *et al.*, 2014).

To estimate the transfer of contaminants from the sediment to biota across a wide variety of hydrosystems, including estuaries, field-based metrics may prove useful. For instance, biota-sediment bioaccumulation factors (BSAFs), defined as the ratio of a chemical concentration in biota to that in sediments, have been used in numerous environmental applications, such as the assessment of bioaccumulation risks and the evaluation of remedial options for areas with contaminated sediments (Burkhard *et al.*, 2012). However, BSAFs may exhibit interspecific variability linked to toxicokinetic issues, habitat specificities or trophic habit of the selected species (Houde, Bujas, *et al.*, 2006).

The objective of this study was to propose a comparison of levels, relative abundances in sediment and benthic invertebrates of three classes of organohalogenes (*i.e.* PCBs, HBCDD isomers and PFAS) in order to investigate their occurrence and their transfer from the sediment to benthic invertebrates (*i.e.* assessed based on BSAF). Field data were acquired in the Seine estuary. Located along the French coast of the English Channel, it may be regarded as a typical macrotidal estuary heavily impacted by anthropogenic activities, as it is one of the most polluted in Europe (Burgeot *et al.*, 2017). The Seine River watershed receives inputs from numerous urban centers, including the Paris conurbation, as well as those from industrial and agricultural areas. PCBs, HBCDD isomers and PFAS were analyzed in sediment and benthic invertebrate samples. To cover a wide range of trophic behavior and habitats, four invertebrate species were considered. For instance, the two polychaete species, *Lagis koreni* and *Nephtys spp.* exhibit different trophic behavior (*i.e.* subsurface deposit feeder and omnivorous with a trend to carnivorous, respectively) and cover different habitat typology (coastal environment under estuarine influence and coastal environment, respectively). Moreover, two bivalve species were also targeted, *Scrobicularia plana* and *Cerastoderma edule*, which are both suspensive and deposit feeders and live in estuarine environments.

Materiel and methods

Sampling sites, sample collection and storage

Three surface sediment sampling campaigns were conducted in spring 2017, autumn 2017 and autumn 2018 and benthic invertebrates (*Lagis koreni*, *Nephtys spp.*, *Scrobicularia plana* and *Cerastoderma edule*) were collected during the two first campaign. Samples were collected at different sampling sites in the Seine estuary in order to cover the upstream-downstream gradient of the Seine plume.

Thus, fine-grained superficial sediments were sampled on eight stations (FNR8 (N49°26', E0°16'); FN8 (N49°27', E0°10'); FN14 (N49°27', E0°08'); EM29 (N49°28', E0°05'); EM52 (N49°27', E0°00'); EM47 (N49°25', E0°02'); FS59 (N49°23', E0°03) and FS19 (N49°24', E0°08) Figure SI 5). They were stored in stainless steel cases at 4°C on the field prior to homogenization and transferred to baked glass jars and

store at -20°C until further analysis. For contaminants and carbon and nitrogen stable isotopic ratios analyses, samples were freeze-dried, ground and sieved at 2 mm prior to storage in amber glass bottles in the dark and at room temperature.

Benthic invertebrates were collected when the population density was sufficient to allow for chemical analyses. Thus, *Scrobicularia plana* were collected at the upstream station from the north bank FNR8, *Cerastoderma edule* were taken at the upstream station from the south bank FS19, whereas *Lagis koreni* and *Nephtys spp.* were sampled at the downstream stations EM29, EM52 and FS59. Invertebrates were sorted on site in clean glass jars and stored in coolers until arrival at the laboratory. Then, they were rinsed with clear water, the soft tissues of bivalves were collected freeze-dried and ground.

PCB analyses

PCB analyses were performed using 0.3 to 2 g and 10 to 20 g dry weight of freeze-dried invertebrates and sediment, respectively. Each sample (3 *Cerastoderma edule* pools, 6 *Scrobicularia plana* pools, 4 *Lagis koreni* pools and 4 *Nephtys spp.* pools and 24 samples of sediment) was spiked with 10 ng of CB-198 (Accustandard) as efficiency standard and extracted using Pressurized Liquid Extraction (SpeedExtractor E-914 ; Buchi Lab., Switzerland) with hexane/acetone (40:10, v/v). Pressure and temperature were set to 100 bar and 100°C, respectively, and four successive extraction cycles (5 min each) were performed. After solvent evaporation, the residue was weighed to estimate the amount of extractable material (i.e. proxy of the fat content). The extract was then taken up with 2 mL of hexane. Lipids and co-extractable material were destroyed by adding one mL of concentrated sulphuric acid; the hexane supernatant was collected after centrifugation. Sulphur co-extracted with the organic compounds was removed using activated copper (Mechlińska *et al.*, 2012) and the extract was further purified by adsorption chromatography on a Florisil column (Florisil, 60-100 mesh size), PCBs being eluted with pentane. After evaporation of the solvent, the final extract was taken up with iso-octane, transferred into a chromatographic vial and internal standard (1,2,3,4-tetrachloronaphthalene) was added. Extracts were analyzed by gas chromatography (Agilent 7890B) coupled with an electron capture detector GC- μ ECD ; the systems was fitted with two injectors, two columns (CP-Sil 19 and HT08, Chrompack) and two electron capture detectors (μ ECD ^{63}Ni).

HBCD analyses

As regards sediments, microwave-assisted extraction was performed with dichloromethane on samples spiked with 5 ng $^{13}\text{C}_{12}$ α , β and γ HBCD isomers (Wellington laboratories). Filtered extracts were purified on a multilayer column consisting (bottom to top) of activated copper and acidified silica.

Then, extracts were concentrated under a nitrogen flow and solvent were exchanged to methanol before storage at -20°C. Analysis was performed on a UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatography) Acquity coupled to a Quattro Premier XE triple quadrupole mass spectrometer (Waters, Saint-Quentin en Yvelines, France). Quantification was performed by isotopic dilution and internal calibration, using analytical standards from Wellington Laboratories.

HBCDD analyses on benthic invertebrates (3 *Cerastoderma edule* pools, 4 *Scrobicularia plana* pools, 4 *Lagis koreni* pools and 4 *Nephtys spp.* pools) were conducted as described in Munsch et al. (2020) and references therein. Briefly, ¹³C₁₂-labelled HBCDD (0.5 ng of each α, β and γ isomers) were added to 1 – 2 g dw samples, which were extracted by PLE with dichloromethane/hexane (50:50, v/v). Then, purification was performed on a gel permeation chromatography column and extracts were subsequently treated with concentrated sulphuric acid. After evaporation, the residue was further purified with 1 mL of sodium hydroxide (1 N) and HBCDD isomers were extracted twice with hexane. β-HBCDD-d₁₈, used as injection standard, was added at this point. HBCDD analyses were performed using an UPLC Acquity I-Class (Waters, Milford, USA) coupled with a triple quadrupole Xevo® TQ-S micro (Waters Corp., Milford, USA) (Munsch et al. (2020).

PFAS analyses

Biota samples (3 *Cerastoderma edule* pools, 6 *Scrobicularia plana* pools, 4 *Lagis koreni* pools and 4 *Nephtys spp.* pools) were processed using a previously published method (Munoz *et al.*, 2017; Simonnet-Laprade *et al.*, 2019): microwave-assisted extraction was performed on 0.2 g samples (dry weight, dw) with 10 mL of MeOH and followed by Strata X-AW/graphitized carbon clean-up. Sediment samples were processed similarly on 2 g of sediment but clean-up was performed using graphite only. Extracts were evaporated to 300 µL under a nitrogen stream and stored at -20°C prior to analysis. Internal standard (1 ng each, ¹³C₄-PFBA, ¹³C₃-PFPeA, ¹³C₄-PFHpA, ¹³C₄-PFOA, ¹³C₅-PFNA, ¹³C₂-PFDA, ¹³C₂-PFUnDA, ¹³C₂-PFDoDA, ¹³C₂-PFTeDA, ¹⁸O₂-PFHxS, ¹³C₄-PFOS, ¹³C₂-6:2FTS, ¹³C₂-8:2-FTS, ¹³C₈-FOSA, d₃-MeFOSA, d₃-MeFOSAA, ¹³C₄-6:2diPAP, ¹³C₂-8:2diPAP, Wellington Laboratories) were added at the beginning of the extraction procedure.

PFAS analysis was undertaken by liquid chromatography hyphenated with tandem mass spectrometry, using a 1200 LC system and a 6490 triple quadrupole mass spectrometer from Agilent Technologies (Massy, France); the electrospray ionization source was operated in negative mode. As regards PFOS, sum-branched isomers (Br-PFOS) and the linear isomer (L-PFOS) were quantified separately using the calibration curve of L-PFOS.

QA/QC

PCB

A six-point calibration curve was used to define the linearity range of the detector (ECD, from 4 to 2000 $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ for CB-153). The relative precision of the method was checked by the analysis of a homogeneous preparation of fish (in-house control matrix). Results showed coefficients of variation lower than 10 % for all congeners. Analytical blanks were systematically analysed with each sample batch (i.e. every six samples). Levels in blanks were about $0.2 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$, about twenty times less than the concentrations of the lowest CB-153 calibration standard equivalent to $< 0.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ in samples; levels were much lower for other congeners. Moreover, 12 replicates of a reference material, (BCR-SRM1491b and NIST SRM2977) were analyzed in order to determine the trueness and precision of the method. Results were within 77-115% of the certified value. In addition, RSD values ranged from 3.8 to 19.6 %, with a mean of 9.7% for all PCBs. The limits of quantification (LOQs) were estimated based on a signal to noise ratio of 9 and varied between 0.03 to $3.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ depending to congener and matrix type.

HBCDD

For sediment analyses, HBCDD isomers were not detected in procedural blanks (i.e. solvent spiked with internal standard ($^{13}\text{C}_{12}$ -labelled α , β and γ HBCDD isomers) which follows the same procedure than samples, $n=5$). Thus, quantification limits for HBCDD were calculated for spiked control samples as the concentration yielding a signal to noise ratio of 9: 0.11, 0.28 and $0.14 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ for α , β and γ -HBCDD respectively). Accuracy, as determined on spiked samples (i.e. Fontainebleau sand spiked with internal standards and 2.5 ng of native HBCD isomers), ranged between 72 and 117%

As regards invertebrate analyses, HBCDD isomers were found in blanks at average levels of 15, 8 and 66 pg for α -, β - and γ -HBCDD, respectively (i.e. equivalent to 1.5, 0.8, $6.6 \text{ pg g}^{-1} \text{ ww}$). Concentrations in samples were systematically corrected by procedural blank values using the value determined for each sample batch. LOQs were determined for each target compound in each sample i.e. using a signal-to-noise ratio of 3 for the least intense raw data signal (qualifier ion) as described in (Munsch *et al.*, 2020) ; LOQs ranged between 1 and $22 \text{ pg g}^{-1} \text{ ww}$. Recoveries were $74 \pm 26\%$, $66 \pm 26\%$ and $60 \pm 24\%$ for $^{13}\text{C}_{12}$ -labelled α -, β - and γ -HBCDD, respectively. Moreover, precision calculated on in-house quality control (fish muscle) were in accordance with the internal control card (i.e. 6% for α - and β -HBCDD and 9% for γ -HBCDD). Relative standard deviations versus target values were between 10 to 26% for HBCDDs.

PFAS

Some PFAS compounds were found in procedural blanks (0.002 - 3.35 µg). Thus, when applicable, blank correction was performed based on the analyte blank level for each sample batch, prior to normalization to the mean sample mass. The LOQ was set as the highest value between i) 3 times the quantity in the highest procedural blank and ii) the concentration yielding a signal to noise ratio of 9 in spiked samples.

Overall, LOQs in sediments and biota were in the range 0.0005 – 1.01 ng and 0.03 – 3.45 ng, respectively. Accuracy ranged between $104 \pm 9\%$ (n=4) for sediments and $89 \pm 27\%$ (n=15) for biota samples. Method trueness was controlled through the analysis of NIST SRM 1947 reference samples (Lake Michigan Trout Tissue, n=13). Results had median values between 72 and 91% of the certified value depending on compounds.

C and N stable isotope ratios

Stable isotopes analyses were conducted on decarbonated sediment (HCl, 2N) while the isotopic composition of biological samples was determined on defatted tissues (ASE extraction 100°C, 10 Obar, dichloromethane) (Bodin *et al.*, 2009), using tin containers (universal soft tin containers OD: 5 mm, H: 8 mm, vol: 157 µL, thermo scientific).

The $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios were determined using a Thermo Scientific Delta V Plus Isotope Ratio MS connected to a Thermo Scientific Flash 2000 Organic Elemental Analyzer (EA-IRMS). Nitrogen and carbon isotopic ratios were expressed in per mil (‰) in the δ notation relative to Vienna Pee Dee Belemnite and atmospheric N_2 , respectively. Every 5 sediment samples or 10 biota samples, accuracy was assessed using certified matrices: USG24 (graphite) and IAEA-N2 (ammonium sulfate) for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ determination, respectively (Table SI 24). Moreover, empty tin containers were used between each sample (two empty tin container between each sediment sample for carbon analyses) to avoid cross-contaminations.

Statistical analyses

Values below the LOQ were substituted by zero in the dataset prior to every statistical treatment, which were processed using the R software (R Core Team, 2020). Since data was not normally distributed, Kruskal-Wallis followed by post hoc analyses (*pgirmess* package, Giraudoux, 2018) was used to test differences between sites and species. In addition, a principal component analyses was run on scaled data to provide a multivariate analysis and provide a graphical representation of the dataset (*Factoshiny* package, Vaissie *et al.*, 2020). Associations between numerical variables were

determined using the Pearson correlation test (hmisc and corrplot package, Harrell Jr, 2020; Wei and Simko, 2017).

Results and discussion

Sediments

Sediment characterization

The collected sediment samples consisted mainly of muddy sand, with a proportion of fine-grained sediment (i.e. < 63 μm) higher than 40 %. However, a high variability was observed for the furthest downstream stations and on the right bank (21 - 85 % of particles < 63 μm). Sediment sampled in spring were collected after winter flood period (maximal flow rate of 973m³.s⁻¹ for the Seine River at Vernon, source: Banque Hydro), which may transported further downstream the largest particles. In contrast, autumn sediments were collected at the end of low-flow summer period, that favors the sedimentation of fine-grained sediment in the upstream part of the estuary. Overall, the proportion of fine-grained sediment followed a decreasing upstream-downstream gradient in the northern sector (FNR8-FN8-FN14-EM29) in spring (Figure SI 6). On the contrary, in the southern sector, fine-grained sediments accumulated at the most downstream sites, likely because this area is less impacted by the Seine River plume except during flood periods (Grasso and Verney, 2017) (Figure SI 6). Sediment total organic carbon (TOC) content varied between 0.2 and 1.1 %. This parameter also showed a decreasing upstream-downstream gradient on the southern sector, while the contrary was found for the northern sector (Figure SI 6). Moreover, the carbon to nitrogen ratio (C/N) allows organic matter characterization and can be used as a proxy of its origins (Huguet et al., 2018). In this study, the average C/N was $9.9 \pm 1.2\%$, which is in the high range of estuarine phytoplankton (7 – 10%) (Savoie, 2001) and in accordance with recent data from the Seine Estuary (Huguet et al., 2018). However, the southern sector samples displayed C/N ratios lower than those from other areas (9.2 ± 1.0 and 10.3 ± 1.2 respectively, (Figure SI 6), likely as a consequence of increased terrestrial deposition in this sector (Lesourd *et al.*, 2018). The stable isotopic ratio of carbon in sediment provides additional information on the organic matter origin. Here, $\delta^{13}\text{C}$ did not show an upstream-downstream gradient. It should nevertheless be noted that $\delta^{13}\text{C}$ was more negative in autumn 2017 (following low-water conditions) than in spring 2017 for samples collected from the northern sector, potentially indicating the increased deposition of terrestrial material in the study area during the summer period preceding sampling (Figure SI 6). The carbon isotopic signature in such material is characterized by $\delta^{13}\text{C}$ values (-25 to -33 ‰) more negative than those observed in organic matter of marine origin (-21 to -18 ‰).

Altogether, these data highlight the difference of sedimentary dynamics between the northern and southern sectors of the Seine estuary. Because of hydro-morpho-sedimentary characteristics, the southern sector is more influenced by terrestrial inputs rather riverine ones except during flood periods than the northern sector.

Contamination levels in the sediment

Table 1 : PCBs, HBCDD and PFAS concentrations in sediments (n=24). nd: non detected

Concentration (ng.g ⁻¹ dw)	\sum_{19} PCB	HBCDD	\sum_{31} PFAS	CB-153	L-PFOS
Average	24.7	1.1	0.9	3.2	0.3
Standard deviation	13.6	1.9	0.6	1.7	0.2
Minimum	5.7	nd	0.1	0.7	0.1
Maximum	47.0	9.3	2.4	6.2	0.7
Median	27.4	0.5	0.9	3.5	0.3

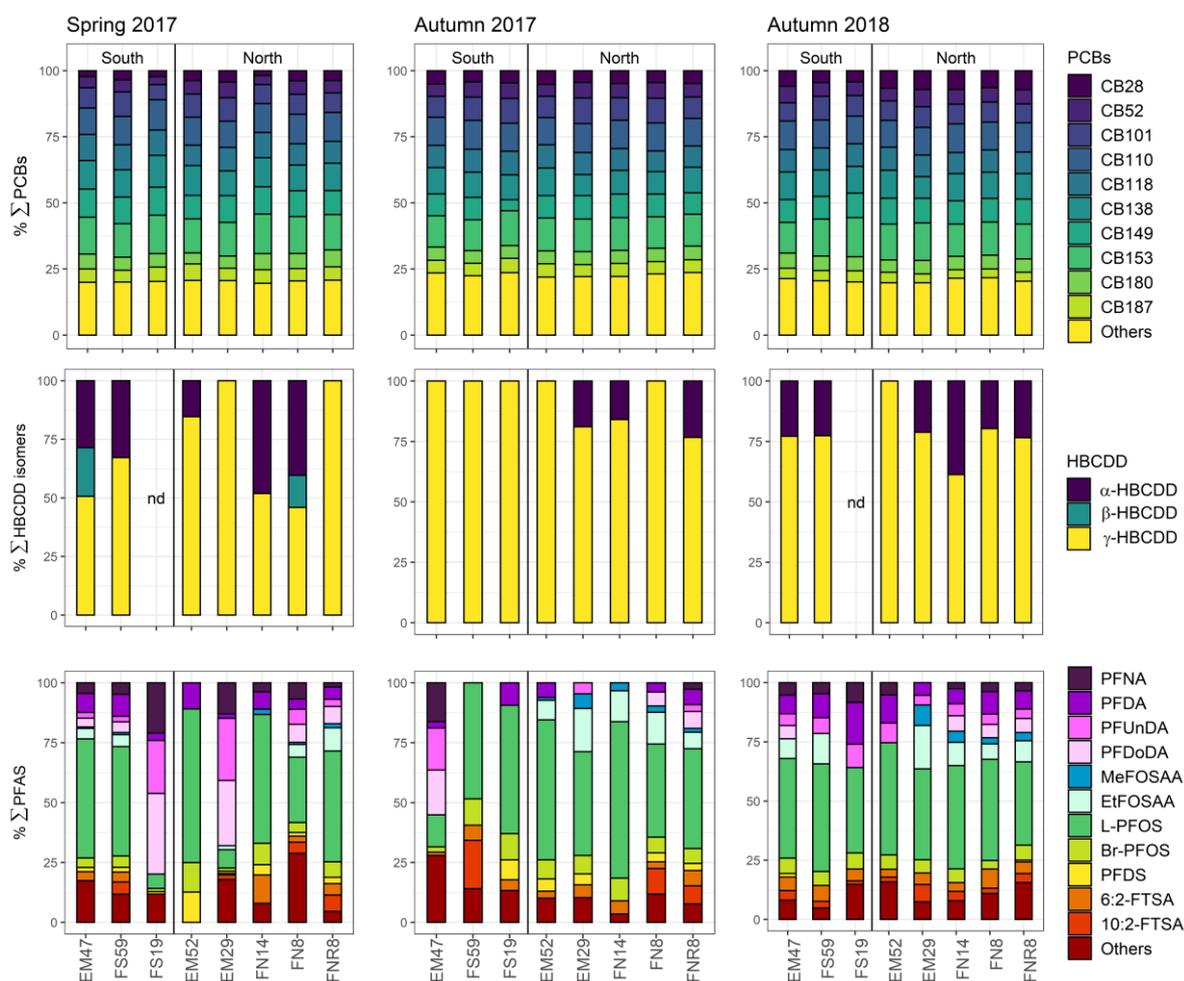


Figure 38 : relative abundance of PCBs (top), HBCDD (middle) and PFAS (bottom) for each sampling station and sampling period (Spring 2017 on the left, Autumn 2017 in the center and Autumn 2018 on the right). Only compounds with a detection frequency > 50 % and which represent at least 5 % of the sum are represented.

All nineteen PCB congeners were systematically detected in sediment samples. Levels were in the range 5.7 – 47.0 ng.g⁻¹ dry weight (dw) (Table 1). To facilitate the comparison with the literature, concentration of CB-153 only was considered thereafter. Levels of CB-153 in sediments from the Seine estuary (this study) were higher than those reported for the Gironde estuary, France (nd – 1.6 ng.g⁻¹ dw) (Lauzent, 2017) but in the same order of magnitude than previously reported levels for the Seine estuary in 2001 and 2003 (<LOD – 4.2 ng.g⁻¹ dw) (Cachot *et al.*, 2006). In the Scheldt estuary, CB-153 levels were in the range 0.1 – 34.4 ng.g⁻¹ dw with a median of 0.5 ng.g⁻¹ dw (Van Ael *et al.*, 2014), much lower than in the Seine estuary. Penta and hexachlorinated biphenyls were the predominant congeners (Figure 38), which is consistent with previous studies (Cachot *et al.*, 2006; Van Ael *et al.*, 2014; Casatta *et al.*, 2015; Luigi, Giuseppe and Claudio, 2015).

γ-HBCDD was detected in 92 % of sediment samples, while α- and β- isomers were detected in 9 and 3 sediment sample over 24, respectively. In the present study, ΣHBCDDs in sediment sample ranged from < LOQ to 9.3 ng.g⁻¹ dw (Table 1). Sediment from the Seine estuary appeared to be less contaminated than those collected in highly industrialized rivers and estuaries in Europe such as, for instance, the Scheldt River basin (<LOD – 950 ng.g⁻¹ dw and 14 – 71 ng.g⁻¹ dw, respectively; Morris *et al.*, 2004a; Verslycke *et al.*, 2005) or the Cinca river downstream of the industrial city of Mozon (90 – 514 ng.g⁻¹ dw (Eljarrat *et al.*, 2004)). Levels in the Seine estuary were in the same range than for the Ebro basin, Spain (<LOD – 4.6 ng.g⁻¹ dw (Guerra *et al.*, 2010) and the Po river, Italy (0.2 – 10.4 ng.g⁻¹ dw) (Luigi, Giuseppe and Claudio, 2015). However, these levels are higher than those reported for the North Sea, where the mean is below 0.5 ng.g⁻¹ dw (nd – 4.2 ng.g⁻¹ dw; Sühling *et al.*, 2015) and in a coastal lagoon in Italy, where levels ranged between 0.06 and 0.07 ng.g⁻¹ dw (Casatta *et al.*, 2015). In sediments from the Seine estuary, the major isomer was γ-HBCDD, accounting for 44 – 100 % of ΣHBCDDs, followed by α-HBCDD (0 – 50 %) (Figure 38). This isomeric fingerprint is consistent with that previously reported for sediment worldwide and for commercial mixtures (Morris *et al.*, 2004b; Guerra, Eljarrat and Barceló, 2008, 2010; Hloušková *et al.*, 2014; Casatta *et al.*, 2015; Luigi, Giuseppe and Claudio, 2015; Sühling *et al.*, 2015b; Choo, Lee and Oh, 2019).

Among the 31 targeted PFAS, only two perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) (*i.e.* PFDA and PFUnDA), one perfluoroalkyl sulfonate (PFSA): PFOS (linear and branched isomers) and one fluorotelomer sulfonate (6:2-FTSA) were detected in more than 70% of sediment samples. PFHxA, PFNA, PFDoDA, EtFOSA, MeFOSAA, EtFOSAA, PFDS and 10:2-FTSA were detected in more than the half of samples. On the contrary, PFPeA, MeFOSA FOSAA, PFHpS, PFECBS, 4:2-FTSA, 8:2-FTSA, 6:2-diPAP, HFPO-DA and NaDONA were never detected. ΣPFAS was in the range 0.1 – 2.4 ng g⁻¹ dw and ΣPFOS (linear and branched isomers) range between 0.1 and 0.7 ng.g⁻¹ dw (Table 1), which is in the same order of magnitude as the French national median of 0.2 ng.g⁻¹ dw (<LOD – 19.7 ng.g⁻¹ dw) calculated in 2012

(Munoz *et al.*, 2015). However, such PFOS y levels are lower than those reported previously upstream in the Seine river basin in 2012 ($1.5 \pm 0.5 \text{ ng.g}^{-1} \text{ dw}$) (Munoz *et al.*, 2018). Furthermore, levels found in other European river sediments are much higher than in the present study (Esparza *et al.*, 2011; Hloušková *et al.*, 2014; Pignotti *et al.*, 2017). Nevertheless, in the Western Scheldt, levels were lower ($0.07 \pm 0.01 \text{ ng.g}^{-1} \text{ dw}$) (Esparza *et al.*, 2011) than in the Seine estuary, while they were in the same range than in the Gironde estuary ($0.38 \pm 0.11 \text{ ng.g}^{-1} \text{ dw}$) (Munoz *et al.*, 2017). The PFAS molecular pattern was classically dominated by L-PFOS (Munoz *et al.*, 2015), followed by Br-PFOS, EtFOSAA and 6:2-FTSA (Figure 38). The relative abundance of EtFOSAA was remarkable (18 – 23% of the total PFAS content, Figure 38), especially near the outer harbor of Le Havre and for some sediments collected close to the north bank, suggesting the influence of a local source.

As expected, PCBs were well correlated to each other (0.57 – 0.99) (Figure SI 8) indicating that they have similar sources and dynamics in the Seine Estuary. HBCDD isomers were also well correlated to each other (0.50 – 0.91) (Figure SI 8), and γ -HBCDD was correlated to some PCB congeners (Figure SI 8). Correlations between PFAS were more complex. PFHxS, PFOS isomers, 6:2-FTSA and PFDA were correlated (0.42 – 0.82). In addition, PFCAs were correlated (0.41 – 0.99), except the long-chain PFTTrDA and PFTeDA. Finally, MeFOSAA, EtFOSAA, PFOS isomers and fluorotelomers sulfonates were correlated with the majority of PCBs (Figure SI 8). Thus, although the interpretation of PFAS correlation was not straightforward, these results suggest that the fate of PFAS and hydrophobic organohalogenes (i.e. PCB and HBCDD) differ in the investigated estuarine environment.

Drivers of sediment contamination

To get further insight into the factors controlling sediment contamination levels within the Seine estuary, a principal component analysis (PCA) was performed. For the sake of clarity, a subset of compounds were selected for this purpose. Only compounds detected in more than 70% of the sediment samples were considered. Since all PCB congeners were systematically detected and strongly correlated to each other's (Figure SI 8), only CB-153 (as a reference), CB-28 (as a low-chlorinated congener with 3 Cl atoms) and CB-194 (as a high-chlorinated congener (8 Cl atoms)) were kept. Based on the abovementioned criteria and observed correlations (i.e. to reduce the number of variables), γ -HBCDD was also included, along with PFDA, PFUnDA, L-PFOS and 6:2-FTSA. Moreover, sediment descriptive parameters such as TOC, C/N, fine particle content (i.e. % < 63 μm) and $\delta^{13}\text{C}$ were included in the data treatment.

The projection plane shown in Figure 39 explained 69% of the data inertia. Its first dimension draws a spatial pattern, which is mainly driven by PCBs, L-PFOS and 6:2-FTSA. This dimension was well correlated with the thin fraction proportion (< 63 μm) of the sediment (Figure 39 and Figure SI 9).

