



Evaluation de la contamination chimique chez les
grands dauphins (*Tursiops truncatus*) du golfe
normand-breton

Analyses et résultats obtenus à partir d'individus échoués entre 1999
et 2015

Cyrielle ZANUTTINI
Décembre 2016

**Etude réalisée avec le concours financier de l'Agence de l'Eau Seine Normandie et de la
Fondation d'Entreprise Total**

Groupe d'Etude des Cétacés du Cotentin
Place des justes
50130 Cherbourg-Octeville
02 33 10 22 50 – 06 62 18 40 60 – gecc@hotmail.fr

Table des matières

Table des matières	i
Table des tableaux	iv
Table des figures	v
Liste des abréviations	x
1 Introduction	1
2 Matériel et méthode	3
2.1 La zone d'étude	3
2.2 Echantillonnage des grands dauphins	3
2.2.1 Les grands dauphins échoués de la collection du RNE	3
2.2.2 Détermination du sexe des par la méthode moléculaire	5
2.2.3 Analyses génétiques.....	5
a. La méthode.....	5
b. Séquençage de l'ADN mitochondrial des grands dauphins échoués.....	6
2.2.4 Détermination des classes d'âge des individus.....	8
2.2.5 Echantillonnage final	9
2.3 Analyse des polluants	11
2.4 Analyse statistique.....	14
2.5 Echantillonnage des proies.....	15
3 Résultats	16
3.1 Les polluants organiques persistants	16
3.1.1 Evaluation des taux de lipides.....	18
3.1.2 La contamination en PCB indicateurs	18
a. Influence du sexe et de l'âge.....	19
b. Profil de contamination en PCB indicateurs	22
c. Profil de contamination des 18 congénères de PCB	24
3.1.3 Les pesticides organochlorés	25
a. Les DDT.....	26
b. Autres pesticides organochlorés	27
3.1.4 Les PBDE	30
a. Influence du sexe et de l'âge.....	30
b. Profil de contamination des PBDE.....	32

3.1.5	Les composés de type dioxine (PCDD, PCDF et PCB-DL).....	33
a.	Les concentrations en composés de type de dioxine	33
b.	Influence du sexe et de l'âge.....	35
c.	Profil de contamination en composés de type dioxine	36
3.2	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	38
3.3	Les phtalates.....	41
3.3.1	Les concentrations en phtalates	41
3.3.2	Influence du sexe et de l'âge.....	44
3.3.3	Corrélation entre les phtalates	45
3.4	Le Bisphénol A	47
3.5	Les composés perfluorés	47
3.6	Les organoétains.....	49
3.7	Les éléments métalliques	52
3.7.1	Le mercure.....	52
3.7.2	Les autres éléments métalliques.....	54
4	Discussion	58
4.1	Remarques sur la méthodologie	58
4.2	Les polluants organiques persistants	59
4.2.1	Les PCB	59
4.2.2	Les composés de type dioxine.....	62
4.2.3	Les pesticides organochlorés	64
a.	Les DDT.....	64
b.	Autres pesticides organochlorés	66
4.2.4	Les PBDE	67
4.3	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	70
4.3.1	Influence de la zone géographique	70
4.3.2	Profil de contamination en HAP.....	71
4.3.3	Le régime alimentaire	71
4.3.4	La toxicité des HAP	72
4.4	Les phtalates.....	73
4.4.1	Les profils de contamination en phtalates.....	73
4.4.2	Influence de la zone géographique	75
4.4.3	Influence du régime alimentaire	75
4.4.4	La toxicité	77
4.5	Le bisphénol A.....	77

4.6	Les composés perfluorés	79
4.6.1	Influence de la zone géographique	79
4.6.2	Influence du sexe et de l'âge.....	81
4.6.3	Le régime alimentaire	82
4.6.4	La toxicité	83
4.7	Les organoétains.....	84
4.7.1	Influence de la zone géographique	85
4.7.2	Influence du sexe et de l'âge.....	86
a.	Les concentrations en organoétains	86
b.	Les profils de contamination en organoétains.....	88
4.7.3	Le régime alimentaire	88
4.7.4	La toxicité	89
4.8	Les éléments métalliques	90
4.8.1	Influence de la zone géographique	91
a.	Le mercure.....	91
b.	Le cadmium (Cd).....	92
c.	Le cuivre	93
d.	Le nickel.....	94
e.	Le plomb.....	94
f.	L'argent	95
4.8.2	Influence du sexe et de l'âge.....	95
4.8.3	Influence du régime alimentaire	97
4.8.4	La toxicité	97
a.	Le mercure.....	97
b.	Les autres éléments métalliques.....	98
5	Conclusion.....	100
	Remerciements.....	103
	Références bibliographiques	104
	Annexes.....	122

Table des tableaux

Tableau 1 : Informations relatives aux 21 grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton entre 1999 et 2015 issus de la collection du RNE.	4
Tableau 2 : Informations relatives à l'échantillonnage final à savoir aux 16 grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton entre 1999 et 2015.....	10
Tableau 3 : Informations relatives aux 5 grands dauphins pélagiques Atlantique échoués et analysés dans cette étude.....	11
Tableau 4 : Substances analysées dans les 21 échantillons de grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton.....	11
Tableau 5 : Pourcentages (%) en lipides et concentrations en polluants organiques persistants (ng.g ⁻¹ de lipides) mesurés dans les échantillons de lard des grands dauphins (<i>Tursiops truncatus</i>) échoués de la population du golfe normand-breton. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) ± écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus.	17
Tableau 6 : Matrice de corrélation (coefficient de Spearman) entre les Σ 6PCB chez les grands dauphins du golfe normand-breton. Les corrélations significatives entre les congénères sont présentées en bleu dans le tableau.	23
Tableau 7 : Facteurs d'équivalence toxique pour chaque composé de type dioxine selon la réévaluation de 2005 par la World Health Organization (Van den Berg et al., 2006).....	33
Tableau 8 : Concentrations en PCDD, PCDF, et PCB-DL dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en pg.g ⁻¹ de lipides et en pg WHO-TEQ.g ⁻¹ de lipides. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) ± écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus.....	34
Tableau 9 : Concentrations en HAP dans le lard et le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en ng.g ⁻¹ de lipides.	39
Tableau 10 : Concentrations en phtalates dans le lard, le foie et le muscle des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en µg.kg ⁻¹ de poids frais. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) ± écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus.	42
Tableau 11 : Concentrations en bisphénol A dans le foie et le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en µg.kg ⁻¹ de poids frais.....	47
Tableau 12 : Concentrations en PFOS dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en µg.kg ⁻¹ de poids frais. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) ± écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus.	48
Tableau 13 : Concentrations en organoétains (MBT, DBT et TBT) dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en µg.kg ⁻¹ de poids frais. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) ± écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus.	49
Tableau 14 : Matrice de corrélation (coefficient de Spearman) entre les organoétains (MBT, DBT et TBT) chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton.	50

Tableau 15 : Concentrations moyennes en mercure total (T-Hg) dans la peau des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec et en $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus..... 53

Tableau 16 : Concentrations moyennes en argent, cuivre, nickel, plomb et cadmium dans le foie et le rein des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus..... 54

Table des figures

Figure 1 : Carte de la zone de prospection du GECC pour le suivi de la population de grands dauphins du golfe normand-breton..... 3

Figure 2 : Réseau d'haplotypes de la région de contrôle de l'ADN mitochondrial retrouvés chez les grands dauphins en Europe. Chaque cercle représente un haplotype unique. La taille du cercle est proportionnelle au nombre de grands dauphins échoués dans le golfe normand breton qui partagent le même haplotype. La longueur des segments entre chaque haplotype est proportionnelle au nombre de mutation qui les sépare..... 7

Figure 3 : Age des grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton (en années) déterminé par odontochronologie. Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm SD car plusieurs lectures ont été effectuées pour chaque individu. 8

Figure 4 : Age (années) des grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton en fonction de leur taille (cm)..... 9

Figure 5 : Pourcentage en lipides dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du statut et du sexe des animaux. Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane. Enfin, les lignes verticales sont les valeurs minimales et maximales de la distribution. 18

Figure 6 : Concentrations moyennes en $\Sigma 6\text{PCB}$ (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton en fonction du sexe et de l'âge des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards. 19

Figure 7 : Concentrations $\Sigma 6\text{PCB}$ (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard de chaque femelle adulte grand dauphin échouée du golfe normand-breton. 20

Figure 8 : Concentrations en $\Sigma 6\text{PCB}$ (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins mâles échoués de la population du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus. 21

Figure 9 : Concentrations en $\Sigma 6\text{PCB}$ (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins femelles échouées de la population du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus. 21

Figure 10 : Profil de contamination des $\Sigma 6\text{PCB}$ (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton. Les barres d'erreur représentent les écarts standards..... 22

Figure 11 : Corrélation entre les concentrations en PCB 153 et les concentrations en PCB 138 et PCB 180 (ng.g ⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton.....	23
Figure 12 : Distribution en pourcentage des Σ 6PCB, regroupés selon leur degré de chloration, dans le lard des juvéniles, des mâles adultes et des femelles adultes grands dauphins échoués du golfe normand-breton.....	24
Figure 13 : Concentrations des 18 congénères de PCB (ng.g ⁻¹ de lipides) dans le lard des juvéniles, des mâles adultes et des femelles adultes grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton.....	24
Figure 14 : Distribution en pourcentage des 18 congénères de PCB, regroupés selon leur degré de chloration, dans le lard des juvéniles, des mâles adultes et des femelles adultes grands dauphins du golfe normand-breton.....	25
Figure 15 : Concentrations moyennes en Σ DDT et ses métabolites (ng.g ⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction du statut des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.	26
Figure 16 : Concentrations en Σ DDT (ng.g ⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins mâles échoués de la population du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus.	27
Figure 17 : Concentrations moyennes en endosulfan- β , cis-chlordane, mirex, HCB et dieldrine (ng.g ⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction du statut des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.....	27
Figure 18 : Concentrations en dieldrine (ng.g ⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins mâles échoués du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus.	28
Figure 19 : Concentrations en endosulfan- β (ng.g ⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins mâles échoués du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus.	29
Figure 20 : Concentrations moyennes en Σ PBDE (ng.g ⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction du statut des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards et les astérisques montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles adultes et chez les juvéniles (* test de Kruskal-Wallis, p < 0,05).	31
Figure 21 : Concentrations en Σ PBDE (ng.g ⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins mâles échoués du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus.	31
Figure 22 : Distribution en pourcentage des congénères en PBDE, regroupés selon leur degré de bromation, dans le lard des juvéniles, des mâles adultes et des femelles adultes (séparées en deux groupes) grands dauphins échoués du golfe normand-breton.	32
Figure 23 : Concentrations moyennes en Σ non-ortho PCB, Σ mono-ortho PCB et Σ PCDD/F (pg.g ⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction du statut des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.	35

Figure 24 : Cercles des proportions (%) en composés de type dioxine (calculé à partir de la TEQ) dans le lard des juvéniles (A), des mâles adultes (B) et des femelles adultes (C et D) grands dauphins échoués du golfe normand-breton.	36
Figure 25 : Contribution en pourcentage de chaque PCB-DL (calculée à partir des concentrations en pg.g^{-1} de lipides), regroupés selon leur degré de chloration, dans le lard des grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton.	37
Figure 26 : Contribution en pourcentage de chaque PCDD (calculée à partir des concentrations en pg.g^{-1} de lipides), regroupés selon leur degré de chloration, par rapport à la concentration totale en ΣPCDD dans le lard des juvéniles, des mâles et des femelles adultes grands dauphins échoués du golfe normand-breton.	38
Figure 27 : Profil de contamination en HAP (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard de trois grands dauphins issus de la population du golfe normand-breton.....	40
Figure 28 : Distribution en pourcentage de chaque HAP, regroupés selon leur nombre de noyaux aromatiques, par rapport à la concentration totale en ΣHAP , dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton.	41
Figure 29 : Comparaison de la fréquence de détection (%) en phtalates dans le lard, le foie et le muscle en fonction du sexe chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton. (F : femelles ; M : mâles ; détecté : individu qui présente des concentrations en phtalates ; non-détecté : individu qui ne présente pas de concentrations en phtalates).	44
Figure 30 : Concentrations moyennes en phtalates ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le lard, le foie et le muscle en fonction du sexe des grands dauphins échoués du golfe normand-breton...	44
Figure 31 : Concentrations en DEHP (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus (mâles et femelles confondus).	45
Figure 32 : Corrélation entre les concentrations en dibutylphtalate et celles en diisobutylphtalate ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton.....	46
Figure 33 : Corrélation entre les concentrations en dibutylphtalate et celles en diisobutylphtalate ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le muscle des grands dauphins échoués du golfe normand-breton.....	46
Figure 34 : Concentrations moyennes en PFOS ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de leur statut : juvéniles, mâles adultes et femelles adultes. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.	49
Figure 35 : Corrélation entre les concentrations ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) en dibutylétain (DBT) et monobutylétain (MBT) dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton.	50
Figure 36 : Concentrations moyennes en MBT, DBT et TBT ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de leur statut : juvéniles, mâles adultes et femelles adultes. Les barres d'erreur représentent les écarts standards. ...	51
Figure 37 : Distribution en pourcentage des organoétains (MBT, DBT et TBT) dans le foie des juvéniles, des mâles adultes et des femelles adultes grands dauphins échoués du golfe normand-breton.....	51

Figure 38 : Concentrations en Σ organoétains ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des femelles adultes grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de leur année d'échouage.....	52
Figure 39 : Concentrations moyennes en T-Hg ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec) dans la peau des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de leur statut : juvéniles, mâles adultes et femelles adultes. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.	53
Figure 40 : Concentrations en T-Hg ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec) dans la peau des grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus (mâles et femelles confondus).....	54
Figure 41 : Concentrations moyennes en argent, cadmium, cuivre et plomb ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de leur statut : juvéniles, mâles adultes et femelles adultes. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.	56
Figure 42 : Concentrations moyennes en argent, cadmium, cuivre, nickel et plomb ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais) dans le rein des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de leur statut : juvéniles, mâles adultes et femelles adultes. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.....	57
Figure 43 : Concentrations moyennes en PCB (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins mâles (les mâles adultes échoués : n=5, les mâles biopsiés : n=47 ; mâles biopsiés marqués M4 : n=12) de la population du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^a Jepson et al., 2016 (Pays de Galles : n=4 ; Angleterre : n=4 ; Ecosse : n=15 ; Irlande : n=6 ; Espagne : n=5 ; et Portugal : n=7) ; ^b Berrow et al., 2002 (n=6) ; ^c Mendez-Fernandez et al., 2014 (n=4) ; ^d Garcia-Alvarez et al., 2014 (n=64) ; ^e Borrel et al., 2006 (Îles Baléares : n=7 ; Côtes Catalanes : n=7) ; ^f Damseaux et al., 2016 (n=16) ; ^g Fair et al., 2010 (n=36) ; ^h Yogui et al., 2010 (n=1) ; ⁱ de Kock et al., 1994 (n=5) ; ^j Vetter et al., 2001 (n=2) ; ^k Parsons et chan, 2001 (n=1) ; ^l Tanabe et al., 1993 (n=2).....	60
Figure 44 : Concentrations moyennes en DDT (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins (mâles adultes échoués : n=3, mâles biopsiés : n=47 ; mâles biopsiés marqués M4 : n=12 ; femelles adultes échouées : n=4 ; femelles biopsiées : n=11) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^a Berrow et al., 2002 (n=6) ; ^b Wells et al., 1994 (n=5) ; ^c Marsili et Focardi., 1997 (n=8) ; ^d Borrel et al., 2006 (Îles Baléares : n=7 ; Côtes Catalanes : n=7) ; ^e Corsolini et al., 1995 (n=7) ; ^f Fair et al., 2010 (n=33) ; ^g Hansen et al., 2004 (n=4) ; ^h Balmer et al., 2011 (n=18).	65
Figure 45 : Concentrations moyennes en PBDE (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins (mâles adultes échoués : n=3, mâles biopsiés : n=47 ; mâles biopsiés marqués M4 : n=12 ; femelles biopsiées : n=11) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^a Pierce et al., 2008 (marsouin commun : n=2 ; dauphin commun : n=36) ; ^b Law et al., 2005 (n=9) , ^c Baron et al., 2015 (Déroit de Gibraltar : n=20 ; Golfe de Cadix : n=20), ^d Fair et al., 2007 (n=25) ; ^e Damseaux et al., 2016 (n=16) ; ^f Fair et al., 2010 (n=35) ; ^g Balmer et al., 2011 (n=32) ; ^h Yogui et al., 2011 (n=1).	68
Figure 46 : Concentrations en Σ HAP (ng.g^{-1} de poids frais) dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton (n° 124, 125 et 126) et dans le muscle de leurs proies. ..	72
Figure 47 : Concentrations moyenne en Σ phtalates ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le muscle de différentes espèces de poissons du golfe normand-breton en comparaison aux concentrations	

dans le muscle des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les valeurs sont exprimées en moyennes \pm SD. Les teneurs en phtalates des orphies, des barbues et des plies sont inférieures à la limite de détection. 76

Figure 48 : Concentrations moyennes en PFOS ($\mu\text{gk.g}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des grands dauphins (mâles adultes échoués : **n=5**, femelles adultes échouées : **n=5**) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aLaw et al., 2008 (marsouin commun : n=58) ; ^bGalatius et al., 2011 (marsouins communs : n=62) , ^cVan de Vijver et al., 2004 (marsouin commun : n=7), ^dKannan et al., 2002 (grand dauphin : n=6) ; ^eKannan et al., 2001 (grand dauphin : n=20), ^fDorneles et al., 2008a (dauphin de Guyane : n=23)..... 80

Figure 49 : Concentrations moyennes en organoétains ($\mu\text{gk.g}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des grands dauphins (mâles adultes échoués : n=5, femelles adultes échouées : n=5) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aLaw et al., 1998 (marsouins communs : n=29) ; ^bLaw et al., 2012 (marsouins communs : n=23) , ^cStrand et al., 2005 (marsouins communs : n=20), ^dCiesielski et al., 2004 (marsouin commun : n=14) ; ^eBerge et al., 2004 (marsouins communs : n=3) ; ^fKannan et al., 1996 (n=2) ; ^gKannan et al., 1997 (n=17) ; ^hDorneles et al., 2008b (n=3) ; ⁱTanabe et al., 1998 (Japon : n=4 ; Golfe du Bengale : n=4) ; ^jHarino et al., 2008 (n=2)..... 86

Figure 50 : Concentrations moyennes en mercure total ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) dans la peau des grands dauphins (mâles adultes échoués : n=3, mâles biopsiés : n=49 ; mâles biopsiés marqués M4 : n=10 ; femelles adultes échouées : n=2 ; femelles biopsiées : n=20) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aAubail et al., 2013 (n=16) ; ^bCarvalho et al., 2002 (n=2) ; ^cRoditi-Elasar et al., 2003 (n=13) ; ^dFrodello et Marchand, 2002 (n=1) ; ^eDirtu et al., 2016 (n=32) ; ^fStavros et al., 2007 (n=74) ; ^gBryan et al., 2007 (n=40) ; ^hStavros et al., 2011 (n=15) ; ⁱDamseaux et al., 2016 (Key West :n=9 ; Everglades : n=13)..... 91

Figure 51 : Concentrations moyennes en cadmium($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans les reins des grands dauphins (mâles adultes échoués : n=4, femelles adultes échouées : n=3) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aHolsbeek et al., 1998 (n=4) ; ^bLahaye et al., 2006 (n=12) ; ^cLaw et al., 1991 (n=2) ; ^dMendez-Fernandez et al., 2014b (n=6) ; ^eLahaye et al., 2006 (n=4) ; ^fFrodello et Marchand, 2001 (n=7) ; ^gCapelli et al., 2008 (n=2) ; ^hMeador et al., 1999 (Texas : n=30 ; Floride : n=13) ⁱMarcovecchio et al., 1990 (n=1) ; ^jParsons et Chan, 2001 (n=3)..... 93

Ce document doit être cité de la façon suivante :

ZANUTTINI, C. 2016. Evaluation de la contamination chimique chez les grands dauphins (*Tursiops truncatus*) du golfe normand-breton : Analyses et résultats obtenus à partir d'individus échoués entre 1999 et 2015. Rapport réalisé par le GECC. 125 p.

Liste des abréviations

Ag	Argent
BCF	Facteur de bioconcentration (BioConcentration Factor)
BPA	Bisphénol A
Cd	Cadmium
Cu	Cuivre
DBP	Dibutylphtalate
DBT	Dibutylétain
DDD	Dichlorodiphényl-dichloroéthane
DDE	Dichlorodiphényl-dichloroéthylène
DDT	Dichlorodiphényl-trichloroéthane
DEHP	Diéthylhexylphtalate
DIBP	Diisobutylphtalate
F	Femelle
GC/ECD	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons
GC/HRMS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution
GC/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Gas Chromatography/Mass spectrometry)
GC/MS CInégative	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation chimique négative
GFAAS :	Spectrométrie d'absorption atomique à four de graphite
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HCB	Hexachlorobenzène
HCH	Hexachlorocyclohexane
Hg-T	Mercure Total
Kow	Coefficient de partage octanol-eau
LOQ	Limite de quantification
M	Mâle
MBT	Monobutylétain
n	Nombre d'individus dans l'échantillon
Ni	Nickel
ND	Non déterminé
Pb	Plomb
PBDE	Polybromodiphényléthers

PCB	Polychlorobiphényles
PCB-DL	PCBs dioxin-like
PCDD	Dioxines
PCDF	Furanes
Penta-BDE	Pentabromodiphényléthers
PFC	Composés perfluorés
PFOA	Acide perfluorooctanoïque
PFOS	Perfluorooctane sulfonate
POP	Polluants Organiques Persistants
TBT	Tributylétain
TEF	Facteur d'équivalence toxique
TEQ	Quantité équivalente toxique ou équivalence toxique
TPhT	Triphénylétain
WHO	World Health Organization

1 Introduction

La population des grands dauphins (*Tursiops truncatus*) du golfe normand-breton est côtière et sédentaire. Il s'agit d'une population estimée entre 300 et 400 individus, soit l'une des plus importantes populations de grands dauphins étudiées en Europe (Gally, 2014).

En 2014, le Groupe d'Etude des Cétacés du Cotentin (GECC), en collaboration avec l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (AESN), a initié une étude d'envergure pour évaluer l'impact de la contamination chimique sur les grands dauphins du golfe normand-breton. Cette étude repose sur deux types d'échantillons différents issus de cette même population : des biopsies de lard prélevées sur les animaux vivants et des prélèvements de lard, foie, rein et muscle issus d'animaux échoués.

Ce double échantillonnage présente l'intérêt de la complémentarité. Rappelons, en effet, que les biopsies sont une méthode de prélèvement qui permet de récolter à l'aide d'une arbalète des échantillons sur les mammifères marins vivants dans leur milieu naturel. Grâce à cette procédure, l'on obtient des échantillons en grand nombre et de meilleure qualité que ceux issus des échouages, ces derniers étant soumis aux effets de la décomposition. Néanmoins, la quantité de matière est très réduite (~200 mg), ce qui restreint considérablement le nombre d'analyses. De plus, les biopsies ne rendent compte que des polluants lipophiles, à savoir les polluants organiques persistants (POP) qui s'accumulent dans le lard, puisque les biopsies ne donnent pas accès aux organes, tel que le foie, le rein ou le muscle.

Les prélèvements effectués sur des individus échoués donnent, quant à eux, accès à différents tissus et permettent d'analyser un très large panel de contaminants. Cependant, si l'échantillonnage des animaux échoués présente un réel intérêt pour l'étude de la contamination chimique, il a aussi ses limites. Tout d'abord, ces prélèvements dépendent de la fréquence des échouages sur les côtes du golfe normand-breton. Or, les échouages sont rares dans cette zone. Ensuite, s'échouer sur les côtes du golfe normand-breton ne signifie pas appartenir à la population du golfe normand-breton. Les échoués, en effet, sont soumis aux courants et peuvent arriver dans la zone géographique concernée après de longs mois de dérive en mer (Peltier et al., 2012). Des analyses génétiques sont alors nécessaires pour confirmer l'appartenance des grands dauphins échoués à la population du golfe normand-breton. Enfin, les tissus des animaux échoués sont soumis aux aléas de la décomposition et des modes de conservation. De fait, l'étude de la contamination chimique ne peut se faire que sur des tissus frais, ce qui implique que l'animal échoué soit repéré et prélevé rapidement après sa mort. Une fois les prélèvements effectués, ces derniers sont collectés, répertoriés et stockés. A l'échelle de la France, c'est le Réseau National Echouage (RNE) qui a la charge de cette mission.

Au final, ces deux types d'échantillons, les biopsies et les prélèvements sur les échoués, fournissent ensemble une évaluation complète et fiable de la contamination chimique chez le grand dauphin du golfe normand-breton.

Après plusieurs travaux préliminaires pour sélectionner les contaminants et faire les premières analyses (Zanuttini, 2015 a et b), un premier rapport portant sur les analyses des POP et du mercure dans les biopsies des grands dauphins du golfe normand-breton a vu le jour en septembre 2016 (Zanuttini, 2016).

Le présent rapport vient clore cette étude sur la contamination chimique. Il repose sur un échantillonnage de 21 individus échoués dans le golfe normand-breton entre 1999 et 2015. A partir de ces échantillons, un large panel de contaminants a été analysé, à savoir les polluants organiques persistants (PCB, composés de type dioxine, pesticides organochlorés et PBDE), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les phtalates, le bisphénol A, les composés perfluorés, les organoétains et les éléments métalliques.

Ce rapport détaille les résultats de ces analyses. Il rend compte des concentrations en polluants mesurées dans les échantillons, il compare les résultats obtenus, lorsque c'est possible, avec les individus biopsiés, puis avec d'autres populations de mammifères marins dans le monde. Il analyse aussi l'influence de différents facteurs, tels que le sexe, l'âge, la génétique et le régime alimentaire. Concernant ce dernier facteur, des analyses de contaminants ont été effectuées sur des proies potentielles des grands dauphins du golfe normand-breton, afin d'effectuer des comparaisons entre proies et prédateurs, soit entre deux maillons du réseau trophique. Enfin, ce rapport met en évidence les éventuels effets toxiques de cette contamination sur la santé des grands dauphins du golfe normand-breton.

2 Matériel et méthode

2.1 La zone d'étude

Le suivi de la population de grands dauphins du golfe normand-breton réalisé par le GECC comprend une zone allant de Courseulles-sur-Mer, en baie de Seine, à la baie de Saint-Brieuc, et inclut une partie des îles anglo-normandes (Jersey, les archipels des Ecréhous et des Minquiers). Cette zone d'étude s'étend sur environ 7000 km² (Figure 1).