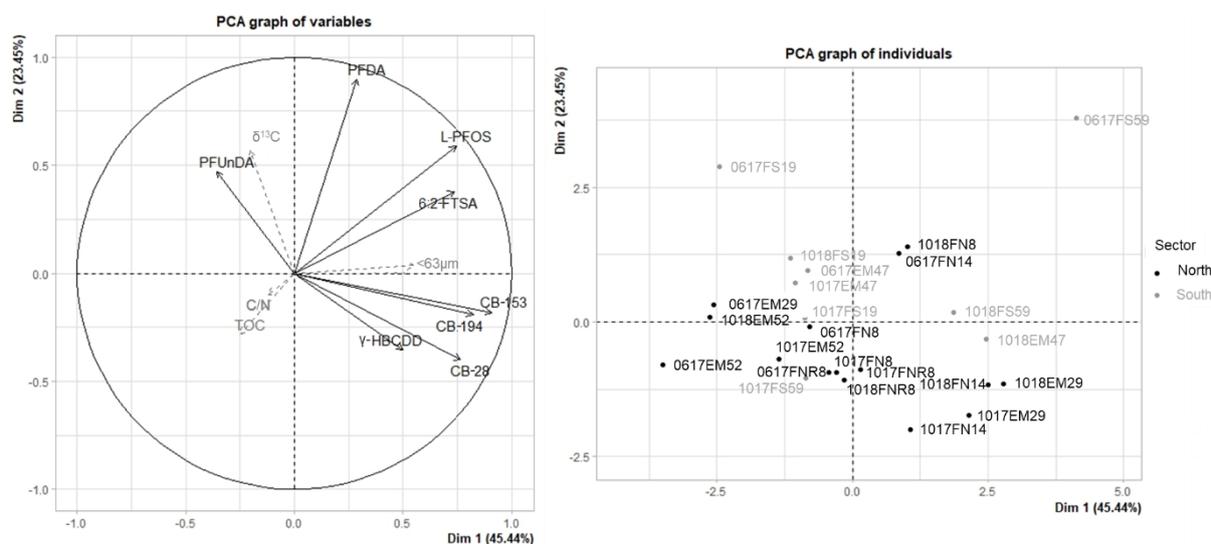


Figure 39 : individuals and variables graphs of PCA on sediments data. Grey dotted axes are explicative variables. Black and grey colors of individuals depend on their location (in the northern or southern sector respectively). The station names is completed with the sampling period (0617 for spring 2017, 1017 for autumn 2017 and 1018 for autumn 2018).

Correlation between organohalogenated compounds and the thin fraction proportion is often observed in diverse environments (Dachs *et al.*, 2002; Munoz *et al.*, 2015). The second dimension is directed by the PFCA and the L-PFOS. This second dimension was correlated to $\delta^{13}C$ (Figure 39). Indeed, along this dimension the southern and northern sectors appeared rather separated, in agreement with the hydro-sedimentary functioning of the Seine estuary (Schulz *et al.*, 2018). The most downstream station (EM52) was well separated from the others, likely because of its lower contamination levels.

The PCA illustrated the difference of behavior between PFAS and hydrophobic organohalogenes (PCBs and HBCDD), discussed above and probably linked to their contrasted chemical properties (Figure 39 and Figure SI 9). However, except grain size, none of the considered descriptors of sediment characteristics appeared to be a major driver of sediment contamination in the Seine estuary. This lack of correlations between organohalogenes and TOC not consistent with previous findings for PFAS in another French estuary (Munoz *et al.*, 2017). However, TOC levels in the present study were low and sampling sites were concentrated in the downstream part of the estuary unlike in Munoz *et al.* (2017), which study covered the entire estuary. In addition, previous reports showed that association between PCBs and TOC were not systematic (Vane *et al.*, 2007).

Finally, time trends may also be evidenced by Figure SI 7. For instance, in autumn 2018, after a low-water period, an increasing gradient of Σ PCBs from upstream to downstream was observed in samples from the south bank whereas a slight increase of Σ HBCDDs from upstream to downstream occurred in Spring and Autumn 2017, but not in autumn 2018. For North bank samples, only one gradient was

observed: the HBCDD concentration followed a decreasing gradient from upstream to downstream during spring only. The relative lack of concentration gradient in this area may be explained by higher sediment remobilization, i.e. due to the hydrosedimentary functioning of this estuary and higher maritime traffic (presence of Port of Le Havre).

Invertebrates

N and C Stable isotope ratios

The relative abundance of carbon and nitrogen stable isotopes provide valuable indications on the trophic ecology of aquatic biota. On the one hand, $\delta^{15}\text{N}$ increases with trophic level and it is therefore considered as a proxy of the trophic position (Cherel et al., 2018; Cherel and Hobson, 2007; Newsome et al., 2007). On the other hand, $\delta^{13}\text{C}$ reflects the feeding habitat of individuals (Newsome et al., 2007): the less negative the $\delta^{13}\text{C}$, the higher the importance of marine carbon sources (Cherel et al., 2018; Newsome et al., 2007).

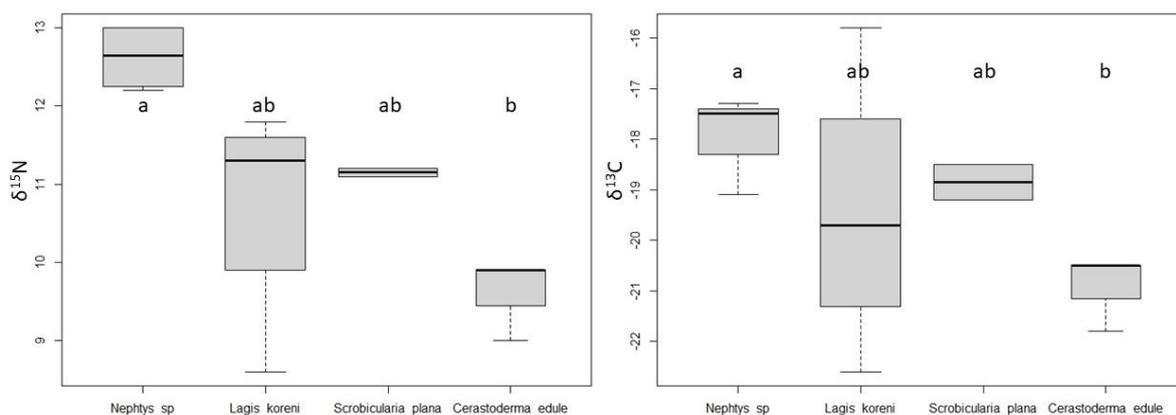


Figure 40 : isotopic ratios of nitrogen (left) and carbon (right) in invertebrates from the Seine estuary. Horizontal solid line inside boxes correspond to the median values, while lower and upper ends of the boxes represent the 25th and 75th percentiles. Whiskers represent the 95% confidence intervals and circles are outliers. The widths of the boxes are proportional to the number of individuals in each group. Letters refer to statistical differences between species (p -value = 0.05).

As evidenced by their $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$, *Nephtys spp.*, carnivorous feeders that live in marine environments or near the mouth of estuaries (Day Jr et al., 2012), have a higher trophic level and their diet comprises a more important part of marine carbon source than that of *Cerastoderma edule*, an estuarine suspensive feeder (Day Jr et al., 2012) (Figure 40). *Lagis Koreni* and *Scrobicularia plana*, which are both deposit feeders (Hughes, 1969; Dauvin, 2002; Day Jr et al., 2012), exhibited intermediate isotopic ratios.

Contamination levels

As for sediments, PCBs were systematically detected in benthos and $\sum_{19}\text{PCBs}$ was in the range 93 –

326.1 ng g⁻¹ dw (3426.5 – 9556.8 ng g⁻¹ lw). The concentrations of PCB congeners were correlated to each other (0.5 – 0.99), except for CB-31 and CB-194 that displayed few significant correlations with most other congeners (Figure SI 10). To facilitate comparisons with the literature, the concentration of indicator PCBs (CB-28; CB-52; CB-101; CB-118; CB-138; CB-153 and CB-180), expressed in ng.g⁻¹ lipid weight (lw), were considered below. Levels in benthos from the Seine estuary (this study) appeared to be higher than those reported for other estuarine or coastal systems (Table 2) (Casatta et al., 2015; Pikkarainen, 2007; Van Ael et al., 2014; Zhang et al., 2015). However, because of the few available data on benthic invertebrates, the comparison was not straightforward because different species were considered in these studies. Hexa and heptachlorinated biphenyl were major compounds (Figure 41) in benthic bivalves and polychaetes from the Seine estuary, as usually reported in the literature (Pikkarainen, 2007; Van Ael et al., 2014; Casatta et al., 2015; Zhang, Bayen and Kelly, 2015).

The α -, β - and γ -HBCDD isomers were detected in 86, 79 and 93% of samples, respectively. HBCDD isomers were correlated to each other (0.99 – 1, Figure SI 10). Σ HBCDDs was in the range 0.1 – 27.7 ng g⁻¹ dw (3.7 – 922.7 ng g⁻¹ lw) and it was highly variable for the bivalve *Scrobicularia plana* (7.5 – 27.7 ng g⁻¹ dw), which showed extreme values compared to those previously reported in the literature (Table 2) (Casatta et al., 2015; Zhang, Bayen and Kelly, 2015; Choo, Lee and Oh, 2019). However, as for PCBs, because of the few available data, the comparison between studies was complex due to species differences. Generally, the γ -HBCDD isomer was predominant (75% of Σ HBCDDs) followed by α -HBCDD (17% of Σ HBCDDs, Figure 41) as, for instance, in clams from Sacca di Goro lagoon in Italy (Casatta et al., 2015). However, different patterns were observed in worm and clams from Mandai mangrove, likely as a consequence of different biotransformation capabilities (Zhang, Bayen and Kelly, 2015). Accordingly, in samples from the Seine estuary, the pattern was largely dominated by the γ isomer, with the notable exception of *Nephtys spp.* in which the α isomer was predominant.

Among the 30 targeted PFAS, four PFCAs (PFNA, PFDA, PFUnDA and PFDoDA), one PFSA (L-PFOS), FOSA and two fluorotelomers (6:2-FTSA and 8:2-FTSA) were detected in more than 70% of benthos samples (with PFOS and FOSA detected in all samples). In addition, long-chain PFCAs (PFTrDA and PFTeDA), EtFOSAA and 10:2-FTSA were detected in more than half of the samples. Conversely, FOSAA, MeFOSAA, PFBS, PFHpS, PFDS, PFECHS, 4:2-FTSA, HFPO-DA and NaDONA were never detected. Most PFCAs (PFHpA to PFDoDA), PFHxS and Br-PFOS, 6:2-FTSA and 8:2-FTSA and 8:2-diPAP were correlated (0.49 – 0.99). Furthermore, L-PFOS and the PFCA PFDA, PFNA and PFUnDA were correlated. PFTrDA, FOSA and 6:2-diPAP did not show significant correlation with other PFAS. The total levels of PFAS (sum of 30 compounds) in invertebrate's samples ranged between 2.5 and 83.8 ng.g⁻¹ dw (0.3 and 11.8 ng.g⁻¹

Table 2 : Levels of PCBs (CB-28; CB-52; CB-101; CB-118; CB-138; CB-153 and CB-180), HBCDD (sum of isomers) in ng.g⁻¹ lipid weight (lw) and PFOS + PFOA in ng.g⁻¹ wet weight (ww) in benthic bivalves and polychaeta worldwide. Depending on available data, median value with min – max range are given. If median values are not available, the mean value (and standard deviation, if mentioned) is noted with *. na: not available.

Sampling year	Sampling site	Species	n	PCBs	HBCDDs	PFOS + PFOA	
Bivalves							
This study	2017	Seine estuary, France	<i>Cerastoderma edule</i>	4	4242 (4105 – 8873)	57 (42 – 114)	0.2 (0.2 – 0.6)
			<i>Scrobicularia plana</i>	6 (**4)	5439 (4445 – 8620)	**389 (239 – 923)	0.2 (0.1 – 0.4)
Choo et al., 2019	2016	South Korea	<i>Ruditapes philippinarum</i>	50	na	7 *	na
Munoz et al., 2017	2012	Gironde estuary, France	<i>Scrobicularia plana</i>	3	na	na	(0 – 1)
Zhang et al., 2015	na	Mandai mangroves, Singapor	clam	8	109 *	13 *	na
Casatta et al., 2015	2010	Lagoon Sacca di Goro, Italy	<i>Ruditapes philippinarum</i>	3	246 (145 – 251)	25 ± 35 *	na
Naile et al., 2010	2008	Estuary and coastal zone, Korea	Surf clam	1	na	na	(0 – 5)
Nakata et al., 2006	2003	Ariake Sea, Japan	clam (soft tissues)	6	na	na	8 (8 – 11)
Pikkarainen, 2007	2001 – 2002	Baltic Sea	<i>Limecola balthica</i>	5	(88 – 110)	na	na
Polychaetes							
This study	2017	Seine estuary, France	<i>Lagis koreni</i>	4	5 328 (3 426 – 7 014)	20 (15 – 40)	3.6 (2.3 – 4.3)
			<i>Nephtys spp.</i>	4	6 773 (5 209 – 9 557)	5 (4 – 5)	3.4 (2.1 – 4.9)
Munoz et al., 2017	2012	Gironde estuary, France	<i>Nereis diversicolor</i>	5	na	na	(6 – 36)
Zhang et al., 2015	na	Mandai mangroves, Singapor	worms	3	80 *	14 *	na
Van Ael et al., 2014	2010	Scheldt estuary, Belgium	polychaetes	7	2 177 (582 – 3 488)	na	na
Nakata et al., 2006	2003	Ariake Sea, Japan	lugworms	5	na	na	82 (70 – 99)

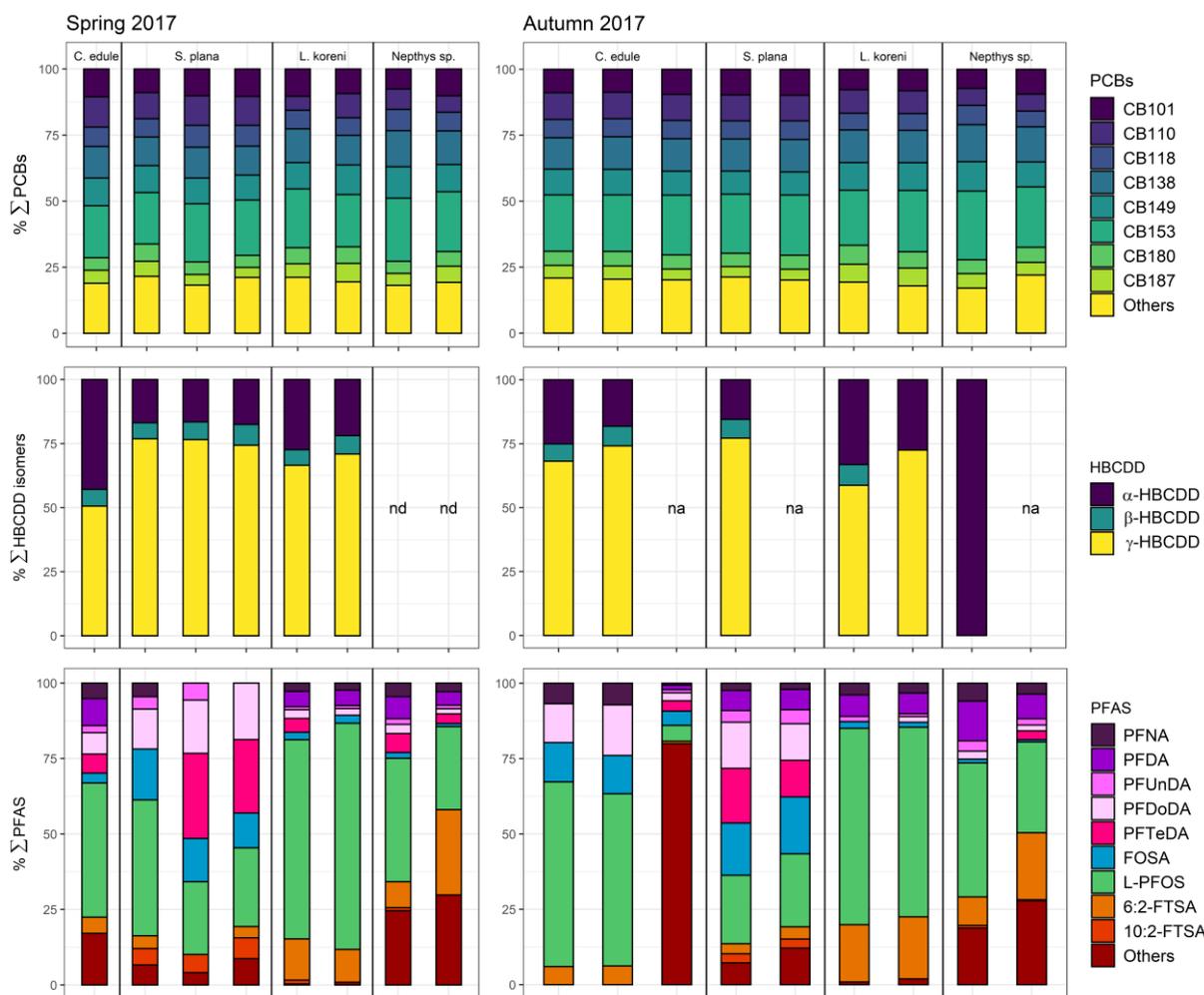


Figure 41 : relative abundance of PCBs (top), HBCDD (center) and PFAS (bottom) sorted by species and sampling period (spring and autumn 2017). Only compounds with a detection frequency > 50 % and that represent at least 5 % of the sum are represented.

¹ ww). Overall, the selected benthic invertebrates in the Seine estuary seemed to be less contaminated than those from the Gironde estuary (Munoz et al., 2017). Levels of PFOS and PFOA were lower in the Seine estuary than in the Ariake Sea, Japan (Nakata *et al.*, 2006), and than in coastal and estuarine areas in Korea (Naile *et al.*, 2010). Contamination profiles were dominated by PFOS like in most studies (Naile *et al.*, 2010; Munoz *et al.*, 2017) except for *Scrobicularia plana* which exhibited an unusual PFAS pattern, dominated by 6:2-diPAP. This is somewhat striking when considering the fact that this compound was not detected in sediments (Figure 41). However, it is possible that this PFAS occurs at non-negligible levels in suspended sediment (not determined) or that it displays specific toxicokinetic in *S. plana*, since interspecies differences were previously observed (Choo, Lee and Oh, 2019). Thus, regardless of the contaminant class, contamination levels differed between bivalves and polychaetes, likely as a combination of different exposure routes and toxicokinetics.

Drivers of benthos contamination

To investigate the controlling factors of benthic invertebrate contamination, only compounds detected in more than 70% of samples were chosen. Moreover, as all PCB congeners were detected in every samples and well correlated to each other, only three PCB congeners were selected : CB-153 (as a reference), CB-28, as a low-chlorinated compound, and CB-194 as a higher-chlorinated compound. Similarly, only the γ -HBCDD isomer was considered while, among PFAS, only one PFCA (PFDoDA), one PFSA (L-PFOS) and FOSA were selected in accordance with the correlation matrix (Figure SI 10).

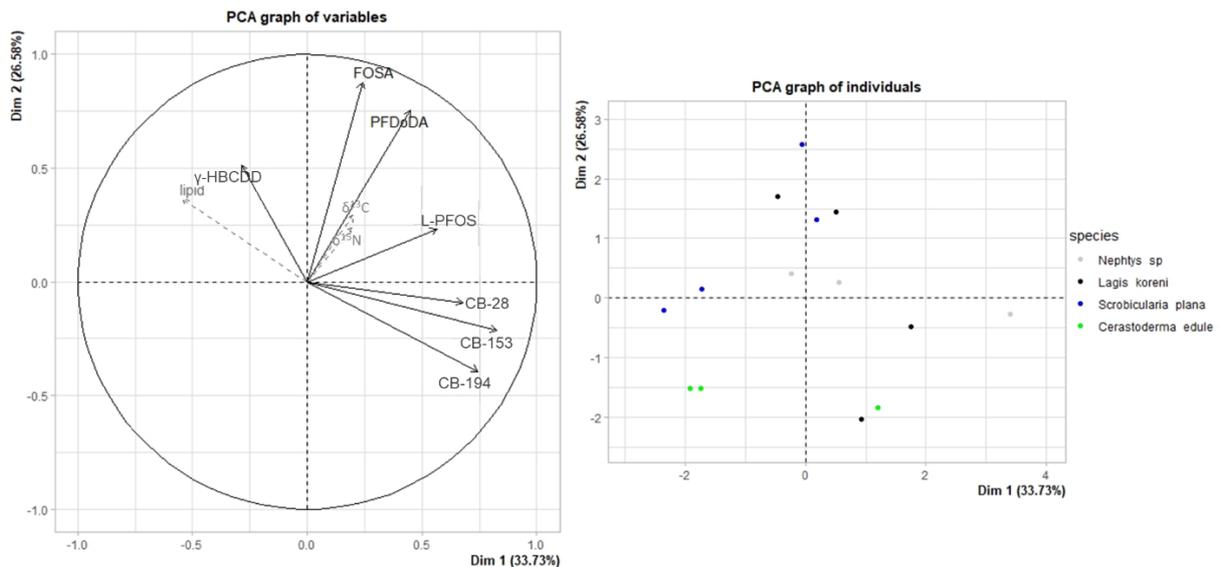


Figure 42 : PCA graph of variables and individuals for benthic organisms data. Colors of individual points represent the different species and grey dotted axes represent supplementary variables.

The projection plane shown in Figure 42 explained 60% of the data inertia. The first dimension was explained by PCBs and L-PFOS whereas the second dimension was linked to γ -HBCDD, FOSA and PFDoDA. Surprisingly, only γ -HBCDD levels were strongly correlated with the total lipid content (0.69, Figure SI 11). This projection also highlights the differences between polychaetes and bivalves, the former being more impregnated by CB-153, CB-194 and L-PFOS than bivalves. This difference was particularly visible for *Scrobicularia plana* that, contrary to polychaetes, display particularly high levels of HBCDD, FOSA and PFDoDA. However, no significant correlation or trend between compounds and isotopic ratio were detected (Figure SI 11 and Figure 42). Thus, neither the trophic level nor the carbon source appeared to be major drivers of invertebrate contamination, except for PFDoDA. While some other studies, with larger trophic level ranges, show an influence of the trophic position on the level of PFAS contamination (Nakata *et al.*, 2006; Munoz *et al.*, 2017). Moreover, Zhang *et al.* (2015) found that PCBs and HBCDD levels were more associated with the proximity to contamination sources than with carbon sources within the trophic web.

Biota - sediment accumulation factors

In order to estimate the transfer of PCB, HBCDD and PFAS from sediment to benthic invertebrates, biota - sediment accumulation factors (BSAFs) were calculated. BSAF is defined as the ratio between the concentrations in biota and in sediment. Calculations were based on biota concentrations expressed in ng.g^{-1} lw for PCB and HBCDD and ng.g^{-1} ww for PFAS; sediment concentrations was expressed in ng.g^{-1} TOC. To this end, only matching pairs of values above the LOQ were considered (*i.e.* same sampling sector and sampling period).

BSAFs ranged between 0.15 and 9.52 for PCBs (Table SI 25) with median and mean BSAF value above one, providing evidence for the transfer of these chemicals from the sediment to benthos as shown previously (Burkhard *et al.*, 2012), except for CB-28 and CB-31. BSAFs of HBCDD were in the range 0.00 – 5.11 (Table SI 26). However, for this compound, only one BSAF value above 1 was reported for *Scrobicularia plana*. Finally, BSAFs for PFAS ranged between 0.02 and 5.16 (Table SI 27). The highest BSAF values for PFAS were observed for 6:2-FTSA, especially for polychaetes (*Lagis koreni* and *Nephtys spp.*). A likely explanation could be the biotransformation of more complex precursors, yielding the formation of this polyfluoroalkyl compound in benthic invertebrates and apparent BSAF higher than that of other compounds considered as more bioaccumulative, e.g. PFOS. Furthermore, the highest BSAF for PFCA are for PFDA and PFNA (C8 et C9 PFCA) while other PFCAs with longer fluoroalkyl chain length presented lower BSAF (Table SI 27) as previously shown in laboratory or field studies (Higgins *et al.*, 2007; Munoz *et al.*, 2017). This is possibly linked to the faster desorption kinetics of PFDA and PFNA that increase their bioaccessibility (Chen *et al.*, 2016).

BSAFs were consistent with the literature (Higgins *et al.*, 2007; Bertin *et al.*, 2014; Sidney *et al.*, 2016; Gu *et al.*, 2017; Munoz *et al.*, 2017). However, this metrics may display important variations related to the studied ecosystem and to the considered species (Higgins *et al.*, 2007; Bertin *et al.*, 2014; Sidney *et al.*, 2016; Gu *et al.*, 2017; Munoz *et al.*, 2017; Langberg *et al.*, 2020). This variability may be depend on the bioaccessibility of sediment-bound contaminants (Burkhard *et al.*, 2013) and on species-specific exposure routes and toxicokinetics (Choo, Lee and Oh, 2019). In order to get further insight into this variability, correlations between BSAF values and the characteristics of sediments were investigated (Table SI 28), which yielded complex results. For CB-149, CB-170, CB-194 and PFOS (L- and Br- isomers), BSAF was negatively correlated with the fine grain content of the sediment. Conversely, the BSAF of PFNA, PFUnDA and PFDoDA were positively correlated with this sediment parameter (Table SI 28). In addition, the BSAF of γ -HBCDD and PFDoDA depended on sediment quality (C/N ratio), while the transfer of long-chain PFCAs (*i.e.* PFUnDA and PFDoDA) increased with the terrestrial origin of the sediment ($\delta^{13}\text{C}$, Table SI 28). The BSAF of PFDoDA was the only one correlated with the TOC content

of the sediment. In fact, black carbon content should be a better predictor of the compounds transfer than TOC and other sediment characteristic measured here (Werner *et al.*, 2010; Burkhard *et al.*, 2013). Overall, no clear pattern emerged from this correlation analysis, likely because the sediment samples analyzed in the present study displayed a rather limited range of physicochemical characteristics (i.e. they were all collected in the downstream sector of the Seine estuary).

Conclusion

This study showed high levels of PCBs in sediment of the Seine estuary whereas those of HBCDDs and PFAS were lower than expected. Levels of organohalogens in the sediments displayed temporal variations possibly linked with hydrological conditions. In addition, these compounds were ubiquitous in benthos, in the high range of reported levels for PCBs and HBCDD but comparatively lower for PFAS. The molecular patterns of PCBs, HBCDD isomers and PFAS in both sediment and benthos were in relatively good accordance with the literature. The two bivalve species, which are both surface suspensive and deposit feeders, showed different accumulation patterns that were species or sector specific.

References

- Barletta, M., Lima, A.R.A., Costa, M.F., 2019. Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. *Sci. Total Environ.* 651, 1199-1218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.276>
- 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.P., 2001. The Identification, Conservation, and Management of Estuarine and Marine Nurseries for Fish and Invertebrates: A better understanding of the habitats that serve as nurseries for marine species and the factors that create site-specific variability in nursery quality will improve conservation and management of these areas. *BioScience* 51, 633-641. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2001\)051\[0633:TICAMO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2001)051[0633:TICAMO]2.0.CO;2)
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.018>
- Bodin, N., Budzinski, H., Le Ménach, K., Tapie, N., 2009. ASE extraction method for simultaneous carbon and nitrogen stable isotope analysis in soft tissues of aquatic organisms. *Anal. Chim. Acta* 643, 54-60. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.03.048>

- Burgeot, T., Akcha, F., Ménard, D., Robinson, C., Loizeau, V., Brach-Papa, C., Martínez-Gómez, C., Le Goff, J., Budzinski, H., Le Menach, K., Cachot, J., Minier, C., Broeg, K., Hylland, K., 2017. Integrated monitoring of chemicals and their effects on four sentinel species, *Limanda limanda*, *Platichthys flesus*, *Nucella lapillus* and *Mytilus* sp., in Seine Bay: A key step towards applying biological effects to monitoring. *Mar. Environ. Res.*, The ICON Project (the trans-European research project on field studies related to a large-scale sampling and monitoring 124, 92-105. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.10.009>
- Burkhard, L.P., Arnot, J.A., Embry, M.R., Farley, K.J., Hoke, R.A., Kitano, M., Leslie, H.A., Lotufo, G.R., Parkerton, T.F., Sappington, K.G., Tomy, G.T., Woodburn, K.B., 2012. Comparing laboratory- and field-measured biota-sediment accumulation factors. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 32-41. <https://doi.org/10.1002/ieam.218>
- Burkhard, L.P., Mount, D.R., Highland, T.L., Hockett, J.R., Norberg-King, T., Billa, N., Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Grabanski, C.B., 2013. Evaluation of PCB bioaccumulation by *Lumbriculus variegatus* in field-collected sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 1495-1503. <https://doi.org/10.1002/etc.2207>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2006.06.014>
- Carravieri, A., Bustamante, P., Labadie, P., Budzinski, H., Chastel, O., Cherel, Y., 2020. Trace elements and persistent organic pollutants in chicks of 13 seabird species from Antarctica to the subtropics. *Environ. Int.* 134, 105225. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105225>
- Carravieri, A., Bustamante, P., Tartu, S., Meillère, A., Labadie, P., Budzinski, H., Peluhet, L., Barbraud, C., Weimerskirch, H., Chastel, O., Cherel, Y., 2014. Wandering Albatrosses Document Latitudinal Variations in the Transfer of Persistent Organic Pollutants and Mercury to Southern Ocean Predators. *Environ. Sci. Technol.* 48, 14746-14755. <https://doi.org/10.1021/es504601m>
- Casatta, N., Mascolo, G., Roscioli, C., Viganò, 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.051>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.055>

- Choo, G., Lee, I.-S., Oh, J.-E., 2019. Species and habitat-dependent accumulation and biomagnification of brominated flame retardants and PBDE metabolites. *J. Hazard. Mater.* 371, 175-182. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.106>
- Dachs, J., Lohmann, R., Ockenden, W.A., Méjanelle, L., Eisenreich, S.J., Jones, K.C., 2002. Oceanic Biogeochemical Controls on Global Dynamics of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4229-4237. <https://doi.org/10.1021/es025724k>
- Dauvin, J.-C., 2002. Patrimoine biologique et chaînes alimentaires. Editions Quae.
- Day Jr, J.W., Kemp, W.M., Yáñez-Arancibia, A., Crump, B.C., 2012. *Estuarine Ecology*. John Wiley & Sons.
- DeWitt, J.C. (Ed.), 2015. *Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances, Molecular and Integrative Toxicology*. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15518-0>
- Eljarrat, E., de la Cal, A., Raldua, D., Duran, C., Barcelo, D., 2004. Occurrence and Bioavailability of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Sediment and Fish from the Cinca River, a Tributary of the Ebro River (Spain). *Environ. Sci. Technol.* 38, 2603-2608. <https://doi.org/10.1021/es0301424>
- Erikstad, K.E., Moum, T., Bustnes, J.O., Reiertsen, T.K., 2011. High levels of organochlorines may affect hatching sex ratio and hatchling body mass in arctic glaucous gulls. *Funct. Ecol.* 25, 289-296. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2435.2010.01771.x>
- Esparza, X., Moyano, E., de Boer, J., Galceran, M.T., van Leeuwen, S.P.J., 2011. Analysis of perfluorinated phosphonic acids and perfluorooctane sulfonic acid in water, sludge and sediment by LC-MS/MS. *Talanta* 86, 329-336. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.09.024>
- Fenstad, A.A., Jenssen, B.M., Moe, B., Hanssen, S.A., Bingham, C., Herzke, D., Bustnes, J.O., Krøkje, Å., 2014. DNA double-strand breaks in relation to persistent organic pollutants in a fasting seabird. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 106, 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.04.020>
- Froescheis, O., Looser, R., Cailliet, G.M., Jarman, W.M., Ballschmiter, K., 2000. The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part I: PCBs in surface and deep-sea dwelling fish of the North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California). *Chemosphere* 40, 651-660. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00461-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00461-0)
- Genskow, K.R., Bradner, J.M., Hossain, M.M., Richardson, J.R., Caudle, W.M., 2015. Selective damage to dopaminergic transporters following exposure to the brominated flame retardant, HBCDD.

Neurotoxicol. Teratol., Investigating the neurotoxicity of past, present, and future flame retardants 52, 162-169. <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2015.06.003>

Giraudoux, P., 2018. *pgirmess: Spatial Analysis and Data Mining for Field Ecologists*. R package version 1.6.9. <https://CRAN.R-project.org/package=pgirmess>.

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.).

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. *Sci. Total Environ.* 601-602, 1182-1191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.209>

Guerra, P., Eljarrat, E., Barceló, D., 2010. Simultaneous determination of hexabromocyclododecane, tetrabromobisphenol A, and related compounds in sewage sludge and sediment samples from Ebro River basin (Spain). *Anal. Bioanal. Chem.* 397, 2817-2824. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3670-3>

Guerra, P., Eljarrat, E., Barceló, D., 2008. Enantiomeric specific determination of hexabromocyclododecane by liquid chromatography-quadrupole linear ion trap mass spectrometry in sediment samples. *J. Chromatogr. A* 1203, 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.07.027>

Harrell Jr, F.E., 2020. *Hmisc: Harrell Miscellaneous*. R package version 4.4-1. <https://CRAN.R-project.org/package=Hmisc>.

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. Sci. Technol.* 41, 4600-4606. <https://doi.org/10.1021/es062792o>

Hloušková, V., Lanková, D., Kalachová, K., Hrádková, P., Poustka, J., Hajšlová, J., Pulkrabová, J., 2014. Brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in sediments from the Czech aquatic ecosystem. *Sci. Total Environ.* 470-471, 407-416. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.074>

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, 4138-4144. <https://doi.org/10.1021/es060233b>

Hughes, R.N., 1969. A study of feeding in *Scrobicularia plana*. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.* 49, 805-823. <https://doi.org/10.1017/S0025315400037309>

Huguet, A., Thibault, A., Roose-Amsaleg, C., Parlanti, E., Laverman, A., Fuster, L., Budzinski, H., Viollier, E., 2018. Projet Seine-Aval 5 (Projet MOSAIC « Dynamique de la Matière Organique dans le bouchon vaSeux de l'estuaire de Seine en lien avec les nutriments et les Contaminants organiques »), Rapport de recherche du programme Seine-Aval 5.

Iqbal, M., Syed, J.H., Katsoyiannis, A., Malik, R.N., Farooqi, A., Butt, A., Li, J., Zhang, G., Cincinelli, A., Jones, K.C., 2017. Legacy and emerging flame retardants (FRs) in the freshwater ecosystem: A review. *Environ. Res.* 152, 26-42. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.09.024>

Kammann, U., Akcha, F., Budzinski, H., Burgeot, T., Gubbins, M.J., Lang, T., Le Menach, K., Vethaak, A.D., Hylland, K., 2017. PAH metabolites in fish bile: From the Seine estuary to Iceland. *Mar. Environ. Res.* 124, 41-45. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.02.014>

Kissa, E., 2001. *Fluorinated Surfactants and Repellents*, Second Edition, CRC Press.

Langberg, H.A., Breedveld, G.D., Slinde, G.Aa., Grønning, H.M., Høisæter, Å., Jartun, M., Rundberget, T., Jenssen, B.M., Hale, S.E., 2020. Fluorinated Precursor Compounds in Sediments as a Source of Perfluorinated Alkyl Acids (PFAA) to Biota. *Environ. Sci. Technol.* 54, 13077-13089. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04587>

Lauzent, M., 2017. *Etude de l'écodynamique des polluants organiques persistants et des micropolluants halogénés d'intérêt émergent dans les milieux aquatiques*. Université de Bordeaux, Talence.

Lesourd, S. (coord), Dauvin, J.-C., Mear, Y., Navon, M., 2018. Projet H2O « Habitats Hétérométriques Originaux», Rapport de recherche du programme Seine-Aval 5.

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. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4388-8>

Mechlińska, A., Wolska, L., Namieśnik, J., Wolska, L., 2012. Removal of sulfur from a solvent extract. *TrAC Trends Anal. Chem.* 31, 129-133. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.022>

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. <https://doi.org/10.1021/es049640i>

Munoz, G., Budzinski, H., Babut, M., Drouineau, H., Lauzent, M., Menach, K.L., 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. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02399>

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. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23574-23582. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8051-9>

Munoz, G., Giraudel, J.-L., Botta, F., Lestremau, F., Dévier, M.-H., Budzinski, H., Labadie, P., 2015. Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: A French nationwide survey. *Sci. Total Environ.* 517, 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.043>

Munsch, C., Bely, N., Héas-Moisan, K., Olivier, N., Pollono, C., Hollanda, S., Bodin, N., 2020. Tissue-specific bioaccumulation of a wide range of legacy and emerging persistent organic contaminants in swordfish (*Xiphias gladius*) from Seychelles, Western Indian Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* 158, 111436. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111436>

Naile, J.E., Khim, J.S., Wang, T., Chen, C., Luo, W., Kwon, B.-O., Park, J., Koh, C.-H., Jones, P.D., Lu, Y., Giesy, J.P., 2010. Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea. *Environ. Pollut.* 158, 1237-1244. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.023>

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. <https://doi.org/10.1021/es0603195>

Nizzetto, L., Lohmann, R., Gioia, R., Dachs, J., Jones, K.C., 2010. Atlantic Ocean Surface Waters Buffer Declining Atmospheric Concentrations of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6978-6984. <https://doi.org/10.1021/es101293v>

Pignotti, E., Casas, G., Llorca, M., Tellbüscher, A., Almeida, D., Dinelli, E., Farré, M., Barceló, 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.025>

Pikkarainen, A.-L., 2007. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Baltic Sea sediments and bivalves. *Chemosphere* 68, 17-24. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.079>

R Core Team, 2020. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

Savoie, N., 2001. Origine et transfert de la matière organique particulaire dans les écosystèmes littoraux macrotidaux (These de doctorat). Brest.

Schulz, E., Grasso, F., Hir, P.L., Verney, R., Thouvenin, B., 2018. Suspended Sediment Dynamics in the Macrotidal Seine Estuary (France): 2. Numerical Modeling of Sediment Fluxes and Budgets Under Typical Hydrological and Meteorological Conditions. *J. Geophys. Res. Oceans* 123, 578-600. <https://doi.org/10.1002/2016JC012638>

Sidney, L.A., Diepens, N.J., Guo, X., Koelmans, A.A., 2016. Trait-based modelling of bioaccumulation by freshwater benthic invertebrates. *Aquat. Toxicol.* 176, 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.04.017>

Simonnet-Laprade, C., Budzinski, H., Maciejewski, K., Menach, K.L., Santos, R., Alliot, F., Goutte, A., Labadie, P., 2019. Biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the food web of an urban river: assessment of the trophic transfer of targeted and unknown precursors and implications. *Environ. Sci. Process. Impacts.* <https://doi.org/10.1039/C9EM00322C>

Smolarz, K., Berger, A., 2009. Long-term toxicity of hexabromocyclododecane (HBCDD) to the benthic clam *Macoma balthica* (L.) from the Baltic Sea. *Aquat. Toxicol.* 95, 239-247. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2009.09.010>

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. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.05.018>

Tartu, S., Angelier, F., Herzke, D., Moe, B., Bech, C., Gabrielsen, G.W., Bustnes, J.O., Chastel, O., 2014. The stress of being contaminated? Adrenocortical function and reproduction in relation to persistent organic pollutants in female black legged kittiwakes. *Sci. Total Environ.* 476-477, 553-560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.060>

Turner, A., Rawling, M.C., 2001. The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries. *Water Res.* 35, 4379-4389. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00163-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00163-4)

Ulbrich, B., Stahlmann, R., 2004. Developmental toxicity of polychlorinated biphenyls (PCBs): a systematic review of experimental data. *Arch. Toxicol.* 78, 252-268. <https://doi.org/10.1007/s00204-003-0519-y>

Vaissie, P., Monge, A., Husson, F., 2020. Factoshiny: Perform Factorial Analysis from "FactoMineR" with a Shiny Application. R package version 2.2. <https://CRAN.R-project.org/package=Factoshiny>.

Van Ael, E., Covaci, A., Blust, R., Bervoets, L., 2014. Corrigendum to “Persistent organic pollutants in the Scheldt estuary: Environmental distribution and bioaccumulation[*Environ. Int.* 48C (2012) 17-27]. *Environ. Int.* 63, 246-251.

Vasconcelos, R.P., Eggleston, D.B., Le Pape, O., Tulp, I., 2014. Patterns and processes of habitat-specific demographic variability in exploited marine species. *ICES J. Mar. Sci.* 71, 638-647. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fst136>

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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.12.008>

Wei, T., Simko, V., 2017. R package “corrplot”: Visualization of a Correlation Matrix (Version 0.84). Available from <https://github.com/taiyun/corrplot>.

Werner, D., Hale, S.E., Ghosh, U., Luthy, R.G., 2010. Polychlorinated Biphenyl Sorption and Availability in Field-Contaminated Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2809-2815. <https://doi.org/10.1021/es902325t>

Zhang, H., Bayen, S., Kelly, B.C., 2015. Co-extraction and simultaneous determination of multi-class hydrophobic organic contaminants in marine sediments and biota using GC-EI-MS/MS and LC-ESI-MS/MS. *Talanta* 143, 7-18. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.084>

Supplementary information

Table SI 24 : accuracy assessed using certified matrices: USG24 (graphite) and IAEA-N2 (ammonium sulfate) for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$, respectively

	$\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ ‰}$			$\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N} \text{ ‰}$		
	USG24	laboratory reference	High Organic Sediment	IAEA-N2	laboratory reference	High Organic Sediment
targeted value	-16.05	-	-26.27 ± 0.15	20.3	-	4.42 ± 0.29
n	24	24	16	33	23	18
mean	-15.85	-14.39	-25.85	20.38	13.38	4.36
sd	0.34	0.22	0.19	0.23	0.27	0.29
median	-15.73	-14.33	-25.78	20.34	13.36	4.33
min	-16.55	-14.97	-26.26	20.00	12.98	3.92
max	-15.52	-14.06	-25.61	21.21	13.87	4.91

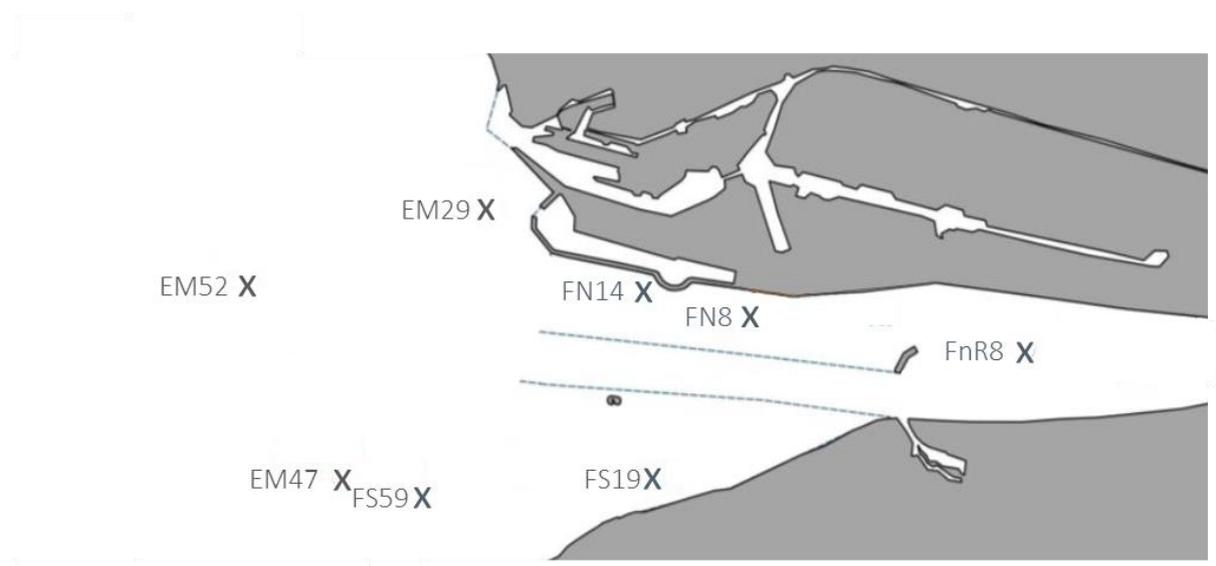


Figure SI 5 : Map of sampling stations (FNR8 (N49°26', E0°16'); FN8 (N49°27', E0°10'); FN14 (N49°27', E0°08'); EM29 (N49°28', E0°05'); EM52 (N49°27', E0°00'); EM47 (N49°25', E0°02'); FS59 (N49°23', E0°03) and FS19 (N49°24', E0°08))

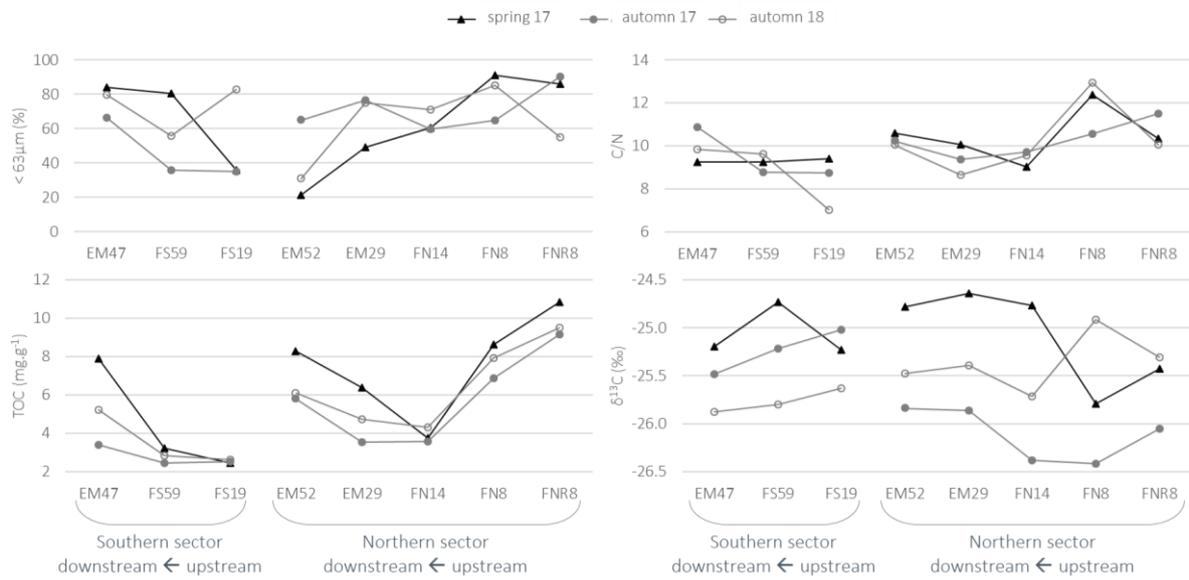


Figure SI 6 : Descriptive parameter of the sediment by season and station in relation with morphological constraints (Grasso and Verney, 2017)

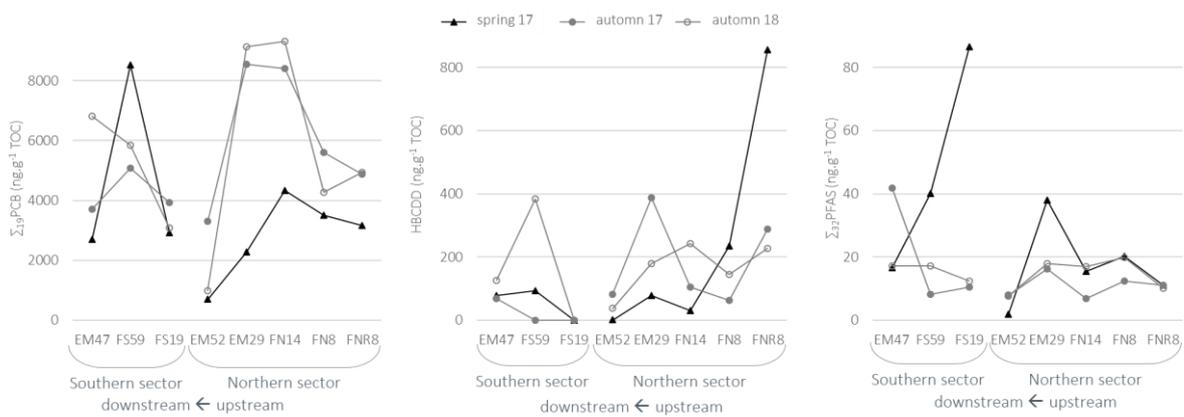


Figure SI 7 : Levels of PCBs, HBCDD and PFAS in the sediment by season and station in relation with morphological constraints (Grasso and Verney, 2017)

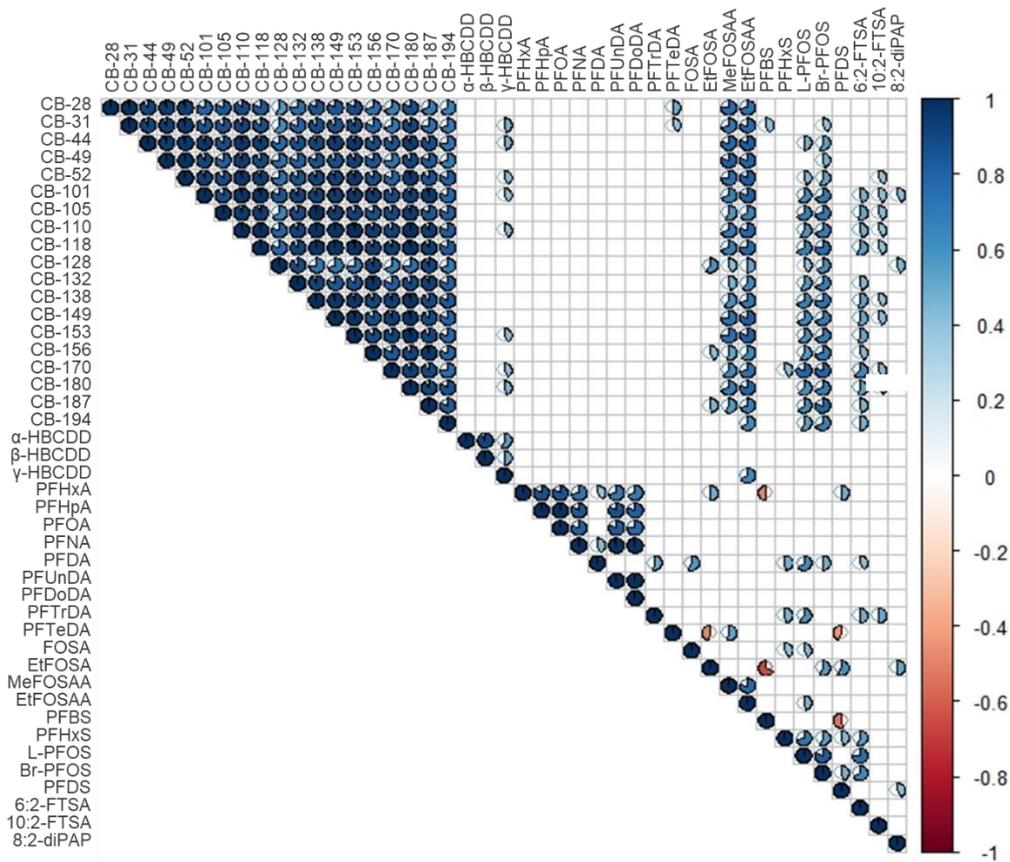


Figure SI 8 : correlation matrix for sediment PCB, HBCDD and PFAS data. When the correlation is significant (p -value = 0.05), a pie is drawn. The color and the proportion of the filling of the pie correspond to the value of the correlation (blue= positive, red=negative).

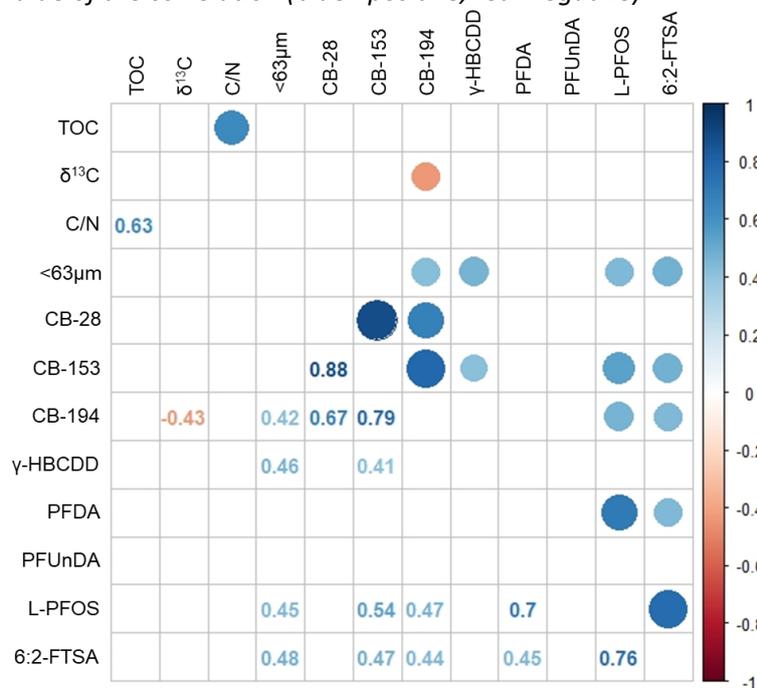


Figure SI 9 : correlation matrix for sediment data. When the correlation is significant (p -value = 0.05), a dot is drawn and the correlation value is given. The color and the size of the point correspond to the value of the correlation (blue= positive, red=negative).

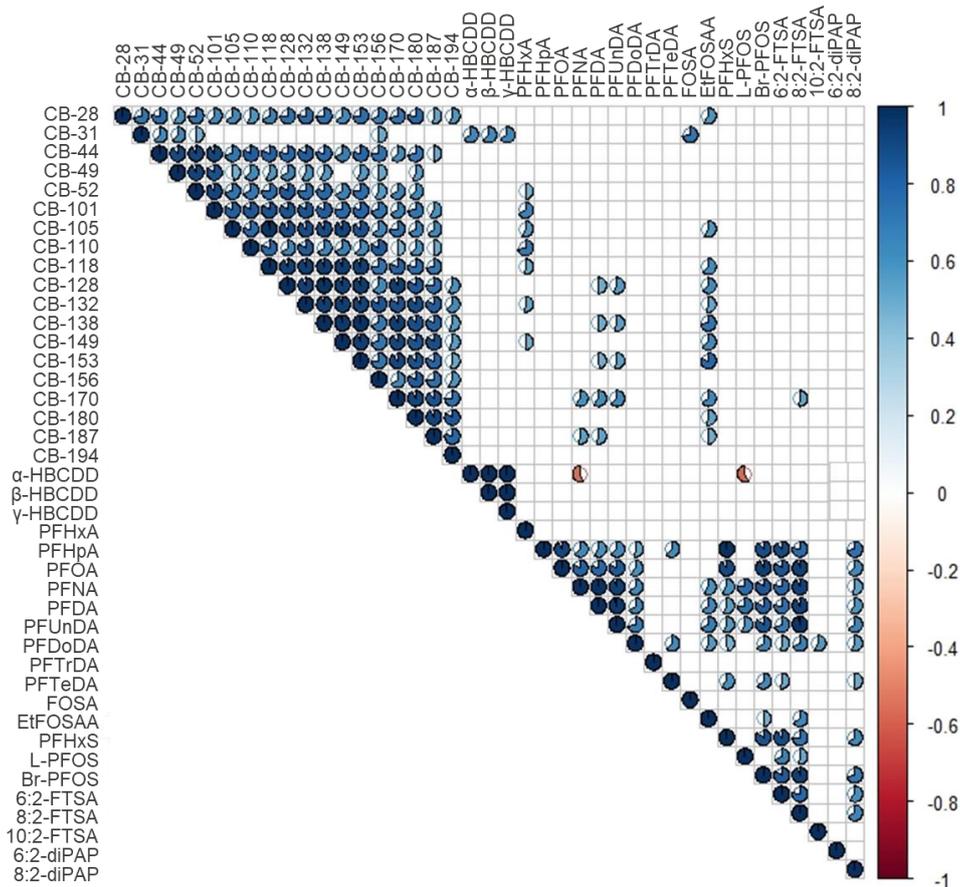


Figure SI 10 : correlation matrix for benthic organisms PCB, HBCDD and PFAS data. When the correlation is significant (p -value = 0.05), a pie is drawn. The color and the proportion of the filling of the pie correspond to the value of the correlation (blue= positive, red=negative).