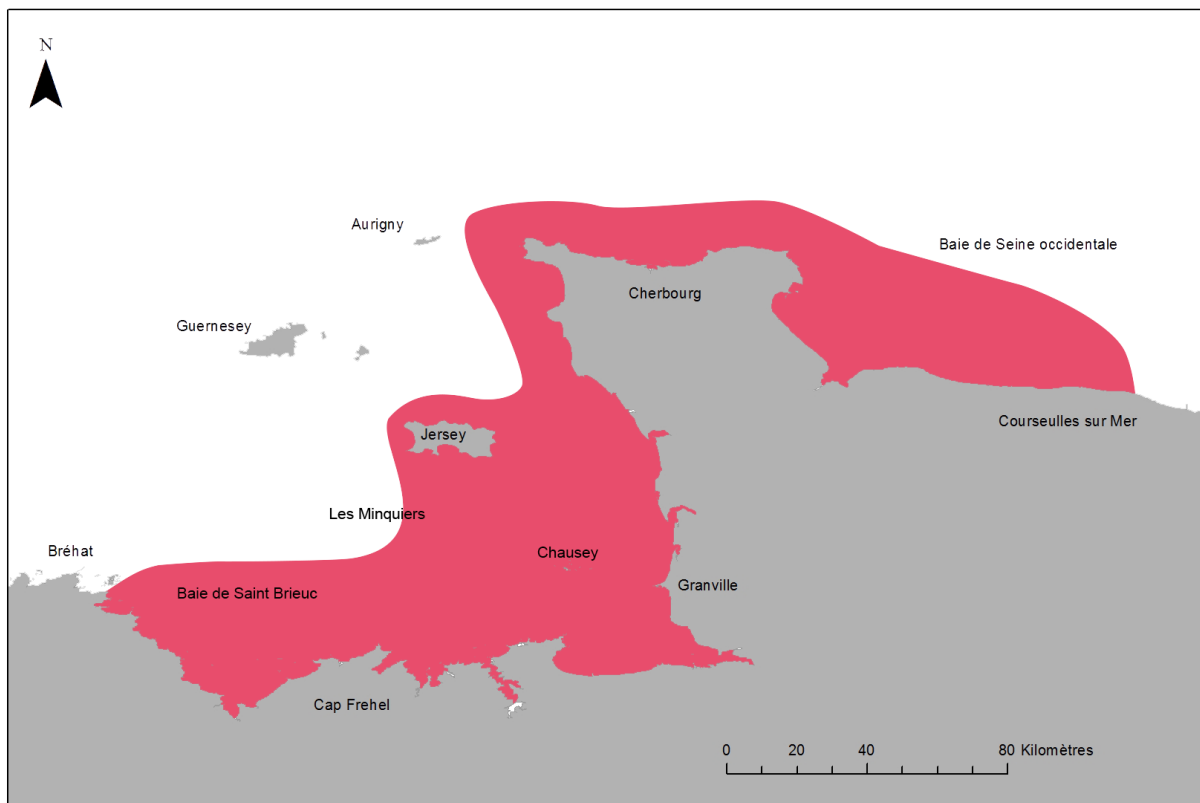


Figure 1 : Carte de la zone de prospection du GECC pour le suivi de la population de grands dauphins du golfe normand-breton.

2.2 Echantillonnage des grands dauphins

2.2.1 Les grands dauphins échoués de la collection du RNE

Depuis de nombreuses années, le Réseau National d'Echouage (RNE), centralisé au sein du laboratoire Pelagis de l'université de la Rochelle, collecte de manière systématique des échantillons de tissus de mammifères marins échoués sur tout le littoral français. Dans le contexte de cette étude, le RNE a mis à disposition des prélèvements de tissus biologiques (lard, foie, muscle, rein et dents) réalisés sur 21 grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton entre 1999 et 2015 (Figure 1). Afin de limiter l'effet de la décomposition sur les concentrations en polluants, seules les carcasses relativement fraîches ont été sélectionnées (code de décomposition entre 1 et 3). La collecte des prélèvements a été effectuée selon un protocole standardisé de nécropsie proposé par le RNE. Les prélèvements ont ensuite été conservés à -20°C au sein de la collection du RNE dans l'attente d'analyses futures.

Le Tableau 1 détaille les informations relatives aux 21 individus échoués dans le golfe normand-breton issus de la collection du RNE. A chaque individu correspond un numéro d'échantillon donné par le GECC (utilisé dans la suite de ce rapport) auquel est associé le numéro d'échantillon de l'individu au sein de la collection du RNE, la date de l'échouage, le lieu de l'échouage, la taille de l'animal et les prélèvements disponibles pour les analyses. Notons que l'individu n°110 a été retiré de l'échantillonnage car c'est un doublon de l'individu n°106.

Tableau 1 : Informations relatives aux 21 grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton entre 1999 et 2015 issus de la collection du RNE.

N° GECC	N° RNE	Date échouage	Lieu de l'échouage	Taille (cm)	Prélèvements récupérés
105	11112166	05/12/2011	Fermanville	230	Lard, peau, foie, muscle, rein, dents
106	10312167	2003	ND	ND	Lard, peau, foie, muscle, rein
107	11312165	23/06/2013	Barneville-Carteret	224	Lard, peau, foie, muscle, dents
108	10712083	01/08/2007	Le Val-Saint-Père	300	Lard, peau, foie, muscle, rein, dents
109	11312168	22/08/2013	Equeurdreville-Hainneville	232	Lard, peau, foie, muscle, rein, dents
111	10712082	15/10/2007	Vains	305	Lard, foie, peau, muscle, rein, dents
112	10112118	12/09/2001	Agon-Coutainville	156	Lard, peau, foie, muscle, rein, dents
113	11012083	08/08/2010	Anneville-sur-Mer	132	Lard, peau, foie, muscle, rein, dents
114	11012104	12/11/2010	Sain-Georges-de-la-Rivière	310	Lard, muscle, dents
115	10212319	31/07/2002	Saint-Jean-de-Luz	ND	Lard, peau, foie, muscle, rein
116	10904089	03/02/2009	Pirou	273	Lard, peau, foie, muscle, rein, dents
117	9912075	21/06/1999	Bricqueville-sur-Mer	318	Lard, foie, muscle
118	11012056	27/06/2010	Cancale	314	Lard, foie, muscle, rein, dents
119	10312163	30/01/2003	Fermanville	235	Foie, muscle
120	9912077	26/10/1999	Dragey-Ronthon	302	Foie, muscle
121	11412251	07/12/2014	Digulleville	270	Lard, foie, muscle, rein, dents
122	10312056	2003	ND	ND	Lard, foie, muscle, rein
123	GDE06	06/08/2015	Jullouville	300	Lard, foie, muscle, rein

124	11412253	29/07/2014	Agon-Coutainville	130	Lard, dents
125	11412254	22/08/2014	Annoville	276	Lard, foie, muscle, rein, dents
126	11412252	30/08/2014	Agon-Coutainville	320	Lard, dents

De nombreux facteurs influencent la présence de polluants dans les tissus des mammifères marins et il est important de les prendre en compte. Dans le cadre cette étude, le sexe, la zone d'habitat et l'âge des 21 grands dauphins échoués de l'échantillonnage ont été déterminés pour évaluer leur incidence sur les profils de contamination.

2.2.2 Détermination du sexe des par la méthode moléculaire

La détermination du sexe de chaque individu échantillonné a été effectuée selon la méthode de sexage moléculaire au laboratoire BioGeMME (Biologie et Génétique des Mammifères Marins dans leur Environnement) à l'université de l'UBO (université de Bretagne occidentale) située à Brest. L'extraction de l'ADN, à partir d'un échantillon de muscle de chaque individu, a été réalisée à l'aide du kit « NucleoSpin Tissue ». Les individus ont ensuite été sexés par la méthode décrite par Rosel (2003) qui consiste en l'amplification des fragments du gène SRY et ZFX/ZFY.

Au final, l'échantillonnage des 21 grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton comprend 9 femelles et 12 mâles.

2.2.3 Analyses génétiques

La zone d'habitat des 21 individus échoués et analysés dans cette étude reste inconnue. En effet, les grands dauphins échoués peuvent être des individus de passage qui ne font donc pas partie de la population des grands dauphins sédentaires du golfe normand-breton. De plus, la présence des carcasses dans cette région peut également s'expliquer par un phénomène de dérive (Peltier et al., 2012).

Pour assurer la compréhension des résultats de l'étude, il était donc essentiel de savoir si les 21 individus échoués de l'échantillonnage appartenaient véritablement à la population du golfe normand-breton. C'est pourquoi, des analyses génétiques à partir de ces animaux ont été effectuées au laboratoire BioGeMME (Biologie et Génétique des Mammifères Marins dans leur Environnement) de l'université de l'UBO (université de Bretagne occidentale) située à Brest.

a. La méthode

Les travaux de Louis (2014) ont défini la structure génétique des grands dauphins en Europe. Ils ont mis en évidence une séparation entre les populations côtières et les populations pélagiques. Louis (2014) identifie quatre populations génétiques de grands dauphins : les côtiers Sud (grands dauphins du golfe normand-breton, du bassin d'Arcachon et de Galice), les côtiers Nord (grands dauphins d'Irlande, d'Angleterre et d'Ecosse), les pélagiques Atlantique (grands dauphins de l'Atlantique Nord-Est, de l'archipel des Açores et du golfe de Gascogne) et les pélagiques Méditerranée (grands dauphins du golfe de Cadix, du détroit de

Gibraltar et de Corse). Ces résultats montrent que les grands dauphins du golfe normand-breton sont isolés des populations les plus proches d'Angleterre et d'Écosse. En revanche, ils font génétiquement partie de la même population que les individus de Galice en Espagne et de la population disparue du bassin d'Arcachon.

A partir de l'analyse du polymorphisme de la région de contrôle de l'ADN mitochondrial, Louis (2014) a identifié 55 haplotypes distincts chez les grands dauphins en Europe, c'est-à-dire 55 séquences uniques qui peuvent être communes à plusieurs individus mais qui diffèrent entre elles par un ou plusieurs nucléotides. Plus précisément encore, ce travail a révélé qu'il y a uniquement cinq haplotypes identifiés au sein de la population des grands dauphins du golfe normand-breton.

Dans le cadre de notre étude, les 55 haplotypes définis par Louis (2014) ont été comparés avec les haplotypes séquencés chez les 21 grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton. Ainsi, les individus dont les haplotypes correspondaient à l'un des cinq haplotypes identifiés au sein de la population du golfe normand-breton ont été considérés comme faisant partie de la dite population. Les individus dont les haplotypes étaient différents des cinq haplotypes ont été considérés comme ne faisant pas partie de la population des grands dauphins du golfe normand-breton : ils appartiennent à une autre population de grands dauphins.

b. Séquençage de l'ADN mitochondrial des grands dauphins échoués

L'analyse génétique a été réalisée à partir de 21 échantillons de muscle ou de peau issus de l'échantillonnage des grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton. Dans un premier temps, l'ADN a été extrait des échantillons en utilisant le kit « NucleoSpin Tissue » (Macherey-Nagel) selon le protocole standard. La quantité et la pureté de l'ADN extrait ont été vérifiées par spectrophotométrie (Thermo Scientific NanoDrop 1000) et par électrophorèse sur gel d'agarose 2% et coloration au bromure d'éthidium. L'ADN extrait de chaque échantillon a ensuite été amplifié par réaction de polymérisation en chaîne (PCR) pour un fragment de 682 paires de base de la région de contrôle de l'ADN mitochondriale. Les amorces utilisées pour la PCR sont Dlp1.5 (5'-TCACCCAAAGCTGRARTTCTA-3') et Dlp8G (5'-GGAGTACTATGTCCTGTAACCA-3'), tel que décrit par Louis (2014). Le succès de l'amplification des fragments d'ADN a été testé par électrophorèse sur gel d'agarose 2% et coloration au bromure d'éthidium. Ensuite, les fragments d'ADN amplifiés ont été purifiés à l'aide du kit « NucleoSpin Gel and PCR Clean up » (Macherey-Nagel) et la quantité d'ADN purifié a été déterminée par spectrophotométrie. Enfin, les 21 échantillons d'ADN amplifié et purifié ont été séquencés par un prestataire (GATC BIOTECH).

Dans un deuxième temps, les 21 séquences obtenues pour un fragment de 682 paires de base de la région de contrôle de l'ADN mitochondrial ont été vérifiées à l'aide du logiciel Sequence Scanner 1.0 (Applied Biosystems) et alignées grâce au logiciel BioEdit 7.2.5 (Hall, 1999). Les séquences, une fois alignées, ont été comparées aux 55 haplotypes identifiés par Louis (2014) en utilisant le logiciel DNAsp 5 (Librado et Rozas, 2009). L'analyse du polymorphisme des séquences par DNAsp 5 a montré que 16 séquences issues des grands dauphins échoués sont identiques à l'un des cinq haplotypes de la population du golfe normand-breton et que cinq séquences correspondent à des haplotypes pélagiques Atlantique. Au final, les 21 grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton de l'échantillonnage comprennent 16 individus a priori issus de la population du golfe normand-breton et 5 individus

vraisemblablement issus d'une population pélagique Atlantique (Tableau 3). Notons que la zone d'habitat de ces 5 individus reste inconnue, impossible donc de les associer à un lieu en particulier.

Un réseau d'haplotypes a été construit grâce au logiciel Network 5.0.0.0 (Bandelt et al., 1999) pour visualiser les relations entre les haplotypes. La Figure 3 représente ce réseau d'haplotypes avec les 55 haplotypes identifiés par Louis (2014). Chaque cercle correspond à un haplotype et sa taille est proportionnelle à la fréquence retrouvée de l'haplotype chez les 21 grands dauphins échoués de notre échantillonnage de départ. La longueur des segments entre chaque haplotype est proportionnelle au nombre de mutation qui les sépare. Les trois cercles verts représentent les trois haplotypes retrouvés chez 16 grands dauphins échoués et qui correspondent à des haplotypes de la population des grands dauphins du golfe normand-breton. Les quatre cercles roses illustrent, quant à eux, les quatre haplotypes retrouvés chez 5 grands dauphins échoués et qui correspondent à des haplotypes pélagiques Atlantique. Enfin, les cercles gris montrent les 48 haplotypes non retrouvés chez les grands dauphins échoués.

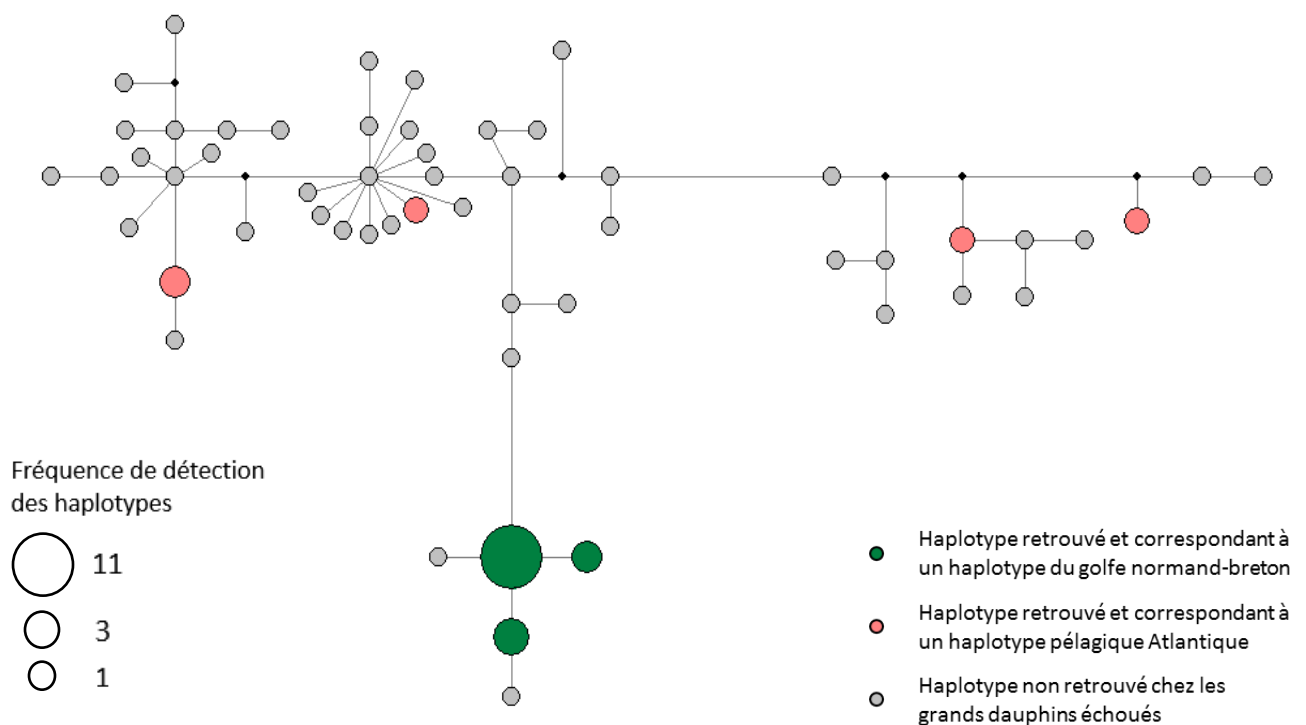


Figure 2 : Réseau d'haplotypes de la région de contrôle de l'ADN mitochondrial retrouvés chez les grands dauphins en Europe. Chaque cercle représente un haplotype unique. La taille du cercle est proportionnelle au nombre de grands dauphins échoués dans le golfe normand breton qui partagent le même haplotype. La longueur des segments entre chaque haplotype est proportionnelle au nombre de mutation qui les sépare.

2.2.4 Détermination des classes d'âge des individus

Les profils de contamination des mammifères marins sont généralement influencés par l'âge des animaux. Nous avons donc souhaité connaître l'âge des 21 grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton. Pour ce faire, l'observatoire Pelagis de l'université de la Rochelle a réalisé des analyses sur les dents des individus, lorsqu'elles étaient disponibles, par odontochronologie. Le principe de l'odontochronologie s'appuie sur la lecture des lignes de croissances dans le tissu dentaire (Dabin, 2006). L'âge est alors déterminé suivant des calibrations d'âge établies pour l'espèce.

Dans l'échantillonnage de 21 grands dauphins échoués, seules les dents de 14 grands dauphins étaient disponibles. Certains individus n'ont donc pas pu être âgés. Les résultats obtenus montrent que les âges estimés s'étendent de 2 à 14 ans chez les mâles et de 2 à 26 ans chez les femelles (Figure 3).

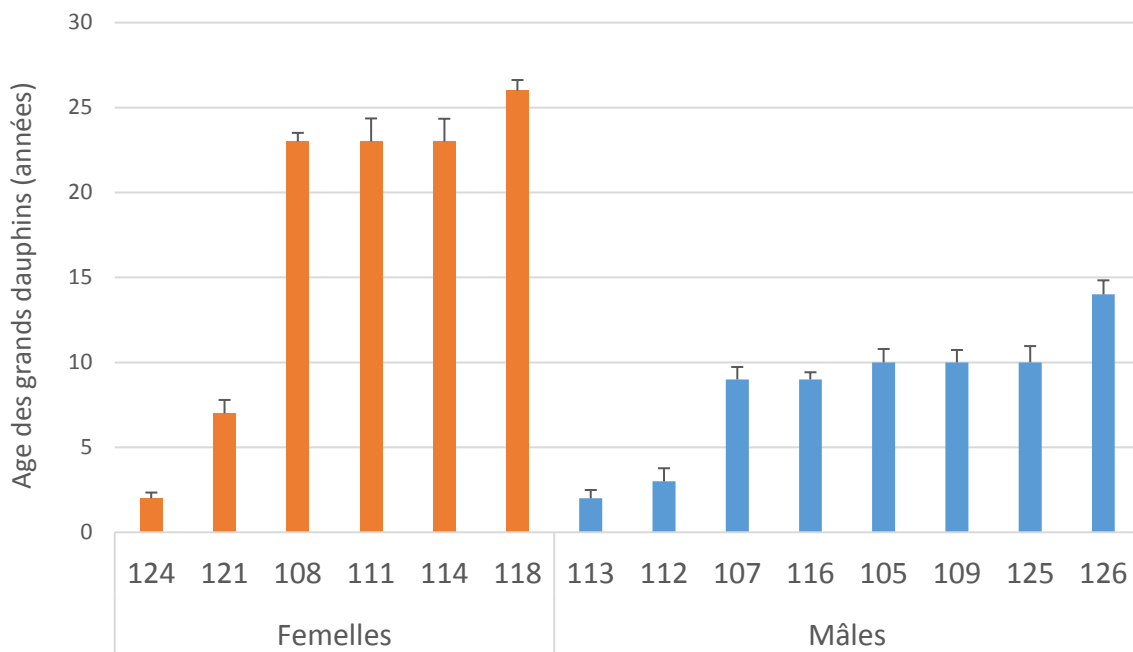


Figure 3 : Age des grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton (en années) déterminé par odontochronologie. Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm SD car plusieurs lectures ont été effectuées pour chaque individu.

Pour pouvoir comparer les concentrations en polluants de plusieurs groupes homogènes d'individus, trois classes d'âge et de sexe ont été définies : Juvéniles (mâles et femelles confondus), Adultes femelles et Adultes mâles. Ainsi, les grands dauphins dont l'âge est inférieur ou égal à 7 ans sont classés comme juvéniles, tandis que les grands dauphins âgés de plus de 7 ans sont classés en fonction de leur sexe comme adultes mâles ou adultes femelles. Notons que la classe des juvéniles regroupe à la fois les mâles et les femelles car la littérature scientifique ne fait état d'aucune différence significative entre les concentrations des polluants majoritaires chez les juvéniles mâles et chez les juvéniles femelles (Fair et al., 2010). Les juvéniles mâles et femelles de notre étude ont donc été rassemblés afin d'obtenir une meilleure représentativité des résultats.

Parmi les 14 grands dauphins de l'échantillonnage dont l'âge a pu être estimé, nous constatons une forte relation entre l'âge et la taille des individus (Figure 4). En effet, le test de corrélation de Spearman montre une corrélation positive significative entre ces deux paramètres ($p=0,0001$, $\rho= 0,847$), c'est-à-dire que plus l'animal est âgé plus sa taille est grande. La droite de régression linéaire entre l'âge et la taille permet de déterminer une taille théorique maximale des juvéniles de 210 cm. Cette taille théorique sert de limite pour déterminer le statut juvénile ou adulte des animaux. Dès lors, les 4 individus dont l'âge reste indéterminé mais dont la taille est connue sont classés comme adulte ou juvénile.

Au final, sur les 21 individus de notre échantillonnage, 18 grands dauphins ont pu être classés selon leur âge et leur sexe. Il y a 4 grands dauphins juvéniles, 6 grands dauphins adultes femelles et 8 grands dauphins adultes mâles.

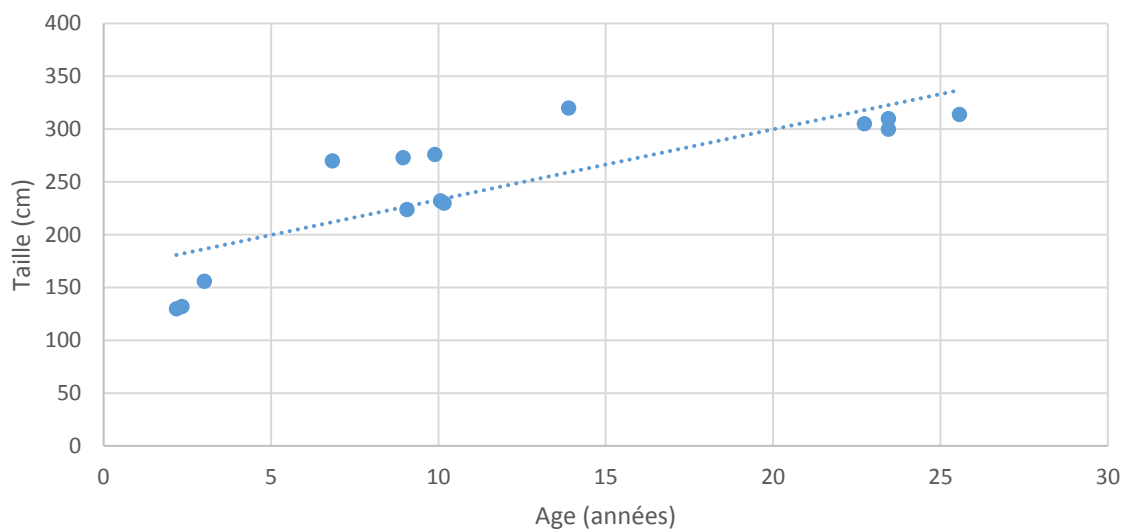


Figure 4 : Age (années) des grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton en fonction de leur taille (cm).

2.2.5 Echantillonnage final

Les analyses génétiques, la détermination du sexe et l'estimation de l'âge des 21 grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton ont apporté des précisions pour améliorer l'interprétation des résultats. Ainsi, les analyses génétiques montrent que seuls 16 individus de l'échantillonnage font véritablement partie de la population du golfe normand-breton (Tableau 2). Quant aux 5 individus restants, ils appartiennent à une autre population (Tableau 3). En conséquence, ces 16 individus représentent l'échantillonnage final de cette étude. En effet, ces derniers étant sédentaires, ils reflètent la contamination de leur zone d'habitat, à savoir de la baie de Saint-Brieuc à la baie de Seine. Les résultats présentés dans ce rapport se rapportent donc uniquement à ces 16 grands dauphins échoués. Pour alléger le propos, ils seront qualifiés dans la suite du texte comme suit : « les grands dauphins échoués du golfe normand-breton », « l'échantillonnage » ou encore « notre échantillonnage ». Pour ce qui regarde les résultats des analyses des 5 grands dauphins pélagiques Atlantique, ces derniers sont présentés en Annexe 1-5.

Les 16 individus de l'échantillonnage comprennent 8 femelles et 8 mâles regroupés en 3 classes : les juvéniles (4 individus), les femelles adultes (6 individus) et les mâles adultes (6 individus). Sur cet échantillonnage, 15 prélèvements de lard, 7 échantillons de peau, 13 prélèvements de foie, 14 prélèvements de muscle et 10 prélèvements de rein ont été analysés pour les différents polluants (Tableau 2)

Tableau 2 : Informations relatives à l'échantillonnage final à savoir aux 16 grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton entre 1999 et 2015.

N° GECC	N° ech RNE	Date échouage	Lieu d'échouage	Sexe	Age	Statut	Taille (cm)	Génétique	Prélèvements analysés
105	11112166	05/12/2011	Fermanville	M	10	Adulte	230	Golfe normand-breton	Lard, peau, foie, muscle, rein
107	11312165	23/06/2013	Barneville-Carteret	M	9	Adulte	224	Golfe normand-breton	Lard, peau, foie, muscle
108	10712083	01/08/2007	Le Val-Saint-Père	F	23	Adulte	300	Golfe normand-breton	Lard, peau, foie, muscle, rein
109	11312168	22/08/2013	Equeurdreville-Hainneville	M	10	Adulte	232	Golfe normand-breton	Lard, peau, foie, muscle, rein
111	10712082	15/10/2007	Vains	F	23	Adulte	305	Golfe normand-breton	Lard, peau, foie, muscle, rein
112	10112118	12/09/2001	Agon-Coutainville	M	3	Juvenile	156	Golfe normand-breton	Lard, peau, foie, muscle, rein
113	11012083	08/08/2010	Anneville-sur-Mer	M	2	Juvenile	132	Golfe normand-breton	Lard, peau, foie, muscle, rein
114	11012104	12/11/2010	Sain-Georges-de-la-Rivière	F	23	Adulte	310	Golfe normand-breton	Lard, muscle
117	9912075	21/06/1999	Bricqueville-sur-Mer	F	ND	Adulte	318	Golfe normand-breton	Lard, foie, muscle
118	11012056	27/06/2010	Cancale	F	26	Adulte	314	Golfe normand-breton	Lard, foie, muscle, rein
120	9912077	26/10/1999	Dragey-Ronthon	F	ND	Adulte	302	Golfe normand-breton	Foie, muscle
121	11412251	07/12/2014	Digulleville	F	7	Juvenile	270	Golfe normand-breton	Lard, foie, muscle, rein
123	GDE06	06/08/2015	Jullouville	M	ND	Adulte	300	Golfe normand-breton	Lard, foie, muscle, rein
124	11412253	29/07/2014	Agon-Coutainville	F	2	Juvenile	130	Golfe normand-breton	Lard
125	11412254	22/08/2014	Annoville	M	10	Adulte	276	Golfe normand-breton	Lard, foie, muscle, rein
126	11412252	30/08/2014	Agon-Coutainville	M	14	Adulte	320	Golfe normand-breton	Lard

Tableau 3 : Informations relatives aux 5 grands dauphins pélagiques Atlantique échoués et analysés dans cette étude

N° GECC	N° ech RNE	Date échouage	Lieu d'échouage	Sexe	Age	Statut	Taille (cm)	Génétique	Prélèvements analysés
106	10312167	2003	ND	M	ND	ND	ND	Pélagique	Lard, foie, muscle, rein
115	10212319	31/07/2002	Saint-Jean-de-Luz	F	ND	ND	ND	Pélagique	Lard, peau, foie, muscle, rein
116	10904089	03/02/2009	Pirou	M	9	Adulte	273	Pélagique	Lard, peau, foie, muscle, rein
119	10312163	30/01/2003	Fermanville	M	ND	Adulte	235	Pélagique	Foie, muscle
122	10312056	2003	ND	M	ND	ND	ND	Pélagique	Lard, foie, muscle, rein

2.3 Analyse des polluants

Les mesures des concentrations en polluants dans les tissus des grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton ont été réalisées dans trois laboratoires différents selon les substances recherchées. Ainsi, les analyses des 6 PCB indicateurs, des 12 PCB-DL (PCB dioxin like), des 7 PCDD (dioxines), des 10 PCDF (furanes), des 9 PBDEs, des 6 DDT, du α -HCH, du β -HCH, du γ -HCH (lindane), du HCB et du mercure total ont été effectuées en collaboration avec l'unité de recherche FOCUS (Freshwater and Oceanic science Unit of reSearch) et du CART à l'Université de Liège (ULg) (Pr. J.-P. Thomé et Pr. G. Eppe). Les dosages concernant les éléments métalliques (argent, cadmium, cuivre, nickel et plomb), les organoétains (MBT, TBT, DBT et TPhT), les phtalates (9 phtalates dont le DEHP), les composés perfluorés (PFOA et PFOS), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (les 16 HAPs classés prioritaires), les hexabromocyclododécane et certains pesticides organochlorés (dieldrine, endrine, aldrine, mirex, endosulfan et chlordanes) ont été déterminés par le laboratoire Alpa Chimies de Rouen (accréditation COFRAC). Enfin, les teneurs en Bisphénol A ont été caractérisées au laboratoire LABERCA (LABoratoire d'Etude des Résidus et Contaminants dans les Aliments) situé à Nantes (accréditation COFRAC). Le Tableau 4 détaille l'ensemble des substances analysées sur les échantillons, ainsi que les différentes techniques d'extraction et de mesure des polluants utilisés.