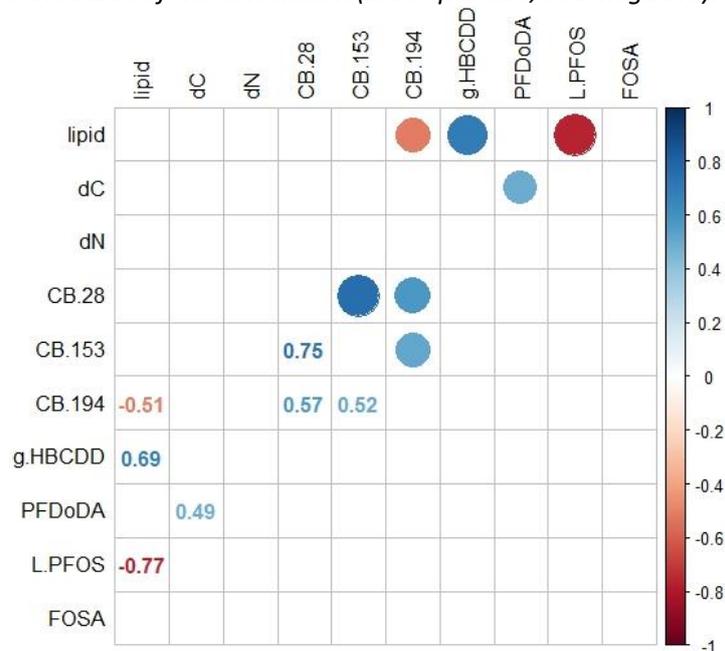


Figure SI 11 : correlation matrix for benthic organism data. When the correlation is significant (p -value = 0.05), a dot was drawn. The color and the size of the dot correspond to the value of the correlation (blue= positive, red=negative).

Table SI 25 : median, minimal and maximal BSAF values for PCBs congeners. Bold values are above one.

	CB-28	CB-31	CB-44	CB-49	CB-52	CB-101	CB-105	CB-110
Cerastoderma edule	0.3 (0.3 – 1.2)	0.4 (0.3 – 1.2)	1.3 (1.3 – 3.7)	0.9 (0.9 – 6.3)	1.2 (1.2 – 6.6)	1.7 (1.7 – 9.5)	1.1 (1.1 – 2.7)	1.7 (1.7 – 5.2)
Scrobicularia plana	0.4 (0.3 – 0.6)	0.6 (0.5 – 1.1)	1.3 (1.2 – 1.8)	2.3 (2.0 – 3.2)	1.8 (1.5 – 2.5)	3.1 (2.4 – 3.6)	1.5 (1.2 – 1.7)	2.3 (1.9 – 2.7)
Lagis koreni	0.5 (0.3 – 0.6)	0.8 (0.6 – 1.0)	2.1 (1.4 – 2.4)	1.8 (1.3 – 3.4)	2.0 (1.4 – 2.5)	3.1 (2.6 – 4.0)	1.5 (0.9 – 1.9)	2.2 (1.6 – 2.5)
Nephtys spp.	0.3 (0.2 – 0.7)	0.3 (0.2 – 0.7)	1.1 (0.5 – 2.4)	1.4 (0.7 – 2.2)	1.3 (0.8 – 2.7)	1.8 (1.1 – 4.1)	1.2 (0.5 – 3.5)	1.1 (0.6 – 3.8)
	CB-118	CB-128	CB-132	CB-138	CB-149	CB-153	CB-156	CB-170
Cerastoderma edule	1.4 (1.4 – 4.0)	1.1 (1.1 – 4.0)	1.4 (1.3 – 4.3)	2.4 (2.2 – 5.1)	4.2 (4.2 – 5.1)	3.0 (2.9 – 7.0)	1.6 (1.5 – 4.3)	2.4 (2.3 – 3.3)
Scrobicularia plana	2.2 (1.7 – 2.5)	2.3 (1.2 – 3.2)	2.3 (1.2 – 3.2)	2.7 (2.5 – 3.6)	2.6 (2.1 – 3.1)	3.9 (3.6 – 5.4)	2.5 (1.9 – 3.1)	1.6 (1.0 – 2.4)
Lagis koreni	2.1 (1.4 – 2.8)	1.7 (1.6 – 4.3)	2.4 (1.9 – 3.4)	3.7 (1.9 – 4.8)	3.5 (2.2 – 7.6)	5.1 (2.8 – 6.2)	2.7 (2.0 – 2.8)	3.2 (1.5 – 4.0)
Nephtys spp.	1.5 (0.7 – 4.5)	1.4 (1.1 – 5.8)	1.6 (0.8 – 5.5)	3.0 (1.2 – 7.2)	2.3 (1.0 – 5.8)	3.9 (1.7 – 9.2)	1.1 (0.9 – 3.9)	2.2 (0.8 – 4.2)
	CB-180	CB-187	CB-194					
Cerastoderma edule	2.1 (2.0 – 4.8)	1.7 (1.5 – 4.7)	1.6 (1.5 – 3.5)					
Scrobicularia plana	2.1 (1.7 – 2.9)	1.9 (1.6 – 2.7)	1.2 (1.0 – 2.1)					
Lagis koreni	4.1 (2.6 – 4.6)	3.8 (2.6 – 3.9)	2.7 (2.0 – 3.3)					
Nephtys spp.	2.2 (1.1 – 4.9)	2.1 (1.3 – 4.8)	1.5 (0.8 – 2.6)					

Table SI 26 : median, minimal and maximal BSAF values for HBCDD isomer. nc: not calculated; only one value is shown when it is the only available. Bold value are above one.

	α -HBCDD	β -HBCDD	γ -HBCDD
Cerastoderma edule	nc	nc	nc
Scrobicularia plana	0.2 (0.1 – 4.0)	0.1 (0.1 – 5.1)	0.7 (0.5 – 3.0)
Lagis koreni	nc	nc	0.2 (0.2 – 0.3)
Nephtys spp.	0.03	0.03	0.02 (0.01 – 0.03)

Table SI 27 : median, minimal and maximal BSAF values for PFAS congeners. nc: not calculated; only one value is shown when it is the only available.

	PFHxA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoA	PFTTrDA
Cerastoderma edule	0.2	< 0.01	0.04	< 0.01	< 0.01	nc
Scrobicularia plana	nc	0.1 (0.1 – 0.2)	0.1 (0.1 – 0.1)	0.1 (0.1 – 0.2)	0.2 (0.1 – 0.2)	0.1 (0.05 – 0.1)
Lagis koreni	nc	0.02 (0.01 – 0.03)	0.4 (0.1 – 0.5)	< 0.01	0.01 (0.004 – 0.02)	nc
Nephtys spp.	nc	0.1 (0.04 – 0.1)	0.3 (0.1 – 0.5)	0.1 (0.01 – 0.3)	0.05 (0.01 – 0.08)	0.03

	PFHxS	L-PFOS	Br-PFOS	6:2-FTSA	10:2-FTSA	8:2-diPAP	FOSA	EtFOSAA
Cerastoderma edule	nc	0.03 (0.03 – 0.11)	nc	0.03 (0.03 – 0.04)	nc	nc	nc	nc
Scrobicularia plana	nc	0.05 (0.02 – 0.09)	nc	0.05 (0.04 – 0.1)	0.04 (0.03 – 0.1)	nc	nc	0.04 (0.02 – 0.04)
Lagis koreni	nc	0.7 (0.5 – 1.3)	nc	2.9 (2.5 – 3.4)	0.1 (0.1 – 0.1)	nc	nc	nc
Nephtys spp.	0.5	0.5 (0.1 – 0.9)	0.3 (0.2 – 0.7)	1.6 (0.7 – 5.2)	0.04 (0.02 – 0.1)	0.5	0.1	0.03 (0.01 – 0.06)

Table SI 28 : significant (p -value <0.05) correlation between BSAF and sediment characteristics. ns: non-significant correlation.

	γ -HBCDD	CB-44	CB-49	CB-52	CB-101	CB-149	CB-170	CB-180	CB-194
$\delta^{13}C$	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
TOC	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
C/N	0.88	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
$<63\mu m$	ns	ns	ns	ns	ns	-0.58	-0.55	ns	-0.59
	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoA	L-PFOS	Br-PFOS	6:2-FTSA	10:2-FTSA	
$\delta^{13}C$	ns	ns	-0.67	-0.77	ns	ns	ns	ns	
TOC	ns	ns	ns	0.76	ns	ns	ns	ns	
C/N	ns	ns	ns	0.78	ns	ns	ns	ns	
$<63\mu m$	0.68	ns	0.69	0.92	-0.51	-0.99	ns	ns	

Chapitre 6 : conclusions et perspectives

La pression anthropique sur les écosystèmes peut s'exercer sous plusieurs aspects. En effet, l'action de l'Homme peut être à la fois physique de par les modifications du paysage, et aussi bien chimique que biologique de par l'induction de nombreux types de pollutions qui sont émis avec ou sans traitement préalable. Parmi les pressions anthropiques chimiques, les composés organohalogénés sont considérés comme étant des polluants organiques persistants. Leurs multiples usages et la complexité à établir une réglementation à leur sujet a entraîné leur émission et leur diffusion dans l'environnement et leur présence ubiquiste dans tous les compartiments environnementaux. Leur devenir dépend à la fois de leurs propriétés physico-chimiques et de celles du milieu dans lequel ils évoluent.

Certains écosystèmes sont très fortement impactés par ces pollutions. Parmi eux, les interfaces terre-mer sont des milieux où de forts transferts de matière se produisent. Leur faible bathymétrie ainsi que les échanges permanents de nutriments sont la source d'un milieu riche d'une grande diversité écologique. En effet, ces interfaces sont à la fois des nurseries mais aussi des zones de reproduction et d'alimentation pour un grand nombre d'espèces animales. Or, les organismes vivant dans ces interfaces terre-mer peuvent être exposés à des composés organohalogénés toxiques. Effectivement, ces polluants peuvent être transférés au monde du vivant par différentes voies (orale, respiratoire ou dermique). Ces transferts entre le milieu et les organismes (bioaccumulation) ou dans un réseau trophique (bioamplification) dépendent de plusieurs facteurs comme la qualité physico-chimique de milieu, l'habitat d'alimentation ou le niveau trophique des organismes.

Afin de mieux appréhender la dynamique des composés organohalogénés dans les environnements côtiers et estuariens à l'interface terre-mer, les objectifs principaux de cette thèse étaient i) d'établir un bilan de la contamination en composés organohalogénés dans les compartiments d'accumulation de l'estuaire de Seine et ses environs, à savoir les sédiments et les organismes ; ii) de déterminer quels sont les facteurs les plus déterminants dans l'accumulation de ses composés ; iii) de quantifier les transferts de ces polluants entre les compartiments et au sein des réseaux trophiques.

Dans cette optique, cette thèse s'est construite sur le volet « avifaune » du projet ECOTONES (Effets de la CONtamination sur les OrgaNismes de l'estuaire de la Seine) et sur le 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) du GIP Seine aval. Premièrement, le volet « avifaune » du projet ECOTONES visait à donner une estimation de l'imprégnation chimique, notamment en PFAS, PCB, OCP et PBDE, des oiseaux

marins de l'estuaire de Seine, et plus largement de la côte française de la Manche. L'imprégnation chimique des oiseaux marins, mesurée sur 145 plasmas de poussin, a été mise en relation avec leur niveau trophique et leur habitat d'alimentation afin de déterminer quelles étaient les voies de contamination majoritaire. De plus, l'imprégnation chimique des sédiments et du réseau trophique benthique estuarien a été mesurée à partir d'échantillons collectés dans le cadre du projet CHOPIN. En effet, 24 sédiments, 45 échantillons d'invertébrés et 65 échantillons de soles (15 pools de G0, 25 individus G1, 11 individus G2, 7 foies et 7 gonades de G2) ont été analysés pour caractériser les PFAS (et l'HBCDD pour les sédiments) par le laboratoire EPOC, et les PCB et HBCDD par les laboratoires de l'IFREMER. Ces analyses ont été réalisées dans le but de mieux appréhender les transferts des polluants entre les différents compartiments de l'estuaire de Seine des sédiments jusqu'au jeune stade de vie de la sole commune.

Le fil conducteur de ces deux projets est la caractérisation en POP halogénés historiques et d'intérêt émergent avec plus particulièrement la comparaison des PFAS, composés d'intérêt émergent, avec d'autres polluants organiques persistants historiques ayant des sources et des histoires de vie différentes dans l'estuaire de Seine et ses environs. Le caractère novateur de ces données est lié au fait que d'une part, ces composés n'avaient jamais encore été mesurés dans les plasmas d'oiseaux marins dans des zones tempérées européennes alors que ces organismes permettraient de réaliser des suivis de la contamination actuelle et de qualifier la qualité des habitats associés et que d'autre part, ces polluants ne sont que très rarement dosés dans les stades de vie juvéniles de la sole commune rendant difficile l'estimation de la dynamique des contaminants durant cette phase de croissance à proximité des zones sous forte pression anthropique.

Ainsi, dans ce dernier chapitre, un bilan des travaux effectués au cours de cette thèse est présenté. De plus, les perspectives et les points faibles des outils utilisés seront discutés, montrant le travail de recherche qu'il reste à accomplir pour aller au bout de la compréhension de la dynamique des contaminants à l'interface terre-mer.

I. Conclusions générales

A. Imprégnation chimique de l'estuaire de Seine

1. Sédiments

Comme évoqué dans les chapitres précédents (Chapitre 4 : Les PFAS dans le milieu de vie et le réseau trophique de la sole commune en estuaire de Seine et Chapitre 5: Comparaison des transferts du sédiment vers les invertébrés benthiques entre plusieurs familles de contaminants) et résumé dans la

Figure 43, les niveaux de PFAS dans les sédiments de l'estuaire de Seine sont relativement faibles par rapport à ceux retrouvés plus en amont dans la Seine (Labadie et Chevreuil, 2011; Munoz *et al.*, 2018) et dans d'autres fleuves européens (Esparza *et al.*, 2011; Hloušková *et al.*, 2014; Pignotti *et al.*, 2017). Pareillement, les niveaux d'HBCDD dans les sédiments sont inférieurs à ceux provenant des fleuves et des estuaires fortement industrialisés en Europe (Eljarrat *et al.*, 2004; Morris *et al.*, 2004b; Verslycke *et al.*, 2005; Guerra, Eljarrat et Barceló, 2008) mais sont tout de même plus forts que ceux des sédiments prélevés en Mer du Nord (Sühring *et al.*, 2015b) et dans un lagon Italien (Casatta *et al.*, 2015). En revanche, les niveaux de PCB dans les sédiments de l'estuaire de Seine restent très élevés par rapport à ceux de l'estuaire de l'Escaut également fortement industrialisé (Van Ael *et al.*, 2014), et ceux de l'estuaire de Gironde moins fortement industrialisé (Lauzent, 2017).

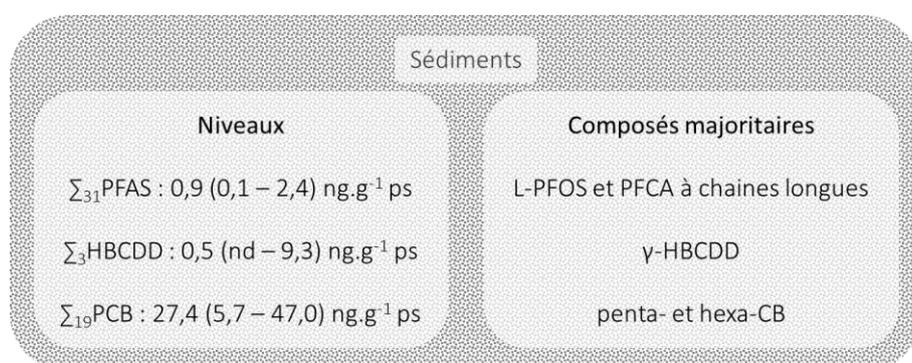


Figure 43 : encart résumé des niveaux et des composés majoritaires par classe de polluants (PFAS, HBCDD et PCB) retrouvés dans les sédiments de l'estuaire de Seine.

Les abondances relatives au sein des classes de composés sont cohérentes avec celles retrouvées dans les sédiments fluviaux et estuariens européens avec le L-PFOS comme composé majoritaire pour les PFAS (Esparza *et al.*, 2011; Labadie et Chevreuil, 2011; Hloušková *et al.*, 2014; Munoz *et al.*, 2015, 2018), l'isomère γ -HBCDD pour l'HBCDD (Morris *et al.*, 2004b; Guerra, Eljarrat et Barceló, 2008, 2010; Hloušková *et al.*, 2014; Casatta *et al.*, 2015; Luigi, Giuseppe et Claudio, 2015; Sühring *et al.*, 2015b) et les penta- et hexa-CB pour les PCB (Cachot *et al.*, 2006; Van Ael *et al.*, 2014; Casatta *et al.*, 2015; Luigi, Giuseppe et Claudio, 2015).

2. Invertébrés

Comme décrit dans les chapitres précédents (Chapitre 4 : Les PFAS dans le milieu de vie et le réseau trophique de la sole commune en estuaire de Seine et Chapitre 5: Comparaison des transferts du sédiment vers les invertébrés benthiques entre plusieurs familles de contaminants) et résumé dans la Figure 44, les niveaux de PFAS dans les invertébrés de l'estuaire de Seine sont relativement faibles par rapport à ceux retrouvés dans la littérature (Nakata *et al.*, 2006; Naile *et al.*, 2010; Carlsson *et al.*, 2016; Munoz *et al.*, 2017). Cependant les bivalves ont des niveaux aussi importants que ceux de Gironde, ce

qui met en évidence le fonctionnement particulier du cycle de la matière organique de l'estuaire de Gironde par rapport aux autres estuaires certainement dû au bouchon vaseux et au fonctionnement de la boucle microbienne y vivant (Tapie, 2006; Munoz, 2015; Lauzent, 2017). Bien que peu de données soient disponibles dans la littérature pour comparaison, les concentrations en HBCDD et en PCB présentent des valeurs qui apparaissent très élevées (Morris *et al.*, 2004a; Pikkarainen, 2007; Van Ael *et al.*, 2014; Casatta *et al.*, 2015; Zhang, Bayen et Kelly, 2015).

	bivalves	polychètes	crustacés
			
Niveaux			
Σ_{29} PFAS (ng.g ⁻¹ pf)	0,3 – 4,7	0,4 – 26,2	2,0 – 6,2
Σ_3 HBCDD (ng.g ⁻¹ pl)	29,7 – 4734,9 *	3,7 – 88,5 **	-
Σ_{19} PCB (ng.g ⁻¹ pl)	6927 – 15201 *	6010 – 15046 **	-
Composés majoritaires			
PFAS	PFCA à chaînes longues, L-PFOS, 6:2-FTSA		+ FOSA
HBCDD	γ - > α - HBCDD *	α - > γ - HBCDD **	-
PCB	Hexa- et hepta-CB * et **		-

Figure 44 : encart résumé des niveaux et des composés majoritaires par classe de polluants (PFAS, HBCDD et PCB) retrouvés dans les invertébrés de l'estuaire de Seine. * : espèces *Scrobicularia plana* et *Cerastoderma edule* uniquement; ** : espèces *Lagis koreni* et *Nephtys spp.* uniquement; - non étudié dans le cadre cette thèse, mais les données sont disponibles dans le rendu du projet CHOPIN.

Un inversement de profil entre les isomères γ - et α -HBCDD a été observé entre les bivalves et les invertébrés. La prédominance du γ -HBCDD chez les bivalves a déjà été montrée pour des bivalves prélevés en Italie (Casatta *et al.*, 2015) et celle de l' α -HBCDD dans des polychètes des mangroves de Mandai (Zhang, Bayen et Kelly, 2015). En effet, la bio-isomérisation du γ - en α -HBCDD et une bio-dégradation préférentielle d'isomères spécifiques (γ - et β -HBCDD) ont déjà été observé dans des poissons zèbres et des souris (Szabo *et al.*, 2011; Du *et al.*, 2012) et l'inversion de profil moléculaire a déjà été mis en relation avec la plus grande capacité métabolique des organismes présentant une abondance relative majoritairement dominée par le α -HBCDD (Son *et al.*, 2015). Enfin, les hexa- et hepta-CB sont les PCB majoritaires comme rapporté classiquement dans la littérature (Pikkarainen, 2007; Van Ael *et al.*, 2014; Casatta *et al.*, 2015; Zhang, Bayen et Kelly, 2015).

La prédominance du L-PFOS ainsi que des PFCA à chaîne longue chez les invertébrés est couramment retrouvée dans la littérature (Naile *et al.*, 2010; Carlsson *et al.*, 2016; Munoz *et al.*, 2017) du fait de la forte présence dans les milieu de vie du L-PFOS ainsi que du bon potentiel de bioaccumulation de ces

composés. De plus, le FOSA présente une part relative plus importante chez les *Crangon crangon*, comme cela a déjà été observé dans l'estuaire de Gironde (Munoz *et al.*, 2017).

3. Soles

Comme précédemment décrit dans le Chapitre 4 : Les PFAS dans le milieu de vie et le réseau trophique de la sole commune en estuaire de Seine les niveaux de PFAS (0,8 – 13,0 ng.g⁻¹ pf) chez les soles sont plus faibles que ceux retrouvés dans les poissons plats de l'estuaire de Gironde (Munoz *et al.*, 2017) ainsi que dans ceux de la mer d'Ariake au Japon (Nakata *et al.*, 2006) mais ils restent plus forts que ceux des flétans de la Mer de Barrent (Carlsson *et al.*, 2016).

Comme pour les sédiments et les invertébrés, l'abondance relatives des PFAS dans les soles est très largement dominée par le L-PFOS ce qui est en accord avec la littérature (Nakata *et al.*, 2006; Munoz *et al.*, 2017).

4. Oiseaux marins

	Cormorans huppés	Goélands marins	Goélands argentés	Goélands bruns
				
Niveaux (ng.g ⁻¹ pf)				
Σ ₁₅ PFAS	16,7 – 189,0	7,7 – 149,1	4,9 – 70,5	20,9 – 77,8
Σ ₇ PBDE	nd	nd – 1,0	nd – 0,5	nd – 14,7
Σ ₇ PCB	nd – 0,8	nd – 43,5	nd – 58,2	0,1 – 16,8
Σ ₁₃ OCP	nd	nd – 8,6	nd – 5,8	nd – 4,9
Composés majoritaires				
PFAS	L-PFOS	L-PFOS	L-PFOS	L-PFOS
PBDE	nd	BDE-47	BDE-47	BDE-47
PCB	CB-153	CB-153 et CB-138	CB-153 et CB-138	CB-153 et CB-138
OCP	HCB	γ-HCH	γ-HCH	γ-HCH et 4,4'-DDE

Figure 45 : encart résumé des niveaux et des composés majoritaires par classe de polluants (PFAS, PBDE, PCB et OCP) retrouvés dans les oiseaux marins de l'estuaire de Seine. nd : non détecté.

Les niveaux et profils des composés recherchés sont détaillés dans le Chapitre 3: Imprégnation chimique des oiseaux marins sous influence de leur écologie trophique, et résumés dans la Figure 45. Les distributions de PFAS sont dominées par le L-PFOS et les niveaux de concentrations sont du même ordre de grandeur que ceux déjà rapportés dans la littérature (Bustnes *et al.*, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Leat, Bourgeon, Eze, *et al.*, 2013; Tartu, Gabrielsen, *et al.*, 2014; Blévin, Angelier, *et al.*, 2017; Munoz *et al.*, 2017; Escoruela *et al.*, 2018; Costantini *et al.*, 2019), hormis les très forts niveaux de PFAS relevés

dans les plasmas des individus de Chausey. Au contraire, les niveaux de PBDE et de PCB sont relativement faibles par rapport à ceux retrouvés ailleurs dans l'hémisphère nord (Bustnes *et al.*, 2006, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; Bourgeon *et al.*, 2013; Leat, Bourgeon, Magnusdottir, *et al.*, 2013; Carravieri *et al.*, 2014; Fenstad *et al.*, 2016; Abbasi *et al.*, 2017). Les composés majoritaires de ces deux classes de polluants sont également cohérents avec les données précédemment publiées dans les plasmas d'oiseaux marins de l'hémisphère nord.

Les niveaux d'HCB, de trans-nonachlor et de 4,4'-DDE sont dans la gamme basse des concentration précédemment publiée dans la littérature (Bustnes *et al.*, 2006, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Bourgeon *et al.*, 2013; Leat, Bourgeon, Magnusdottir, *et al.*, 2013; Carravieri *et al.*, 2014, 2017; Fenstad *et al.*, 2016; Abbasi *et al.*, 2017). Cependant, contrairement à la littérature, les profils de contamination des oiseaux prélevés dans l'estuaire de Seine sont plutôt dominés par le γ -HCH, ce qui fait sens avec le fait que le bassin versant de la Seine est très contaminé par ce composé (Semeena et Lammel, 2003).

Les plus faibles niveaux de composés dit historiques ont été mis en relation avec la décroissance de leur concentration dans l'environnement suite à leur réglementation (Helgason *et al.*, 2008; Ross *et al.*, 2013; Nyberg *et al.*, 2015; Lauzent, 2017).

5. Conclusions sur l'imprégnation chimique de l'estuaire de Seine

La Figure 46 montre également que les niveaux de polluants peuvent être plus ou moins importants en fonction de la matrice étudiée. En effet, l'estuaire de Seine est moins imprégné que ce qui était attendu *a priori*. Alors que les PCB ne sont que faiblement retrouvés chez les oiseaux marins, la contamination sédimentaire et benthique reste tout de même très importante pour ces polluants, montrant leur stockage dans ce compartiment. Au contraire, les niveaux de PFAS dans le réseau trophique benthique de l'estuaire de Seine sont faibles par rapport à ceux retrouvés dans d'autres réseaux trophiques benthiques alors que ceux mesurés dans les plasmas d'oiseaux marins à Chausey explosent. Ceci montre que les PFAS sont émis dans l'environnement et que certaines espèces, comme les oiseaux marins, y sont fortement exposés du fait de leur statut trophique de prédateur supérieur.

Les abondances relatives relevées par classe de composés sont cohérentes avec les données disponibles sur le sédiment et les organismes similaires des régions de l'hémisphère nord (Bustnes *et al.*, 2006, 2009; Herzke *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; Bourgeon *et al.*, 2013; Leat, Bourgeon, Magnusdottir, *et al.*, 2013; Carravieri *et al.*, 2014; Fenstad *et al.*, 2016; Abbasi *et al.*, 2017). Des spécificités dues à l'usage des polluants sont visibles chez les oiseaux marins avec notamment la dominance du lindane (γ -HCH) près de l'estuaire (Semeena et Lammel, 2003) et peu de PBDE comparé aux données des Etats-Unis d'Amérique et du Canada à cause de leur plus grands usages dans ces pays (Chen et Hale, 2010; Law *et al.*, 2014).