Tableau 4 : Substances analysées dans les 21 échantillons de grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton.

Familles	Substances analysées	Méthodes d'extraction	Méthodes de mesure	Laboratoire	Tissus analysés
Métaux	Argent	Publication IFREMER : dosage de certains métaux traces dans les organismes marins par absorption atomique	NF en ISO 11885 (ICP-MS ou GFAAS)	Alpa Chimies	Foie, rein
	Cadmium		NF en ISO 5961 (GFAAS ou ICPMS)		

	Cuivre		NF en ISO 11885 (ICP ou ICPMS)		
	Mercure total	US EPA standard method 7473	Spectrométrie d'absorption atomique (DMA-80)	Université de Liège ^a	Peau
	Nickel	Publication IFREMER : dosage par absorption atomique	GFAAS ou ICPMS	Alpa Chimies	Foie, rein
	Plomb				
Divers organiques	Bisphenol A	Extraction ASE 200 CH ₂ Cl ₂ /Acétone puis par NaOH	GC/MS/MS	Laberca	Foie
	Hexabromocyclododecane (HBCDDs) (somme des 3)	Extraction ASE 200 CH ₂ Cl ₂ /Acétone puis par NaOH	GC/MS-Clnégative	Alpa Chimies	Lard
Composés perfluorés	Acide perfluorooctanoïque (PFOA)	Extraction par un mélange Eau/Méthanol (1/2) puis purification sur cartouche SPE	LC/MS/MS	Alpa Chimies	Foie
	Sulfonate de perfluorooctane (PFOS)				
Polybromodiphényl éthers (PBDE)	BDE 28	Extraction ASE au dichlorométhane puis purification silice/alumine	GC-HRMS	Université de Liège ^a	Lard
	BDE 47				
	BDE 66				
	BDE 99				
	BDE 100				
	BDE 85				
	BDE 154				
	BDE 153				
BDE 183					
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	Naphtalène	Extraction ASE 200 Hexane/Acétone puis purification sur gel de silice	GC/MS	Alpa Chimies	Lard, foie
	Acénaphtylène				
	Acénaphtène				
	Fluorène				
	Phénanthrène				
	Anthracène				
	Fluoranthène				
	Pyrène				
	Benzo (a) anthracène				
	Chrysène				
	Benzo (b) fluoranthène				
	Benzo (k) fluoranthène				
Benzo (a) pyrène					

	Indéno (1,2,3-cd) pyrène				
	Dibenzo (a,h) anthracène				
	Benzo (g,h,i) périlène				
Organoétains	Monobutylétain (MBT)	En présence de tropolone, éthylation en milieu acide à NaBEt ₄	GC/MS	Alpa Chimies	Foie
	Dibutylétain (DBT)				
	Tributylétain (TBT)				
	Triphénylétain (TPhT)				
Phtalates	Diisobutylphtalate	Extraction ASE 200 Hexane/Acétone puis purification sur alumine	GC/MS	Alpa Chimies	Lard, foie, muscle
	Diméthylphtalate				
	Diéthylphtalate				
	Dipropylphtalate				
	Dibutylphtalate				
	Dipentylphtalate				
	Dihexylphtalate				
	Diheptylphtalate				
	Diéthylhexylphtalate (DEHP)				
Organochlorés : Dioxines	2, 3, 7, 8 - TetraCDD	Extraction ASE puis purification avec le système Power Prep qui comprend une colonne de silice, d'alumine et de charbon	GC/HRMS	Université de Liège	Lard
	1, 2, 3, 7, 8 – PentaCDD				
	1, 2, 3, 4, 7, 8 - HexaCDD				
	1, 2, 3, 6, 7, 8 - HexaCDD				
	1, 2, 3, 7, 8, 9 - HexaCDD				
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HeptaCDD				
	OctaCDD (OCDD)				
Organochlorés : Furanes	2, 3, 7, 8 - TetraCDF	Extraction ASE puis purification avec le système Power Prep qui comprend une colonne de silice, d'alumine et de charbon	GC/HRMS	Université de Liège ^a	Lard
	1, 2, 3, 7, 8 - PentaCDF				
	2, 3, 4, 7, 8 - PentaCDF				
	1, 2, 3, 4, 7, 8 - HexaCDF				
	1, 2, 3, 6, 7, 8 - HexaCDF				
	1, 2, 3, 7, 8, 9 - HexaCDF				
	2, 3, 4, 6, 7, 8 - HexaCDF				
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HeptaCDF				
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 – HeptaCDF				
	OctaCDF (OCDF)				
Organochlorés : PCB dioxin like (congénères mono-ortho)	PCB-DL 105	Extraction ASE puis purification avec le système Power Prep qui comprend une colonne de silice, d'alumine et de charbon	GC/HRMS	Université de Liège ^a	Lard
	PCB-DL 114				
	PCB-DL 118				
	PCB-DL 123				
	PCB-DL 156				
	PCB-DL 157				
	PCB-DL 167				
	PCB-DL 189				

Organochlorés : PCB dioxin like (congénères non-ortho)	PCB-DL 77	Extraction ASE puis purification avec le système Power Prep qui comprend une colonne de silice, d'alumine et de charbon	GC/HRMS	Université de Liège ^a	Lard
	PCB-DL 81				
	PCB-DL 126				
	PCB-DL 169				
Organochlorés : PCB non-dioxin like (PCB indicateurs)	PCB 28	Extraction ASE puis purification avec le système Power Prep qui comprend une colonne de silice, d'alumine et de charbon	GC/HRMS	Université de Liège ^a	Lard
	PCB 52				
	PCB 101				
	PCB 138				
	PCB 153				
	PCB 180				
Pesticides Organochlorés	Endosulfan- α , Endosulfan- β et Endosulfan-sulfate	Extraction ASE puis purification Florisil/Alumine	GC/ECD	Alpa Chimies	Lard
	Mirex				
	Endrine				
	Aldrine				
	Dieldrine				
	Cis-chlordane et Trans-chlordane				
	Hexachlorobenzène (HCB)	Extraction ASE au dichlorométhane puis purification silice/alumine	GC/HRMS	Université de Liège ^a	Lard
	Hexachlorocyclohexane (α -HCH, β -HCH et γ -HCH)				
	Dichlorodiphényltrichloro éthane et métabolites (o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE et p,p'-DDE)				

^a Les protocoles d'extraction, d'analyse et de quantification sont détaillés dans un précédent rapport (Zanuttini, 2016).

2.4 Analyse statistique

Les résultats obtenus pour chaque substance ont été interprétés à l'aide d'un test non paramétrique car les règles de normalité de la distribution et d'homoscédasticité de la variance n'étaient pas respectées. Ainsi, le test U de Mann-Whitney a été utilisé pour la comparaison de deux échantillons indépendants (par exemple pour le sexe), et le test de Kruskal-Wallis pour la comparaison de plus de deux échantillons indépendants (par exemple le statut : juvéniles, mâles adultes et femelles adultes). Un test post-hoc de kruskalmc a été réalisé après le test de Kruskal-Wallis, afin de déterminer les différences significatives entre les échantillons.

Le test de corrélation de Spearman a été appliqué afin d'évaluer les potentielles corrélations linéaires entre les polluants ou entre un polluant et une variable des grands dauphins, telle que l'âge ou la date d'échouage.

Les analyses statistiques ont été exécutées à l'aide du logiciel R studio (version 3.2.3 ; R Core Team, 2016) et le seuil de significativité a été établi à 5% pour l'ensemble des tests statistiques.

2.5 Echantillonnage des proies

Le régime alimentaire est la voie d'exposition principale de la contamination chimique chez les mammifères marins (Reijnders et al., 2009). Il s'agit donc d'un facteur clé qui détermine la nature et les concentrations en contaminants dans les tissus des animaux. C'est pourquoi, dans le cadre de cette étude, quelques proies préférentielles des grands dauphins du golfe normand-breton ont été analysées pour l'ensemble des polluants présentés dans le chapitre 2.3. La sélection des proies préférentielles a été réalisée sur la base de deux études précédentes qui ont permis de caractériser le régime alimentaire de la population des grands dauphins du golfe normand-breton (Louis, 2014 ; Bussy, 2014). Ainsi, 7 espèces de poissons ont été sélectionnées, à savoir la vieille (*Labrus bergylta*, 2 individus analysés), la dorade (*Spondyliosoma cantharus*, 3 individus analysés), le surmulet (*Mullus surmuletus*, 3 individus analysés), la barbue (*Scophthalmus rhombus*, 1 individu analysé), l'orphie (*Belone belone*, 1 individu analysé), la plie (*Pleuronectes platessa*, 2 individus analysés) et la sardine (*Sardina pilchardus*, 2 individus analysés).

Les proies ont été collectées lors de sorties en mer dans le golfe normand-breton (Ouest Cotentin), en collaboration avec des pêcheurs professionnels (les chalutiers Black Pearl, Pescadore et le Monaco du Nord), entre juin 2011 et août 2013. Toutes les proies ont été ensuite congelées à -20 °C en attendant leurs futures analyses. Enfin, l'ensemble des analyses en polluants a été effectué dans le muscle latéral des poissons par le laboratoire Alpa Chimies de Rouen. Les concentrations en POP sont exprimées par rapport à la teneur en lipides de l'échantillon analysé, afin de limiter les différences de distribution de ces composés entre les organes. Cela permet ainsi de comparer les concentrations en POP obtenues dans le muscle des proies à celles obtenues dans le lard des grands dauphins.

3 Résultats

3.1 Les polluants organiques persistants

L'analyse des polluants organiques persistants (PCB indicateurs ou $\Sigma 6$ PCBs, PCB-DL, PBDE, Σ DDT, Σ HCH, HCB, Σ Endosulfan, mirex, endrine, aldrine dieldrine, Σ Chlordane, dioxines ou Σ PCDD, furanes ou Σ PCDF) a été réalisée sur les 15 échantillons de lard disponibles à partir de l'échantillonnage des grands dauphins du golfe normand-breton. Le Tableau 5 et le Tableau 8 (voir 3.1.5) détaillent les concentrations en polluants organiques persistants (POP). Rappelons que les grands dauphins issus d'une population pélagique Atlantique ne sont pas inclus dans ce tableau et que leurs teneurs en POP sont résumées dans l'Annexe 1.

Les résultats obtenus sont exprimés en fonction de la teneur en lipides ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipides) afin de faciliter la comparaison avec la littérature scientifique.

Différentes abréviations sont utilisées dans le Tableau 5 : $\Sigma 6$ PCB comprend les PCB 28, 52, 101, 138, 153 et 180 ; $\Sigma 7$ PCB comprend PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180. Notons que les $\Sigma 6$ PCBs ou $\Sigma 7$ PCBs regroupent les composés prioritaires pour l'analyse des PCB car ce sont les plus présents dans l'environnement.

Σ PCB est la somme totale des 18 congénères de PCB (PCB-DL et $\Sigma 6$ PCBs) ; Σ PBDE est la somme des 9 congénères en PBDE ; Σ Chlordane est la somme du cis-chlordane et trans-chlordane ; Σ Endosulfan est la somme de l'endosulfan- α , de l'endosulfan- β et de l'endosulfan-sulfate; enfin, Σ DDT est la somme de p,p'DDT, o,p'DDT, et de leurs produits de dégradation : p,p'DDE, o,p'DDE, p,p'DDD et o,p'DDD.

Certains des polluants organiques persistants recherchés n'ont pas été retrouvés dans les prélèvements de lard car les concentrations étaient inférieures à la limite de quantification (<LOQ). Il s'agit de l' α -HCH (0 échantillon sur 11), du β -HCH (1 échantillon sur 11), du γ -HCH (0 échantillon sur 11), du p,p'DDD (0 échantillon sur 11), du p,p'DDT (2 échantillons sur 11), du o,p'DDT (2 échantillons sur 11), de l'endosulfan- α (1 échantillon sur 15), de l'endosulfan sulfate (0 échantillon sur 15), de l'aldrine (2 échantillons sur 15), de l'endrine (0 échantillon sur 15), du trans-chlordane (2 échantillons sur 15), des HBCDD (0 échantillons sur 15), ainsi que de 6 dioxines et de 3 furanes : la 2, 3, 7, 8-TétraCDD (0 échantillon sur 11), la 1, 2, 3, 7, 8-PentaCDD (2 échantillons sur 11), la 1, 2, 3, 4, 7, 8-HexaCDD (0 échantillon sur 11), la 1, 2, 3, 7, 8, 9-HexaCDD (1 échantillon sur 11), l'OctaCDD (0 échantillon sur 11), le 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HeptaCDF (0 échantillon sur 11), le 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HeptaCDF (0 échantillon sur 11) et l'OctaCDF (0 échantillon sur 11).

Tableau 5 : Pourcentages (%) en lipides et concentrations en polluants organiques persistants (ng.g⁻¹ de lipides) mesurés dans les échantillons de lard des grands dauphins (*Tursiops truncatus*) échoués de la population du golfe normand-breton. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) ± écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus.

Composés	Juveniles	Mâles Adultes	Femelles Adultes
	ng.g ⁻¹ de lipides	ng.g ⁻¹ de lipides	ng.g ⁻¹ de lipides
Lipides (%)	28,6 (29,1) ± 1,8 (26 - 30,1) n=4	36 (35,2) ± 11,3 (19,1 - 52) n=6	24,3 (22,3) ± 10,7 (13,2 - 40,8) n=5
Σ6PCB	14 900 (16 900) ± 10 300 (756 - 24 970) n=4	238 300 (107 400) ± 234 300 (22 480 - 578 000) n=5	135 100 (10 830) ± 213 300 (5 656 - 500 300) n=5
Σ7PCB	16 100 (17 900) ± 11 300 (855 - 16 640) n=4	24 4200 (117 400) ± 234 900 (23 410 - 583 600) n=5	138 200 (11 580) ± 215 500 (6 030 - 505 700) n=5
ΣPBDE	349 (285) ± 123 (271 - 491) n=3	3 100 (2 130) ± 1700 (2 094 - 5 058) n=3	1 950 (1 890) ± 2 120 (82,7 - 3 934) n=4
p,p'DDE	2 050 (1 300) ± 1 540 (1 030 - 3 800) n=3	17 300 (11 200) ± 15 300 (6 060 - 34 700) n=3	31 600 (3 300) ± 57 700 (1 680 - 134 300) n=5
ΣDDT	2 100 (1 360) ± 1550 (1 080 - 3 890) n=3	17 500 (11 300) ± 15 400 (6 180 - 35 100) n=3	32 200 (3 360) ± 58 600 (1 750 - 136 300) n=5
ΣHCH	<LOQ	<LOQ	<LOQ
HCB	5,8 (5,8) ± 5 (0,9 - 10,7) n=4	16,4 (7,5) ± 17,6 (1,2 - 37) n=5	7,2 (3,3) ± 8 (<0,3 - 16,8) n=5
ΣEndosulfan	53,7 (33,6) ± 40,1 (<33,6 - 113,9) n=4	311,7 (112,6) ± 388,6 (<33,6 - 1009) n=6	43,7 (33,6) ± 22,6 (<33,6 - 84) n=5
Aldrine	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Endrine	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dieldrine	282 (324) ± 198 (33,5 - 445) n=4	2 130 (1 760) ± 2 150 (236,8 - 6 141) n=6	1 880 (309) ± 2 630 (83,9 - 6 126) n=5
Mirex	<LOQ	<LOQ	<LOQ
ΣChlordane	30,9 (22,4) ± 17,1 (<22,4 - 56,5) n=4	69,7 (37) ± 83,7 (<22,4 - 237) n=6	77,1 (74,1) ± 49,7 (<22,4 - 156) n=5
Σ6PCB/^aΣPCB	0,89 (0,88) ± 0,04 (0,85 - 0,93) n=3	0,92 (0,91) ± 0,05 (0,87 - 0,97) n=3	0,91 (0,89) ± 0,04 (0,88 - 0,98) n=5
ΣDDT/Σ6PCB	0,13 (0,06) ± 0,12 (0,05 - 0,27) n=3	0,09 (0,09) ± 0,02 (0,06 - 0,12) n=3	0,27 (0,27) ± 0,11 (0,11 - 0,42) n=5
^bΣDDE/ΣDDT	0,996 (0,996) ± 0,001 (0,995 - 0,996) n=3	0,999 (0,999) ± 0,0003 (0,999 - 1) n=3	0,995 (0,996) ± 0,005 (0,985 - 0,998) n=5

^aSomme des PCB-NDL (28, 52, 101, 138, 153 et 180) et des PCB-DL (77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 et 189)

^bCalculé comme la somme de p,p'DDE+o,p'DDE/somme totale en DDT (DDD+DDE+DDT)

3.1.1 Evaluation des taux de lipides

Le pourcentage moyen en lipides analysé dans les 15 échantillons de lard issus de l'échantillonnage est de 30 ± 10 % de poids frais (Figure 5). Le taux de lipides mesuré chez les mâles adultes ($36 \pm 11,3$ %) est plus important que chez les femelles adultes ($24,3 \pm 10,7$ %) et les juvéniles ($28,6 \pm 1,8$ %). Cependant, l'analyse statistique de la teneur en lipide ne présente pas de différences significatives entre les trois classes (Kruskal-Wallis, $p = 0,106$). Cette absence de différence peut s'expliquer, d'une part, par le faible échantillonnage et, d'autre part, par une grande variabilité du taux de lipides entre les individus. D'une manière générale, la littérature scientifique montre que le taux de lipides est fortement variable d'un individu à l'autre et les raisons en sont incertaines. Plusieurs auteurs interprètent cette fluctuation par l'influence de différents facteurs, tels que les saisons, la zone géographique, les préférences alimentaires, l'état nutritionnel ou encore l'état de santé des animaux (Fair et al., 2007 ; Kucklick et al., 2011). Ajoutons que l'on ne peut évidemment exclure un biais au moment de la prise des prélèvements.

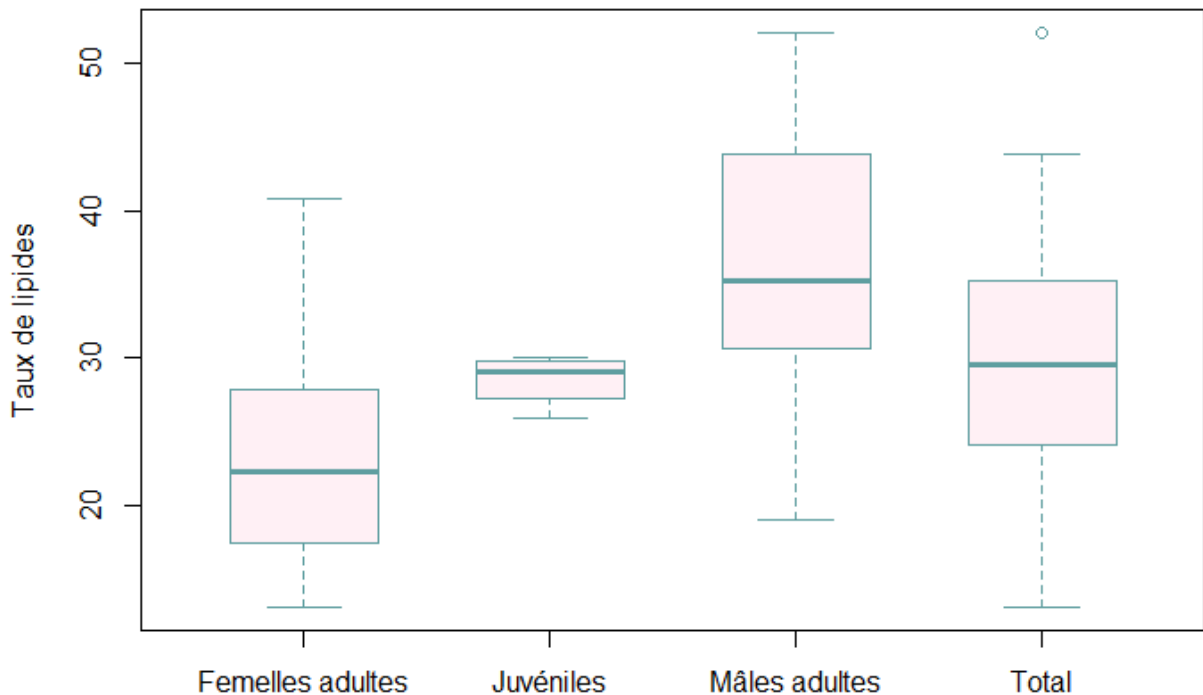


Figure 5 : Pourcentage en lipides dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du statut et du sexe des animaux. Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane. Enfin, les lignes verticales sont les valeurs minimales et maximales de la distribution.

3.1.2 La contamination en PCB indicateurs

Les 6 PCB indicateurs, ou $\Sigma 6\text{PCB}$ (somme des PCB 28, 52, 101, 138, 153 et 180), sont les polluants organiques persistants retrouvés très majoritairement dans les échantillons de lard des grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton. Les $\Sigma 6\text{PCB}$ représentent à eux seuls 73 %, 87 % et 76 % de l'ensemble des POP ($\Sigma 6\text{PCB}$, les PCB-DL, les

pesticides organochlorés, les Σ PBDE et les dioxines/furanes) respectivement chez les juvéniles, les mâles adultes et les femelles adultes. La concentration en Σ 6PCB est extrêmement variable entre les individus de notre échantillonnage, allant de 756 ng.g⁻¹ de lipides à 578 000 ng.g⁻¹ de lipides. Cette importante variation en Σ 6PCB s'explique par l'influence de l'âge et du sexe des individus. En conséquence, ces derniers ont été regroupés en trois classes : les juvéniles (n=4), les mâles adultes (n=5) et les femelles adultes (n=5).

a. Influence du sexe et de l'âge

La Figure 6 présente les concentrations moyennes en Σ 6PCB chez les juvéniles, les mâles adultes et les femelles adultes. La concentration moyenne des mâles (238 300 ng.g⁻¹ de lipides) est très supérieure à celles des juvéniles (14 900 ng.g⁻¹ de lipides) et des femelles adultes (135 100 ng.g⁻¹ de lipides). Cette différence entre les mâles et les femelles adultes témoigne de l'influence du sexe des animaux sur les profils de contamination en Σ 6PCB, avec un transfert de la charge en PCB des femelles vers leur fœtus ou leur nouveau-né au cours de la gestation et de la lactation. Néanmoins, les différences de concentrations entre les mâles adultes, les femelles adultes et les juvéniles ne sont pas statistiquement significatives (Kruskal-Wallis, p = 0,13). Notons, cependant, que les écart-types des mâles et des femelles adultes sont extrêmement grands (Figure 6). L'écart-type important des mâles adultes peut s'expliquer par une variation dans l'âge des animaux, les individus mâles âgés se révélant plus fortement contaminés que les jeunes (Figure 8).

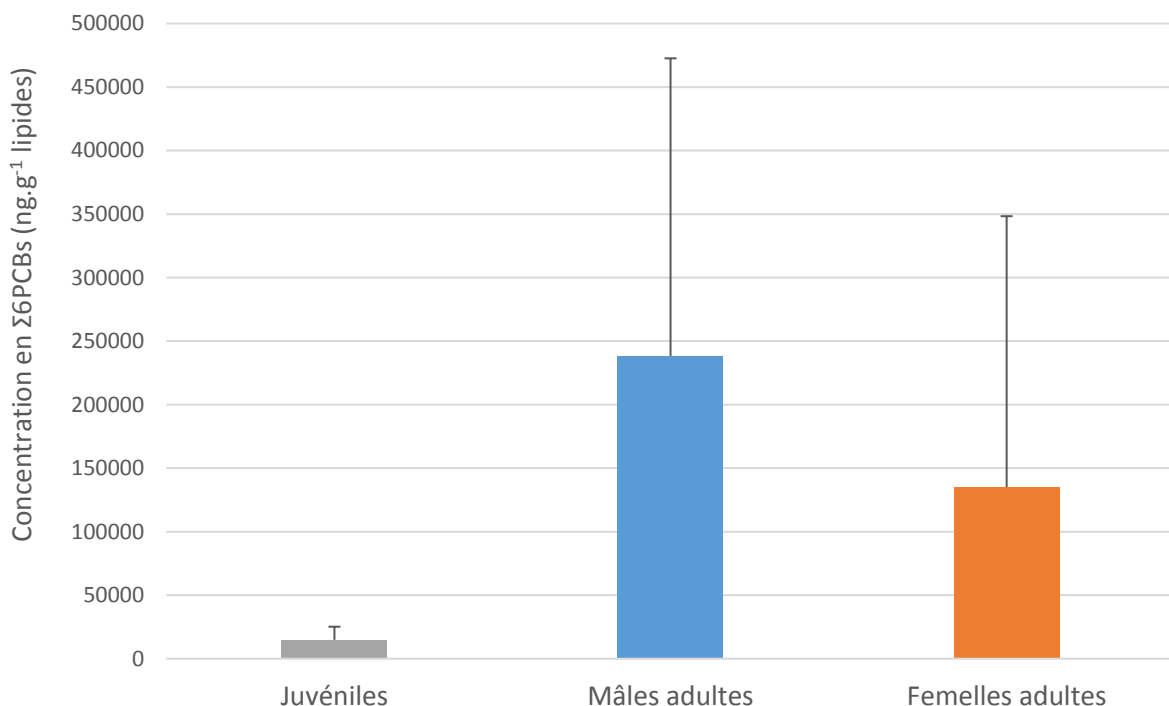


Figure 6 : Concentrations moyennes en Σ 6PCB (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton en fonction du sexe et de l'âge des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

Concernant les femelles adultes, l'écart-type est particulièrement élevé avec trois femelles faiblement contaminées en $\Sigma 6\text{PCB}$ (n°114, 117 et 118) et, à l'inverse, deux autres très polluées (n°108 et 111). En effet, la concentration en $\Sigma 6\text{PCB}$ la plus élevée (500 300 ng.g⁻¹ de lipides) observée chez la femelle n°108 est 5 fois supérieure à celle observée chez la femelle n°111 (deuxième femelle la plus contaminée de l'échantillonnage, 150 640 ng.g⁻¹ de lipides) et 46 fois supérieure à celle observée chez la femelle n°118 (troisième femelle la plus contaminée de l'échantillonnage, 10 830 ng.g⁻¹ de lipides) (Figure 7). Ajoutons que toutes les femelles adultes ont un âge relativement similaire qui se situe aux alentours de 25 ans. L'âge chez les femelles adultes ne semble donc pas être le facteur explicatif de leur variation en $\Sigma 6\text{PCB}$. Il est intéressant de noter que, si l'on écarte les deux femelles les plus contaminées (n°108 et 111) des tests statistiques, les concentrations en $\Sigma 6\text{PCB}$ sont alors significativement plus élevées chez les mâles adultes que chez les femelles adultes (Kruskal-Wallis, $p = 0,02$).

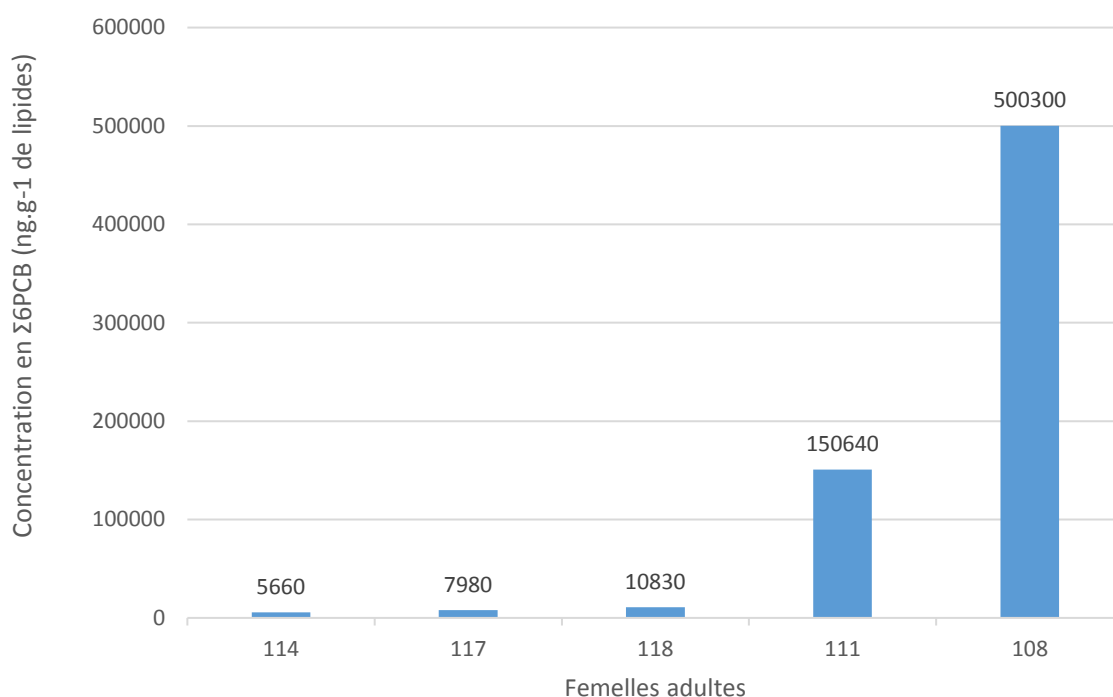


Figure 7 : Concentrations $\Sigma 6\text{PCB}$ (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard de chaque femelle adulte grand dauphin échouée du golfe normand-breton.

La Figure 8 met en relation les concentrations en $\Sigma 6\text{PCB}$ avec l'âge des grands dauphins mâles échoués du golfe normand-breton. Le test de corrélation de Spearman montre une corrélation positive significative entre l'âge des mâles et leurs concentrations en $\Sigma 6\text{PCB}$ ($p < 0,05$, $\rho = 0,893$). Cette corrélation tend à prouver l'augmentation des concentrations en $\Sigma 6\text{PCB}$ avec l'âge des individus.

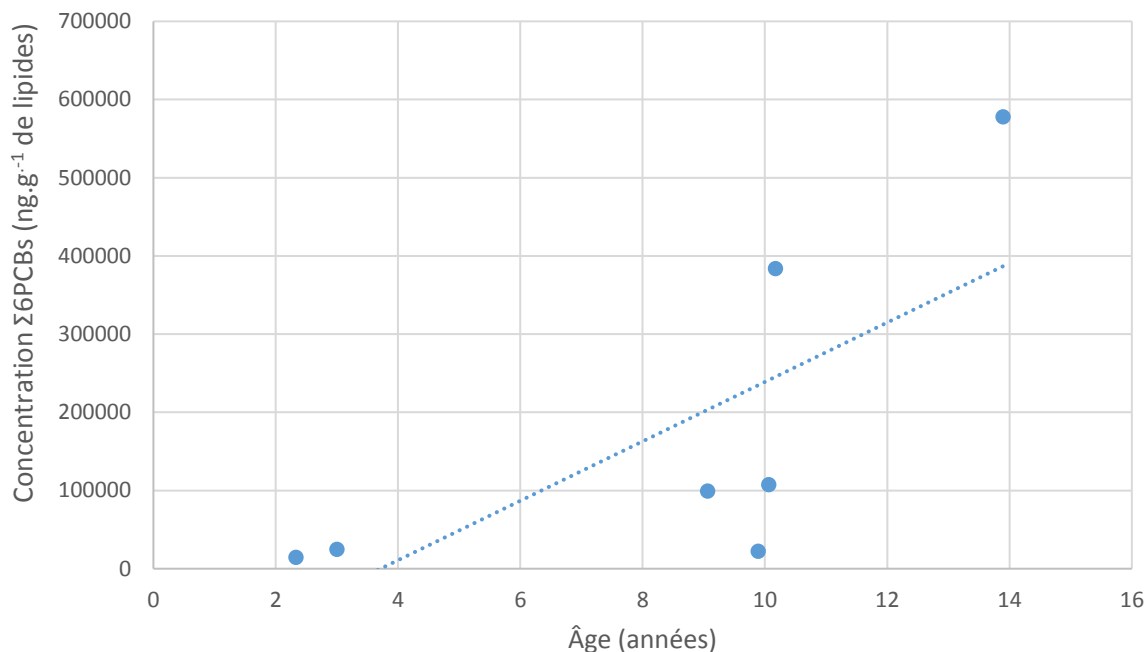


Figure 8 : Concentrations en $\Sigma 6PCB$ ($ng.g^{-1}$ de lipides) dans le lard des grands dauphins mâles échoués de la population du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus.

En revanche, chez les femelles, la relation entre l'âge des individus et leurs teneurs en $\Sigma 6PCB$ est moins nette que chez les mâles (Figure 9). En effet, le test de corrélation de Spearman met en évidence une corrélation positive mais non significative entre l'âge et les quantités en $\Sigma 6PCB$ ($p = 0,618$, $\rho = 0,261$). L'absence de corrélation est attribuable à une très grande variabilité des concentrations entre les femelles âgées, avec en particulier une femelle (n°108) qui semble avoir accumulé de grande quantité de PCB avec l'âge (500 300 $ng.g^{-1}$ de lipides), alors que d'autres semblent avoir transféré une importante partie de leur charge en polluants à leurs petits.

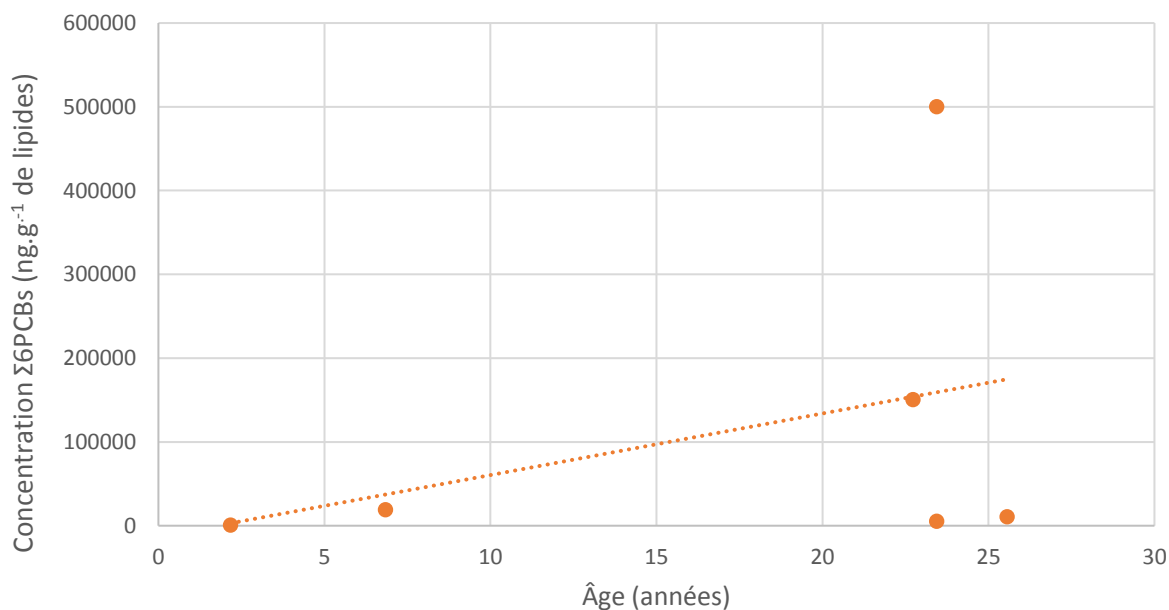


Figure 9 : Concentrations en $\Sigma 6PCB$ ($ng.g^{-1}$ de lipides) dans le lard des grands dauphins femelles échouées de la population du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus.

b. Profil de contamination en PCB indicateurs

Parmi l'ensemble des $\Sigma 6$ PCB indicateurs (PCB 28, 52, 101, 138, 153 et 180), le composé majoritairement retrouvé dans les échantillons de lard est le PCB 153 avec des concentrations moyennes de $6\,560 \pm 4\,290$ ng.g⁻¹ de lipides chez les juvéniles, de $114\,000 \pm 111\,200$ ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles adultes et de $75\,680 \pm 125\,200$ ng.g⁻¹ de lipides chez les femelles adultes (Figure 10). Le PCB 153 constitue à lui seul 44 %, 48 % et 56 % des concentrations en $\Sigma 6$ PCB mesurées respectivement chez les juvéniles, les mâles adultes et les femelles adultes.

La concentration moyenne de tous les congénères en PCB indicateurs est supérieure chez les mâles adultes par rapport à celles observées chez les femelles adultes et chez les juvéniles. Toutefois, le test de Kruskal-Wallis ne met pas en évidence de différence significative pour aucun des congénères ($p > 0,05$).

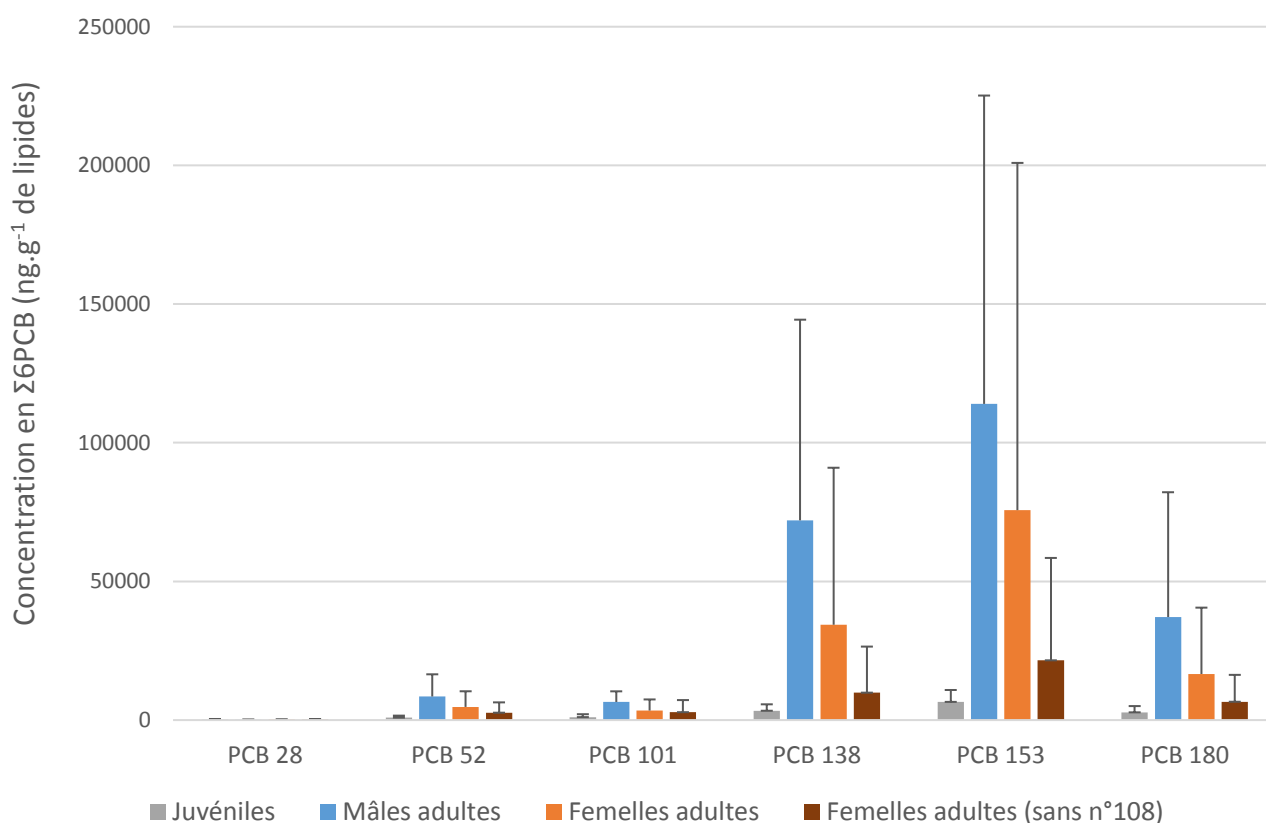


Figure 10 : Profil de contamination des $\Sigma 6$ PCB (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

Tous les $\Sigma 6$ PCB, à l'exception du PCB 28, sont corrélés positivement et significativement entre eux avec des corrélations très fortes entre les PCB 153, 138 et 180 (Tableau 6). Les rapports de concentrations entre le PCB 153, 138 et 180 sont conservés chez tous les grands dauphins de la population du golfe normand-breton. Ainsi, les concentrations en PCB 153 sont en moyenne deux fois supérieures à celles en PCB 138 et trois fois supérieures à celles en PCB 180 (Figure 11).

Tableau 6 : Matrice de corrélation (coefficient de Spearman) entre les $\Sigma 6\text{PCB}$ chez les grands dauphins du golfe normand-breton. Les corrélations significatives entre les congénères sont présentées en bleu dans le tableau.

	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180
PCB 28	1					
PCB 52	0,23	1				
PCB 101	0,11	0,92	1			
PCB 138	-0,06	0,89	0,86	1		
PCB 153	-0,02	0,88	0,85	0,98	1	
PCB 180	0,02	0,87	0,85	0,96	0,96	1

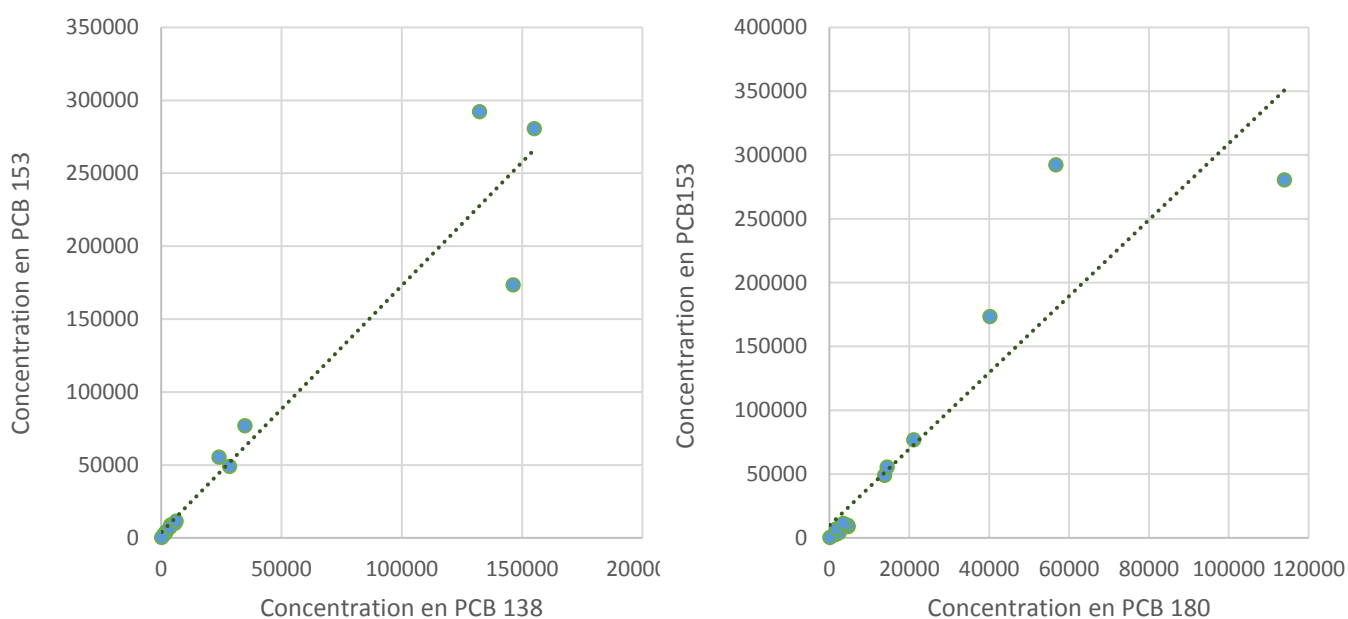


Figure 11 : Corrélation entre les concentrations en PCB 153 et les concentrations en PCB 138 et PCB 180 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton

La Figure 12 illustre les profils de contamination des $\Sigma 6\text{PCB}$ indicateurs, regroupés selon leur degré de chloration, en fonction du sexe et de l'âge des individus. D'après ces profils, les hexachlorés sont la classe de PCB majoritairement présente dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton, allant de 54 % à 85 % des PCB indicateurs. Les trichlorés, quant à eux, représentent une très faible proportion des PCB indicateurs avec seulement 1,4 % chez les juvéniles, 0,1 % chez les mâles adultes et 0,1 % chez les femelles adultes.

Il est intéressant de noter que les juvéniles possèdent de plus fortes proportions en trichlorés, tétrachlorés et pentachlorés que les mâles et les femelles adultes. A l'inverse, ces individus montrent un pourcentage plus faible en hexachlorés que les mâles et les femelles adultes.

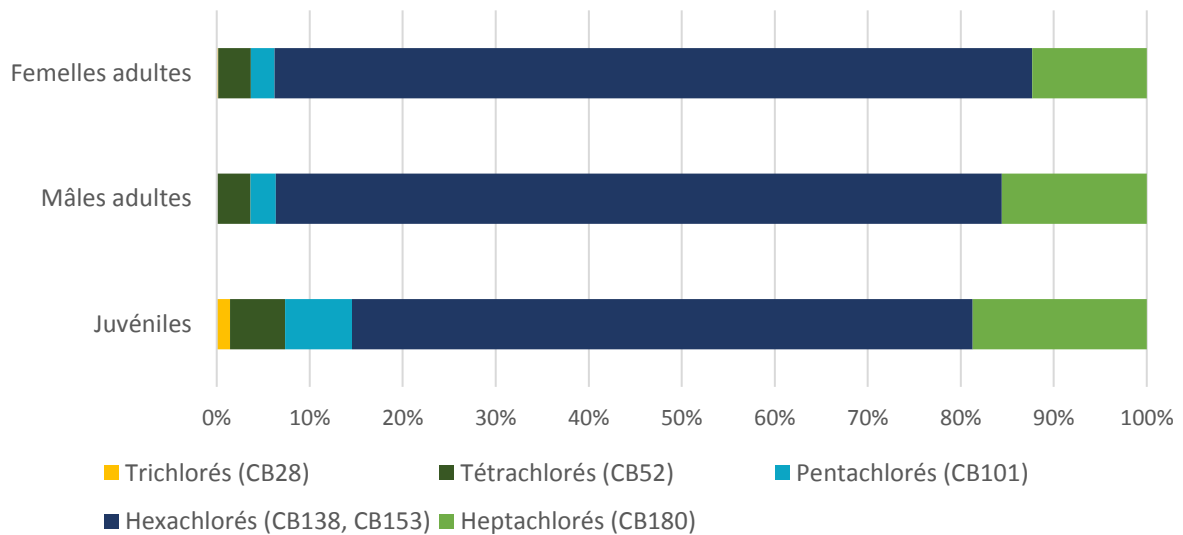


Figure 12 : Distribution en pourcentage des $\Sigma 6\text{PCB}$, regroupés selon leur degré de chloration, dans le lard des juvéniles, des mâles adultes et des femelles adultes grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

c. Profil de contamination des 18 congénères de PCB

Le profil de contamination des 18 congénères de PCB (PCB-NDL et PCB-DL) met en évidence la grande abondance des 6 PCB indicateurs chez les juvéniles, les mâles adultes et les femelles adultes (Figure 13). Les PCB 138, 153 et 180 représentent à eux seuls plus de 70 % de la somme totale en PCB chez l'ensemble des individus de l'échantillonnage.

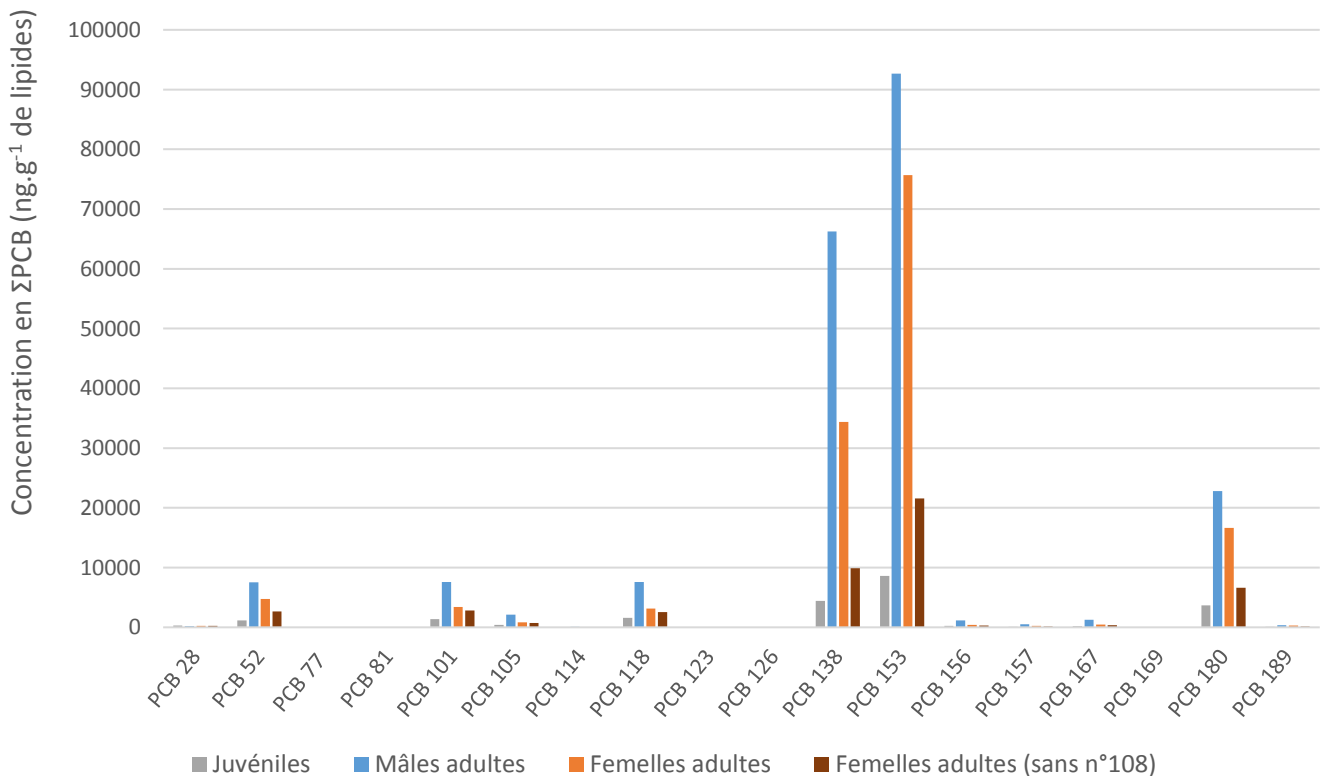


Figure 13 : Concentrations des 18 congénères de PCB (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des juvéniles, des mâles adultes et des femelles adultes grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton.

La Figure 14 montre la distribution en pourcentage des PCB, regroupés selon leur degré de chloration, chez les juvéniles, les mâles adultes et les femelles adultes. Les juvéniles présentent de fortes proportions (22 %) en PCB avec un nombre faible d'atomes de chlore (trichlorés, tétrachlorés et pentachlorés) en comparaison aux mâles (12 %) et aux femelles adultes (9 %). En revanche, les proportions en PCB avec un nombre important d'atomes de chlore (hexachlorés et heptachlorés) sont plus élevées chez les mâles (88 %) et chez les femelles (91 %) adultes que chez les juvéniles (78 %). Ces résultats témoignent de l'augmentation des PCB fortement chlorés avec l'âge des animaux. Cette hausse peut s'expliquer par une plus faible capacité de métabolisation des grands dauphins pour ces composés, ce qui entraîne leur accumulation tout au long de la vie. Les trichlorés, les tétrachlorés et les pentachlorés semblent, quant à eux, diminuer avec l'âge suggérant une meilleure capacité de métabolisation des grands dauphins pour ces PCB.

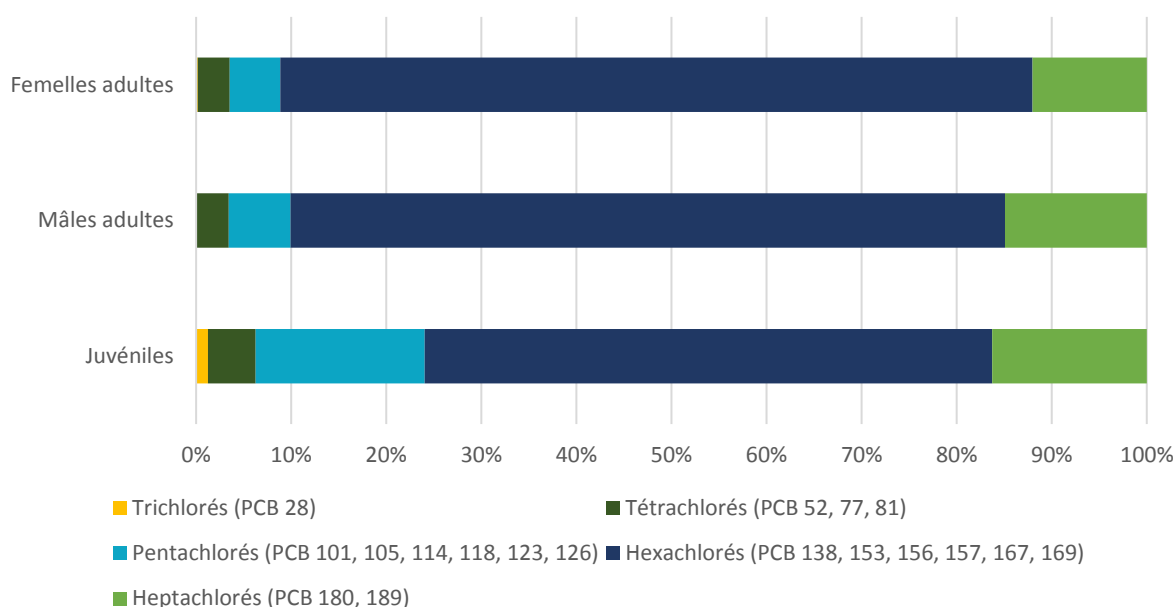


Figure 14 : Distribution en pourcentage des 18 congénères de PCB, regroupés selon leur degré de chloration, dans le lard des juvéniles, des mâles adultes et des femelles adultes grands dauphins du golfe normand-breton.