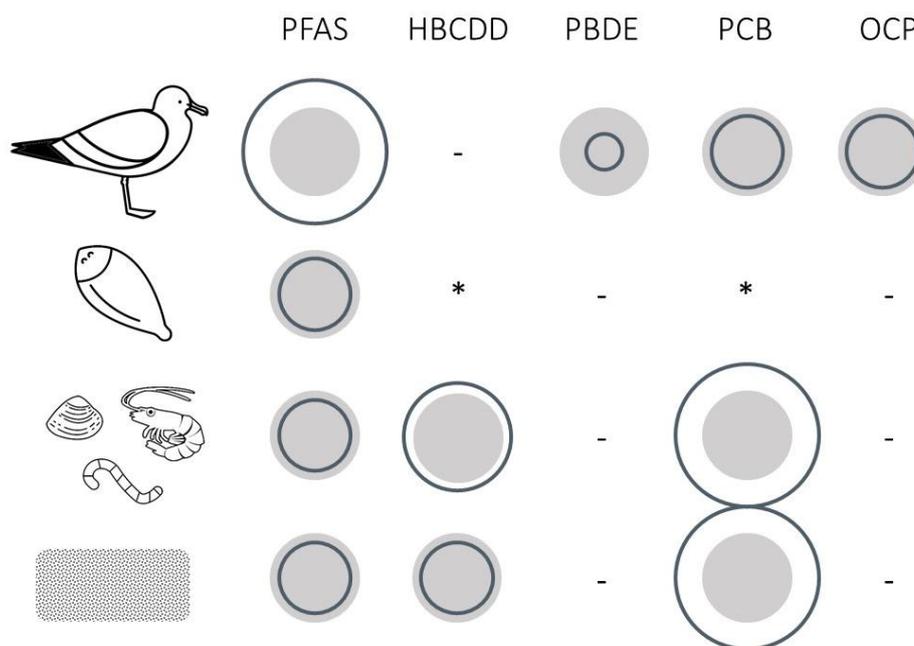


Figure 46 : schéma de l'imprégnation chimique de l'estuaire de Seine et de ses environs représentée par les cercles vides par rapport à celle rapportée dans la littérature représentée par les cercles pleins, en PFAS, HBCDD, PBDE, PCB et OCP des différents compartiments étudiés (de haut en bas : oiseaux marins, soles communes, invertébrés benthiques, sédiments). - : non recherché, * : données non présentées dans cette thèse mais disponibles dans le cadre du projet CHOPIN. Icones graphiques utilisées réalisées par dhea; Karnavian; Ker'is; Pham Thanh Lôc; Yushchenko. (Sellström et al., 1998; Eljarrat et al., 2004; Morris et al., 2004a; Remberger et al., 2004; Covaci et al., 2005; Janák et al., 2005; Klamer et al., 2005; Verslycke et al., 2005; Bustnes et al., 2006, 2009; Cachot et al., 2006; Covaci, Gheorghe, et al., 2006; Nakata et al., 2006; Pikkarainen, 2007; Vane, Harrison et Kim, 2007; Guerra, Eljarrat et Barceló, 2008, 2010; Dierking et al., 2009; Herzke et al., 2009; Liu et al., 2010; Naile et al., 2010; Esparza et al., 2011; Labadie et Chevreuil, 2011; Baptista et al., 2013; Bourgeon et al., 2013; Leat, Bourgeon, Magnusdottir, et al., 2013; Van Ael et al., 2013; Carravieri et al., 2014, 2017; Hloušková et al., 2014; Tartu, Gabrielsen, et al., 2014; Casatta et al., 2015; Luigi, Giuseppe et Claudio, 2015; Munoz et al., 2015; Sühling et al., 2015a; Carlsson et al., 2016; Fenstad et al., 2016; Fisson, 2016; Zhang et al., 2016; Abbasi et al., 2017; Blévin, Angelier, et al., 2017; Lauzent, 2017; Munoz et al., 2017; Munoz et al., 2017; Pignotti et al., 2017; Commendatore et al., 2018; Escoruela et al., 2018; Costantini et al., 2019)

Ainsi, suivant la matrice étudiée, les niveaux observés témoignent soit des pollutions historiques que les écosystèmes continuent à subir (compartiments de stockage des polluants comme le sédiment ou les organismes entiers) soit des contaminations actuelles pour lesquelles une réglementation est nécessaire (compartiment de transition comme le plasma d'organisme).

B. Dynamique des polluants dans l'estuaire de Seine

1. La dynamique sédimentaire influe sur celle des polluants

Dans les chapitres 4 et 5, différents gradients de contaminations ont été mis en évidence pour chacune des classes de polluants. Ils sont, pour la grande majorité, observés le long de la rive sud. En effet, la rive nord subit, plus impacté par le du fort trafic maritime lié à la présence des grands ports de

commerce du Havre et des ports plus en amont de la Seine, une forte remobilisation des sédiments effaçant ainsi les éventuels gradients. De plus, cette rive nord reçoit des apports en sédiments fluviaux tout au long de l'année, quelles que soient les hauteurs d'eau et les conditions de débit de la Seine alors que la rive sud n'est amendée par de nouveaux sédiments fluviaux que lorsque la Seine est en crue à cause des digues submersibles artificielles la protégeant de ces nouveaux apports. Les sédiments de la rive sud sont donc lentement amenés vers le large durant les périodes d'étiage et des nouveaux sédiments arrivent lors des crues marquant une différence saisonnière dans la dynamique sédimentaire.

Ainsi, sur la rive sud, des gradients décroissants de la concentration de ces composés sont observés en automne, montrant que les sédiments contaminés apportés par la Seine sont progressivement chassés vers le large et dilués dans les sédiments marins moins imprégnés. Alors qu'au printemps, un gradient inverse marqué est observé pour les PFAS, montrant le fort apport de nouveaux sédiments fluviaux plus contaminés avec ces composés toujours largement utilisés.

Sur la rive nord, un gradient de contamination en HBCDD est observé avec un fort apport de sédiment contaminé au printemps. De plus, un découverture des sédiments « anciens » fortement contaminés en PCB aux abords des ports lors des périodes d'étiage (automne) est observé, dû à la remobilisation des sédiments à cause du trafic maritime et aux phénomènes de marée et de houle.

Cependant, ces hypothèses ne pourront être définitivement validées que par un plan d'échantillonnage d'envergure permettant de couvrir et contourner les différents obstacles physiques de l'estuaire de Seine.

2. Le niveau trophique joue sur le niveau de contamination du biote

Les organismes étudiés durant cette thèse présentent des corrélations entre leur niveau trophique, représenté par le rapport isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$), et leur imprégnation chimique.

En effet, quels que soient les taxons étudiés, les concentrations en FOSA et en EtFOSAA augmentent avec le niveau trophique de l'individu (chapitre 3 à 5). De plus, lorsque l'ensemble des invertébrés étudiés est pris en compte (chapitre 4), certains PFCA (PFNA, PFDA, PFUnDA, PFTrDA) et fluorotélomères (6:2-FTSA et 8:2-FTSA) augmentent avec le niveau trophique de l'organisme en question. Pour les oiseaux marins (chapitre 3), la concentration des PCB majoritaires (CB-153, CB-138, CB-180) augmente avec le niveau trophique de l'individu. Il en va de même pour le 4,4'-DDE et les PFAS étudiés à l'exception des chaînes les plus courtes recherchées (PFNA et PFHxS) et du Br-PFOS.

Ainsi, en estuaire de Seine, le FOSA et l'EtFOSAA sont bioamplifiés dans les réseaux trophiques étudiés alors que les autres PFAS ne semblent pas liés au niveau trophique chez la sole contrairement à ses

proies, les invertébrés étudiés, ainsi que les oiseaux marins. De plus, les prédateurs aviaires montrent une augmentation du niveau des PCB majoritaires et du 4,4'-DDE en fonction de leur position trophique alors que cette tendance n'est pas observée pour les organismes benthiques. Il y a donc une différence de dynamique entre les contaminants fortement hydrophobes, comme les PCB, et les PFAS dans le réseau trophique benthique alors que la dynamique des polluants pour les prédateurs aviaires ne présente pas de telles différences.

3. L'habitat d'alimentation et le lieu de vie expliquent une partie de l'imprégnation chimique des organismes

Les organismes étudiés ont également des imprégnations chimiques qui varient avec leur habitat d'alimentation et leur lieu de vie pour ceux qui ne vivent pas sur les zones de nourrissage.

En effet, une diminution globale du niveau de PFAS est observée avec l'augmentation de la distance à la côte des soles estimée par le $\delta^{13}\text{C}$ et confirmée par le lieu de pêche (chapitre 4). Cependant, ce travail a fait aussi ressortir certains composés comme étant plus « marins » que d'autres. C'est le cas pour le FOSA, positivement corrélé avec le rapport isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) des invertébrés et détecté dans tous les plasmas de cormorans mais aucun plasma de goéland, les cormorans étant des oiseaux se nourrissant sur des proies plus marines et benthiques que les goélands (chapitres 3 à 5). De plus, pour les invertébrés benthiques, l'EtFOSAA et les PFCA à chaîne longues sont aussi corrélés au $\delta^{13}\text{C}$ (chapitre 4). Les oiseaux marins montrent eux aussi une augmentation du PFUnDA et du PFTTrDA, deux PFCA à chaîne longue, avec le $\delta^{13}\text{C}$. Ce rapport isotopique est aussi corrélé aux PFDA et PFDS, aux CB-153 et CB-138, et enfin au 4,4'-DDE. Donc les concentrations de ces composés augmentent avec la distance à la côte de l'habitat d'alimentation de ces organismes.

De plus, le rapport isotopique du soufre ($\delta^{34}\text{S}$) mesuré chez les oiseaux marins (chapitre 3) permet de mettre en évidence les corrélations positives entre ce paramètre et certains PFAS (PFNA, PFUnDA, PFTTrDA, PFHpS, L-PFOS et PFDS) mais aucun PCB ou OCP. Le $\delta^{34}\text{S}$ permet de montrer l'influence des proies d'origine marine par rapport aux proies terrestres comme rapporté par Miller et al. (2015) pour des œufs d'oiseaux marins dans l'océan pacifique nord. Au contraire, le lindane (γ -HCH) est négativement corrélé avec le $\delta^{34}\text{S}$ suggérant un apport par des sources terrestres.

4. A chaque espèce, ses spécificités

Même si le niveau trophique et la distance à la cote permettent d'expliquer une grande partie de l'imprégnation chimique des organismes, d'autres paramètres explicatifs entrent en jeu. Mais ceux-ci ne semblent pas être les mêmes suivant l'espèce considérée et le plan d'échantillonnage engagé.

Parmi les invertébrés, l'espèce *Scrobicularia plana* se distingue des autres par sa forte imprégnation chimique en HBCDD, FOSA et PFDoDA. Au contraire, les autres espèces d'invertébrés sont plutôt imprégnées en CB-153, CB-194, L-PFOS et 6:2-FTSA. Or, cette espèce à une position trophique située entre celle des *Lagis koreni* et *Cerastoderma edule*, les trois espèces étant dépositivores, mais son rapport isotopique du carbone tend à être supérieur aux deux autres espèces. Cette différence pourrait être expliquée par l'influence de l'espèce ou d'une source de carbone qui diffère entre l'amont du secteur sud de l'estuaire (lieux de vie de l'espèce *Scrobicularia plana*) du reste de l'estuaire.

Les soles, quant à elles, présentent une diminution globale de leur imprégnation chimique en PFAS avec l'augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ mais aussi avec leur croissance. En effet, en grandissant les soles commencent leur migration vers le large, entraînant une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$. La diminution de leur niveau de contamination en PFAS est due à ces deux facteurs simultanément, la dilution par leur croissance et avec la distance à la côte de leur habitat d'alimentation. De plus, cette diminution de l'imprégnation en PFAS des soles s'accompagne d'une variation de profil de contamination. En effet, l'abondance relative du Br-PFOS diminue plus fortement par rapport aux autres PFAS alors que celle du PFUnDA augmente. Enfin, chez les soles, des dosages ont également été réalisés dans le foie et les gonades, montrant d'une part, une potentielle métabolisation des composés en PFOA et une potentielle dégradation du PFUnDA et du Br-PFOS, et d'autre part, une probable élimination du PFOA et du Br-PFOS via la reproduction.

Pour les oiseaux marins, les composés L-PFOS, PFHpS, PFNA et PFUnDA sont les plus discriminants pour séparer les sites et les espèces. En effet, les cormorans et les oiseaux de Chausey sont plus imprégnés en ces composés que les autres oiseaux. Ceci démontre la différence entre Chausey et les autres sites plus fortement soumis à la pression anthropique. De plus, les cormorans sont différents des espèces de goélands à cause de leurs différentes empreintes de contamination fortement dominées par les PFAS.

5. Conclusions sur la Dynamique des polluants dans l'estuaire de Seine

Ainsi, chaque compartiment présente des spécificités par rapport à la dynamique des polluants étudiés. Les spécificités remarquées dans ce travail sont fortement modulées par l'échantillonnage effectué (données sur les organes internes des soles, à différents stades de vie, sur du plasma, sur différents niveaux trophiques ou habitats d'alimentation...) ainsi que par la position géographique et trophique de l'échantillon montrant l'importance de la mise en place du plan d'échantillonnage par rapport à la question posée par le projet de recherche.

C. Les transferts de contaminants entre les compartiments

1. Transferts du sédiment au biote

a. Bioaccessibilité

Afin de déterminer la concentration en composés à laquelle sont réellement exposés les organismes, les mécanismes de transfert des polluants des sédiments vers le biote devaient être abordés dans le cadre de cette thèse via le développement d'outils de détermination de la bioaccessibilité et de la biodisponibilité. Ces deux notions complémentaires sont basées sur deux théories différentes. En effet, la bioaccessibilité est la mesure de la fraction de contaminant accessible ou pouvant le devenir dans un temps défini (Lydy *et al.*, 2014) alors que la biodisponibilité correspond à la concentration dissoute « vraie » c'est-à-dire la concentration présente dans l'eau interstitielle des sédiments.

Après une étude de la littérature scientifique résumée dans le chapitre 1, le Tenax, agissant comme un puit infini pour les contaminants, et les fibres SPME, étant des échantillonneurs passifs, ont été sélectionnés pour caractériser ces deux paramètres (bioaccessibilité et biodisponibilité respectivement).

Compte tenu du temps imparti, la priorité a été donnée à l'étude de la bioaccessibilité des PCB, de l'HBCDD et des PFAS, comme ce qui avait été initialement prévu dans le projet CHOPIN. La diversité des classes de polluants étudiées et l'application à des sédiments environnementaux en font son originalité car les études déjà publiées utilisant le Tenax ne porte ni sur l'HBCDD ni sur les PFAS et sont effectuées sur des sédiments fortement contaminés en PCB (van Noort *et al.*, 2002; Moermond *et al.*, 2004; Landrum *et al.*, 2007; Trimble, You et Lydy, 2008; Mackenbach *et al.*, 2012; Huff Hartz *et al.*, 2018; Taylor *et al.*, 2018) ou fortifiés en laboratoire (Cornelissen *et al.*, 2001; Kraaij *et al.*, 2002; Sinche *et al.*, 2017).

L'étude de la bioaccessibilité a débuté par le lavage du Tenax. Puis, deux méthodes d'extraction, par ultrason et par élution sur cartouche en verre, de trois classes de composés (PCB, HBCDD et PFAS) sur 0,2g de Tenax ont été réalisées (détaillées dans la partie Tenax du chapitre 2). A cause du bruit retrouvé dans les extraits réalisés par ultrason ainsi qu'en raison du temps de manipulation supérieur, la technique d'extraction par élution a été retenue. De plus, à cause d'une perte trop importante des PFAS lors de l'élution par le mélange cyclohexane : acétone, l'élution des différentes classes de composés a dû être dissociée pour obtenir des résultats satisfaisants. En effet, les extraits de PCB et d'HBCDD peuvent être obtenus grâce à une même extraction du Tenax alors que l'extrait PFAS doit être obtenu avec une élution utilisant le méthanol sur un autre échantillon de Tenax exposé.

Une fois la technique d'extraction choisie, les premières expositions ont pu être effectuées (détaillées dans la partie Tenax du chapitre 2 et illustrées par la Figure 47). Tout d'abord, afin de s'assurer que le Tenax avait bien une forte affinité pour les composés étudiés (PCB, HBCDD et PFAS) une grande quantité de composé natifs a été placée dans un tube à centrifuger avec de l'eau de mer artificielle et 0,2g de Tenax. Puis, pour s'assurer que le Tenax avait bien une affinité pour les PCB, l'HBCDD et les PFAS plus forte que celle des sédiments pour ces composés, du sédiment fortifié (0,8 g) avec des composés natifs a été placé dans un tube à centrifuger avec de l'eau de mer artificielle et 0,2g de Tenax. Ces tests d'affinité et de faisabilité ont été mis sous agitation durant 6 heures puis centrifugés afin de récupérer le Tenax en limitant la quantité de sédiment en suspension.

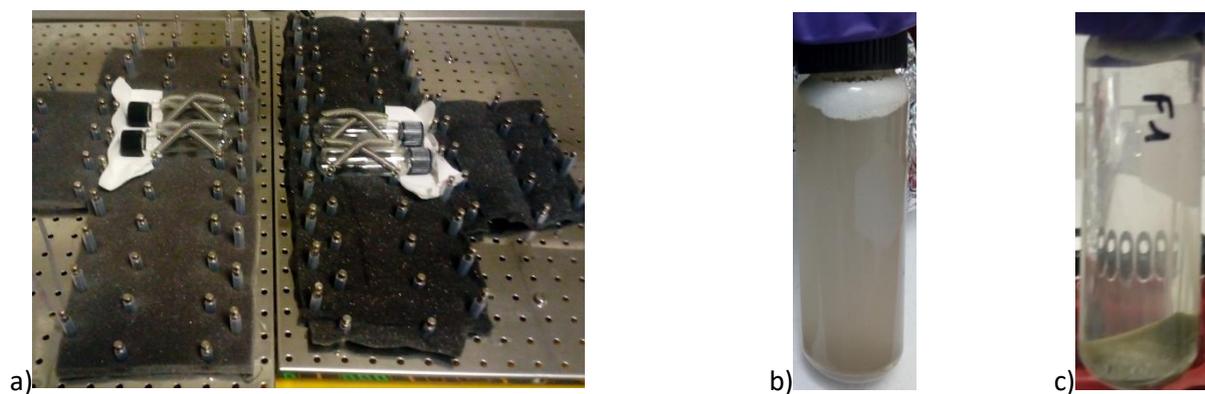


Figure 47 : photos a) du montage de la table d'agitation (mousse et ressort pour limiter les chocs entre les tubes), b) d'un tube d'exposition après 6h d'agitation (de bas en haut : sédiment, eau très chargée en matière en suspension, Tenax), c) d'un tube d'exposition après 6h d'agitation et une centrifugation de 5 minutes à 2000 rpm (de bas en haut : sédiment, eau très peu chargée en matière en suspension, Tenax).

Cependant, lors de ces étapes, plusieurs problèmes ont été mis en évidence.

Tout d'abord, puisque la présence d'eau dans les extraits n'est pas souhaitable, du Na_2SO_4 a été ajouté dans la cartouche avant d'y déposer le Tenax. Or, une quantité importante de sel passait dans l'extrait, le rendant inutilisable pour les injections (précipités), et dans certain cas, colmatait la cartouche en verre ce qui rendait l'élution impossible. Plusieurs temps de séchages (1h40, 1h, 30min, 15min) ont donc été testés pour limiter l'apport d'eau dans le système tout en éliminant l'utilisation du Na_2SO_4 . Cependant, les temps de séchage supérieurs à 30 minutes apportent une contamination non négligeable en PCB (plusieurs ng de composés) alors qu'un temps inférieur ne suffit pas à régler le problème de colmatage de la cartouche. L'ultime solution consiste à ajouter du Na_2SO_4 en large excès dans un flacon après élution, à centrifuger, puis récupérer le solvant surnageant pour purification et analyse. Cette dernière solution n'a pas pu être essayée par manque de temps en fin de contrat de thèse.

Le deuxième problème est lié aux extinctions de signaux liés aux interférents lors des tests de faisabilité (avec du sédiment) sur les chromatogrammes des PCB. Celui-ci peut être résolu avec une purification encore plus drastique sur l'extrait PCB. En effet, jusqu'ici, les extraits PCB étaient purifiés sur colonne de silice acide et de cuivre activé. La solution serait de réaliser une attaque acide avant l'élution sur colonne de silice acide et de cuivre activée, c'est-à-dire une purification équivalente à celle effectuée sur les extraits PCB des plasmas d'oiseaux marins (Préparation des échantillons de plasma d'oiseaux marins pour l'analyse des PCB, OCP et PBDE).

Enfin, le dernier problème rencontré vient des limites de détection associées à l'extraction du Tenax. En effet, les niveaux environnementaux présents dans les sédiments de l'estuaire de Seine sont faibles (de l'ordre de quelques ng de PCB par gramme de sédiment sec) par rapport à ceux rencontrés dans la littérature (généralement de l'ordre de la centaine de ng de PCB par gramme de sédiment sec (Cornelissen *et al.*, 2001; van Noort *et al.*, 2002; Moermond *et al.*, 2004; Trimble, You et Lydy, 2008; Taylor *et al.*, 2018)). De ce fait, les limites de détections obtenues suite à l'extraction du Tenax ne permettent pas de déterminer la bioaccessibilité des PCB dans les sédiments de l'estuaire de Seine avec la méthode utilisant du Tenax.

Alors que l'extraction des composés recherchés depuis le Tenax et l'exposition du Tenax à du sédiment semble opérationnelle, plusieurs problèmes majeurs persistent. Les deux premiers sont l'élimination de l'eau suite à l'exposition du Tenax et la réduction des interférents échantillonnés par le Tenax en présence de sédiments. Ceux-ci peuvent être résolus en ajoutant des étapes de manipulation. Cependant, le dernier problème qui est que les sédiments étudiés sont « trop peu contaminés » par rapport aux limites de quantification de la méthodologie globale qui ne permet pas de donner des résultats fiables dans le contexte des sédiments de l'estuaire de Seine.

b. BSAF

Un des outils facile et rapide d'utilisation pour appréhender les transferts du sédiment vers les organismes des contaminants est le facteur de bioaccumulation du sédiment vers le biote (BSAF). Il correspond au rapport des concentrations dans ces deux compartiments. Il est admis qu'il y a bioaccumulation lorsque le BSAF est supérieur à 1 (Zhao *et al.*, 2013; Bertin *et al.*, 2014; Sidney *et al.*, 2016; Gu *et al.*, 2017; Simonnet-Laprade *et al.*, 2019).

Hormis le CB-28 et CB-31, tous les PCB montrent des valeurs médianes de BSAF supérieures à 1, ce qui montre la bioaccumulation de ces composés. Dans le panache nord, les *Nephtys spp.* ont des BSAF qui augmentent du CB-28 jusqu'au CB-153 (cette augmentation est plus forte au printemps qu'à l'automne). En effet, une bioaccumulation plus forte des composés les plus hydrophobes (*i.e.* l'hydrophobicité des PCB augmente avec le degré de chloration (voir Description des composés

étudiés) a déjà été observée pour des polychètes (Meador *et al.*, 1997). Pour les polychètes, les BSAF des PCB sont plus faibles dans le panache sud au printemps. Alors que les BSAF des *Cerastoderma edule* sont plus forts au printemps qu'en automne, et ceux des composés CB-128 et CB-138 pour les *Scrobicularia plana* aussi.

Du fait de la forte imprégnation chimique des *Scrobicularia plana* en HBCDD, ce composé a un BSAF supérieur à 1 seulement pour cette espèce en automne. Comme pour les PCB, les *Lagis koreni* présentent des BSAF du γ -HBCDD plus forts dans le panache nord que dans le sud. De plus, au printemps, les *Scrobicularia plana* ont des BSAF plus faibles qu'en automne pour les trois isomères de l'HBCDD.

Les plus forts BSAF pour les PFAS sont relevés pour le 6:2-FTSA pour les polychètes mais restent inférieurs à 1 ce qui ne démontre pas la bioaccumulation des PFAS mais une différence des phénomènes d'accumulation entre les polychètes et les autres taxons (crustacés et bivalves). De plus, au printemps, les *Scrobicularia plana* ont des BSAF plus forts qu'en automne pour les PFDA, PFUnDA, PFDoDA, L-PFOS et 6:2-FTSA.

Les deux espèces de bivalves, ayant des régimes alimentaires équivalents montrent des profils d'accumulation différents en fonction de l'espèce et du panache auquel elles sont exposées. De plus, les tendances saisonnières et spatiales montrent l'importance de l'apport de nouveaux sédiments dans les phénomènes de bioaccumulation. Cependant, les valeurs du BSAF fluctuent en fonction de l'écosystème et de l'espèce étudiés. En effet, ce facteur dépend de la qualité des sédiments mais aussi des différents taux d'accumulation relatifs à chaque espèce. Ce facteur donne donc une indication sur la bioaccumulation d'un composé, mais, utilisé seul, il ne permet pas de déterminer le caractère bioaccumulable du composé en question.

2. Transferts trophiques

Le facteur de bioamplification (BMF) est le rapport entre les concentrations en polluants de la proie sur celles du prédateur. Ce facteur ne prend en compte qu'un seul couple proie-prédateur, il faudrait donc que le prédateur ne se nourrisse d'une seule espèce. Hors, ce n'est pas le cas de la sole commune, prédateur étudié dans le cadre de cette thèse, qui a un régime alimentaire très diversifié. De plus, le BMF repose sur plusieurs hypothèses. Parmi elles, il doit y avoir un niveau trophique de différence entre la proie et le prédateur. Cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée pour les proies ayant un niveau trophique relativement élevé comme les *Crangon crangon*, alors que ce crustacé est une proie connue et avérée (retrouvée dans les contenus stomacaux) des soles communes de l'estuaire de Seine.

Des versions « améliorées » du BMF sont calculables pour s'affranchir de cette hypothèse de niveau trophique. Une de ces versions est le BMF normalisé au niveau trophique (BMF_{TL}). Mais, encore une fois, ce facteur ne prend en compte qu'un seul couple proie-prédateur.

Les fortes variations des BMF en fonction du couple proie-prédateur poussent à l'utilisation de l'approche basée sur le facteur d'amplification trophique (TMF). Ce facteur est calculé comme étant la pente de la régression linéaire entre la concentration dans les organismes et leurs niveaux trophiques. Il décrit le comportement du contaminant en considérant l'ensemble d'un réseau trophique contrairement au BMF.

Ici, les BMF moyens des PFAS pour les soles étant supérieurs à 1 dans la majorité des cas suggère qu'il y a bioamplification de ces composés. Les BMF_{TL} semblent plus nuancés car seules les valeurs obtenues pour les acides carboxyliques à chaînes longues montrent une bioaccumulation de ces composés. Cependant, dans les deux versions utilisées, les BMF montrent des variations importantes suivant le couple proie-prédateur étudié. Enfin, les résultats obtenus pour les TMF des PFAS dans le réseau trophique de la sole commune montre la bioamplification de ces composés.

Finalement, même si l'approche par facteur de bioamplification (BMF ou BMF_{TL}) est facile et rapide à mettre en œuvre, la variabilité importante des résultats liée au couple d'espèces considérées réduit son caractère prédictif. Le facteur d'amplification trophique (TMF) est donc plus adapté pour quantifier la bioamplification d'un composé. Cependant, les variations entre ces facteurs sont liées à la prise en compte ou non de certains paramètres comme le niveau trophique des organismes, le nombre d'espèces différentes considérées et l'examen des soles G2 ou non. En effet, dans cette étude, aucune donnée sur les proies des soles G2 n'a été acquise rendant le calcul des facteurs de bioamplification impossible.

II. *Perspectives des travaux*

A. *Perspectives relatives au suivi de l'imprégnation chimique d'un environnement qualifié de sensible*

Le suivi de l'imprégnation chimique des écosystèmes qualifiés de sensibles, par leur forte biodiversité et par la pression anthropique qu'ils subissent, est de plus en plus important au vu des changements globaux auxquels la Terre fait face. En effet, le suivi de polluants, aussi bien chimiques que biologiques, dans les compartiments de stockage peut prévenir, ou du moins alerter, sur la potentielle libération de matériel toxique afin d'agir pour en limiter les dégâts sur l'environnement et notre qualité de vie. Par exemple, le changement climatique entraîne la fonte des glaces et pourrait potentiellement libérer

du matériel virologique contenu dans le permafrost (Legendre *et al.*, 2015). Plus proche de nos latitudes, le suivi dans les sédiments et les organismes benthiques des teneurs en composés organohalogénés est un bon moyen de d'estimer le risque associé à ces polluants dans la zone de prélèvement.

De plus, le suivi de polluants chimiques dans des matrices de transition, comme dans le plasma de prédateurs apex et ubiquistes tels que les oiseaux marins, permet de détecter des pollutions actuelles afin d'agir au plus vite en faveur de la restriction des composés les plus impactants. Ces prélèvements n'impliquant pas le sacrifice d'être vivant, ceci en fait une plus-value d'ordre éthique et permettrait également de comparer les effets avec ceux rencontrés chez l'Homme. Ceci faciliterait l'intégration de ces données dans des études sanitaires pour démontrer les liens entre ces polluants et certains problèmes sanitaires actuels comme cela a déjà été fait pour l'obésité et certains composés organochlorés (Elobeid *et al.*, 2010).

B. Perspectives relatives à la compréhension de la dynamique des polluants dans l'estuaire de Seine et ses alentours

1. Pour les sédiments

Afin de mieux comprendre la dynamique des polluants étudiés dans les sédiments de l'estuaire de Seine, il serait pertinent d'effectuer un plan d'échantillonnage permettant de couvrir un plus grand gradient de salinité en partant de points en amont du pont de Normandie jusqu'à des points plus en au large de la station « EM52 » en faisant un maillage plus serré que celui effectué dans le cadre du projet CHOPIN et de suivre les différents mouvements sédimentaires autour des nombreux obstacles identifiés (digues, îlots et haut-fond...). Ce plan d'échantillonnage d'envergure sur les sédiments permettrait de valider les hypothèses de dynamiques sédimentaires des polluants proposées dans le contexte de l'estuaire de Seine.