3.1.3 Les pesticides organochlorés

La teneur totale des pesticides organochlorés recherchés (Σ DDT, Σ HCH, HCB, dieldrine, aldrine, endrine, mirex, Σ chlordanes et Σ endosulfan) s'étend de $1\,530\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides jusqu'à $143\,000\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides dans les échantillons de lard des grands dauphins du golfe normand-breton. Les concentrations moyennes en pesticides organochlorés sont de $2\,660 \pm 1\,590\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les juvéniles (soit 13 % de la somme totale en POP), de $21\,280 \pm 18\,050\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les mâles adultes (soit 8 % de la somme totale en POP) et de $34\,310 \pm 61\,210\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les femelles adultes (soit 19 % de la somme totale en POP).

a. Les DDT

Parmi tous les pesticides organochlorés recherchés dans les échantillons de lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton, les Σ DDT apparaissent comme les composés prédominants. Ils représentent entre 70 % et 95 % de la somme totale en pesticides. Les concentrations moyennes en DDT sont de $2\,050 \pm 1\,540 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les juvéniles, de $17\,500 \pm 15\,400 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les mâles et de $32\,200 \pm 58\,600 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les femelles adultes. La Figure 15 illustre les concentrations en DDT et ses métabolites. On constate que les teneurs en p,p'-DDE sont les plus importantes, contribuant à plus de 96 % aux concentrations en Σ DDT. De plus, les femelles adultes montrent une concentration moyenne en Σ DDT supérieure aux juvéniles et aux mâles adultes, mais aussi un fort écart-type en raison d'une femelle particulièrement contaminée. En effet, la femelle n°108 de notre échantillonnage présente une contamination en DDT extrêmement élevée de $136\,300 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides. Lorsque cette femelle est écartée, la concentration moyenne en Σ DDT des femelles ($6\,100 \pm 7\,170 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides) est alors pratiquement trois fois plus faible que celle des mâles adultes (Figure 15).

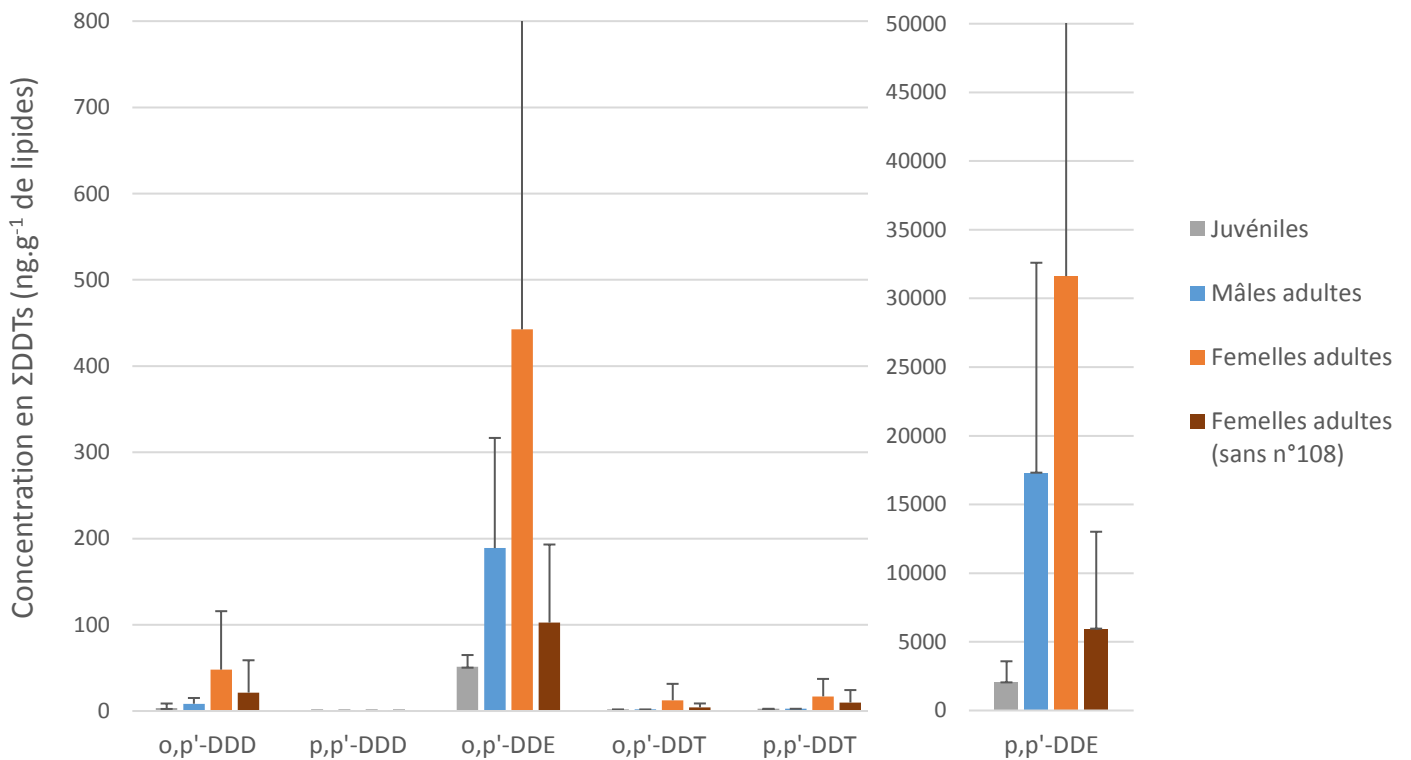


Figure 15 : Concentrations moyennes en Σ DDT et ses métabolites (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction du statut des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

La Figure 16 expose l'évolution des concentrations en Σ DDT en fonction de l'estimation de l'âge des grands dauphins mâles. Le test de Spearman met en évidence une corrélation positive et significative entre l'âge des mâles et leurs concentrations en Σ DDT ($p < 0,05$, $\rho = 0,9$). Les femelles, quant à elles, ne semblent pas montrer de corrélation entre l'âge et les quantités en Σ DDT présentes dans leur tissu ($p = 0,55$, $\rho = 0,36$). Les résultats restent cependant difficiles à analyser au vu du faible nombre d'échantillons disponibles par catégorie.

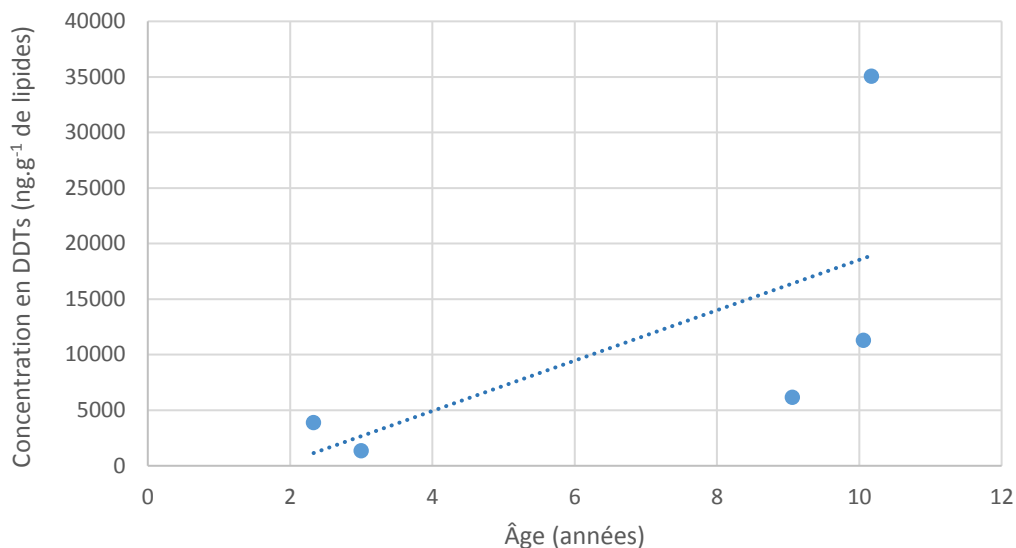


Figure 16 : Concentrations en Σ DDT (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins mâles échoués de la population du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus.

b. Autres pesticides organochlorés

Les concentrations en HCH, HCB, endosulfan, chlordane, dieldrine, endrine, aldrine et mirex ont été mesurées dans le lard des grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton (Figure 17). Au regard des PCB et des DDT, ces composés ont été retrouvés en quantités très faibles (à l'exception de la dieldrine). Certaines molécules sont même quasi absentes des échantillons avec des teneurs inférieures à la limite de quantification. C'est le cas de l' α -HCH (0 échantillon sur 11), le β -HCH (1 échantillon sur 11), le γ -HCH (0 échantillon sur 11), l'endosulfan- α (1 échantillon sur 15), l'endosulfan sulfate (0 échantillon sur 15), l'aldrine (2 échantillons sur 15), l'endrine (0 échantillon sur 15) et du trans-chlordane (2 échantillons sur 15).

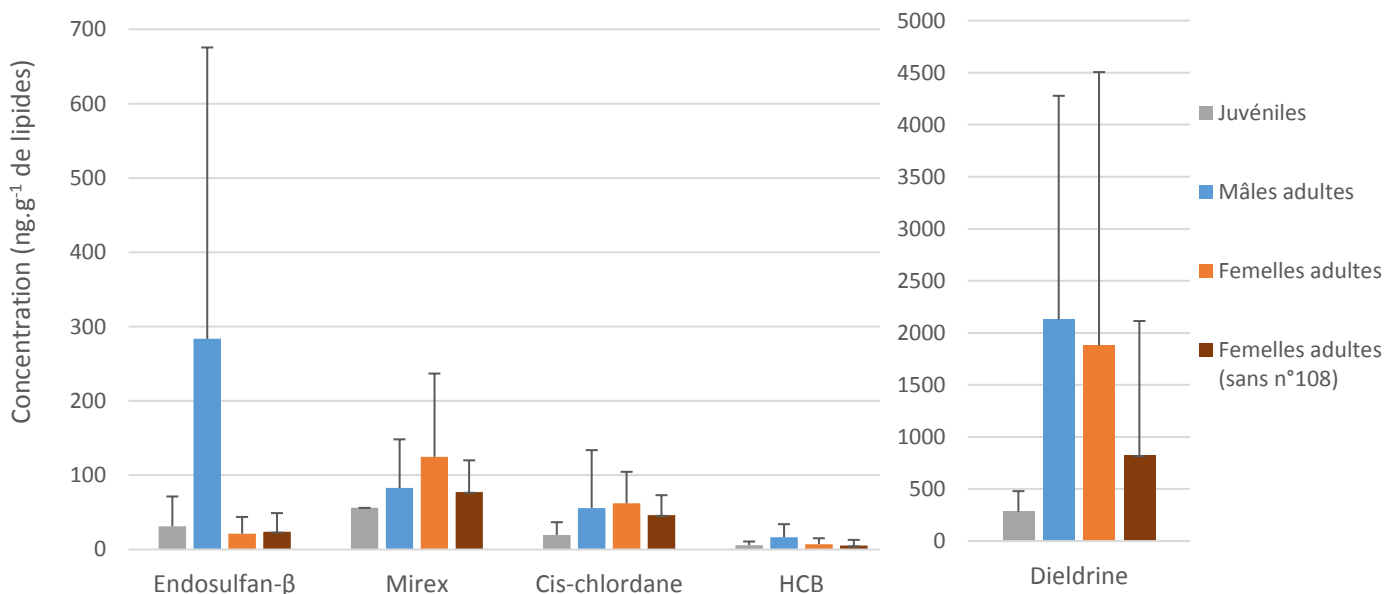


Figure 17 : Concentrations moyennes en endosulfan- β , cis-chlordane, mirex, HCB et dieldrine (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction du statut des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

La dieldrine est le pesticide organochloré observé en plus grande quantité dans l'échantillonnage après les DDT, avec des niveaux de $282 \pm 198 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les juvéniles, de $2\,130 \pm 2\,150 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les mâles adultes et de $1\,880 \pm 2\,630 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les femelles adultes (Figure 17). La concentration moyenne en dieldrine des mâles adultes est plus importante que celle des juvéniles suggérant une augmentation des teneurs en dieldrine avec l'âge chez les mâles. Le test de Spearman met en évidence une corrélation positive significative entre l'âge et les concentrations en dieldrine des grands dauphins mâles ($p < 0,05$, $\rho = 0,68$), ce qui confirme une accumulation de la dieldrine avec l'âge (Figure 18). En revanche, les quantités retrouvées en dieldrine sont relativement similaires entre les mâles et les femelles adultes (Kruskal-Wallis, $p = 0,29$). A l'instar des PCB et des DDT, les femelles adultes présentent des concentrations extrêmement variables d'un individu à l'autre. En effet, les femelles n°108 et 111 possèdent des concentrations supérieures à $2\,700 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides, alors que les femelles n°114, 118 et 117 montrent des concentrations inférieures à 310 ng.g^{-1} de lipides. Tout porte à croire que ces dernières femelles ont transféré une grande partie de leur charge en dieldrine vers leurs nouveau-nés.

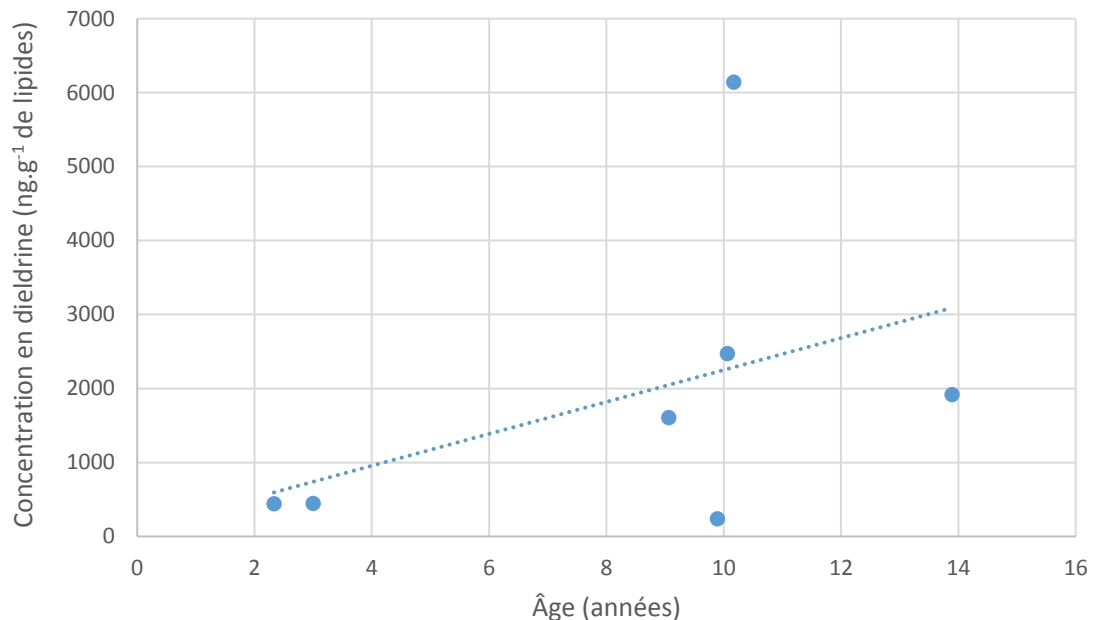


Figure 18 : Concentrations en dieldrine (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins mâles échoués du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus.

L'endosulfan- α et l'endosulfan- β sont deux isomères utilisés dans un mélange technique couramment appelé endosulfan. L'endosulfan-sulfate est, quant à lui, le produit de transformation obtenu par biodégradation des deux isomères α et β . L'endosulfan- β est généralement considéré comme plus persistant dans l'environnement que l'endosulfan- α et l'endosulfan-sulfate (INERIS, 2006). Nos résultats le confirment puisque les concentrations mesurées en endosulfan- α et en endosulfan-sulfate sont inférieures à la limite de quantification. En revanche, l'endosulfan- β montre des teneurs de $31,3 \pm 40,1 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les juvéniles, de $283,5 \pm 72,6 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les mâles adultes et de $21,3 \pm 22,6 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les femelles adultes. Les concentrations des mâles adultes sont, bien que non significativement (Kruskal-Wallis, $p = 0,076$), plus importantes que celles des juvéniles et

des femelles adultes (Figure 17). Le test de Spearman met également en évidence une corrélation positive significative des concentrations en endosulfan- β avec l'âge des individus mâles ($p = 0,015$, $\rho = 0,85$) (Figure 19), corrélation absente chez les femelles ($p = 0,38$, $\rho = -0,45$). Ces résultats laissent donc penser qu'il existe une augmentation des concentrations en endosulfan- β avec l'âge chez les mâles et un transfert de ce composé chez les femelles adultes vers leur nouveau-né.

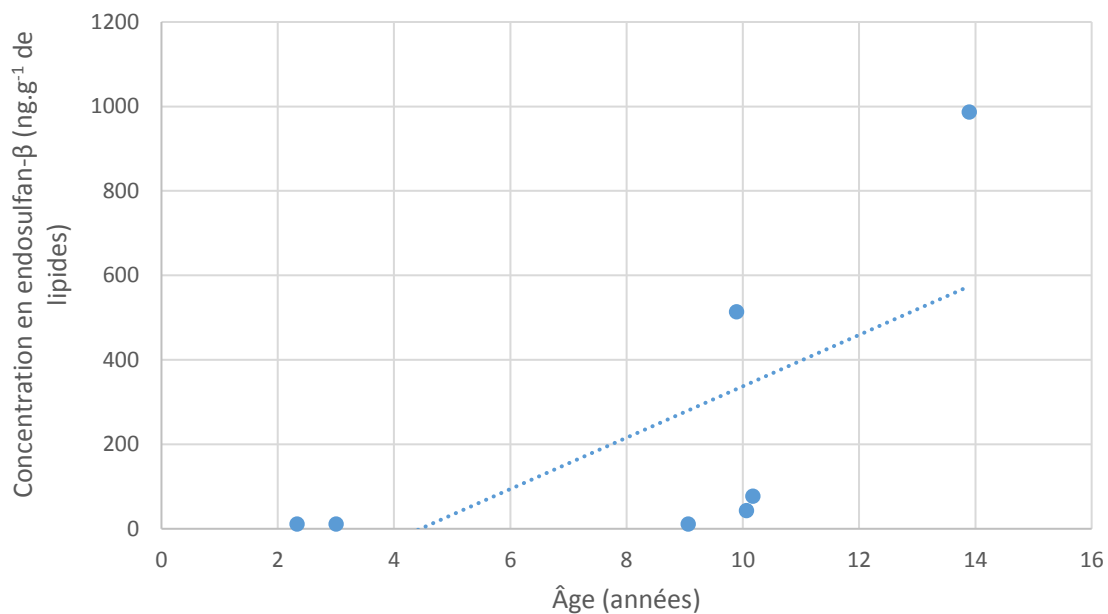


Figure 19 : Concentrations en endosulfan- β (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins mâles échoués du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus.

Le chlordane est un insecticide composé d'un mélange de deux isomères, le cis-chlordane et le trans-chlordane. Les concentrations moyennes en cis-chlordane dans le lard des grands dauphins de l'échantillonnage sont de $19,7 \pm 11,2$ ng.g⁻¹ de lipides chez les juvéniles, de $56 \pm 25,8$ ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles adultes et de $62,1 \pm 62,9$ ng.g⁻¹ de lipides chez les femelles adultes. En revanche, le trans-chlordane n'a été retrouvé que dans deux échantillons (femelle 108 et mâle 105) et en très faibles quantités (~ 30 ng.g⁻¹ de lipides). La plus forte teneur en cis-chlordane peut s'expliquer par sa plus forte persistance dans l'environnement que celle du trans-chlordane dont la photodégradation est plus aisée (INERIS, 2011a).

Les résultats obtenus montrent que les concentrations en cis-chlordane sont faibles chez les juvéniles avec seulement un échantillon supérieur à la limite de quantification. Les mâles et les femelles adultes présentent des teneurs relativement similaires dans l'ensemble des échantillons (Figure 17). Enfin, aucune corrélation n'a été mise en évidence entre les teneurs en cis-chlordane et l'âge des animaux, aussi bien pour les mâles que pour les femelles (Test de Spearman : $p = 0,87$, $\rho = 0,07$). Ces éléments suggèrent une atténuation des concentrations en cis-chlordane chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

Les concentrations mesurées en HCB dans les échantillons de lard des grands dauphins sont très faibles au regard des autres pesticides organochlorés. En effet, les teneurs en HCB représentent moins de 0,3 % de la somme totale en pesticides. Les mâles adultes ($16,5 \pm 17,6$ ng.g⁻¹ de lipides) semblent être légèrement plus contaminés que les juvéniles ($5,8 \pm 5$ ng.g⁻¹ de lipides) et les femelles adultes ($7,2 \pm 8$ ng.g⁻¹ de lipides) (Figure 17). Cependant, le test de Spearman ne montre aucune relation entre les concentrations en HCB et l'âge des individus mâles ($p = 0,96$, $\rho = 0,04$) et femelles ($p = 0,54$, $\rho = -0,31$).

Enfin, le mirex est présent dans seulement trois échantillons de grands dauphins échoués du golfe normand-breton, chez un mâle adulte (216 ng.g⁻¹ de lipides, n°105) et chez deux femelles adultes (141 et 314 ng.g⁻¹ de lipides, n°111 et n°108). Il est totalement absent chez les juvéniles.

3.1.4 Les PBDE

Les concentrations mesurées en Σ PBDE représentent moins de 2 % de la somme totale en polluants organiques persistants, soit beaucoup moins que les PCB et les DDT. Les congénères principalement retrouvés dans les échantillons de lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont le BDE 28, 47, 85, 99, 100, 153 et 154 (Figure 20). Le BDE 47 est le congénère dont les concentrations sont les plus fortes avec une proportion dans les échantillons d'environ 60 % de la somme totale en PBDE. Il est suivi par le BDE 100, le BDE 154, le BDE 153, le BDE 99, le BDE 85 et enfin le BDE 28. En revanche, les quantités en BDE 66 et 183 sont inférieures à la limite de quantification dans plus de 50 % des échantillons.

a. Influence du sexe et de l'âge

Les mâles adultes de notre échantillonnage présentent des concentrations en PBDE significativement plus importantes que les juvéniles (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$) (Figure 20). Bien que les teneurs moyennes en Σ PBDE chez les mâles adultes ($3\ 100 \pm 1\ 700$ ng.g⁻¹ de lipides) soient plus fortes que chez les femelles adultes ($1\ 950 \pm 2\ 120$ ng.g⁻¹ de lipides), le test de Kruskal-Wallis ne met pas en évidence de différence significative. Cela s'explique par les forts écarts de concentration entre les femelles malgré leur faible différence d'âge. En effet, les femelles n°108 et 111 possèdent des concentrations en Σ PBDE supérieures à 3 000 ng.g⁻¹ de lipides, teneurs très similaires à celles des mâles. En revanche, les femelles n°114 et 118 montrent des teneurs en Σ PBDE inférieures à 200 ng.g⁻¹ de lipides, c'est-à-dire moins élevées que celles des juvéniles (349 ± 123 ng.g⁻¹ de lipides). Ces deux dernières femelles semblent témoigner d'un transfert de grandes quantités en PBDE vers leur fœtus et leur nouveau-né via la gestation et la lactation.

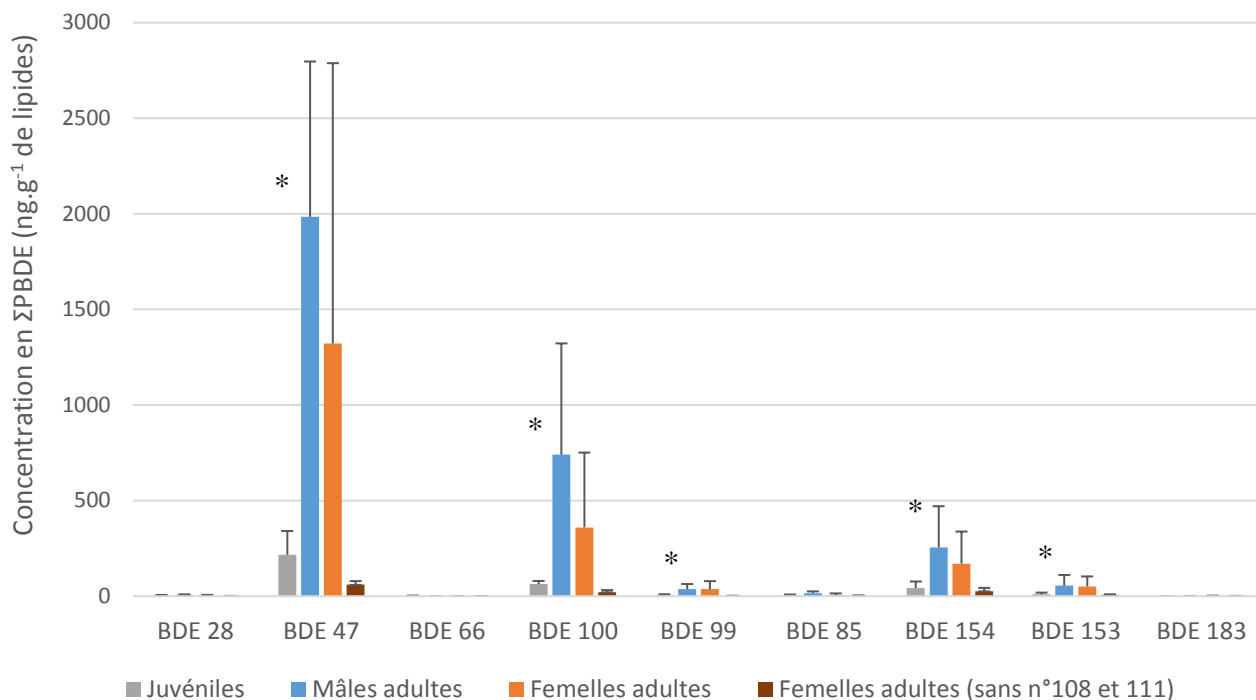


Figure 20 : Concentrations moyennes en Σ PBDE (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction du statut des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards et les astérisques montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles adultes et chez les juvéniles (* test de Kruskal-Wallis, $p < 0,05$).

La Figure 21 illustre les teneurs en Σ PBDE chez les mâles en fonction de l'âge des individus. Le test de Spearman montre une corrélation positive significative entre les concentrations en PBDE et l'âge ($p = 0,017$, $\rho = 1$). Ces résultats laissent donc supposer une accumulation progressive des PBDE avec l'âge chez les mâles. Concernant les femelles, le test de Spearman met en évidence une corrélation négative non significative entre les quantités de Σ PBDE et l'âge ($p = 0,43$, $\rho = -0,46$). Les différences importantes de concentrations chez les femelles ne permettent pas d'analyser clairement la relation avec l'âge.