2. Par rapport aux niveaux trophiques

Pour compléter l'étude de l'influence du niveau trophique dans l'estuaire de Seine, une perspective serait d'étudier également le réseau trophique démersal de cet estuaire, pour en mesurer les différences avec le réseau trophique benthique et faire le parallèle avec les réseaux trophiques de l'estuaire de Gironde déjà caractérisés et étudiés dans les thèses de Mathilde Lauzent et Gabriel Munoz.

3. Par rapport à la distance à la côte

Les analyses réalisées dans le cadre de cette thèse permettent de mettre en avant une influence de la distance à la côte de l'habitat d'alimentation. Hors, cette hypothèse pourrait être vérifiée en choisissant une même espèce permettant de couvrir plus un grand continuum de distance à la côte sans variation de classe d'âge, comme pour les soles communes étudiées ici, ni de niveau trophique pour mettre en évidence la diminution du niveau de contamination par les PCB, OCP et PFAS mais aussi l'augmentation des composés comme le FOSA et l'EtFOSAA. Cette espèce pourrait être par exemple l'holothurie noire (*Holothuria forskali*), un échinoderme ayant l'avantage d'être ubiquiste sur les côtes françaises mais aussi présent sur des sédiments sablo-vaseux de quelques mètres de profondeur jusqu'à une centaine de mètres⁵.

4. Pour l'espèce *Solea solea*

Afin de déterminer le facteur prédominant gouvernant la diminution de concentration des PFAS chez les soles communes (*Solea solea*), d'autres études devraient être menées sur des juvéniles de soles à différents stades de vie provenant d'autres zones de nurserie ; cela permettrait d'avoir i) des données d'imprégnation chimique en PFAS de ces autres zones et ii) de déterminer, de par la diversité des zones de nurserie de cette espèce, si les PFAS sont dilués par la croissance ou si l'éloignement de la source est la principale cause dans cette diminution de concentration.

De plus, il serait également intéressant de prélever des soles communes à tous les stades de développement, des plus petits juvéniles jusqu'aux adultes dans leur zone de reproduction pour i) avoir une vision globale du cycle de la sole au niveau de la contamination en composés organohalogénés et ii) déterminer si il y a un risque sanitaire par rapport à la consommation de ce poisson d'intérêt halieutique majeur.

Des études supplémentaires sur ce poisson plat d'intérêt halieutique majeur pourrait également concerner un volet de toxicologie pour vérifier les hypothèses de métabolisation et d'élimination de certains composés évoqués précédemment. Enfin, il apparaît nécessaire de déterminer le seuil de toxicité de ces composés chez les organismes benthiques pour agir sur la réglementation avant que ces polluants n'entraînent des dommages irréversibles sur l'écosystème marin.

5. Pour les oiseaux marins

Afin de déterminer quel est le facteur le plus déterminant entre le site et l'espèce sur les niveaux d'imprégnation en PFAS, il serait intéressant de compléter l'étude effectuée ici par des échantillons

⁵ <https://doris.ffessm.fr/Especies/Holothuria-Panningothuria-forskali-Holothurie-noire-318/>
230

supplémentaires de cormorans et de goélands marins, ayant un régime alimentaire proche, sur des sites insulaires et côtiers.

De plus, comme évoqué dans la partie A ci-dessus, la mise en place d'un suivi de la contamination à grande échelle sur des plasmas d'espèces ubiquitaires d'oiseaux, comme les goélands, avec à la fois des approches ciblées et non ciblées, s'avère être un moyen efficace pour détecter d'éventuels problèmes locaux de pollution et cibler les polluants les plus bioaccumulables pour en accélérer la réglementation.

Enfin, des études d'écotoxicologie sur les prédateurs aviaires tout comme sur des organismes du haut du réseau trophique benthique sont nécessaires pour la détermination de valeurs de référence comme la concentration efficace médiane (CE50) sur des effets reprotoxiques ou immunotoxiques pour les composés organohalogénés chez les prédateurs apex.

C. Perspectives relatives aux développements d'outils pour la compréhension des transferts de polluants

Les outils développés jusqu'ici pour estimer la bioaccessibilité des composés ne se sont pas avérés compatibles avec les niveaux environnementaux rencontrés dans l'estuaire de Seine. Il est donc nécessaire de soit diminuer les limites de détection associées à ces outils soit de trouver une technique adaptée à ces niveaux. Il serait possible de tester les limites de détections pour une méthode mesure de la concentration libre (biodisponibilité) comme les fibres SPME exposées dans l'objectif de pallier à ce manque de connaissance.

Les facteurs de bioaccumulation et de bioamplification (BSAF et BMF respectivement) sont eux un moyen rapide et facile à mettre en œuvre pour appuyer une hypothèse d'accumulation d'un composé. Hors, le fait qu'ils ne soient basés que sur un couple sédiment-organisme ou proie-prédateur limite leur aspect prédictif. Ces facteurs sont donc à utiliser avec précaution, et si possible sur des organismes ubiquistes pour permettre une comparaison avec d'autres sites équivalents (ici, des estuaires) à travers le monde. Pour une étude de bioamplification des composés il est donc préférable d'utiliser un facteur d'amplification trophique tel que le TMF car il prend en compte toutes les données disponibles sur le réseau trophique étudié. Cependant, le plan d'échantillonnage nécessaire et le coût associé aux analyses est très important pour avoir un jeu de données robuste.

Références

- Abbasi, N. A. *et al.* (2017) 'Oxidative stress responses in relationship to persistent organic pollutant levels in feathers and blood of two predatory bird species from Pakistan', *Science of The Total Environment*, 580, pp. 26–33. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.197.
- Acide perfluorooctanesulfonique et ses sels (PFOS et ses sels) - Edition : 2013* (2013). Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES. Available at: www.inrs.fr/fichetox.
- Acide perfluorooctanoïque et ses sels (PFOA et ses sels) - Edition : 2013* (2013). Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES. Available at: www.inrs.fr/fichetox.
- Ahrens, L. (2011) 'Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate', *Journal of Environmental Monitoring*, 13(1), pp. 20–31. doi: 10.1039/C0EM00373E.
- Ahrens, L. *et al.* (2015) 'Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish', *Chemosphere*, 129, pp. 33–38. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.136.
- Ahrens, L. and Bundschuh, M. (2014) 'Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(9), pp. 1921–1929. doi: 10.1002/etc.2663.
- Akortia, E. *et al.* (2016) 'A review of sources, levels, and toxicity of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their transformation and transport in various environmental compartments', *Environmental Reviews*, 24(3), pp. 253–273. doi: 10.1139/er-2015-0081.
- ANSES (2016a) 'Composés organiques', in *Étude de l'alimentation totale infantile*. (Tome 2), p. 378.
- ANSES (2016b) 'Résultats relatifs aux résidus de pesticides.', in *Étude de l'alimentation totale infantile*. (Tome 2).
- Archambault, B. *et al.* (2016) 'Adult-mediated connectivity affects inferences on population dynamics and stock assessment of nursery-dependent fish populations', *Fisheries Research*, 181, pp. 198–213. doi: 10.1016/j.fishres.2016.03.023.
- Arnot, J. A. and Gobas, F. A. (2006) 'A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms', *Environmental Reviews*, 14(4), pp. 257–297. doi: 10.1139/a06-005.
- Baptista, J. *et al.* (2013) 'PCBs in the fish assemblage of a southern European estuary', *Journal of Sea Research*, 76, pp. 22–30. doi: 10.1016/j.seares.2012.09.011.
- Barletta, M., Lima, A. R. A. and Costa, M. F. (2019) 'Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries', *Science of The Total Environment*, 651, pp. 1199–1218. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.276.
- Barrett, R. *et al.* (1990) 'Diets of shags *Phalacrocorax aristotelis* and cormorants *P. carbo* in Norway and possible implications for gadoid stock recruitment', *Marine Ecology Progress Series*, 66, pp. 205–218. doi: 10.3354/meps066205.

Baynes, R. E., Dix, K. J. and Riviere, J. E. (2012) 'Chapter 6 - Distribution and Pharmacokinetics Models**This chapter was editorially abbreviated and reformatted from K.J. Dix, 2001, Absorption, distribution and pharmacokinetics, Chapter 24 in Handbook of Pesticide Toxicology (R. Krieger, Ed.), 2nd edition, Academic Press, San Diego.', in Hodgson, E. (ed.) *Pesticide Biotransformation and Disposition*. Boston: Academic Press, pp. 117–147. doi: 10.1016/B978-0-12-385481-0.00006-X.

Beck, M. W. *et al.* (2001) 'The Identification, Conservation, and Management of Estuarine and Marine Nurseries for Fish and Invertebrates: A better understanding of the habitats that serve as nurseries for marine species and the factors that create site-specific variability in nursery quality will improve conservation and management of these areas', *BioScience*, 51(8), pp. 633–641. doi: 10.1641/0006-3568(2001)051[0633:TICAMO]2.0.CO;2.

Bertin, D. *et al.* (2014) 'Bioaccumulation of perfluoroalkyl compounds in midge (*Chironomus riparius*) larvae exposed to sediment', *Environmental Pollution*, 189, pp. 27–34. doi: 10.1016/j.envpol.2014.02.018.

Binkowski, L. J. *et al.* (2021) 'Foraging ecology drives mercury contamination in chick gulls from the English Channel'.

Blévin, P., Tartu, S., *et al.* (2017) 'Contaminants and energy expenditure in an Arctic seabird: Organochlorine pesticides and perfluoroalkyl substances are associated with metabolic rate in a contrasted manner', *Environmental Research*, 157, pp. 118–126. doi: 10.1016/j.envres.2017.05.022.

Blévin, P., Angelier, F., *et al.* (2017) 'Perfluorinated substances and telomeres in an Arctic seabird: Cross-sectional and longitudinal approaches', *Environmental Pollution*, 230, pp. 360–367. doi: 10.1016/j.envpol.2017.06.060.

Bodin, N. *et al.* (2008) 'Congener-specific accumulation and trophic transfer of polychlorinated biphenyls in spider crab food webs revealed by stable isotope analysis', *Environmental Pollution*, 151(1), pp. 252–261. doi: 10.1016/j.envpol.2007.01.051.

Bodin, N. *et al.* (2009) 'ASE extraction method for simultaneous carbon and nitrogen stable isotope analysis in soft tissues of aquatic organisms', *Analytica Chimica Acta*, 643(1), pp. 54–60. doi: 10.1016/j.aca.2009.03.048.

Borgå, K. *et al.* (2004) 'Biological and chemical factors of importance in the bioaccumulation and trophic transfer of persistent organochlorine contaminants in arctic marine food webs', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(10), pp. 2367–2385. doi: 10.1897/03-518.

Borgå, K. *et al.* (2012) 'Trophic magnification factors: Considerations of ecology, ecosystems, and study design', *Integrated Environmental Assessment and Management*, 8(1), pp. 64–84. doi: 10.1002/ieam.244.

Bossart, G. D. (2011) 'Marine Mammals as Sentinel Species for Oceans and Human Health', *Veterinary Pathology*, 48(3), pp. 676–690. doi: 10.1177/0300985810388525.

Boulanger, B. *et al.* (2005) 'Evaluation of Perfluorooctane Surfactants in a Wastewater Treatment System and in a Commercial Surface Protection Product', *Environmental Science & Technology*, 39(15), pp. 5524–5530. doi: 10.1021/es050213u.

Bourgeon, S. *et al.* (2013) 'Dietary versus Maternal Sources of Organochlorines in Top Predator Seabird Chicks: An Experimental Approach', *Environmental Science & Technology*, 47(11), pp. 5963–5970. doi: 10.1021/es400442q.

Boyden, C. R. and Russell, P. J. C. (1972) 'The Distribution and Habitat Range of the Brackish Water Cockle (*Cardium (Cerastoderma) glaucum*) in the British Isles', *Journal of Animal Ecology*, 41(3), pp. 719–734. doi: 10.2307/3205.

Bragigand, V. *et al.* (2006) 'Influence of biological and ecological factors on the bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in aquatic food webs from French estuaries', *Science of The Total Environment*, 368(2), pp. 615–626. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.04.001.

Brandsma, S. H. *et al.* (2011) 'Dietary exposure of rainbow trout to 8:2 and 10:2 fluorotelomer alcohols and perfluorooctanesulfonamide: Uptake, transformation and elimination', *Chemosphere*, 82(2), pp. 253–258. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.050.

Buck, R. C. *et al.* (2011) 'Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins', *Integrated Environmental Assessment and Management*, 7(4), pp. 513–541. doi: 10.1002/ieam.258.

Buck, R. C., Murphy, P. M. and Pabon, M. (2012) 'Chemistry, Properties, and Uses of Commercial Fluorinated Surfactants', in Knepper, T. P. and Lange, F. T. (eds) *Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products*. Berlin, Heidelberg: Springer (The Handbook of Environmental Chemistry), pp. 1–24. doi: 10.1007/978-3-642-21872-9_1.

Buckley, N. J. (1990) 'Diet and feeding ecology of great black-backed gulls (*Larus marinus*) at a southern Irish breeding colony', *Journal of Zoology*, 222(3), pp. 363–373. doi: 10.1111/j.1469-7998.1990.tb04038.x.

Bukacińska, M., Bukaciński, D. and Spaans, A. L. (1996) 'Attendance and Diet in Relation to Breeding Success in Herring Gulls (*Larus Argentatus*)', *The Auk*, 113(2), pp. 300–309. doi: 10.2307/4088896.

Burgeot, Thierry *et al.* (2017) 'Integrated monitoring of chemicals and their effects on four sentinel species, *Limanda limanda*, *Platichthys flesus*, *Nucella lapillus* and *Mytilus sp.*, in Seine Bay: A key step towards applying biological effects to monitoring', *Marine Environmental Research*, 124, pp. 92–105. doi: 10.1016/j.marenvres.2016.10.009.

Burgeot, T. *et al.* (2017) 'Integrated monitoring of chemicals and their effects on four sentinel species, *Limanda limanda*, *Platichthys flesus*, *Nucella lapillus* and *Mytilus sp.*, in Seine Bay: A key step towards applying biological effects to monitoring', *Marine Environmental Research*, 124, pp. 92–105. doi: 10.1016/j.marenvres.2016.10.009.

Burger, J. and Gochfeld, M. (2001) 'On Developing Bioindicators for Human and Ecological Health', *Environmental Monitoring and Assessment*, 66(1), pp. 23–46. doi: 10.1023/A:1026476030728.

Burger, J. and Gochfeld, M. (2004) 'Marine Birds as Sentinels of Environmental Pollution', *EcoHealth*, 1(3). doi: 10.1007/s10393-004-0096-4.

Burkhard, L. P. *et al.* (2012) 'Comparing laboratory- and field-measured biota–sediment accumulation factors', *Integrated Environmental Assessment and Management*, 8(1), pp. 32–41. doi: <https://doi.org/10.1002/ieam.218>.

Burkhard, L. P. *et al.* (2013) 'Evaluation of PCB bioaccumulation by *Lumbriculus variegatus* in field-collected sediments', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32(7), pp. 1495–1503. doi: <https://doi.org/10.1002/etc.2207>.

- Bustnes, J. O. *et al.* (2006) 'Environmental pollutants in endangered vs. increasing subspecies of the lesser black-backed gull on the Norwegian Coast', *Environmental Pollution*, 144(3), pp. 893–901. doi: 10.1016/j.envpol.2006.02.003.
- Bustnes, J. O. *et al.* (2009) 'Perfluorinated, brominated, and chlorinated contaminants in a population of lesser black-backed gulls (*Larus fuscus*)', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(6), pp. 1383–1392. doi: 10.1897/07-473.1.
- Byun, G.-H. *et al.* (2013) 'Biomagnification of persistent chlorinated and brominated contaminants in food web components of the Yellow Sea', *Marine Pollution Bulletin*, 73(1), pp. 210–219. doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.05.017.
- Cabral, H. N. (2000) 'Comparative feeding ecology of sympatric *Solea solea* and *S. senegalensis*, within the nursery areas of the Tagus estuary, Portugal', *Journal of Fish Biology*, 57(6), pp. 1550–1562. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.2000.tb02231.x>.
- Cachot, J. *et al.* (2006) 'Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of the Seine estuary (Normandy, France)', *Aquatic Toxicology*, 79(3), pp. 257–267. doi: 10.1016/j.aquatox.2006.06.014.
- Cailleaud, K. *et al.* (2007) '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: PCBs and PAHs', *Chemosphere*, 70(2), pp. 270–280. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.05.095.
- Candidate List of substances of very high concern for Authorisation - ECHA* (no date). Available at: <https://echa.europa.eu/candidate-list-table> (Accessed: 17 April 2020).
- Cantón, R. F. *et al.* (2008) 'Inhibition of human placental aromatase activity by hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs)', *Toxicology and Applied Pharmacology*, 227(1), pp. 68–75. doi: 10.1016/j.taap.2007.09.025.
- Carlsson, P. *et al.* (2016) 'Perfluoroalkylated substances (PFASs) and legacy persistent organic pollutants (POPs) in halibut and shrimp from coastal areas in the far north of Norway: Small survey of important dietary foodstuffs for coastal communities', *Marine Pollution Bulletin*, 105(1), pp. 81–87. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.02.053.
- Carravieri, A. *et al.* (2014) 'Wandering Albatrosses Document Latitudinal Variations in the Transfer of Persistent Organic Pollutants and Mercury to Southern Ocean Predators', *Environmental Science & Technology*, 48(24), pp. 14746–14755. doi: 10.1021/es504601m.
- Carravieri, A. *et al.* (2017) 'From Antarctica to the subtropics: Contrasted geographical concentrations of selenium, mercury, and persistent organic pollutants in skua chicks (*Catharacta spp.*)', *Environmental Pollution*, 228, pp. 464–473. doi: 10.1016/j.envpol.2017.05.053.
- Carravieri, A. *et al.* (2020) 'Trace elements and persistent organic pollutants in chicks of 13 seabird species from Antarctica to the subtropics', *Environment International*, 134, p. 105225. doi: 10.1016/j.envint.2019.105225.
- Casatta, N. *et al.* (2015) 'Tracing endocrine disrupting chemicals in a coastal lagoon (Sacca di Goro, Italy): Sediment contamination and bioaccumulation in Manila clams', *Science of The Total Environment*, 511, pp. 214–222. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.051.

- Chen, D. and Hale, R. C. (2010) 'A global review of polybrominated diphenyl ether flame retardant contamination in birds', *Environment International*, 36(7), pp. 800–811. doi: 10.1016/j.envint.2010.05.013.
- Chen, H. *et al.* (2016) 'Reversible and irreversible sorption of perfluorinated compounds (PFCs) by sediments of an urban reservoir', *Chemosphere*, 144, pp. 1747–1753. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.10.055.
- Cherel, Y. *et al.* (2018) 'Stable isotopes document the winter foraging ecology of king penguins and highlight connectivity between subantarctic and Antarctic ecosystems', *Ecology and Evolution*, 8(5), pp. 2752–2765. doi: 10.1002/ece3.3883.
- Cherel, Y. and Hobson, K. (2007) 'Geographical variation in carbon stable isotope signatures of marine predators: a tool to investigate their foraging areas in the Southern Ocean', *Marine Ecology Progress Series*, 329, pp. 281–287. doi: 10.3354/meps329281.
- Choi, H. G. *et al.* (2010) 'Mussel watch program for organic contaminants along the Korean coast, 2001–2007', *Environmental Monitoring and Assessment*, 169(1), pp. 473–485. doi: 10.1007/s10661-009-1190-4.
- Choo, G., Lee, I.-S. and Oh, J.-E. (2019) 'Species and habitat-dependent accumulation and biomagnification of brominated flame retardants and PBDE metabolites', *Journal of Hazardous Materials*, 371, pp. 175–182. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.106.
- Claisse, D. (1989) 'Chemical contamination of french coasts. The results of a ten years mussel watch', *Marine Pollution Bulletin*, 20(10), pp. 523–528. doi: 10.1016/0025-326X(89)90141-0.
- Commendatore, M. *et al.* (2018) 'Persistent organic pollutants in sediments, intertidal crabs, and the threatened Olrog's gull in a northern Patagonia salt marsh, Argentina', *Marine Pollution Bulletin*, 136, pp. 533–546. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.09.010.
- Conder, J. M. *et al.* (2008) 'Are PFCA's Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison with Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds', *Environmental Science & Technology*, 42(4), pp. 995–1003. doi: 10.1021/es070895g.
- Conder, J. M. *et al.* (2012) 'Use of trophic magnification factors and related measures to characterize bioaccumulation potential of chemicals', *Integrated Environmental Assessment and Management*, 8(1), pp. 85–97. doi: 10.1002/ieam.216.
- Cornelissen, G. *et al.* (2000) 'Slowly and very slowly desorbing organic compounds in sediments exhibit langmuir-type sorption', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(6), pp. 1532–1539. doi: 10.1002/etc.5620190609.
- Cornelissen, G. *et al.* (2001) 'A simple Tenax® extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(4), pp. 706–711. doi: 10.1002/etc.5620200403.
- Cornelissen, G., Noort, P. C. M. van and Govers, H. A. J. (1997) 'Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: Sediment extraction with Tenax® and effects of contact time and solute hydrophobicity', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(7), pp. 1351–1357. doi: 10.1002/etc.5620160703.

- Corsolini, S. *et al.* (2005) 'Persistent organic pollutants in edible fish: a human and environmental health problem', *Microchemical Journal*, 79(1), pp. 115–123. doi: 10.1016/j.microc.2004.10.006.
- Corsolini, S. *et al.* (2014) 'Organotropism of persistent organic pollutants and heavy metals in the Greenland shark *Somniosus microcephalus* in NE Greenland', *Marine Pollution Bulletin*, 87(1), pp. 381–387. doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.07.021.
- Costa, L. G. *et al.* (2008) 'Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants: environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects', p. 12.
- Costantini, D. *et al.* (2019) 'Higher plasma oxidative damage and lower plasma antioxidant defences in an Arctic seabird exposed to longer perfluoroalkyl acids', *Environmental Research*, 168, pp. 278–285. doi: 10.1016/j.envres.2018.10.003.
- Coulson, J. C. and Coulson, B. A. (2008) 'Lesser Black-backed Gulls *Larus fuscus* nesting in an inland urban colony: the importance of earthworms (Lumbricidae) in their diet', *Bird Study*, 55(3), pp. 297–303. doi: 10.1080/00063650809461535.
- Couteau, J. *et al.* (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*, p. 62.
- Covaci, A. *et al.* (2005) 'Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles', *Environment International*, 31(3), pp. 367–375. doi: 10.1016/j.envint.2004.08.009.
- Covaci, A., Gerecke, A. C., *et al.* (2006) 'Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the Environment and Humans: A Review', *Environmental Science & Technology*, 40(12), pp. 3679–3688. doi: 10.1021/es0602492.
- Covaci, A., Gheorghe, A., *et al.* (2006) 'Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania', *Environmental Pollution*, 140(1), pp. 136–149. doi: 10.1016/j.envpol.2005.06.008.
- Covaci, A., Voorspoels, S. and de Boer, J. (2003) 'Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples—a review', *Environment International*, 29(6), pp. 735–756. doi: 10.1016/S0160-4120(03)00114-4.
- Cribiu, P. *et al.* (2018) 'Natural variability and modulation by environmental stressors of global genomic cytosine methylation levels in a freshwater crustacean, *Gammarus fossarum*', *Aquatic Toxicology*, 205, pp. 11–18. doi: 10.1016/j.aquatox.2018.09.015.
- Cui, X., Mayer, P. and Gan, J. (2013) 'Methods to assess bioavailability of hydrophobic organic contaminants: Principles, operations, and limitations', *Environmental Pollution*, 172, pp. 223–234. doi: 10.1016/j.envpol.2012.09.013.
- Curley, A. *et al.* (1971) 'Polychlorinated biphenyls: Distribution and storage in body fluids and tissues of Sherman rats', *Environmental Research*, 4(6), pp. 481–495. doi: 10.1016/0013-9351(71)90009-0.
- Dachs, J. *et al.* (1999) 'Monsoon-Driven Vertical Fluxes of Organic Pollutants in the Western Arabian Sea', *Environmental Science & Technology*, 33(22), pp. 3949–3956. doi: 10.1021/es990200e.

Dachs, J. *et al.* (2002) 'Oceanic Biogeochemical Controls on Global Dynamics of Persistent Organic Pollutants', *Environmental Science & Technology*, 36(20), pp. 4229–4237. doi: 10.1021/es025724k.

Dalrymple R W, Zaitlin B A, and Boyd R (1992) 'ESTUARINE FACIES MODELS: CONCEPTUAL BASIS AND STRATIGRAPHIC IMPLICATIONS.', *Journal of Sedimentary Petrology*, 62(6), pp. 1130–1146.

Dauvin, J.-C. (2002) *Patrimoine biologique et chaînes alimentaires*. Editions Quae.

Day Jr, J. W. *et al.* (2012) *Estuarine Ecology*. John Wiley & Sons.

Debout, G. (2012) 'Breeding biology of European Shag *Phalacrocorax aristotelis* at Chausey archipelago (Normandy)', 80, pp. 203–212.

Deegan, L. A. (1986) 'Changes in body composition and morphology of young-of-the-year gulf menhaden, *Brevoortia patronus* Goode, in Fourleague Bay, Louisiana', *Journal of Fish Biology*, 29(4), pp. 403–415. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.1986.tb04956.x>.

Deniel, C., Blanc, C. L. and 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', *Journal of Fish Biology*, 35(1), pp. 49–58. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.1989.tb03392.x>.

Devault, D. A. *et al.* (2020) 'Removal efficiency of emerging micropollutants in biofilter wastewater treatment plants in tropical areas', *Environmental Science and Pollution Research*. doi: 10.1007/s11356-020-10868-z.

DeWitt, J. C. (ed.) (2015) *Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances*. Cham: Springer International Publishing (Molecular and Integrative Toxicology). doi: 10.1007/978-3-319-15518-0.

dhea (no date) *Gull by dhea from the Noun Project*.

Dierking, J. *et al.* (2009) 'Spatial patterns in PCBs, pesticides, mercury and cadmium in the common sole in the NW Mediterranean Sea, and a novel use of contaminants as biomarkers', *Marine Pollution Bulletin*, 58(11), pp. 1605–1614. doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.07.008.

Ding, G. and Peijnenburg, W. J. G. M. (2013) 'Physicochemical Properties and Aquatic Toxicity of Poly- and Perfluorinated Compounds', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(6), pp. 598–678. doi: 10.1080/10643389.2011.627016.

Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: HEXACHLOROBENZENE (2005), p. 13.

Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : DDT (2007). INERIS, p. 17. Available at: (<http://rsde.ineris.fr/>).

Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : HEXABROMOCYCLODODECANE (2011). INERIS, p. 51. Available at: (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>).

Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : HEXACHLOROCYCLOHEXANE (2007). INERIS, p. 22. Available at: <http://rsde.ineris.fr/>.

Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB) (2011). DRC-11-118962-11081A. INERIS, p. 89. Available at: (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>).

Du, M. *et al.* (2012) 'Diastereoisomer- and Enantiomer-Specific Accumulation, Depuration, and Bioisomerization of Hexabromocyclododecanes in Zebrafish (*Danio rerio*)', *Environmental Science & Technology*, 46(20), pp. 11040–11046. doi: 10.1021/es302166p.

Duarte, C. M. *et al.* (2021) 'The soundscape of the Anthropocene ocean', *Science*, 371(6529). doi: 10.1126/science.aba4658.

Eljarrat, E. *et al.* (2004) 'Occurrence and Bioavailability of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Sediment and Fish from the Cinca River, a Tributary of the Ebro River (Spain)', *Environmental Science & Technology*, 38(9), pp. 2603–2608. doi: 10.1021/es0301424.

Elobeid, M. A. *et al.* (2010) 'Endocrine Disruptors and Obesity: An Examination of Selected Persistent Organic Pollutants in the NHANES 1999–2002 Data', *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(7), pp. 2988–3005. doi: 10.3390/ijerph7072988.

Emerging substances | NORMAN (no date). Available at: <https://www.norman-network.net/?q=node/19> (Accessed: 21 April 2020).

Enneigement et changement climatique | Météo-France (2020). Available at: <https://meteofrance.com/changement-climatique/observer/changement-climatique-et-enneigement> (Accessed: 9 December 2020).

Épisodes méditerranéens et changement climatique | Météo-France (2020). Available at: <https://meteofrance.com/le-changement-climatique/observer-le-changement-climatique/episodes-mediterraneens-et-changement> (Accessed: 8 December 2020).

Erikstad, K. E. *et al.* (2011) 'High levels of organochlorines may affect hatching sex ratio and hatchling body mass in arctic glaucous gulls', *Functional Ecology*, 25(1), pp. 289–296. doi: 10.1111/j.1365-2435.2010.01771.x.

Escoruela, J. *et al.* (2018) 'Occurrence of Per- and Polyfluoroalkyl substances in *Calonectris* shearwaters breeding along the Mediterranean and Atlantic colonies', *Marine Pollution Bulletin*, 131, pp. 335–340. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.04.032.

Esparza, X. *et al.* (2011) 'Analysis of perfluorinated phosphonic acids and perfluorooctane sulfonic acid in water, sludge and sediment by LC–MS/MS', *Talanta*, 86, pp. 329–336. doi: 10.1016/j.talanta.2011.09.024.

Espín, S. *et al.* (2016) 'Tracking pan-continental trends in environmental contamination using sentinel raptors—what types of samples should we use?', *Ecotoxicology*, 25(4), pp. 777–801. doi: 10.1007/s10646-016-1636-8.

Feng, A.-H. *et al.* (2012) 'Hexabromocyclododecane (HBCD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in riverine and estuarine sediments of the Pearl River Delta in southern China, with emphasis on spatial variability in diastereoisomer- and enantiomer-specific distribution of HBCD', *Marine Pollution Bulletin*, 64(5), pp. 919–925. doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.03.008.

Fenstad, A. A. *et al.* (2014) 'DNA double-strand breaks in relation to persistent organic pollutants in a fasting seabird', *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106, pp. 68–75. doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.04.020.

Fenstad, A. A. *et al.* (2016) 'Persistent organic pollutant levels and the importance of source proximity in Baltic and Svalbard breeding common eiders', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(6), pp. 1526–1533. doi: 10.1002/etc.3303.

Fisson, C. (2016) *Imprégnation des cours d'eau haut-normands par les PCB et autres micropolluants*. GIP Seine-Aval, p. 36.

Fossi, M. C. *et al.* (2002) 'Biomarkers for endocrine disruptors in three species of Mediterranean large pelagic fish', *Marine Environmental Research*, 54(3), pp. 667–671. doi: 10.1016/S0141-1136(02)00149-6.

Froescheis, O. *et al.* (2000) 'The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part I: PCBs in surface and deep-sea dwelling fish of the North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California)', *Chemosphere*, 40(6), pp. 651–660. doi: 10.1016/S0045-6535(99)00461-0.

Froese, R. and Pauly., D. (2019) *FishBase, FishBase*. Available at: www.fishbase.org (Accessed: 14 January 2021).

Galatius, A. *et al.* (2013) 'PFAS profiles in three North Sea top predators: metabolic differences among species?', *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), pp. 8013–8020. doi: 10.1007/s11356-013-1633-x.

Gebbink, W. A., Bignert, A. and Berger, U. (2016) 'Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) and Selected Precursors in the Baltic Sea Environment: Do Precursors Play a Role in Food Web Accumulation of PFAAs?', *Environmental Science & Technology*, 50(12), pp. 6354–6362. doi: 10.1021/acs.est.6b01197.

Genskow, K. R. *et al.* (2015) 'Selective damage to dopaminergic transporters following exposure to the brominated flame retardant, HBCDD', *Neurotoxicology and Teratology*, 52, pp. 162–169. doi: 10.1016/j.ntt.2015.06.003.

Giesy, J. P. and Kannan, K. (2001) 'Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife', *Environmental Science & Technology*, 35(7), pp. 1339–1342. doi: 10.1021/es001834k.

GIP Seine Aval : Un estuaire support de vie : Contamination sédimentaire (no date). Available at: <https://indicateurs.seine-aval.fr/cartographie/thematique/3/motcle/20#!#carousel> (Accessed: 15 September 2020).

Giraudoux, P. (2018) *pgirmess: Spatial Analysis and Data Mining for Field Ecologists. R package version 1.6.9*. <https://CRAN.R-project.org/package=pgirmess>.

Gobas, F. A. *et al.* (2009) 'Revisiting Bioaccumulation Criteria for POPs and PBT Assessments', *Integrated Environmental Assessment and Management*, 5(4), pp. 624–637. doi: 10.1897/IEAM_2008-089.1.

Gobas, F. A. P. C. and Morrison, H. A. (2000) 'Bioconcentration and Biomagnification in the Aquatic Environment', in *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals*. CRC Press, pp. 189–231. doi: 10.1201/9781420026283-13.

Gogina, M., Glockzin, M. and Zettler, M. L. (2010) 'Distribution of benthic macrofaunal communities in the western Baltic Sea with regard to near-bottom environmental parameters. 1. Causal analysis', *Journal of Marine Systems*, 79(1), pp. 112–123. doi: 10.1016/j.jmarsys.2009.07.006.

Gökçe, M. A. *et al.* (2004) 'Seasonal variations in proximate and fatty acid compositions of female common sole (*Solea solea*)', *Food Chemistry*, 88(3), pp. 419–423. doi: 10.1016/j.foodchem.2004.01.051.

Grasso, F. and Verney, R. (2017) *Modélisation du fonctionnement HYdro-MORpho-SEDimentaire de l'estuaire de la Seine [HYMOSED] - Volet « Mesures»*. Rapport final Seine-Aval 5.

Gu, S.-Y. *et al.* (2017) 'Brominated flame retardants in marine environment focused on aquaculture area: Occurrence, source and bioaccumulation', *Science of The Total Environment*, 601–602, pp. 1182–1191. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.209.

Guerra, P., Eljarrat, E. and Barceló, D. (2008) 'Enantiomeric specific determination of hexabromocyclododecane by liquid chromatography–quadrupole linear ion trap mass spectrometry in sediment samples', *Journal of Chromatography A*, 1203(1), pp. 81–87. doi: 10.1016/j.chroma.2008.07.027.

Guerra, P., Eljarrat, E. and Barceló, D. (2010) 'Simultaneous determination of hexabromocyclododecane, tetrabromobisphenol A, and related compounds in sewage sludge and sediment samples from Ebro River basin (Spain)', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(7), pp. 2817–2824. doi: 10.1007/s00216-010-3670-3.

Gustafsson, Ö., Gschwend, P. M. and Buesseler, K. O. (1997) 'Settling Removal Rates of PCBs into the Northwestern Atlantic Derived from 238U–234Th Disequilibria', *Environmental Science & Technology*, 31(12), pp. 3544–3550. doi: 10.1021/es970299u.

Hansen, G. and Stone, D. (2016) 'Assessing the observed impact of anthropogenic climate change', *Nature Climate Change*, 6(5), pp. 532–537. doi: 10.1038/nclimate2896.

Harrell Jr, F. E. (2020) *Hmisc: Harrell Miscellaneous. R package version 4.4-1*. <https://CRAN.R-project.org/package=Hmisc>.

Haukås, M. *et al.* (2007) 'Bioaccumulation of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in selected species from the Barents Sea food web', *Environmental Pollution*, 148(1), pp. 360–371. doi: 10.1016/j.envpol.2006.09.021.

Helberg, M. *et al.* (2005) 'Relationships between reproductive performance and organochlorine contaminants in great black-backed gulls (*Larus marinus*)', *Environmental Pollution*, 134(3), pp. 475–483. doi: 10.1016/j.envpol.2004.09.006.

Helgason, L. B. *et al.* (2008) 'Levels and temporal trends (1983–2003) of persistent organic pollutants (POPs) and mercury (Hg) in seabird eggs from Northern Norway', *Environmental Pollution*, 155(1), pp. 190–198. doi: 10.1016/j.envpol.2007.10.022.

Herzke, D. *et al.* (2009) 'Perfluorinated and other persistent halogenated organic compounds in European shag (*Phalacrocorax aristotelis*) and common eider (*Somateria mollissima*) from Norway: A suburban to remote pollutant gradient', *Science of The Total Environment*, 408(2), pp. 340–348. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.08.048.

Higgins, C. P. *et al.* (2007) 'Bioaccumulation of Perfluorochemicals in Sediments by the Aquatic Oligochaete *Lumbriculus variegatus*', *Environmental Science & Technology*, 41(13), pp. 4600–4606. doi: 10.1021/es062792o.

Hloušková, V. *et al.* (2014) 'Brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in sediments from the Czech aquatic ecosystem', *Science of The Total Environment*, 470–471, pp. 407–416. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.09.074.

H.-O. Pörtner *et al.* (In press.) *Summary for Policymakers — Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate*. IPCC. Available at: <https://www.ipcc.ch/srocc/chapter/summary-for-policymakers/> (Accessed: 8 December 2020).

Hölker, F. *et al.* (2010) 'Light pollution as a biodiversity threat.', *Trends in Ecology & Evolution*, 25(12), pp. 681–682. Available at: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20103347944> (Accessed: 9 December 2020).

Houde, M., Martin, J. W., *et al.* (2006) 'Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review', *Environmental Science & Technology*, 40(11), pp. 3463–3473. doi: 10.1021/es052580b.

Houde, M., Bujas, T. A. D., *et al.* (2006) 'Biomagnification of Perfluoroalkyl Compounds in the Bottlenose Dolphin (*Tursiops truncatus*) Food Web', *Environmental Science & Technology*, 40(13), pp. 4138–4144. doi: 10.1021/es060233b.

Htun-Han, M. (1978) 'The reproductive biology of the dab *Limanda limanda* (L.) in the North Sea: gonosomatic index, hepatosomatic index and condition factor', *Journal of Fish Biology*, 13(3), pp. 369–378. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.1978.tb03445.x>.

Hu, G. *et al.* (2010) 'Bioaccumulation behavior of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the freshwater food chain of Baiyangdian Lake, North China', *Environment International*, 36(4), pp. 309–315. doi: 10.1016/j.envint.2010.01.002.

Hu, W. yue *et al.* (2003) 'Alterations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds', *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 135(1), pp. 77–88. doi: 10.1016/S1532-0456(03)00043-7.

Huff Hartz, K. E. *et al.* (2018) 'Effect of sample holding time on bioaccessibility and sediment ecotoxicological assessments', *Environmental Pollution*, 242, pp. 2078–2087. doi: 10.1016/j.envpol.2018.06.065.

Hughes, R. N. (1969) 'A study of feeding in *Scrobicularia plana*', *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 49(3), pp. 805–823. doi: 10.1017/S0025315400037309.

Huguet, A. *et al.* (2018) *Projet Seine-Aval 5. Projet MOSAIC « Dynamique de la Matière Organique dans le bouchon vaSeux de l'estuaire de Seine en lien avec les nutriments et les Contaminants organiques »*, p. 84p.

Incendies en Australie (2020) *LExpress.fr*. Available at: https://www.lexpress.fr/actualite/monde/oceanie/incendies-en-australie_2113443.html (Accessed: 8 December 2020).

Incendies en Californie (2020) *Franceinfo*. Available at: <https://www.francetvinfo.fr/monde/usa/incendies-en-californie/> (Accessed: 8 December 2020).

Iqbal, M. *et al.* (2017) 'Legacy and emerging flame retardants (FRs) in the freshwater ecosystem: A review', *Environmental Research*, 152, pp. 26–42. doi: 10.1016/j.envres.2016.09.024.

Jahnke, A. and Berger, U. (2009) 'Trace analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in various matrices—How do current methods perform?', *Journal of Chromatography A*, 1216(3), pp. 410–421. doi: 10.1016/j.chroma.2008.08.098.

Janák, K. *et al.* (2005) 'Hexabromocyclododecane in Marine Species from the Western Scheldt Estuary: Diastereoisomer- and Enantiomer-Specific Accumulation', *Environmental Science & Technology*, 39(7), pp. 1987–1994. doi: 10.1021/es0484909.

Jensen, S. (1966) 'Report of a new chemical hazard', pp. 32, 612. Available at: https://scholar.google.fr/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=Jensen%2C+S.%2C+1966.+Report+of+a+n ew+chemical+hazard.+New+Sci.+32%2C+612&btnG= (Accessed: 17 April 2020).

Jeon, J. *et al.* (2010) 'Bioconcentration of perfluorinated compounds in blackrock fish, *Sebastes schlegeli*, at different salinity levels', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(11), pp. 2529–2535. doi: <https://doi.org/10.1002/etc.310>.

Jinhui, L., Yuan, C. and Wenjing, X. (2017) 'Polybrominated diphenyl ethers in articles: a review of its applications and legislation', *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), pp. 4312–4321. doi: 10.1007/s11356-015-4515-6.

Joerss, H., Apel, C. and Ebinghaus, R. (2019) 'Emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water and sediment of the North and Baltic Seas', *Science of The Total Environment*, 686, pp. 360–369. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.363.

Kammann, U. *et al.* (2017) 'PAH metabolites in fish bile: From the Seine estuary to Iceland', *Marine Environmental Research*, 124, pp. 41–45. doi: 10.1016/j.marenvres.2016.02.014.

Karmaus W and Wolf N (1995) 'Reduced birthweight and length in the offspring of females exposed to PCDFs, PCP, and lindane.', *Environmental Health Perspectives*, 103(12), pp. 1120–1125. doi: 10.1289/ehp.951031120.

Karnavian (no date) *Shrimp by Karnavian from the Noun Project*. Available at: <https://thenounproject.com/>.

Kelly, B. C. *et al.* (2008) 'Bioaccumulation behaviour of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a Canadian Arctic marine food web', *Science of The Total Environment*, 401(1), pp. 60–72. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.03.045.

Kelly, B. C. *et al.* (2009) 'Perfluoroalkyl Contaminants in an Arctic Marine Food Web: Trophic Magnification and Wildlife Exposure', *Environmental Science & Technology*, 43(11), pp. 4037–4043. doi: 10.1021/es9003894.

Ker'is (no date) *Shell by Ker'is from the Noun Project*. Available at: <https://thenounproject.com/>.

Kirmani, A. R. (2018) 'Climate change and materials virology', *MRS Bulletin*, 43(2), pp. 77–77. doi: 10.1557/mrs.2018.10.

Kissa, E. (2001) *Fluorinated Surfactants and Repellents, Second Edition*, . CRC Press.

Klamer, H. J. C. *et al.* (2005) 'A chemical and toxicological profile of Dutch North Sea surface sediments', *Chemosphere*, 58(11), pp. 1579–1587. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.027.

Knaebel, D. B. *et al.* (1994) 'Effect of Mineral and Organic Soil Constituents on Microbial Mineralization of Organic Compounds in a Natural Soil', *Appl. Environ. Microbiol.*, 60(12), pp. 4500–4508. Available at: <https://aem.asm.org/content/60/12/4500> (Accessed: 6 March 2019).

Kobayashi, J. *et al.* (2015) 'Trophic magnification of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in an estuarine food web of the Ariake Sea, Japan', *Chemosphere*, 118, pp. 201–206. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.066.

Kraaij, R. *et al.* (2002) 'Direct Evidence of Sequestration in Sediments Affecting the Bioavailability of Hydrophobic Organic Chemicals to Benthic Deposit-Feeders', *Environmental Science & Technology*, 36(16), pp. 3525–3529. doi: 10.1021/es0102787.

Krafft, M. P. and Riess, J. G. (2015) 'Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability—Part one', *Chemosphere*, 129, pp. 4–19. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.039.

Labadie, P. and Chevreuil, M. (2011) 'Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France)', *Environmental Pollution*, 159(2), pp. 391–397. doi: 10.1016/j.envpol.2010.10.039.

Landrum, P. F. *et al.* (2007) 'Predicting Bioavailability of Sediment-Associated Organic Contaminants for *Diporeia* spp. and *Oligochaetes*', *Environmental Science & Technology*, 41(18), pp. 6442–6447. doi: 10.1021/es0706807.

Langberg, H. A. *et al.* (2020) 'Fluorinated Precursor Compounds in Sediments as a Source of Perfluorinated Alkyl Acids (PFAA) to Biota', *Environmental Science & Technology*, 54(20), pp. 13077–13089. doi: 10.1021/acs.est.0c04587.

Lau, C. *et al.* (2007) 'Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings', *Toxicological Sciences*, 99(2), pp. 366–394. doi: 10.1093/toxsci/kfm128.

Lauenstein, G. (1995) 'Comparison of organic contaminants found in mussels and oysters from a current mussel watch project with those from archived mollusc samples of the 1970s', *Marine Pollution Bulletin*, 30(12), pp. 826–833. doi: 10.1016/0025-326X(95)00089-6.

Laurent, M. (2017) *Etude de l'écodynamique des polluants organiques persistants et des micropolluants halogénés d'intérêt émergent dans les milieux aquatiques*. Université de Bordeaux.

Law, K. *et al.* (2006) 'Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(8), pp. 2177–2186. doi: 10.1897/05-500R.1.

Law, R. J. *et al.* (2014) 'Levels and trends of PBDEs and HBCDs in the global environment: Status at the end of 2012', *Environment International*, 65, pp. 147–158. doi: 10.1016/j.envint.2014.01.006.

Le, S., Josse, J. and Husson, F. (2008) *FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis*. *Journal of Statistical Software*, 25(1), 1-18. 10.18637/jss.v025.i01.

Leat, E. H. K., Bourgeon, S., Magnusdottir, E., *et al.* (2013) 'Influence of wintering area on persistent organic pollutants in a breeding migratory seabird', *Marine Ecology Progress Series*, 491, pp. 277–293. doi: 10.3354/meps10455.

Leat, E. H. K., Bourgeon, S., Eze, J. I., *et al.* (2013) 'Perfluoroalkyl substances in eggs and plasma of an avian top predator, great skua (*Stercorarius skua*), in the north Atlantic', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32(3), pp. 569–576. doi: 10.1002/etc.2101.

Lee, D.-H. *et al.* (2006) 'A Strong Dose-Response Relation Between Serum Concentrations of Persistent Organic Pollutants and Diabetes: Results from the National Health and Examination Survey 1999–2002', *Diabetes Care*, 29(7), pp. 1638–1644. doi: 10.2337/dc06-0543.

Legendre, M. *et al.* (2015) 'In-depth study of Mollivirus sibericum, a new 30,000-y-old giant virus infecting *Acanthamoeba*', *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(38), pp. E5327–E5335. doi: 10.1073/pnas.1510795112.

Lemaire, G. *et al.* (2004) 'Effect of organochlorine pesticides on human androgen receptor activation in vitro', *Toxicology and Applied Pharmacology*, 196(2), pp. 235–246. doi: 10.1016/j.taap.2003.12.011.

Lescord, G. L. *et al.* (2015) 'Perfluorinated and Polyfluorinated Compounds in Lake Food Webs from the Canadian High Arctic', *Environmental Science & Technology*, 49(5), pp. 2694–2702. doi: 10.1021/es5048649.

Lesourd, S. . (coord) *et al.* (2018) *Projet H2O « Habitats Hétérométriques Originaux*», p. 76.

Liu, J. *et al.* (2010) 'Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs), Polychlorinated Biphenyles (PCBs), Hydroxylated and Methoxylated-PBDEs, and Methylsulfonyl-PCBs in Bird Serum from South China', *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59(3), pp. 492–501. doi: 10.1007/s00244-010-9487-4.

Liu, J. and Mejia Avendaño, S. (2013) 'Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review', *Environment International*, 61, pp. 98–114. doi: 10.1016/j.envint.2013.08.022.

Loi, E. I. H. *et al.* (2011) 'Trophic Magnification of Poly- and Perfluorinated Compounds in a Subtropical Food Web', *Environmental Science & Technology*, 45(13), pp. 5506–5513. doi: 10.1021/es200432n.

Lorgeoux, C. *et al.* (2016) 'Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris', *Science of The Total Environment*, 541, pp. 1355–1363. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.147.

Luebker, D. J. *et al.* (2002) 'Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein', *Toxicology*, 176(3), pp. 175–185. doi: 10.1016/S0300-483X(02)00081-1.

Luigi, V., Giuseppe, M. and Claudio, R. (2015) 'Emerging and priority contaminants with endocrine active potentials in sediments and fish from the River Po (Italy)', *Environmental Science and Pollution Research*, 22(18), pp. 14050–14066. doi: 10.1007/s11356-015-4388-8.

Luttikhuisen, P. C. *et al.* (2008) 'Phylogeography of the common shrimp, *Crangon crangon* (L.) across its distribution range', *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 46(3), pp. 1015–1030. doi: 10.1016/j.ympev.2007.11.011.

Lydy, M. J. *et al.* (2014) 'Tenax Extraction of Sediments to Estimate Desorption and Bioavailability of Hydrophobic Contaminants: A Literature Review'.

Maavara, T. *et al.* (2020) 'River dam impacts on biogeochemical cycling', *Nature Reviews Earth & Environment*, 1(2), pp. 103–116. doi: 10.1038/s43017-019-0019-0.

Mackay, D. *et al.* (2016) 'Processes influencing chemical biomagnification and trophic magnification factors in aquatic ecosystems: Implications for chemical hazard and risk assessment', *Chemosphere*, 154, pp. 99–108. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.048.

Mackay, D. and Fraser, A. (2000) 'Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models', *Environmental Pollution*, 110(3), pp. 375–391. doi: 10.1016/S0269-7491(00)00162-7.

Mackenbach, E. M. *et al.* (2012) 'Application of a Tenax model to assess bioavailability of PCBs in field sediments', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(10), pp. 2210–2216. doi: 10.1002/etc.1943.

Martin, J. W. *et al.* (2003) 'Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(1), pp. 196–204. doi: 10.1002/etc.5620220126.

Martin, J. W. *et al.* (2004) 'Perfluoroalkyl Contaminants in a Food Web from Lake Ontario', *Environmental Science & Technology*, 38(20), pp. 5379–5385. doi: 10.1021/es049331s.

Martinez Arbizu, P. (2017) *pairwiseAdonis: Pairwise Multilevel Comparison using Adonis. R package version 0.0.1.*

Matykiewiczová, N., Klánová, J. and Klán, P. (2007) 'Photochemical Degradation of PCBs in Snow', *Environmental Science & Technology*, 41(24), pp. 8308–8314. doi: 10.1021/es0714686.

Meador, J. P. *et al.* (1997) 'Comparative Bioaccumulation of Chlorinated Hydrocarbons from Sediment by Two Infaunal Invertebrates', *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 33(4), pp. 388–400. doi: 10.1007/s002449900268.

Mechlińska, A. *et al.* (2012) 'Removal of sulfur from a solvent extract', *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 31, pp. 129–133. doi: 10.1016/j.trac.2011.06.022.

Miller, A. *et al.* (2014) 'Spatial and temporal trends in brominated flame retardants in seabirds from the Pacific coast of Canada', *Environmental Pollution*, 195, pp. 48–55. doi: 10.1016/j.envpol.2014.08.009.

Miller, A. *et al.* (2015) 'Temporal trends of perfluoroalkyl substances (PFAS) in eggs of coastal and offshore birds: Increasing PFAS levels associated with offshore bird species breeding on the Pacific coast of Canada and wintering near Asia: Perfluoroalkyl substances in aquatic birds of western Canada', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34(8), pp. 1799–1808. doi: 10.1002/etc.2992.

Mitro, S. D. *et al.* (2020) 'Per- and Polyfluoroalkyl Substance Exposure, Gestational Weight Gain, and Postpartum Weight Changes in Project Viva', *Obesity*, 28(10), pp. 1984–1992. doi: <https://doi.org/10.1002/oby.22933>.

Moermond, C. T. A. *et al.* (2004) 'Uptake of Sediment-Bound Bioavailable Polychlorobiphenyls by Benthivorous Carp (*Cyprinus carpio*)', *Environmental Science & Technology*, 38(17), pp. 4503–4509. doi: 10.1021/es040029t.

Monosson, E. and Stegeman, J. J. (1991) 'Cytochrome P450E (P450IA) induction and inhibition in winter flounder by 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl: Comparison of response in fish from Georges Bank and Narragansett Bay', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10(6), pp. 765–774. doi: 10.1002/etc.5620100608.

Morris, S. *et al.* (2004a) 'Distribution and Fate of HBCD and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs', *Environmental Science & Technology*, 38(21), pp. 5497–5504. doi: 10.1021/es049640i.

Morris, S. *et al.* (2004b) 'Distribution and Fate of HBCD and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs', *Environmental Science & Technology*, 38(21), pp. 5497–5504. doi: 10.1021/es049640i.

Mounier, F. (2019) *Modélisation mécaniste de la bioaccumulation de contaminants organiques (PCB et PFAS) chez les poissons dans le contexte du changement global : application aux juvéniles de sole commune de l'estuaire de la Gironde. : Modelling mechanistic bioaccumulation of organic contaminants (PCBs and PFASs) in fish in the context of global change : application to the Gironde estuary juvenile common sole.* Bordeaux. Available at: <http://oatd.org/oatd/record?record=star-france%5C%3A2019BORD0046> (Accessed: 18 January 2021).

Muir, D. and Sverko, E. (2006) 'Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: a critical appraisal', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(4), pp. 769–789. doi: 10.1007/s00216-006-0765-y.

Munoz, G. (2015) *Ecodynamique des composés poly- et perfluoroalkylés dans les écosystèmes aquatiques.* phdthesis. Université de Bordeaux. Available at: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01281581/document> (Accessed: 17 January 2019).

Munoz, G. *et al.* (2015) 'Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: A French nationwide survey', *Science of The Total Environment*, 517, pp. 48–56. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.043.

Munoz, G., Labadie, P., *et al.* (2017) 'Biomonitoring of fluoroalkylated substances in Antarctica seabird plasma: Development and validation of a fast and rugged method using on-line concentration liquid chromatography tandem mass spectrometry', *Journal of Chromatography A*, 1513, pp. 107–117. doi: 10.1016/j.chroma.2017.07.024.

Munoz, G., Budzinski, H., *et al.* (2017) 'Evidence for the Trophic Transfer of Perfluoroalkylated Substances in a Temperate Macrotidal Estuary', *Environmental Science & Technology*, 51(15), pp. 8450–8459. doi: 10.1021/acs.est.7b02399.

Munoz, G. *et al.* (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(24), pp. 23574–23582. doi: 10.1007/s11356-016-8051-9.

Munoz, G. *et al.* (2019) 'Analysis of F-53B, Gen-X, ADONA, and emerging fluoroalkylether substances in environmental and biomonitoring samples: A review', *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 23, p. e00066. doi: 10.1016/j.teac.2019.e00066.

Munsch, C. *et al.* (2011) 'Classic and novel brominated flame retardants (BFRs) in common sole (*Solea solea* L.) from main nursery zones along the French coasts', *Science of The Total Environment*, 409(21), pp. 4618–4627. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.07.021.

Munschy, C. *et al.* (2013) 'Levels and trends of the emerging contaminants HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds) in marine shellfish along French coasts', *Chemosphere*, 91(2), pp. 233–240. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.12.063.

Munschy, C. *et al.* (2019) 'Perfluoroalkyl substances (PFASs) in the marine environment: Spatial distribution and temporal profile shifts in shellfish from French coasts', *Chemosphere*. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.205.

Munschy, C. *et al.* (2020) 'Tissue-specific bioaccumulation of a wide range of legacy and emerging persistent organic contaminants in swordfish (*Xiphias gladius*) from Seychelles, Western Indian Ocean', *Marine Pollution Bulletin*, 158, p. 111436. doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111436.

Murínová, S., Dercová, K. and Dudášová, H. (2014) 'Degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by four bacterial isolates obtained from the PCB-contaminated soil and PCB-contaminated sediment', *International Biodeterioration & Biodegradation*, 91, pp. 52–59. doi: 10.1016/j.ibiod.2014.03.011.

Naile, J. E. *et al.* (2010) 'Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea', *Environmental Pollution*, 158(5), pp. 1237–1244. doi: 10.1016/j.envpol.2010.01.023.

Nakata, H. *et al.* (2006) 'Perfluorinated Contaminants in Sediments and Aquatic Organisms Collected from Shallow Water and Tidal Flat Areas of the Ariake Sea, Japan: Environmental Fate of Perfluorooctane Sulfonate in Aquatic Ecosystems', *Environmental Science & Technology*, 40(16), pp. 4916–4921. doi: 10.1021/es0603195.

Newsome, S. D. *et al.* (2007) 'A niche for isotopic ecology', *Frontiers in Ecology and the Environment*, 5(8), pp. 429–436. doi: 10.1890/060150.1.

Nichols, G. (2009) *Sedimentology and Stratigraphy*. John Wiley & Sons.