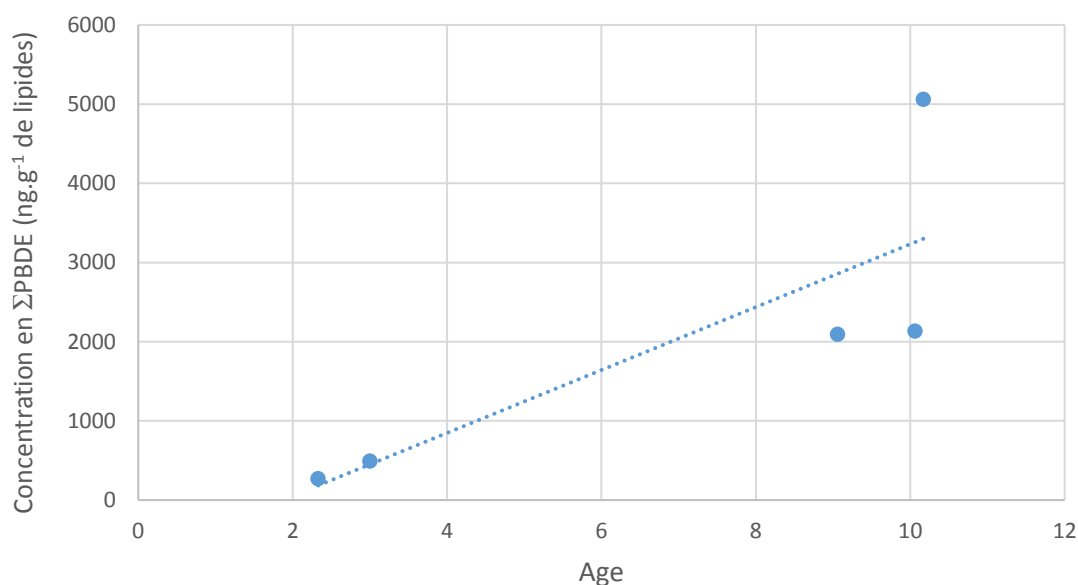


Figure 21 : Concentrations en Σ PBDE (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins mâles échoués du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus.

b. Profil de contamination des PBDE

La Figure 22 expose les proportions relatives des différents congénères en PBDE, regroupés selon leur degré de bromation, par rapport à la somme totale en PBDE et en fonction du statut des individus de l'échantillonnage. Les femelles adultes ont été séparées en deux groupes avec, dans un groupe, celles qui présentent de fortes concentrations en PBDE (femelles 108 et 111) et, dans l'autre, celles dont les teneurs en PBDE sont faibles (femelles 114 et 118). Au final, les profils de contamination en PBDE des juvéniles, des adultes mâles ainsi que des femelles 108 et 111 sont relativement similaires. Seuls les Hexa-BDE semblent être plus élevés chez les juvéniles et les Penta-BDE sont plus importants chez les mâles adultes. En revanche, le profil de contamination des femelles 114 et 118 (dont les teneurs en PBDE sont faibles) s'avère très différent des autres femelles, des mâles adultes et des juvéniles. En effet, les proportions en Hexa-BDE sont plus grandes que dans les autres catégories. A l'inverse, les proportions en Tétra-BDE (principalement le BDE-47) de ces femelles sont beaucoup plus faibles que chez les autres femelles, les mâles adultes et les juvéniles. Le profil singulier des femelles 114 et 118 suggère un partage sélectif des congénères en PBDE pendant le transfert vers leurs petits via la gestation et la lactation. En effet, les congénères faiblement bromés, tels que le BDE 47, semblent être transférés plus facilement que les congénères 153 et 154 qui ont un degré de bromation plus important. Les résultats montrent donc que les femelles adultes 114 et 118 accumulent préférentiellement les congénères fortement bromés, ce qui n'est pas le cas des femelles 108 et 111.

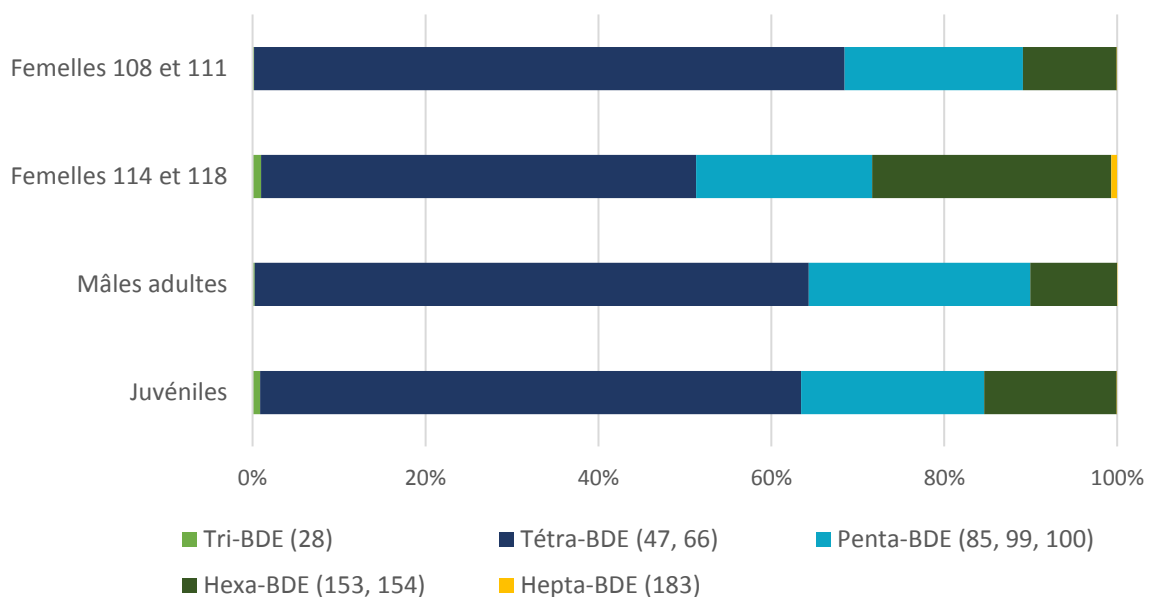


Figure 22 : Distribution en pourcentage des congénères en PBDE, regroupés selon leur degré de bromation, dans le lard des juvéniles, des mâles adultes et des femelles adultes (séparées en deux groupes) grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

3.1.5 Les composés de type dioxine (PCDD, PCDF et PCB-DL)

a. Les concentrations en composés de type de dioxine

Les composés de type dioxine, tels que les dioxines (PCDD), les furanes (PCDF) et les PCB-DL (mono-ortho PCB et non-ortho PCB), constituent un groupe de molécules qui possèdent des similarités dans leur structure, leur comportement et leur toxicité. C'est pourquoi ils sont regroupés dans cette étude.

Le Tableau 8 présente les concentrations en Σ PCDD, Σ PCDF, Σ non-ortho PCB et Σ mono-ortho PCB mesurées chez les grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton. Parmi les composés de type dioxine, les mono-ortho PCB, lorsqu'ils sont exprimés en pg.g^{-1} de lipides, sont retrouvés en très grande majorité dans l'ensemble des échantillons. Plus précisément, le PCB 118 est la substance prédominante chez les juvéniles, les mâles adultes et les femelles adultes, avec des concentrations respectives de $1\,593\,000 \pm 1\,060\,000 \text{ pg.g}^{-1}$ de lipides, de $7\,586\,000 \pm 2\,117\,000 \text{ pg.g}^{-1}$ de lipides et de $3\,129\,000 \pm 3\,647\,000 \text{ pg.g}^{-1}$ de lipides.

Le concept d'équivalence toxique (TEQ) a été développé afin d'évaluer l'impact toxique potentiel des composés de type dioxine, tels que les dioxines, les furanes et les PCB-DL. La TEQ permet l'expression des concentrations des différents composés de type dioxine pondérés selon leur toxicité relative par rapport à la dioxine la plus toxique : la 2,3,7,8 – TCDD. La TEQ a donc été calculée pour chaque composé en utilisant les facteurs d'équivalence toxique (Tableau 7). Elle est exprimée en pg WHO-TEQ.g^{-1} de lipides (Van den Berg et al., 2006) (Tableau 8).

Tableau 7 : Facteurs d'équivalence toxique pour chaque composé de type dioxine selon la réévaluation de 2005 par la World Health Organization (Van den Berg et al., 2006)

PCB-DL	TEF	Furanes	TEF	Dioxines	TEF
PCB 77 (non-ortho)	0,0001	2, 3, 7, 8 - TetraCDF	0,1	2, 3, 7, 8 - TetraCDD	1
PCB 81 (non-ortho)	0,0003	1, 2, 3, 7, 8 - PentaCDF	0,03	1, 2, 3, 7, 8 - PentaCDD	1
PCB 126 (non-ortho)	0,1	2, 3, 4, 7, 8 - PentaCDF	0,3	1, 2, 3, 4, 7, 8 - HexaCDD	0,1
PCB 169 (non-ortho)	0,03	1, 2, 3, 4, 7, 8 - HexaCDF	0,1	1, 2, 3, 6, 7, 8 - HexaCDD	0,1
PCB 105 (ortho)	0,00003	1, 2, 3, 6, 7, 8 - HexaCDF	0,1	1, 2, 3, 7, 8, 9 - HexaCDD	0,1
PCB 114 (ortho)	0,00003	1, 2, 3, 7, 8, 9 - HexaCDF	0,1	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HeptaCDD	0,01
PCB 118 (ortho)	0,00003	2, 3, 4, 6, 7, 8 - HexaCDF	0,1	OctaCDD (OCDD)	0,0003
PCB 123 (ortho)	0,00003	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HeptaCDF	0,01		
PCB 156 (ortho)	0,00003	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 - HeptaCDF	0,01		
PCB 157 (ortho)	0,00003	OctaCDF (OCDF)	0,0003		
PCB 167 (ortho)	0,00003				
PCB 189 (ortho)	0,00003				

Les résultats, lorsqu'ils sont exprimés en TEQ, montrent des proportions en Σ mono-ortho PCB (à savoir les PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 et 189) de 49 %, 76 % et 42 % par rapport à la TEQ totale respectivement chez les juvéniles, chez les mâles et chez les femelles. Les Σ non-ortho PCB (à savoir les PCB 77, 81, 126 et 169) contribuent à 47 %, 21 % et 51 % de la TEQ totale chez les juvéniles, les mâles et les femelles adultes. Enfin, les PCDD/F (dioxines et furanes), ne représentent que 3 % à 7 % de la TEQ totale dans l'ensemble des échantillons (Tableau 7).

Tableau 8 : Concentrations en PCDD, PCDF, et PCB-DL dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en pg.g⁻¹ de lipides et en pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) ± écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus

Composés	Juvéniles		Mâles adultes		Femelles adultes	
	pg.g ⁻¹ de lipides	pg WHO-TEQ.g ⁻¹ de lipides	pg.g ⁻¹ de lipides	pg WHO-TEQ.g ⁻¹ de lipides	pg.g ⁻¹ de lipides	pg WHO-TEQ.g ⁻¹ de lipides
n	3		3		5	
ΣPCDD*	30,3 (30,2) ± 0,16 (30,1 - 30,4)	0,54 (0,53) ± 0,02 (0,52 - 0,55)	30,6 (30,6) ± 0,14 (30,4 - 30,7)	0,62 (0,57) ± 0,1 (0,55 - 0,73)	30,9 (30,8) ± 0,9 (30,1 - 32,2)	0,98 (0,59) ± 0,92 (0,52 - 2,63)
ΣPCDF	50,4 (53,2) ± 29,8 (19,4 - 78,4)	4,8 (5,2) ± 3 (1,5 - 7,6)	142,9 (94,8) ± 111,5 (63,5 - 270,4)	13,5 (8,8) ± 11 (5,6 - 26,1)	202,8 (118,2) ± 211,1 (55,8 - 566,7)	19,8 (11,8) ± 21,1 (5,1 - 56,2)
Σ non-ortho PCB	2 560 (2 230) ± 1 270 (1 470 - 3 960)	77,2 (68,4) ± 45,3 (37 - 126,2)	3 250 (3 130) ± 645 (2 670 - 3 940)	113,4 (127,5) ± 42,6 (65,5 - 147,1)	3 230 (3 380) ± 877 (1 980 - 4 360)	103,8 (85) ± 42,8 (55,7 - 163,8)
Σ mono-ortho PCB	2 612 000 (2 014 000) ± 1 590 000 (1 408 000 - 4 415 000)	78,4 (60,4) ± 47,7 (42,2 - 132,5)	13 124 000 (13 391 000) ± 2 993 000 (10 007 000 - 15 975 000)	393,7 (401,7) ± 89,8 (300,2 - 479,3)	5 415 000 (1 339 000) ± 6 135 000 (664 000 - 13 758 000)	162,5 (40,2) ± 184,1 (19,9 - 412,8)
Σ PCDD/F et DL-PCB	2 615 000 (2 015 000) ± 1 591 000 (1 410 000 - 4 419 000)	161 (119) ± 90 (99 - 264)	13 128 000 (13 395 000) ± 2 993 000 (10 010 000 - 15 978 000)	521 (576) ± 131 (372 - 607)	5 419 000 (1 342 000) ± 6 135 000 (667 400 - 13 760 000)	287 (175) ± 218 (76 - 498)
ΣPCDD/F to T-TEQ (%)	4 (2) ± 3 (2 - 7)		3 (2) ± 2 (2 - 5)		7 (7) ± 3 (4 - 11)	
Σnon-ortho PCBs to T-TEQ (%)	47 (48) ± 10 (37 - 58)		21 (21) ± 4 (18 - 26)		51 (64) ± 26 (16 - 74)	
Σmono-ortho PCB to T-TEQ (%)	49 (50) ± 13 (36 - 61)		76 (78) ± 6 (70 - 81)		42 (30) ± 26 (19 - 80)	

*Les concentrations des dioxines sont déterminées sur base de la LOQ

b. Influence du sexe et de l'âge

Les grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton présentent des concentrations massiques en Σ mono-ortho PCB plus élevées chez les mâles adultes que chez les femelles adultes et chez les juvéniles (Tableau 8 et Figure 23). De plus, le test de Spearman met en évidence une corrélation significative entre l'âge des mâles et les teneurs en Σ mono-ortho PCB ($p < 0,05$, $\rho = 0,9$). Ces résultats suggèrent donc une augmentation progressive de ces composés dans les tissus avec l'âge des mâles. Les mesures en Σ mono-ortho PCB chez les femelles sont plus faibles que chez les mâles et n'augmentent pas avec l'âge (test de Spearman : $p = 0,68$, $\rho = -0,3$). Notons que les quantités en mono-ortho PCB chez les femelles 108 et 111 sont équivalentes à celles des mâles. Lorsque ces deux femelles sont écartées, la concentration moyenne des femelles adultes ($1\ 032\ 000\ \text{pg.g}^{-1}$ de lipides) est plus de 12 fois inférieure à celle des mâles, ce qui témoigne d'un transfert important des mono-ortho PCB via la gestation et la lactation.

Les concentrations en Σ non-ortho PCB sont plus de 1 000 fois plus faibles que les concentrations en Σ mono-ortho PCB (Figure 23). De plus, les teneurs sont relativement similaires entre les juvéniles, les mâles et les femelles adultes. Le test de Spearman ne montre aucune corrélation entre les teneurs en Σ non-ortho PCB et l'âge chez les mâles ($p = 0,52$, $\rho = 0,4$) et chez les femelles ($p = 0,13$, $\rho = 0,8$). Les Σ non-ortho PCB semblent donc être transférés vers le fœtus ou le nouveau-né dans des proportions beaucoup plus faibles que les Σ mono-ortho PCB.

Concernant les PCDD/F, les concentrations sont plus importantes chez les femelles que chez mâles et les juvéniles (Figure 23). Cependant, si l'on écarte les deux femelles très contaminées en PCDD/F (108 et 111), la teneur moyenne des femelles ($113\ \text{pg.g}^{-1}$ de lipides) est plus faible que les mâles adultes ($173\ \text{pg.g}^{-1}$ de lipides). Enfin, les concentrations en PCDD/F augmentent avec l'âge des mâles (test de Spearman, $p = 0,02$, $\rho = 1$).

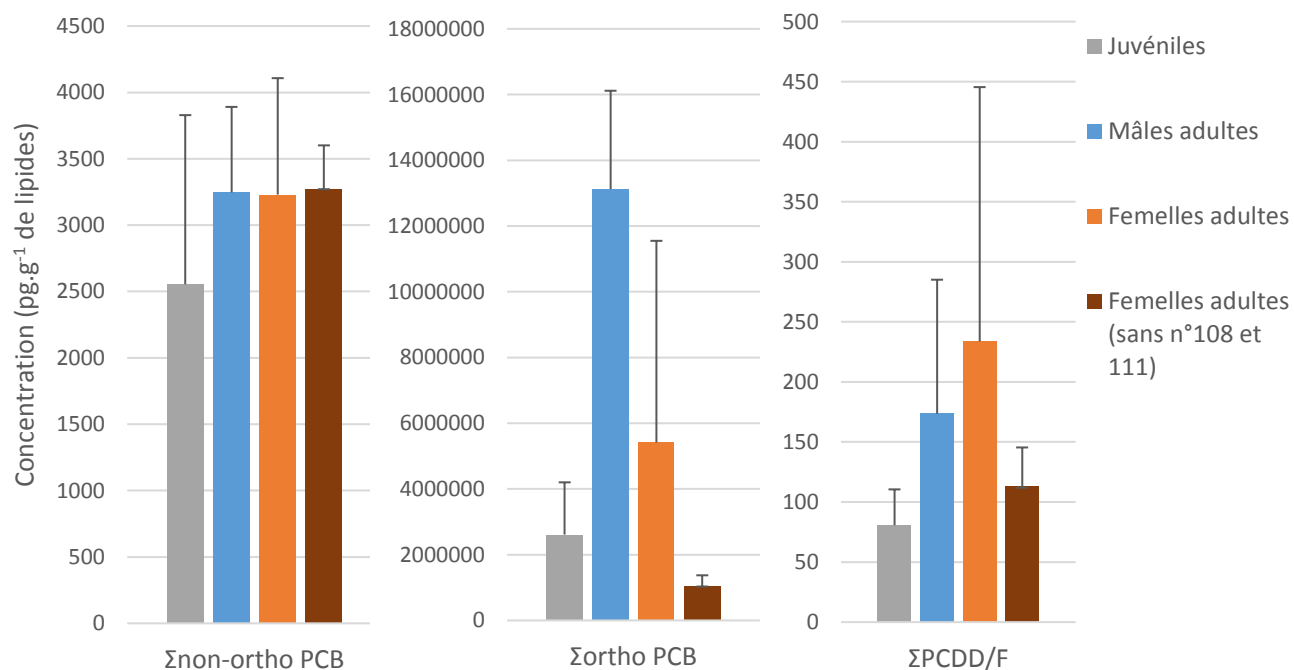


Figure 23 : Concentrations moyennes en Σ non-ortho PCB, Σ mono-ortho PCB et Σ PCDD/F (pg.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction du statut des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

c. Profil de contamination en composés de type dioxine

La Figure 24 représente la distribution en pourcentage des différents composés de type dioxine dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton (calculée à partir de la TEQ). Les résultats montrent que les PCB-DL contribuent à plus de 90 % de la toxicité des composés de type dioxine chez l'ensemble des individus, avec en particulier le PCB 126 et le PCB 118. Notons également que les proportions en PCB 126 sont plus importantes chez les juvéniles (42 %) que chez les mâles adultes (16 %). A l'inverse, les proportions en PCB 118 sont plus faibles chez les juvéniles (30 %) que chez les mâles adultes (44%). Les femelles présentent des profils de contamination très hétérogènes. C'est pourquoi elles ont été divisées en deux groupes selon qu'elles sont fortement contaminées (femelles 108 et 111) ou faiblement contaminées (femelles 114, 117 et 118) en composés de type dioxine. On note alors que les femelles fortement contaminées présentent un profil très similaire à celui des mâles adultes, avec des taux de 21 % pour le PCB 126 et de 40 % pour le PCB 118. En revanche, les femelles faiblement contaminées possèdent des proportions très fortes en PCB 126 (61 %) et faibles en PCB 118 (14 %).

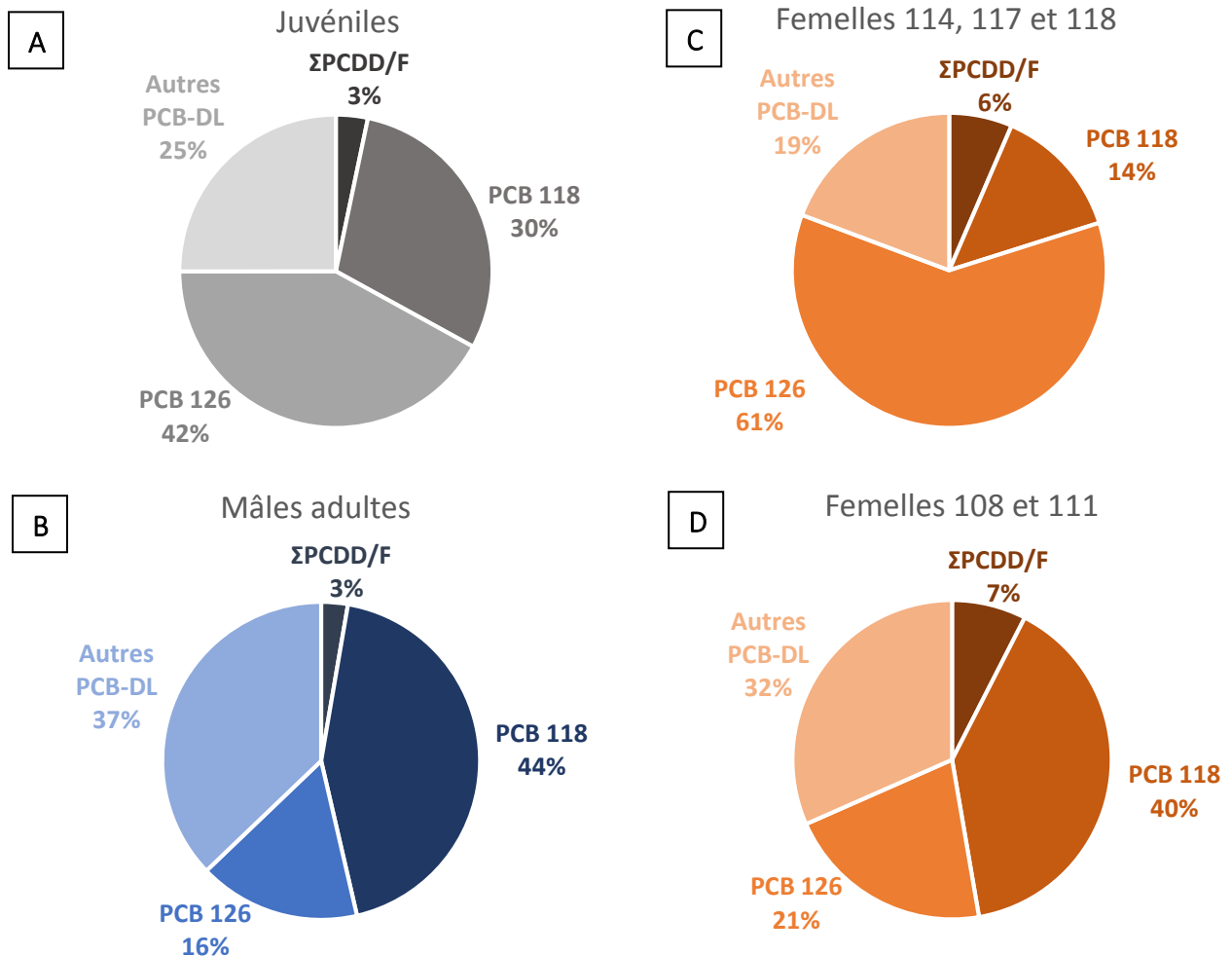


Figure 24 : Cercles des proportions (%) en composés de type dioxine (calculé à partir de la TEQ) dans le lard des juvéniles (A), des mâles adultes (B) et des femelles adultes (C et D) grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

La Figure 25 expose les profils des PCB-DL (calculés à partir des concentrations massiques en pg.g^{-1} de lipides) regroupés selon leur degré de chloration et en fonction du statut, à savoir les juvéniles, les mâles et les femelles adultes (précisons que pour cette figure les femelles n'ont pas été divisées en deux groupes car les profils étaient similaires). Les proportions entre les différents statuts des grands dauphins de notre échantillonnage sont relativement identiques. Notons tout de même une plus grande proportion des PCB-DL fortement chlorés chez les mâles et chez les femelles adultes que chez les juvéniles.

Les pentachlorés apparaissent très clairement comme les congénères majoritaires pour les PCB-DL avec notamment le PCB 118 (~58 % de la somme totale en PCB-DL), suivi du PCB 105 (~16% de la somme totale en PCB-DL). Il est intéressant de signaler que le PCB 126, lorsqu'il est exprimé en pg.g^{-1} de lipides, représente moins de 0,08 % de la somme totale en PCB-DL. En revanche, lorsqu'il est exprimé en TEQ, le PCB 126 contribue entre 16% et 61 % de la TEQ totale en raison de sa très forte toxicité puisqu'il a un TEF de 0,1 (Figure 24 et Tableau 7).

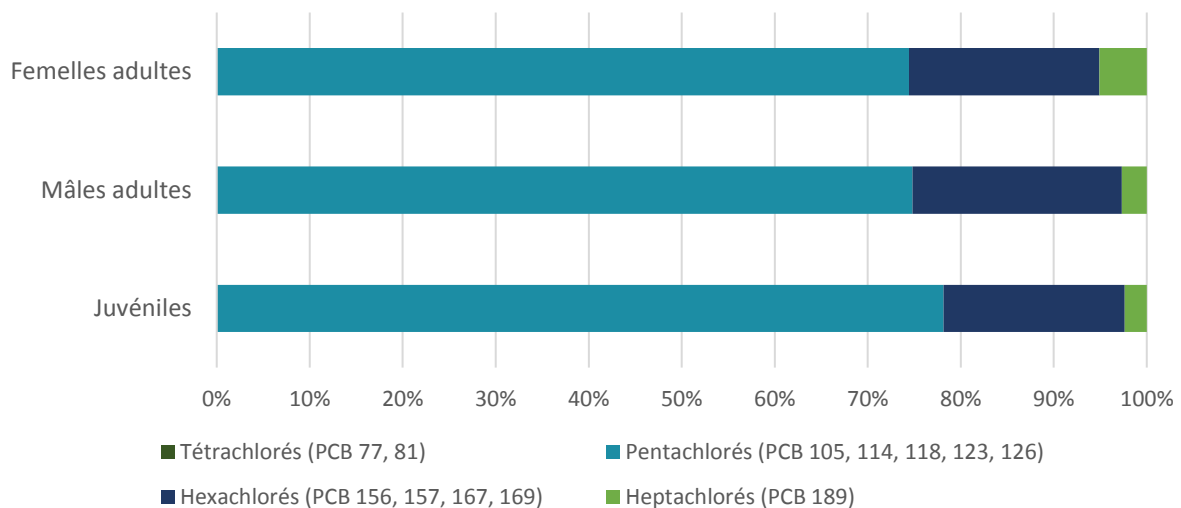


Figure 25 : Contribution en pourcentage de chaque PCB-DL (calculée à partir des concentrations en pg.g^{-1} de lipides), regroupés selon leur degré de chloration, dans le lard des grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton.

Concernant les dioxines, seule la 1, 2, 3, 6, 7, 8-HexaCDD a été retrouvé dans les échantillons de lard des grands dauphins du golfe normand-breton, avec des teneurs de $0,32 \pm 0,16 \text{ pg.g}^{-1}$ de lipides chez les juvéniles, de $0,59 \pm 0,08 \text{ pg.g}^{-1}$ de lipides chez les mâles adultes et de $0,58 \pm 0,58 \text{ pg.g}^{-1}$ de lipides chez les femelles adultes. Les 6 autres dioxines présentent des concentrations inférieures à la limite de quantification chez l'ensemble des individus.