Nizzetto, L. *et al.* (2010) 'Atlantic Ocean Surface Waters Buffer Declining Atmospheric Concentrations of Persistent Organic Pollutants', *Environmental Science & Technology*, 44(18), pp. 6978–6984. doi: 10.1021/es101293v.

van Noort, P. C. M. *et al.* (2002) 'Influence of sorbate planarity on the magnitude of rapidly desorbing fractions of organic compounds in sediment', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(11), pp. 2326–2330. doi: 10.1002/etc.5620211110.

Nyberg, E. *et al.* (2015) 'Temporal and spatial trends of PCBs, DDTs, HCHs, and HCB in Swedish marine biota 1969–2012', *AMBIO*, 44(S3), pp. 484–497. doi: 10.1007/s13280-015-0673-5.

Oakes, K. D. *et al.* (2005) 'Short-term exposures of fish to perfluorooctane sulfonate: Acute effects on fatty acyl-CoA oxidase activity, oxidative stress, and circulating sex steroids', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(5), pp. 1172–1181. doi: 10.1897/04-419.1.

Oksanen, J. *et al.* (2019) *vegan: Community Ecology Package. R package version 2.5-6*. <https://CRAN.R-project.org/package=vegan>.

Oros, D. R. *et al.* (2005) 'Levels and Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Water, Surface Sediments, and Bivalves from the San Francisco Estuary', *Environmental Science & Technology*, 39(1), pp. 33–41. doi: 10.1021/es048905q.

Peng, H. *et al.* (2010) 'Tissue Distribution and Maternal Transfer of Poly- and Perfluorinated Compounds in Chinese Sturgeon (*Acipenser sinensis*): Implications for Reproductive Risk', *Environmental Science & Technology*, 44(5), pp. 1868–1874. doi: 10.1021/es903248d.

Pérez-Maldonado, I. N. *et al.* (2005) 'DDT-induced oxidative damage in human blood mononuclear cells', *Environmental Research*, 98(2), pp. 177–184. doi: 10.1016/j.envres.2004.11.001.

Pham Thanh Lôm (no date) *Earthworm by Pham Thanh Lôm from the Noun Project*.

Pignatello, J. J. (1990) 'Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils. I. Formation of residual fractions', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9(9), pp. 1107–1115. doi: 10.1002/etc.5620090901.

Pignotti, E. *et al.* (2017) 'Seasonal variations in the occurrence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and fish samples from Ebro Delta (Catalonia, Spain)', *Science of The Total Environment*, 607–608, pp. 933–943. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.07.025.

Pikkarainen, A.-L. (2007) 'Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Baltic Sea sediments and bivalves', *Chemosphere*, 68(1), pp. 17–24. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.12.079.

Pimm, S. L. *et al.* (2014) 'The biodiversity of species and their rates of extinction, distribution, and protection', *Science*, 344(6187). doi: 10.1126/science.1246752.

PNUE, 2010. Les inventaires des PCB, le point de départ. 122 p. PEN Mag (no date).

Poma, G., Roscioli, C. and Guzzella, L. (2014) 'PBDE, HBCD, and novel brominated flame retardant contamination in sediments from Lake Maggiore (Northern Italy)', *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(11), pp. 7683–7692. doi: 10.1007/s10661-014-3959-3.

Provost, D. *et al.* (2007) 'Brain tumours and exposure to pesticides: a case-control study in southwestern France', *Occupational and Environmental Medicine*, 64(8), pp. 509–514. doi: 10.1136/oem.2006.028100.

R Core Team (2020) *R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>*.

Ragland, J. M. *et al.* (2011) 'Persistent organic pollutants in blood plasma of satellite-tracked adult male loggerhead sea turtles (*Caretta caretta*)', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(7), pp. 1549–1556. doi: 10.1002/etc.540.

Règlement UE 2020784 - Inscription PFOA, ses sels.pdf (2020).

Remberger, M. *et al.* (2004) 'The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden', *Chemosphere*, 54(1), pp. 9–21. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00758-6.

Ren, J. *et al.* (2017) 'Biomagnification of persistent organic pollutants along a high-altitude aquatic food chain in the Tibetan Plateau: Processes and mechanisms', *Environmental Pollution*, 220, pp. 636–643. doi: 10.1016/j.envpol.2016.10.019.

Rhoads, K. R. *et al.* (2013) 'Use of on-site bioreactors to estimate the biotransformation rate of N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) during activated sludge treatment', *Chemosphere*, 92(6), pp. 702–707. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.04.059.

Ritter, L. *et al.* (1996) *Les polluants organiques persistants - Rapport d'évaluation: DDT-aldrine-dieldrine-endrine-chlordane, Heptachlore-hexachlorobenzène, Mirex-toxaphène, Biphényles polychlorés, Dioxines et furanes*. Rapport d'évaluation, p. 56.

Robertson, L. W. and Hansen, L. G. (2014) *PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*. University Press of Kentucky.

Roche, H., Salvat, B. and Ramade, F. (2011) *Évaluation de la pollution par les pesticides des communautés coralliennes en Polynésie française*. Available at: <http://hdl.handle.net/2042/55860>.

Rochette, S. *et al.* (2013) 'A hierarchical Bayesian model for embedding larval drift and habitat models in integrated life cycles for exploited fish', *Ecological Applications*, 23(7), pp. 1659–1676. doi: 10.1890/12-0336.1.

Rockström, J. *et al.* (2009) 'Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity', *Ecology and Society*, 14(2). Available at: <https://www.jstor.org/stable/26268316> (Accessed: 20 November 2020).

Rosenberg, R. (1993) 'Suspension feeding in *Abra alba* (Mollusca)', *Sarsia*, 78(2), pp. 119–121. doi: 10.1080/00364827.1993.10413528.

Ross, P. S. *et al.* (2013) 'Declining concentrations of persistent PCBs, PBDEs, PCDEs, and PCNs in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the Salish Sea', *Progress in Oceanography*, 115, pp. 160–170. doi: 10.1016/j.pocean.2013.05.027.

Sauvé, S. and Desrosiers, M. (2014) 'A review of what is an emerging contaminant', *Chemistry Central Journal*, 8(1), p. 15. doi: 10.1186/1752-153X-8-15.

Savoie, N. (2001) *Origine et transfert de la matière organique particulaire dans les écosystèmes littoraux macrotidaux*. These de doctorat. Brest. Available at: <https://www.theses.fr/2001BRES2034> (Accessed: 21 October 2020).

Schnitzler, J. G. *et al.* (2011) 'Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and trace elements in wild European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) off European estuaries', *Science of The Total Environment*, 409(19), pp. 3680–3686. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.06.018.

Schrap, S. M., de Vries, P. J. and Opperhuizen, A. (1994) 'Experimental problems in determining sorption coefficients of organic chemicals; an example for chlorobenzenes', *Chemosphere*, 28(5), pp. 931–945. doi: 10.1016/0045-6535(94)90010-8.

Schultz, E. T. and Conover, D. O. (1997) 'Latitudinal differences in somatic energy storage: adaptive responses to seasonality in an estuarine fish (*Atherinidae: Menidia menidia*)', *Oecologia*, 109(4), pp. 516–529. doi: 10.1007/s004420050112.

Schulz, E. *et al.* (2018) '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*, 123(1), pp. 578–600. doi: 10.1002/2016JC012638.

Sellström, U. *et al.* (1998) 'Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish River', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(6), pp. 1065–1072. doi: 10.1002/etc.5620170612.

Semeena, S. and Lammel, G. (2003) 'EFFECTS OF VARIOUS SCENARIOS OF ENTRY OF DDT AND γ -HCH ON THE GLOBAL ENVIRONMENTAL FATE AS PREDICTED BY A MULTICOMPARTMENT CHEMISTRY-TRANSPORT MODEL', *Fresenius Environmental Bulletin*, 12(8), p. 16.

Sharpe, R. L. *et al.* (2010) 'Perfluorooctane sulfonate toxicity, isomer-specific accumulation, and maternal transfer in zebrafish (*Danio rerio*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(9), pp. 1957–1966. doi: <https://doi.org/10.1002/etc.257>.

Shlosberg, A. *et al.* (2011) 'A database of avian blood spot examinations for exposure of wild birds to environmental toxicants: the DABSE biomonitoring project', *Journal of Environmental Monitoring*, 13(6), pp. 1547–1558. doi: 10.1039/C0EM00754D.

Sidney, L. A. *et al.* (2016) 'Trait-based modelling of bioaccumulation by freshwater benthic invertebrates', *Aquatic Toxicology*, 176, pp. 88–96. doi: 10.1016/j.aquatox.2016.04.017.

Siegel, S. and Castellan, Jr. (1988) *Nonparametric statistics for the behavioral sciences* /.

Simmonds, M. *et al.* (2014) 'Marine Noise Pollution - Increasing Recognition But Need for More Practical Action', *Ecology Collection*. Available at: https://www.wellbeingintlstudiesrepository.org/acwp_ehlm/9.

SIMONNET-LAPRADE, C. (2017) *ECODYNAMIQUE DES SUBSTANCES POLY- ET PERFLUOROALKYLEES (PFAS) DANS LES SYSTEMES AQUATIQUES*. Université de Bordeaux.

Simonnet-Laprade, C. *et al.* (2019) 'Biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the food web of an urban river: assessment of the trophic transfer of targeted and unknown precursors and implications', *Environmental Science: Processes & Impacts*. doi: 10.1039/C9EM00322C.

Simons, J. H. (1986) 'The Seven Ages of Fluorine Chemistry', *Journal of Fluorine Chemistry*, 32(1), pp. 7–24. doi: 10.1016/S0022-1139(00)80503-5.

Sinche, F. L. *et al.* (2017) 'Optimization of Tenax extraction parameters for polychlorinated biphenyls in contaminated sediments', *Talanta*, 164, pp. 386–395. doi: 10.1016/j.talanta.2016.11.061.

Smolarz, K. and Berger, A. (2009) 'Long-term toxicity of hexabromocyclododecane (HBCDD) to the benthic clam *Macoma balthica* (L.) from the Baltic Sea', *Aquatic Toxicology*, 95(3), pp. 239–247. doi: 10.1016/j.aquatox.2009.09.010.

Son, M.-H. *et al.* (2015) 'Diastereoisomer- and species-specific distribution of hexabromocyclododecane (HBCD) in fish and marine invertebrates', *Journal of Hazardous Materials*, 300, pp. 114–120. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.023.

Stahl, T., Mattern, D. and Brunn, H. (2011) 'Toxicology of perfluorinated compounds', *Environmental Sciences Europe*, 23(1), p. 38. doi: 10.1186/2190-4715-23-38.

Stapleton, H. M., Letcher, R. J. and Baker, J. E. (2004) 'Debromination of Polybrominated Diphenyl Ether Congeners BDE 99 and BDE 183 in the Intestinal Tract of the Common Carp (*Cyprinus carpio*)', *Environmental Science & Technology*, 38(4), pp. 1054–1061. doi: 10.1021/es0348804.

Steffen, W. *et al.* (2006) *Global Change and the Earth System: A Planet Under Pressure*. Springer Science & Business Media.

Steffen, W. *et al.* (2015) 'Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet', *Science*, 347(6223), p. 1259855. doi: 10.1126/science.1259855.

Stock, N. L., Muir, D. C. G. and Mabury, S. A. (2010) 'Perfluoroalkyl Compounds', in *Persistent Organic Pollutants*. John Wiley & Sons, pp. 25–69.

Stockholm Convention (no date) *Stockholm convention on persistent organic pollutants*. Stockholm Convention Secretariat, Geneva, Switzerland. Available at: <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx> (Accessed: 14 June 2019).

Sühring, R. *et al.* (2015a) 'Fingerprint analysis of brominated flame retardants and Dechloranes in North Sea sediments', *Environmental Research*, 140, pp. 569–578. doi: 10.1016/j.envres.2015.05.018.

Sühring, R. *et al.* (2015b) 'Fingerprint analysis of brominated flame retardants and Dechloranes in North Sea sediments', *Environmental Research*, 140, pp. 569–578. doi: 10.1016/j.envres.2015.05.018.

Szabo, D. T. *et al.* (2011) 'Toxicokinetics of the Flame Retardant Hexabromocyclododecane Alpha: Effect of Dose, Timing, Route, Repeated Exposure, and Metabolism', *Toxicological Sciences*, 121(2), pp. 234–244. doi: 10.1093/toxsci/kfr059.

Tan, L. *et al.* (2009) 'Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Daliao River estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China)', *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84(1), pp. 119–127. doi: 10.1016/j.ecss.2009.06.013.

Tapie, N. (2006) *Contamination des écosystèmes aquatiques par les PCB et PBDE : application à l'estuaire de la Gironde*. These de doctorat. Bordeaux 1. Available at: <https://www.theses.fr/2006BOR13325> (Accessed: 24 February 2021).

Tartu, S., Gabrielsen, G. W., *et al.* (2014) 'Endocrine and Fitness Correlates of Long-Chain Perfluorinated Carboxylates Exposure in Arctic Breeding Black-Legged Kittiwakes', *Environmental Science & Technology*, 48(22), pp. 13504–13510. doi: 10.1021/es503297n.

Tartu, S., Angelier, F., *et al.* (2014) 'The stress of being contaminated? Adrenocortical function and reproduction in relation to persistent organic pollutants in female black legged kittiwakes', *Science of The Total Environment*, 476–477, pp. 553–560. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.060.

Tartu, S. *et al.* (2015) 'Corticosterone, prolactin and egg neglect behavior in relation to mercury and legacy POPs in a long-lived Antarctic bird', *Science of The Total Environment*, 505, pp. 180–188. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.008.

Taylor, M. D. *et al.* (2018) 'Bioaccumulation of perfluoroalkyl substances in exploited fish and crustaceans: Spatial trends across two estuarine systems', *Marine Pollution Bulletin*, 131, pp. 303–313. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.04.029.

Tissier, C. *et al.* (2005) 'DIRECTIVE CADRE SUR L'EAU (DCE)'.

Tomy, G. T. *et al.* (2004) 'Fluorinated Organic Compounds in an Eastern Arctic Marine Food Web', *Environmental Science & Technology*, 38(24), pp. 6475–6481. doi: 10.1021/es049620g.

Tomy, G. T. *et al.* (2009) 'Trophodynamics of Some PFCs and BFRs in a Western Canadian Arctic Marine Food Web', *Environmental Science & Technology*, 43(11), pp. 4076–4081. doi: 10.1021/es900162n.

Trimble, T. A., You, J. and Lydy, M. J. (2008) 'Bioavailability of PCBs from field-collected sediments: Application of Tenax extraction and matrix-SPME techniques', *Chemosphere*, 71(2), pp. 337–344. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.09.001.

Turner, A. and Rawling, M. C. (2001) 'The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries', *Water Research*, 35(18), pp. 4379–4389. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00163-4.

Ulbrich, B. and Stahlmann, R. (2004) 'Developmental toxicity of polychlorinated biphenyls (PCBs): a systematic review of experimental data', *Archives of Toxicology*, 78(5), pp. 252–268. doi: 10.1007/s00204-003-0519-y.

Vaissie, P., Monge, A. and Husson, F. (2020) *Factoshiny: Perform Factorial Analysis from 'FactoMineR' with a Shiny Application. R package version 2.2.* <https://CRAN.R-project.org/package=Factoshiny>.

Valsecchi, S., Rusconi, M. and Polesello, S. (2013) 'Determination of perfluorinated compounds in aquatic organisms: a review', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(1), pp. 143–157. doi: 10.1007/s00216-012-6492-7.

Van Ael, E. *et al.* (2013) 'Factors Influencing the Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants in Food Webs of the Scheldt Estuary', *Environmental Science & Technology*, 47(19), pp. 11221–11231. doi: 10.1021/es400307s.

Van Ael, E. *et al.* (2014) 'Corrigendum to "Persistent organic pollutants in the Scheldt estuary: Environmental distribution and bioaccumulation[Environ. Int. 48C (2012) 17–27]', *Environment International*, 63, pp. 246–251.

Vane, C. H., Harrison, I. and Kim, A. W. (2007) 'Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K.', *Science of The Total Environment*, 374(1), pp. 112–126. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.12.036.

Vasconcelos, R. P. *et al.* (2014) 'Patterns and processes of habitat-specific demographic variability in exploited marine species', *ICES Journal of Marine Science*, 71(3), pp. 638–647. doi: 10.1093/icesjms/fst136.

Verslycke, T. A. *et al.* (2005) 'Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands)', *Environmental Pollution*, 136(1), pp. 19–31. doi: 10.1016/j.envpol.2004.12.008.

Voogt, P. de and Sáez, M. (2006) 'Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances', *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(4), pp. 326–342. doi: 10.1016/j.trac.2005.10.008.

Voorspoels, S. *et al.* (2004) 'Levels and profiles of PCBs and OCPs in marine benthic species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary', *Marine Pollution Bulletin*, 49(5), pp. 393–404. doi: 10.1016/j.marpolbul.2004.02.024.

Weber, W. J. and Huang, W. (1996) 'A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 4. Intraparticle Heterogeneity and Phase-Distribution Relationships under Nonequilibrium Conditions', *Environmental Science & Technology*, 30(3), pp. 881–888. doi: 10.1021/es950329y.

Wecker, P. *et al.* (2018) 'Exposure to the environmentally-persistent insecticide chlordecone induces detoxification genes and causes polyp bail-out in the coral *P. damicornis*', *Chemosphere*, 195, pp. 190–200. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.048.

Wei, T. and Simko, V. (2017) *R package 'corrplot': Visualization of a Correlation Matrix (Version 0.84)*. Available from <https://github.com/taiyun/corrplot>.

Weisbrod, A. V. *et al.* (2009) 'Evaluation of Bioaccumulation Using In Vivo Laboratory and Field Studies', *Integrated Environmental Assessment and Management*, 5(4), pp. 598–623. doi: 10.1897/IEAM_2009-004.1.

Werner, D. *et al.* (2010) 'Polychlorinated Biphenyl Sorption and Availability in Field-Contaminated Sediments', *Environmental Science & Technology*, 44(8), pp. 2809–2815. doi: 10.1021/es902325t.

West, G. (1990) 'Methods of Assessing Ovarian development in Fishes: a Review', 41(2), pp. 199–222.

White, N. D. *et al.* (2015) 'Elevated levels of perfluoroalkyl substances in estuarine sediments of Charleston, SC', *Science of The Total Environment*, 521–522, pp. 79–89. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.03.078.

Xie, S. *et al.* (2020) 'Tissue distribution and bioaccumulation of 8:2 fluorotelomer alcohol and its metabolites in pigs after oral exposure', *Chemosphere*, 249, p. 126016. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126016.

Xu, J. *et al.* (2014) 'Bioaccumulation and trophic transfer of perfluorinated compounds in a eutrophic freshwater food web', *Environmental Pollution*, 184, pp. 254–261. doi: 10.1016/j.envpol.2013.09.011.

Yeung, L. W. Y. and Mabury, S. A. (2013) 'Bioconcentration of Aqueous Film-Forming Foam (AFFF) in Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*)', *Environmental Science & Technology*, 47(21), pp. 12505–12513. doi: 10.1021/es403170f.

Yordy, J. E. *et al.* (2010) 'Tissue-specific distribution and whole-body burden estimates of persistent organic pollutants in the bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*)', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(6), pp. 1263–1273. doi: 10.1002/etc.152.

You, J. *et al.* (2011) 'Chemical techniques for assessing bioavailability of sediment-associated contaminants: SPME versus Tenax extraction†'.

Yushchenko, A. (no date) *Sole by Andrei Yushchenko from the Noun Project*. Available at: <https://thenounproject.com/>.

Zabaleta, I. *et al.* (2017) 'Screening and identification of per- and polyfluoroalkyl substances in microwave popcorn bags', *Food Chemistry*, 230, pp. 497–506. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.03.074.

Zhang, H., Bayen, S. and Kelly, B. C. (2015) 'Co-extraction and simultaneous determination of multi-class hydrophobic organic contaminants in marine sediments and biota using GC-EI-MS/MS and LC-ESI-MS/MS', *Talanta*, 143, pp. 7–18. doi: 10.1016/j.talanta.2015.04.084.

Zhang, Y. *et al.* (2016) 'Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) in surface soils from coastal cities in North China: Correlation between diastereoisomer profiles and industrial activities', *Chemosphere*, 148, pp. 504–510. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.051.

Zhao, S. *et al.* (2013) 'Bioaccumulation of perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) and perfluoroalkane sulfonates (PFASs) by earthworms (*Eisenia fetida*) in soil', *Environmental Pollution*, 179, pp. 45–52. doi: 10.1016/j.envpol.2013.04.002.

Annexes

Annexe - Tableau 1 : listes des PCB recherchés

	groupe	Acronyme	Nom usuel	CAS
PCB	Tri-CB	CB-28	2',4,4'-trichlorobiphényle	7012-37-5
	Tétra-CB	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
	Penta-CB	CB-118	2',3,4,4',5'-pentachlorobiphényle	31508-00-6
	Hexa-CB	CB-138	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle	35065-28-2
	Hexa-CB	CB-153	2,2',4,4',5,5'-hexachloro-1,1'-Biphenyl	35065-27-1
	Hepta-CB	CB-180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle	35065-29-3

Annexe - Tableau 2 : listes des OCP recherchés

	groupe	Acronyme	Nom usuel	CAS
OCP		HCB	hexachlorobenzene	118-74-1
		γ -HCH/lindane	hexachlorocyclohexane	58-89-9
		Heptachlore	Heptachlore	76-44-8
		Heptachlore hepoxide	Heptachlore hepoxide	28044-83-9
		cis chlordane	cis chlordane	57-74-9
		trans nonachlor	trans nonachlor	39765-80-5
	DDT	2,4'-DDE	2,4'-dichlorodiphenyldichloroethylene	3424-82-6
		4,4'-DDE	4,4'-dichlorodiphenyldichloroethylene	72-55-9
		2,4'-DDD (+ CB-154)	2,4'-dichlorodiphenyldichloroethane	53-19-0
		4,4'-DDD	4,4'-dichlorodiphenyldichloroethane	72-54-8
		2,4'-DDT	2,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane	789-02-6
		4,4'-DDT	4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane	50-29-3
		Mirex	Hexachlorocyclopentadiene dimer	2385-85-5

Annexe - Tableau 3 : listes des PBDE recherchés

	groupe	Acronyme	Nom usuel	CAS
PBDE	tri-BDE	BDE-28	2,4,4'-tribromodiphenylether	41318-75-6
	tetra-BDE	BDE-47	2,2',4,4'-tetrabromodiphenylether	40088-47-9
	penta-BDE	BDE-99	2,2',4,4',5-pentabromodiphenylether	32534-81-9
	penta-BDE	BDE-100	2,2',4,4',6-pentabromodiphenylether	32534-81-9
	hexa-BDE	BDE-153	2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenylether	36483-60-0
	hexa-BDE	BDE-154	2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenylether	36483-60-0
	hepta-BDE	BDE-183	2,2',3,4,4',5',6'-heptabromodiphenylether	68928-80-3

Annexe - Tableau 4 : listes des isomères d'HBCDD recherchés

	Acronyme	Nom usuel	CAS
HBCDD	α-HBCDD	α-hexabromocyclododecane	134237-50-6
	β-HBCDD	β-hexabromocyclododecane	134237-51-7
	γ-HBCDD	γ-hexabromocyclododecane	134237-52-8

Annexe - Tableau 5 : listes des PFAS recherchés

groupe	Acronyme	Nom usuel	CAS	
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 perfluorodécanoïque	307-55-1	
	PFTTrDA	acide perfluorotridecanoïque	72629-94-8	
	PFTeDA	acide perfluorotétradécanoïque	376-06-7	
	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-PFOS)	
PFDS		acide perfluorodécane sulfonique	355-77-3	
FOSA	FOSA	perfluorooctane sulfonamide	754-91-6	
	MeFOSA	N-méthyle perfluorooctane sulfonamide	31506-32-8	
	EtFOSA	N-éthyle perfluorooctane sulfonamide	4151-50-2	
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	
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	
diPAP	6:2-diPAP	6:2-fluorotélomère phosphate disubstitué	57677-95-9	
	8:2-diPAP	8:2-fluorotélomère phosphate disubstitué	678-41-1	
Autres	HFPO-DA	acide hexafluoropropylène oxide dimer	62 037-80-3	
	NaDONA	sodium dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonoate	95 8445-44-8	
	PFECHS	perfluoro-4-éthylcyclohexanesulfonate	67584-42-3	

Communications orales et écrites effectuées dans le cadre de la thèse

Articles en préparation

Trophic ecology is a major controlling factor of organohalogen bioaccumulation in selected seabird species from the English Channel

Marine Gallien, Pierre Labadie, Gilles Leguillou, Paco Bustamante, Hélène Budzinski

Comparative transfer of organohalogens from sediment to benthic organisms in a temperate macrotidal estuary

Marine Gallien, Hélène Budzinski, Catherine Munsch, Véronique Loizeau, Bastien Chouquet, Jérémy Lobry, Florence Mounier, Pierre Labadie

Communications orales à des colloques ou des congrès

GDR Ecotoxicologie Aquatique 2018, (Antony, France, 4-5 Décembre 2018) :

Imprégnation chimique des oiseaux marins de l'estuaire de Seine par des micropolluants organohalogénés

M. Gallien, P. Labadie, L. Peluhet, K. Le Menach, E. Geneste, P. Bustamante, J. Fort, G. Le Guillou, F. Gallien, H. Budzinski

GDR Ecotoxicologie Aquatique 2019, (Pessac, France, 19-20 Novembre 2019) :

Ecodynamique de composés d'intérêt émergent dans le réseau trophique de la sole commune (*Solea solea*) en estuaire de Seine : focus sur les composés per- et poly-fluoroalkylés (PFAS)

M. Gallien, H. Budzinski, V. Loizeau, B. Chouquet, S. Duhamel, P. Labadie

Présentations par voie d'affiches

Colloque SEFA 2018, Société Française d'Ecotoxicologie Fondamentale et Appliquée (Montpellier, France, 27-28 Juin 2018) :

Imprégnation chimique des oiseaux marins par des micropolluants organohalogénés dans l'estuaire de la Seine

M. Gallien, P. Labadie, L. Peluhet, K. Le Menach, E. Geneste, P. Bustamante, J. Fort, G. Le Guillou, F. Gallien, H. Budzinski

Journée de l'EDSC 2019, (Talence, France, 7 Juin 2019) :

Imprégnation des oiseaux marins en estuaire de Seine par les micropolluants organohalogénés historiques et plus émergents: niveaux, profils et facteurs de contrôle

M. Gallien, P. Labadie, L. Peluhet, K. Le Menach, E. Geneste, P. Pardon, P. Bustamante, J. Fort, G. Le Guillou, F. Gallien, H. Budzinski

Récapitulatif des formations doctorales suivies

Intitulé de la formation	dates	Nombre d'heures
Chimie environnementale par Davide VIONE	25 octobre 2017	02h
Université de Bordeaux - Collège des Ecoles Doctorales - Parcours A : Réflexions sur les pratiques pédagogiques	23 et 24 novembre 2017 et 15 et 16 février 2018	24h
URFIST - Analyse statistique et création de graphiques avec Stat R : initiation	29 et 30 janvier 2018	12h
Participation à la 20 ^{ème} Journée Scientifique de l'EDSC	24 avril 2018	03h
Université de Bordeaux - Collège des Ecoles Doctorales - « Intégrité scientifique dans les secteurs de la recherche »	MOOC	15h
Total 1^{ère} année (2017 - 2018)		56h
URFIST - Initiation à l'analyse exploratoire de données avec FactoMineR : débiter avec le package	12 octobre 2018	06h
URFIST - Gérer facilement ses références bibliographiques avec Zotero	09 novembre 2018	03h
URFIST - Perfectionner sa pratique de Stat R : analyse de variance et analyse multivariée, régressions	29 et 30 novembre 2018	12h
URFIST - Traiter les données manquantes et imprécises avec R : bring your data	08 mars 2019	06h
COTE Summer Scool - Ecology and Society: Frontiers and Boundaries	Du 03 au 07 juin 2019	12h
Participation à la 21 ^{ème} Journée Scientifique de l'EDSC	07 juin 2019	03h
Total 2^{ème} année (2018 - 2019)		42h
Université de Bordeaux - « EDSC Virtual Flash Presentation Session »	05 novembre 2020	03h
Total 3^{ème} année (2019 - 2020)		03h
Total général au 26 novembre 2020		101h