La Figure 26 illustre la contribution de chaque PCDF (calculée à partir des concentrations massiques en pg.g^{-1} de lipides), regroupés selon leur degré de chloration, entre les juvéniles, les mâles et les femelles adultes. Les femelles ont été subdivisées en deux groupes selon qu'elles présentent de fortes (femelles 108 et 111) ou de faibles (femelles 114, 117 et 118) concentrations en PCDF. D'une manière générale, les hexachlorés sont les congénères prédominants pour les PCDF chez l'ensemble des individus. On remarque, cependant, des différences de profil entre les différentes catégories de statut. En effet, les juvéniles et les femelles faiblement contaminées (114, 117 et 118) montrent des proportions en tétrachlorés et pentachlorés supérieures à celles des mâles et des femelles fortement contaminées (108 et

111). Les profils des mâles et des femelles fortement contaminées sont quasi-identiques avec des proportions en hexachlorés très importantes et supérieures à celles des juvéniles et des femelles faiblement contaminées. La différence de profils entre les juvéniles et les mâles adultes témoigne d'une accumulation des hexachlorés avec l'âge chez les mâles et donc de la persistance de ces composés. Les femelles fortement contaminées paraissent suivre ce même modèle, ce qui suggère une augmentation des hexachlorés avec l'âge. En revanche, les femelles faiblement contaminées semblent avoir transféré de manière préférentielle les hexachlorés lors de la gestation et de la lactation.

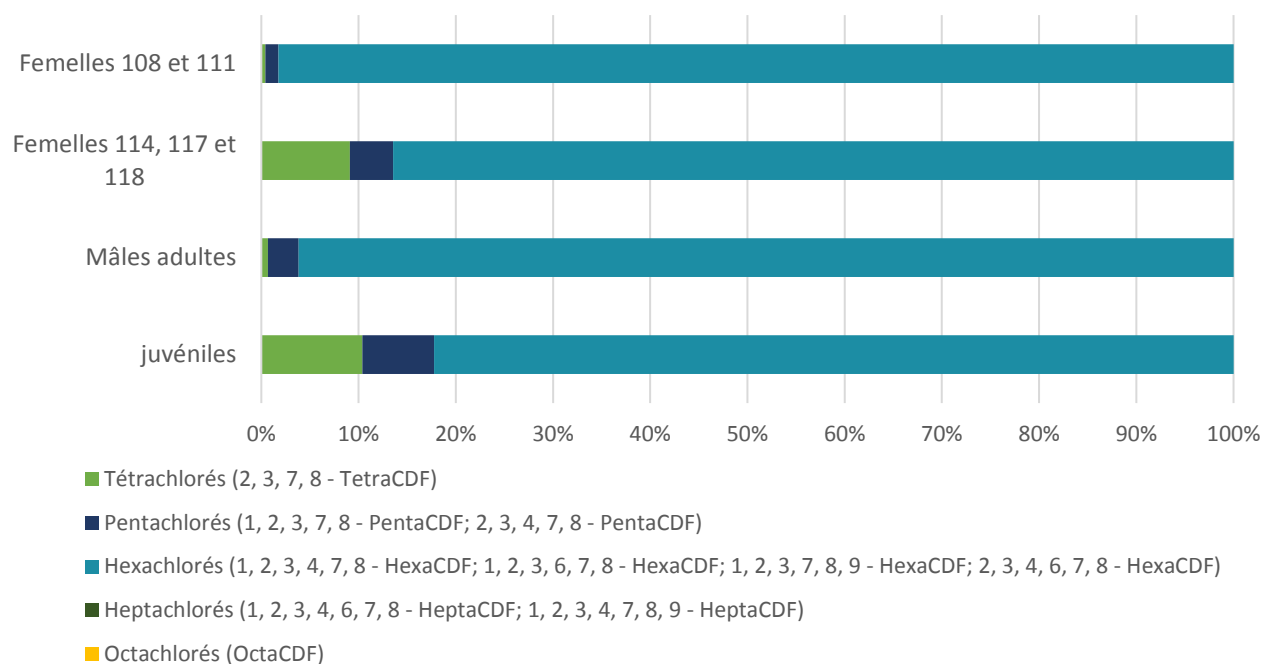


Figure 26 : Contribution en pourcentage de chaque PCDD (calculée à partir des concentrations en pg.g^{-1} de lipides), regroupés selon leur degré de chloration, par rapport à la concentration totale en ΣPCDD dans le lard des juvéniles, des mâles et des femelles adultes grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

3.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

L'analyse des 16 HAP classés prioritaires a été réalisée chez trois grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton (Tableau 9). Précisons que les HAP n'ont été recherchés que dans trois individus car ces composés se métabolisent rapidement dans l'organisme et s'accumulent donc peu dans les tissus des grands dauphins.

Ainsi, l'échantillonnage comprend un individu juvénile (femelle 124) et deux mâles adultes (125 et 126). Dans les échantillons, 11 HAP ont été retrouvés alors que 5 HAP présentent des concentrations inférieures à la LOQ, à savoir l'acénaphthylène, le fluoranthène, le benzo (k) fluoranthène, l'indéno (1,2,3-cd) pyrène et le dibenzo (a,h) anthracène. La somme totale en HAPs dans le lard est de 146 ng.g^{-1} de lipides chez le juvénile, de $15,2 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez le mâle 125 et de $160,6 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez le mâle 126.

Tableau 9 : Concentrations en HAP dans le lard et le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en ng.g⁻¹ de lipides.

	Femelle n°124	Mâle n°125		Mâle n°126
Âge	2 ans	10 ans		14 ans
Statut	Juvenile	Adulte		Adulte
Tissus analysés	Lard	Lard	Foie	Lard
Lipides (%)	28,5	52	26,2	19,1
Composé				
Naphtalène	124,9	5,8	12,8	36,3
Acénaphtylène	< 11,2	< 11,2	< 11,2	< 11,2
Acénaphène	21,2	< 1,1	1,6	< 1,1
Fluorène	< 1,1	1,7	2,6	2,7
Phénanthrène	< 1,1	4,4	3,5	5,3
Anthracène	< 1,1	1,5	< 1,1	6,8
Fluoranthène	< 1,1	< 1,1	< 1,1	< 1,1
Pyrène	< 1,1	1,8	< 1,1	< 1,1
Benzo (a) anthracène	< 1,1	< 1,1	1,4	22
Chrysène	< 1,1	< 1,1	1,4	12,8
Benzo (b) fluoranthène	< 1,1	< 1,1	< 1,1	4,6
Benzo (k) fluoranthène	< 1,1	< 1,1	< 1,1	< 1,1
Benzo (a) pyrène	< 1,1	< 1,1	< 1,1	13,1
Indéno (1,2,3-cd) pyrène	< 5,6	< 5,6	< 5,6	< 5,6
Dibenzo (a,h) anthracène	< 5,6	< 5,6	< 5,6	< 5,6
Benzo (g,h,i) périlène	< 5,6	< 5,6	< 5,6	57,1
ΣHAP	146,1	15,2	23,3	160,6

La Figure 27 représente le profil des HAP détectés dans le lard des trois individus analysés, à savoir le naphtalène, l'acénaphène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le benzo (a) anthracène, le pyrène, le chrysène, le benzo (b) fluoranthène, le benzo (a) pyrène et le benzo (g,h,i) périlène.

Le naphtalène est le HAP avec les concentrations les plus fortes pour le juvénile (n°124) et le mâle âgé de 10 ans (n°125) ; il représente respectivement 85 % et 38 % de la somme totale en HAP. Il est suivi par l'acénaphène pour le juvénile 124 (15 %) et le phénanthrène pour le mâle 125 (29 %). En revanche, le benzo (g,h,i) périlène est le HAP avec les teneurs les plus importantes pour le mâle âgé de 14 ans (n°126) ; il contribue à 36 % de la contamination totale en HAP, suivi par le naphtalène (23 %).

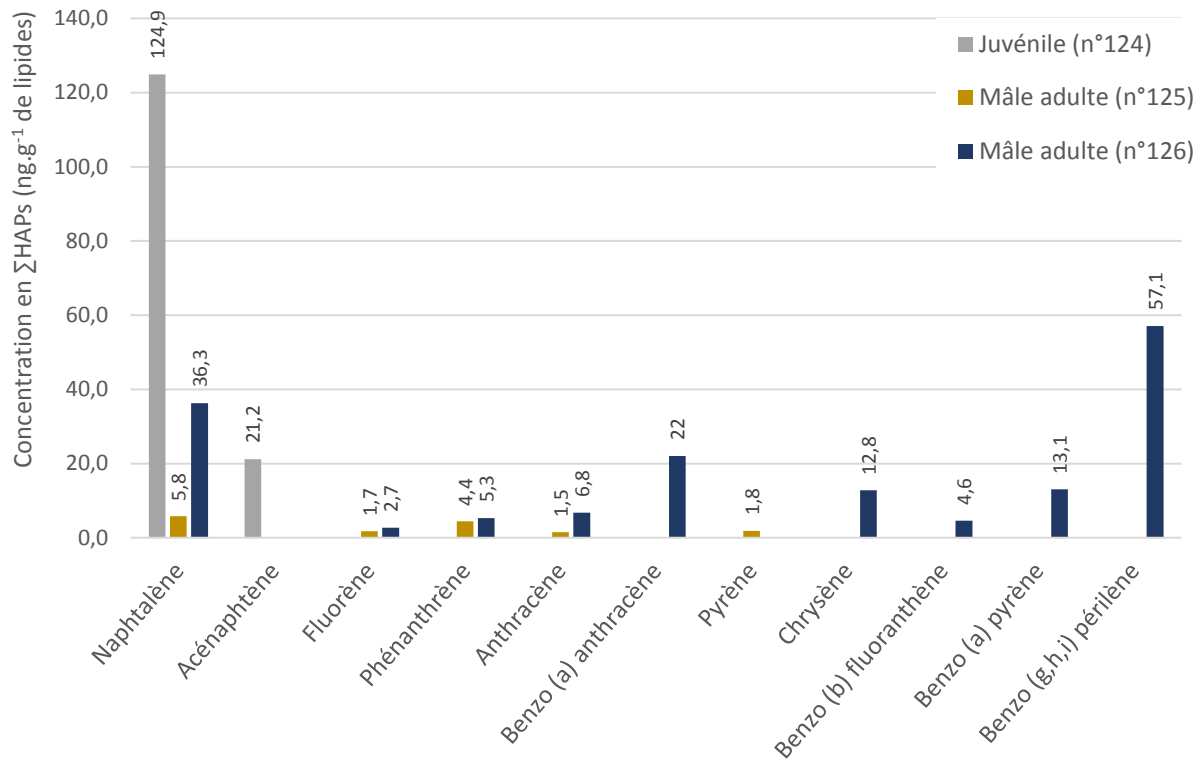


Figure 27 : Profil de contamination en HAP (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard de trois grands dauphins issus de la population du golfe normand-breton.

La Figure 28 illustre les proportions des HAP, regroupés selon leur nombre de noyaux aromatiques, chez les trois grands dauphins du golfe normand-breton (n°124, 125 et 126). On remarque ici une différence de profil entre les individus. En effet, les HAP à faible poids moléculaire (2-3 noyaux aromatiques), tels que le naphtalène et le phénanthrène, représentent la totalité de la charge en HAP chez le juvénile. Or, ces proportions en HAP de faible poids moléculaire paraissent diminuer chez le mâle adulte 125 et encore davantage chez le mâle adulte 126. A l'inverse, les taux de HAP à fort poids moléculaire (4-5 noyaux aromatiques) augmentent, en particulier chez le mâle adulte 126 (individu le plus âgé) qui possède de fortes concentrations en benzo (g,h,i) périlène et benzo (a) pyrène.

Les résultats obtenus semblent donc montrer une diminution des taux en HAP à faible poids moléculaire avec l'âge des animaux. En revanche, les HAP à fort poids moléculaire paraissent s'accumuler dans le lard avec l'âge des animaux.

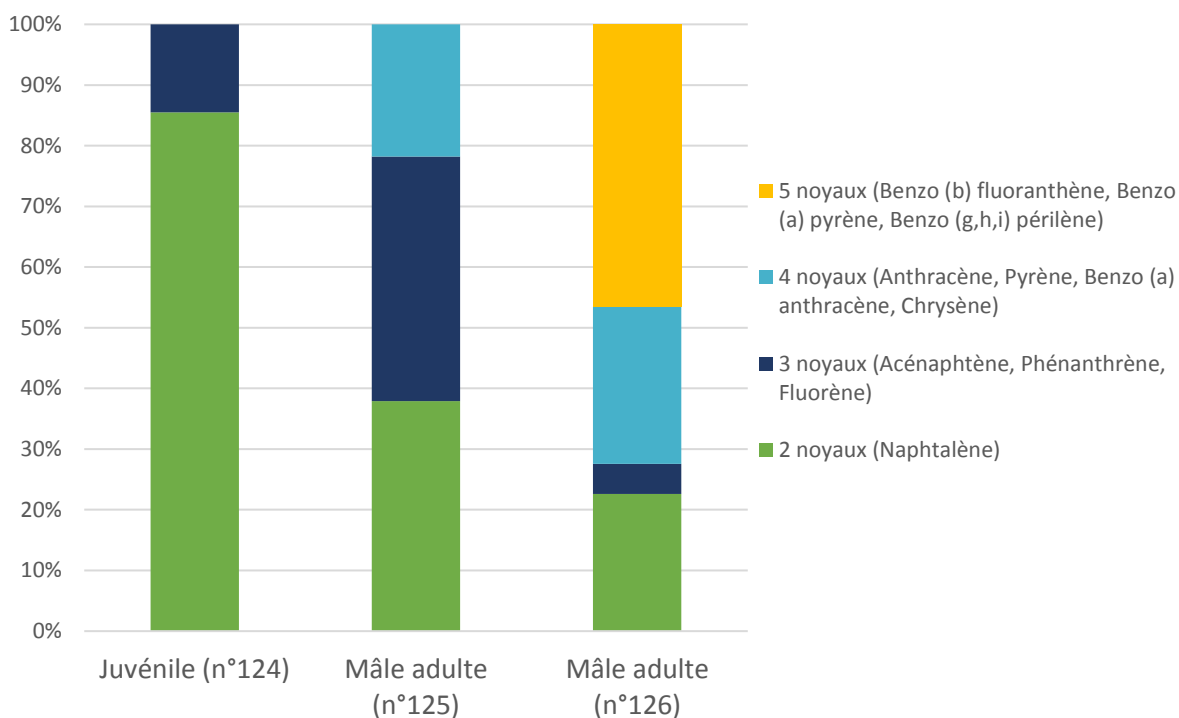


Figure 28 : Distribution en pourcentage de chaque HAP, regroupés selon leur nombre de noyaux aromatiques, par rapport à la concentration totale en Σ HAP, dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

3.3 Les phtalates

3.3.1 Les concentrations en phtalates

Dans cette étude, différents phtalates ont été recherchés dans le lard, le foie et le muscle des grands dauphins échoués du golfe normand-breton, à savoir le diéthylhexylphtalate (DEHP), le dibutylphtalate, le diisobutylphtalate, le diméthylphtalate, le diéthylphtalate, le dipropylphtalate, le dipentylphtalate, le dihexylphtalate et le diheptylphtalate (Tableau 10). Seul le DEHP, le dibutylphtalate et le diisobutylphtalate ont été retrouvés dans un nombre important d'échantillons. Ainsi, une moyenne a été calculée pour chacun de ces composés sur la base uniquement des échantillons qui présentaient une concentration mesurable. Les teneurs inférieures à la limite de quantification ne sont donc pas considérées. Pour rendre compte du nombre d'échantillons utilisés pour le calcul des moyennes, une fréquence de détection a été évaluée (Tableau 10).

Les teneurs en Σ phtalates déterminées dans les tissus des grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont relativement variables entre les individus, avec certaines valeurs inférieures à la limite de quantification et d'autres allant jusqu'à 440 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais. Les concentrations moyennes en Σ phtalates chez les mâles et les femelles sont respectivement de 232 \pm 128 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais et de 183 \pm 76 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais dans le lard, de 203 \pm 76 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais et de 258 \pm 123 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais dans le foie, et enfin de 254 \pm 70 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais et de 161 \pm 44 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais dans le muscle.

Tableau 10 : Concentrations en phtalates dans le lard, le foie et le muscle des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus.

Composés	Mâles						Femelles					
	Lard	*FD (%)	Foie	*FD (%)	Muscle	*FD (%)	Lard	*FD (%)	Foie	*FD (%)	Muscle	*FD (%)
n	8		7		7		7		6		7	
Diisobutylphtalate	107 (71,7) \pm 74,6 (< 32,8 - 219)	50	56,6 (57,5) \pm 17,1 (< 32,8 - 80,9)	71	69,7 (69,9) \pm 18,3 (< 32,8 - 89,3)	57	85,5 (85,5) \pm 20,7 (< 32,8 - 100)	29	76,5 (59,2) \pm 40,3 (43,2 - 142)	100	66,3 (68,5) \pm 12,5 (< 32,8 - 82)	71
Diméthylphtalate	< 32,8	0	< 32,8	14	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0
Diéthylphtalate	< 32,8	13	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	17	< 32,8	0
Dipropylphtalate	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0
Dibutylphtalate	< 32,8	13	90,9 (94,4) \pm 46,9 (< 32,8 - 159)	86	48,7 (48,8) \pm 15,9 (< 32,8 - 64,6)	43	< 32,8	14	88,5 (69,6) \pm 55,2 (48 - 199)	100	33,1 (34,6) \pm 3,2 (< 32,8 - 35,3)	43
Dipentylphtalate	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	17	< 32,8	0
Dihexylphtalate	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0
Diheptylphtalate	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0	< 32,8	0
Diéthylhexylphtalate (DEHP)	125 (125) \pm 47 (< 32,8 - 159)	25	55,6 (57,8) \pm 16,9 (< 32,8 - 77,4)	71	135 (135) \pm 49,8 (< 32,8 - 171)	29	98 (114) \pm 35,7 (< 32,8 - 123)	43	93,5 (74,6) \pm 66 (< 32,8 - 184)	67	61,5 (66) \pm 17,4 (< 32,8 - 76,2)	43
ΣPhtalates	232 (90,1) \pm 128 (33,2 - 377)		203 (161) \pm 76,4 (49,8 - 299)		254 (146) \pm 69,9 (49,8 - 254)		183 (194) \pm 75,8 (33,2 - 214)		258 (172) \pm 123 (143 - 440)		161 (127) \pm 43,6 (49,8 - 188)	

*FD : Fréquence de détection de la substance dans l'échantillonnage

La Figure 30 présente les fréquences de détection pour les trois phtalates (le dibutylphtalate, le DEHP et le diisobutylphtalate) détectés dans les échantillons et les compare entre les mâles et les femelles et entre les différents tissus. Les résultats mettent en évidence un pourcentage de détection pour les trois substances plus élevé dans le foie que dans le lard et le muscle. En effet, quasiment tous les individus possèdent des concentrations en phtalates dans le foie, alors que peu d'individus montrent des teneurs en phtalates dans le lard. Si la fréquence de détection entre les mâles et les femelles est relativement similaire, on note cependant une proportion légèrement plus importante de femelles détectées (présentant des concentrations en phtalates) que de mâles détectés dans l'ensemble des tissus.

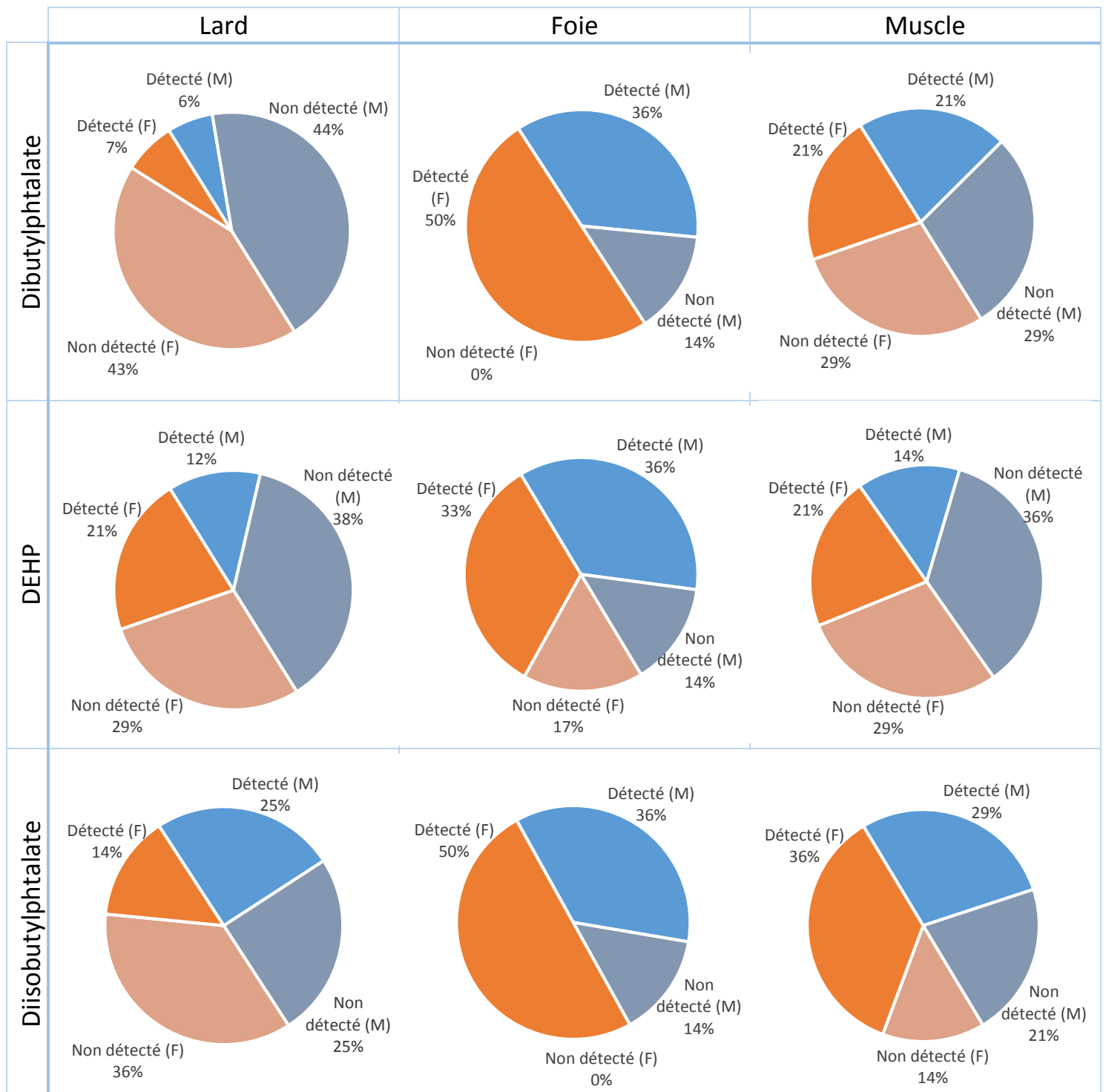


Figure 29 : Comparaison de la fréquence de détection (%) en phtalates dans le lard, le foie et le muscle en fonction du sexe chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton. (F : femelles ; M : mâles ; détecté : individu qui présente des concentrations en phtalates ; non-détecté : individu qui ne présente pas de concentrations en phtalates).

3.3.2 Influence du sexe et de l'âge

Les concentrations mesurées en dibutylphtalate, DEHP, et diisobutylphtalate sont relativement similaires, aussi bien entre les différents tissus qu'entre les mâles et les femelles de l'échantillonnage (Figure 30). Cela dit, les teneurs en DEHP semblent tout de même plus importantes dans le lard et dans le muscle que dans le foie. Il faut cependant garder à l'esprit que le DEHP a été détecté dans le lard de seulement 33 % et dans le muscle de seulement 35 % des individus de l'échantillonnage (mâles et femelles confondus). En revanche, le DEHP a été détecté dans le foie de 69 % des individus de l'échantillonnage (Figure 29). Les concentrations moyennes en DEHP dans le lard et dans le muscle sont donc moins représentatives que celles retrouvées dans le foie et sont certainement surestimées.

Le test de Mann-Whitney ne montre aucune différence de concentration en phtalates entre les mâles et les femelles de l'échantillonnage. Les femelles semblent tout de même transférer une partie de leur charge en phtalates vers leurs petits. En effet, un juvénile âgé de 2 ans (n°113), donc théoriquement encore allaité par sa mère, présente dans ses tissus des teneurs en DEHP, dibutylphtalate et diisobutylphtalate.

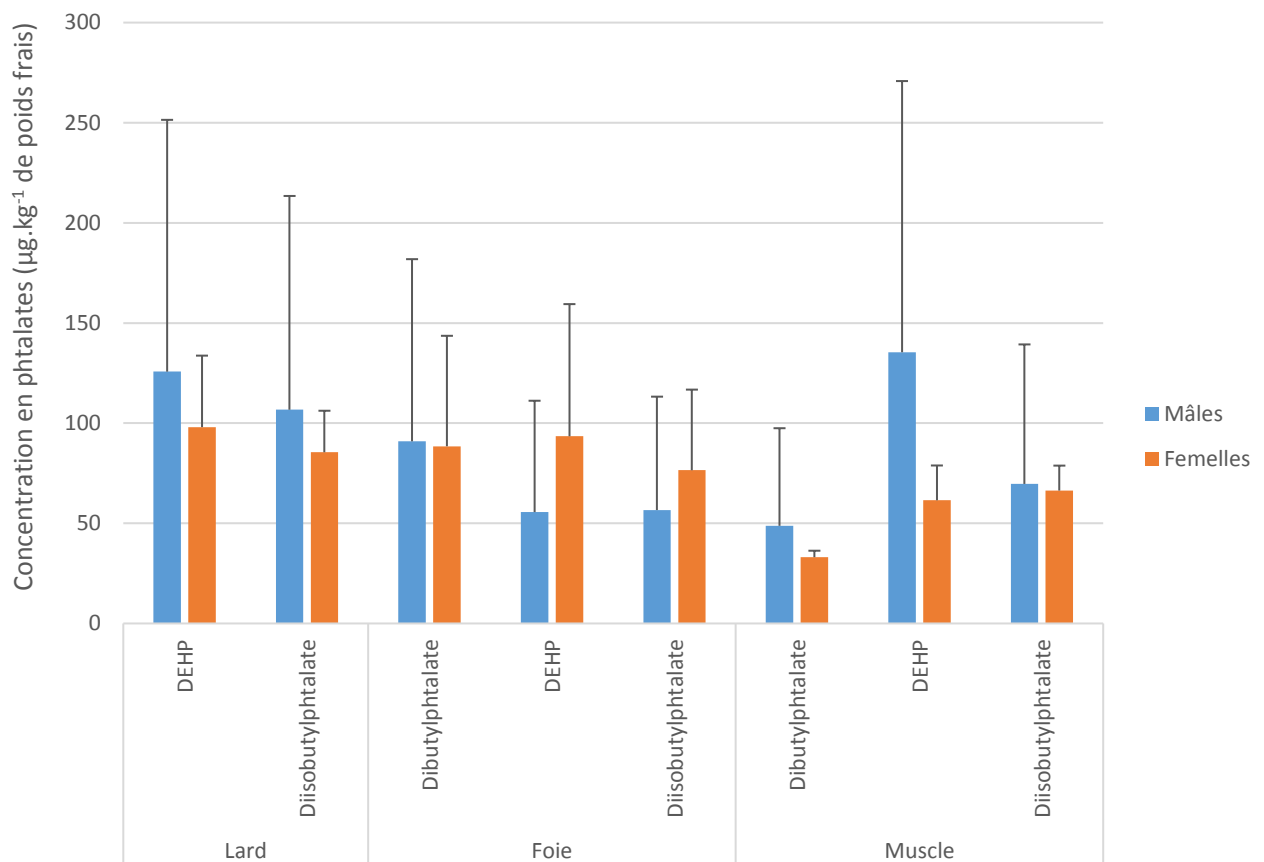


Figure 30 : Concentrations moyennes en phtalates ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le lard, le foie et le muscle en fonction du sexe des grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

Nos résultats ne montrent aucune relation entre l'âge des grands dauphins et les concentrations en dibutylphtalate et en diisobutylphtalates, aussi bien dans le lard, le foie ou le muscle (test de Spearman, $p > 0,05$). En revanche, une corrélation positive significative a été mise en évidence entre les teneurs en DEHP dans le foie et l'âge des animaux (test de Spearman, $p < 0,05$, $\rho = 0,6$; Figure 31). Le DEHP semble donc s'accumuler avec l'âge, ce qui témoigne de sa faible métabolisation. Cette relation n'est cependant pas retrouvée dans le lard ou le muscle des grands dauphins (test de Spearman, $p > 0,05$).

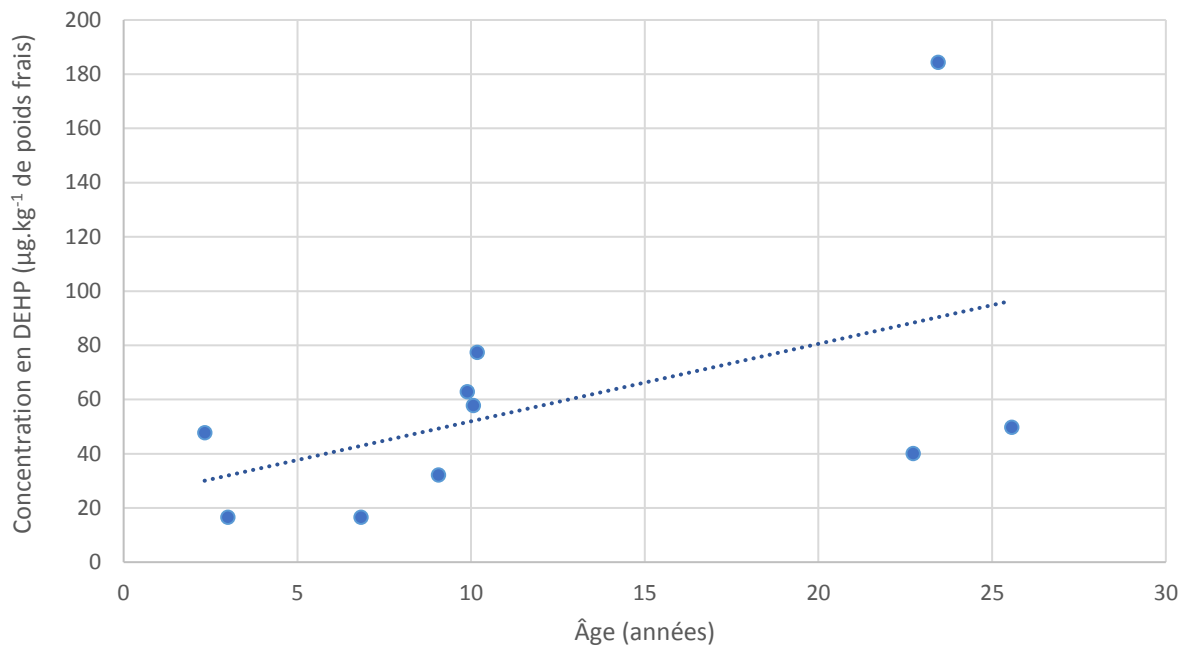


Figure 31 : Concentrations en DEHP (ng.g^{-1} de lipides) dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus (mâles et femelles confondus).

3.3.3 Corrélation entre les phtalates

Nos résultats ne montrent aucune corrélation entre les concentrations en phtalates dans le foie et celles dans le muscle et le lard (test de Spearman, $p > 0,05$). En revanche, les teneurs en dibutylphtalates et en diisobutylphtalates dans le foie sont corrélées positivement et significativement entre elles (test de Spearman, $p = 0,0001$, $\rho = 0,86$). Les rapports de concentration entre ces deux molécules sont relativement bien conservés chez l'ensemble des grands dauphins de la population du golfe normand-breton. Ainsi, les concentrations dans le foie en dibutylphtalates sont en moyenne 1,4 fois supérieures à celles en diisobutylphtalates (Figure 32). Aucune corrélation n'est apparue concernant le DEHP et les autres phtalates (test de Spearman, $p > 0,05$).

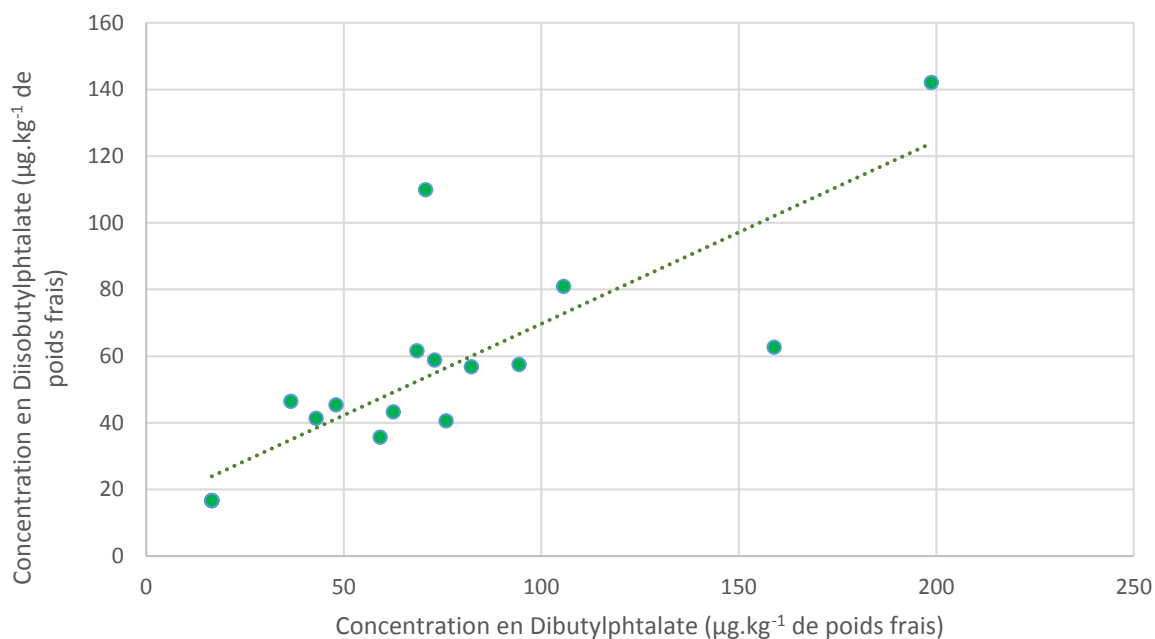


Figure 32 : Corrélation entre les concentrations en dibutylphthalate et celles en diisobutylphthalate ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

Une corrélation positive et significative est également retrouvée dans le muscle entre les concentrations en dibutylphthalates et en diisobutylphthalates (test de Spearman, $p = 0,0004$, $\rho = 0,81$). Cependant, à l'inverse du foie, ce sont les teneurs en diisobutylphthalates qui sont quasiment deux fois supérieures à celles en dibutylphthalates (Figure 33). Concernant le DEHP, aucune corrélation n'est mise en évidence avec les autres phthalates (test de Spearman, $p > 0,05$).

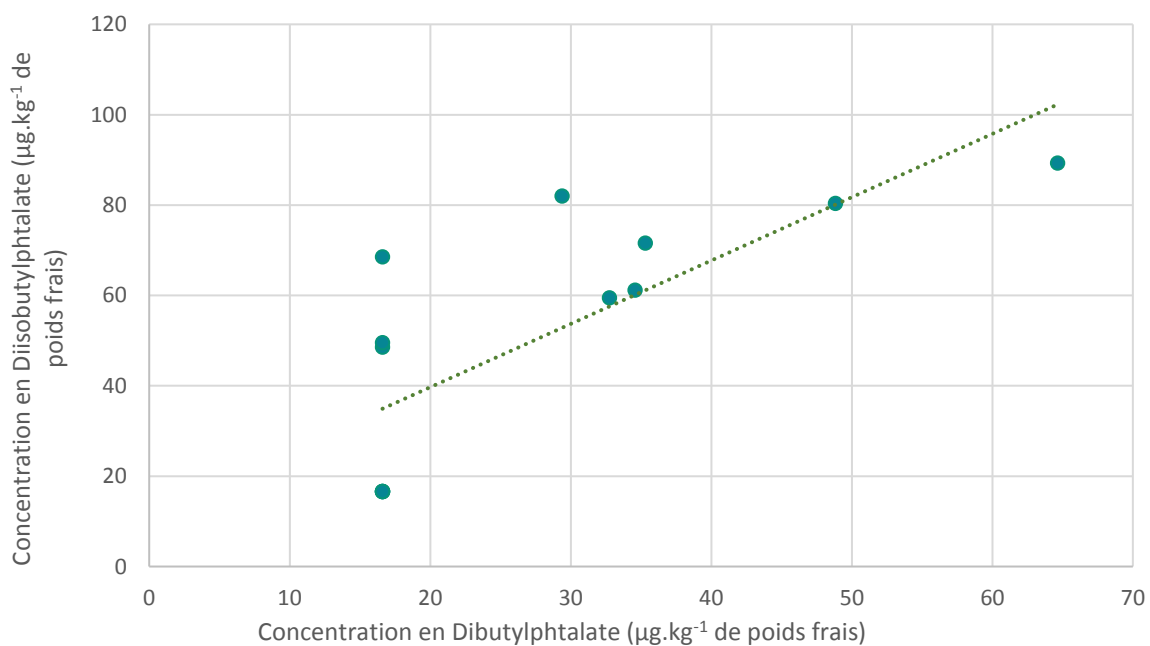


Figure 33 : Corrélation entre les concentrations en dibutylphthalate et celles en diisobutylphthalate ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le muscle des grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

3.4 Le Bisphénol A

Les concentrations en bisphénol A ont été déterminées dans le foie de quatre grands dauphins échoués et le lard d'un grand dauphin échoué de la population du golfe normand-breton (Tableau 11). Précisons que dans le cadre de cette étude l'analyse du bisphénol A a été limitée au foie de quelques individus pour des raisons techniques et financières (voir chapitre 4.1).

Concernant les analyses effectuées dans le foie, un seul individu montre une teneur en bisphénol A inférieure à la limite de détection et les trois autres individus présentent des quantités assez proches allant de 0,38 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids frais à 0,46 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids frais. La concentration moyenne en bisphénol A dans le foie des grands dauphins est de 0,36 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids frais. Ce résultat est très faible au regard des autres molécules recherchées dans cette étude. Bien que notre échantillonnage soit limité, le sexe et l'âge ne semblent pas avoir d'influence sur les concentrations en bisphénol A dans le foie.

Un seul échantillon de lard a été analysé pour le bisphénol A, ce qui ne permet pas de comparer la distribution de ce composé entre le lard et le foie. Toutefois, nos résultats ne montrent pas de différence de concentrations en bisphénol A entre les deux organes chez l'individu 121 (Tableau 11).

Tableau 11 : Concentrations en bisphénol A dans le foie et le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids frais.

N° échantillon	Tissu analysé	Sexe	Statut	Bisphénol A ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids frais)
121	Foie	F	Juvenile	0,38
121	Lard	F	Juvenile	< 0,46
117	Foie	F	Adulte	0,46
125	Foie	M	Adulte	0,44
123	Foie	M	Adulte	< 0,28

3.5 Les composés perfluorés

Dans notre étude, deux composés perfluorés ont été recherchés dans les échantillons de foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton, à savoir le perfluorooctane sulfonate (PFOS) et l'acide perfluorooctanoïque (PFOA). Les résultats obtenus montrent une absence quasi-totale du PFOA dans le foie des animaux (< LOQ), avec un seul individu présentant une teneur en PFOA de 5,6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids frais. En revanche, le PFOS est retrouvé dans tous les échantillons de foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton (Tableau 12). Ainsi, les concentrations moyennes en PFOS sont de 264 ± 150 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids frais chez les juvéniles, de 483 ± 239 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids frais chez les mâles adultes et de 238 ± 225 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids frais chez les femelles adultes.

Tableau 12 : Concentrations en PFOS dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus.

Composés	Juveniles	Mâles adultes	Femelles adultes
	n = 3	n = 5	n = 5
PFOS	264 (330) \pm 150 (92,2 - 369)	483 (427) \pm 239 (195 - 835)	238 (165) \pm 225 (90,5 - 636)

La Figure 34 illustre les différences de concentrations en PFOS dans le foie entre les juvéniles, les mâles adultes et les femelles adultes. Nos résultats tendent à montrer une influence du sexe et de l'âge sur les teneurs en PFOS. En effet, les mâles adultes présentent une concentration moyenne en PFOS supérieure à celles des juvéniles et des femelles. Cependant, le test de Kruskal-Wallis ne met pas en évidence de différences significatives entre ces trois groupes ($p = 0,11$). En revanche, le test de Mann-Whitney indique des concentrations significativement plus fortes chez les mâles (juvéniles et adultes confondus) que chez les femelles (juvéniles et adultes confondus) ($p = 0,035$). En effet, toutes les femelles, à l'exception d'une seule (femelle n°108), possèdent des teneurs inférieures à $170 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais, tandis que tous les mâles font état de quantités supérieures à $190 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais. Si on écarte la femelle 108 du test statistique, le test de Kruskal-Wallis révèle un niveau de contamination en PFOS significativement plus fort chez les mâles adultes que chez les femelles adultes ($p = 0,029$). Ce résultat tend à prouver que les femelles adultes transfèrent une partie de leur charge en PFOS vers leur fœtus ou leur nouveau-né. Les concentrations en PFOS retrouvées chez les individus âgés de moins de 3 ans paraissent confirmer cette transmission.

La différence de quantité en PFOS entre les juvéniles et les mâles adultes laisse penser à une accumulation de cette substance avec l'âge chez les grands dauphins. Toutefois, aucune corrélation entre les concentrations en PFOS et l'âge des animaux n'a été trouvée (test de Spearman, $p = 0,66$, $\rho = 0,26$). Il est important de noter que l'ensemble des mâles adultes de notre échantillonnage sont âgés entre 9 et 10 ans. Par conséquent, ce faible éventail d'âge ne permet sans doute pas de constater un réel effet de l'âge des mâles sur les concentrations de PFOS.

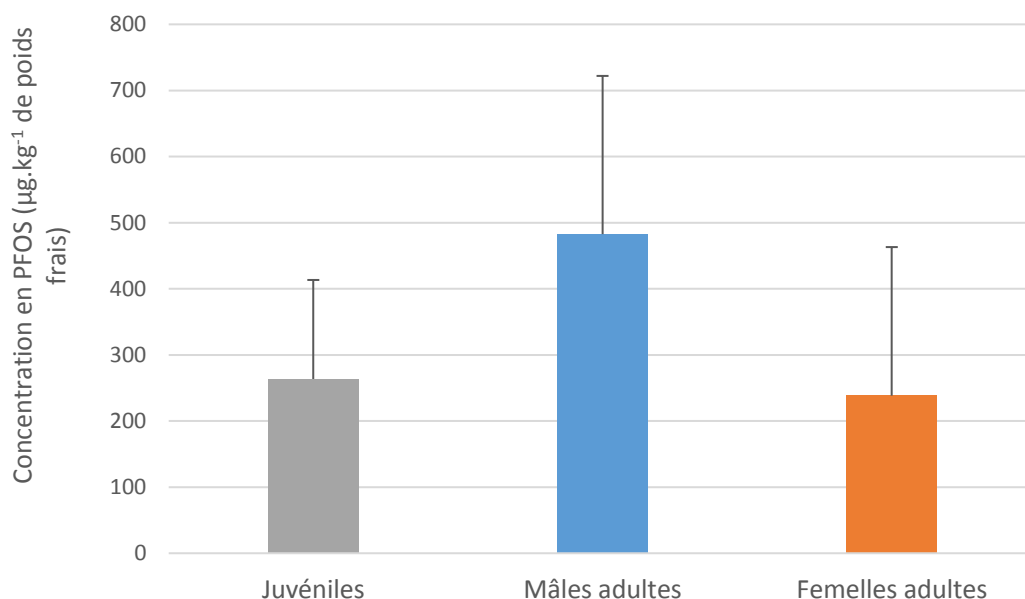


Figure 34 : Concentrations moyennes en PFOS ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de leur statut : juvéniles, mâles adultes et femelles adultes. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

3.6 Les organoétains

Le Tableau 13 présente les concentrations mesurées en monobutylétain (MBT), dibutylétain (DBT), tributylétain (TBT) et triphénylétain (TPHT) dans des échantillons de foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Parmi les organoétains, le DBT est le composé principalement retrouvé suivi par le MBT et enfin le TBT. En revanche, le TPHT n'a été détecté dans aucun des échantillons.

La somme totale en Σ organoétains est de $10,3 \pm 5,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les juvéniles, de $13,1 \pm 15,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les mâles adultes et de $107 \pm 81,4 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les femelles adultes.

Tableau 13 : Concentrations en organoétains (MBT, DBT et TBT) dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus.

Composés	Juvéniles	Mâles adultes	Femelles adultes
	n = 3	n = 5	n = 5
Monobutylétain (MBT)	2 (2,6) \pm 1,2 (0,62 - 2,8)	2,5 (0,3) \pm 3,8 (< 0,6 - 9,2)	19,5 (12,9) \pm 16,6 (4,5 - 47,6)
Dibutylétain (DBT)	4,1 (2,6) \pm 3,8 (1,3 - 8,5)	8,4 (4,6) \pm 9,9 (< 0,6 - 24,5)	78,6 (62,5) \pm 62,4 (7,3 - 161)
Tributylétain (TBT)	4,1 (2,3) \pm 3,3 (2,2 - 7,9)	2,2 (2) \pm 2,4 (< 0,6 - 6,1)	9,1 (7,9) \pm 6,7 (2 - 19,2)
Triphénylétain (TPHT)	< 0,6	< 0,6	< 0,6
Σorganoétains	10,3 (13,1) \pm 5,3 (4,1 - 13,6)	13,1 (5,2) \pm 15,9 (< 1,8 - 39,8)	107 (90) \pm 81,4 (13,8 - 220)

Tous les organoétains sont corrélés positivement et significativement entre eux (test de Spearman, $p < 0,05$), avec une corrélation très forte entre le DBT et le MBT (Tableau 14 et Figure 35). Ainsi, les concentrations en DBT sont en moyenne trois fois supérieures à celles en MBT et quatre fois supérieures à celles en TBT. Les teneurs en MBT sont, quant à elles, environ deux fois supérieures à celles en TBT. Ces relations entre les différents organoétains ne sont pas surprenantes car la métabolisation du TBT par les mammifères marins conduit à sa débutylation et à la production de DBT et MBT.

Tableau 14 : Matrice de corrélation (coefficient de Spearman) entre les organoétains (MBT, DBT et TBT) chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

	DBT	MBT	TBT
DBT	1		
MBT	0,92	1	
TBT	0,68	0,72	1

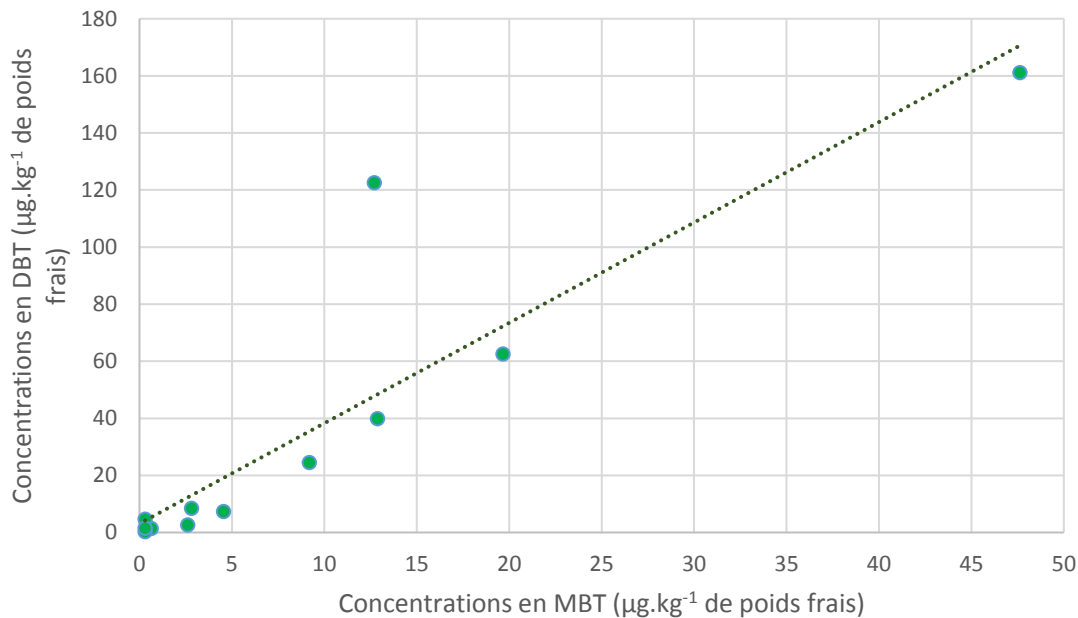


Figure 35 : Corrélation entre les concentrations ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) en dibutylétain (DBT) et monobutylétain (MBT) dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

Les résultats obtenus montrent que les mâles adultes et les juvéniles présentent des concentrations relativement similaires et aucune différence significative n'a été mise en évidence (Figure 36). En revanche, les femelles adultes sont significativement plus contaminées en Σ organoétains que les juvéniles et les mâles adultes (test de kruskal-wallis, $p < 0,05$). La présence d'organoétains chez les juvéniles âgés de moins de 3 ans tend à prouver l'existence d'un transfert chez la mère de ces composés via la gestation et/ou la lactation. L'âge ne semble pas être un facteur qui influence les concentrations en organoétains, aussi bien chez les mâles que chez les femelles (test de Spearman, $p > 0,05$). Précisons tout de même que notre jeu de données ne permet pas de vraiment vérifier ce facteur, l'âge de tous les mâles adultes de l'échantillonnage se situant entre 9 et 10 ans et celui de toutes les femelles adultes tournant aux alentours de 25 ans.

La Figure 36 met également en lumière la prédominance du DBT chez les mâles adultes et chez les femelles adultes. Chez les juvéniles, en revanche, les concentrations en TBT et DBT sont identiques. Toutefois, si l'on considère uniquement les deux individus âgés de moins de trois ans, on constate que le TBT est le composé majoritaire.

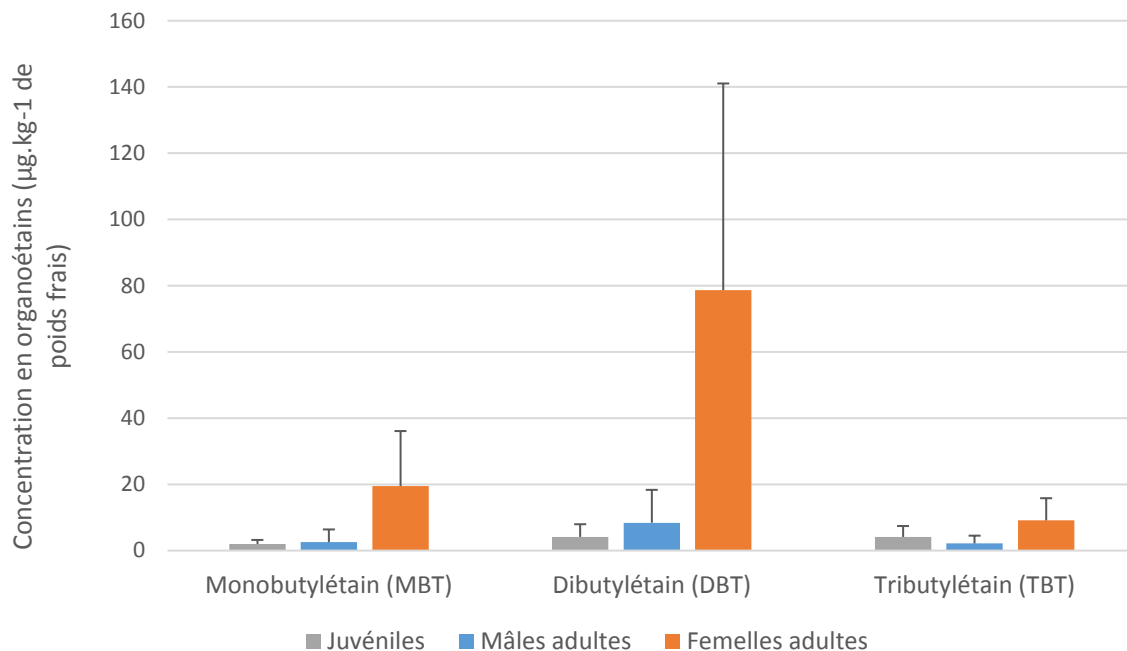


Figure 36 : Concentrations moyennes en MBT, DBT et TBT ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de leur statut : juvéniles, mâles adultes et femelles adultes. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

La Figure 37 illustre les proportions relatives des différents organoétains dans le foie en fonction du statut des grands dauphins. Les profils de contamination des juvéniles est très différent de celui des mâles et des femelles adultes. En effet, les juvéniles montrent des proportions en TBT beaucoup plus fortes et, à l'inverse, des proportions en DBT plus faibles que chez les mâles et les femelles adultes.

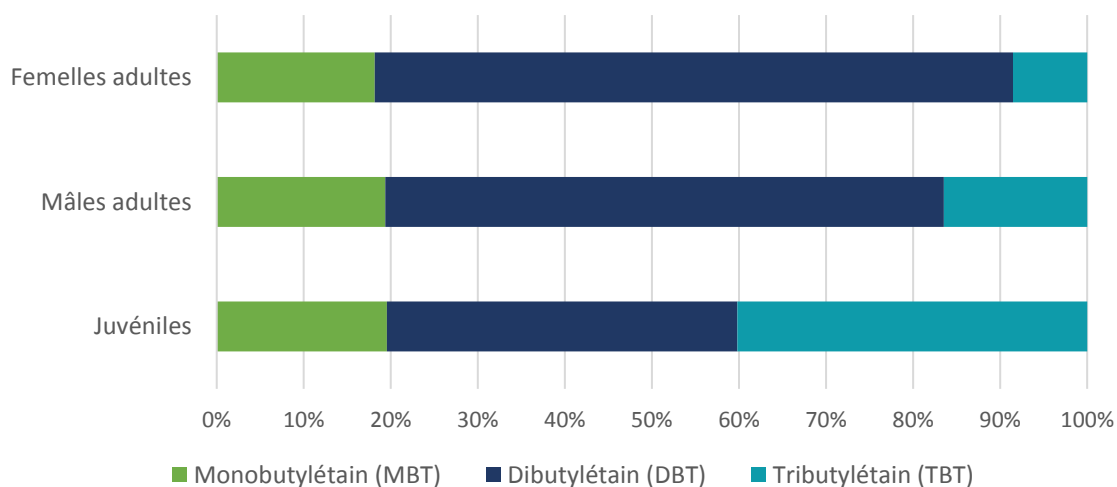


Figure 37 : Distribution en pourcentage des organoétains (MBT, DBT et TBT) dans le foie des juvéniles, des mâles adultes et des femelles adultes grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

Lorsque l'on compare les concentrations en Σ organoétains des femelles adultes de notre échantillonnage avec leur année d'échouage, l'on constate un déclin ces concentrations dans le temps. En effet, les femelles échouées en 1999 (n°117 et 120) sont beaucoup plus contaminées que celles échouées en 2007 (n°108 et 111) et en 2010 (n°118) (Figure 38). Rappelons ici que les femelles adultes de notre échantillonnage ont toutes un âge assez proche (~25 ans). Elles forment donc un groupe relativement homogène. Ainsi, le test de Spearman met en évidence une corrélation négative et significative entre les concentrations en Σ organoétains et l'année d'échouage des femelles adultes ($p = 0,01$, $\rho = -0,95$). Cette corrélation négative est également retrouvée lorsque l'on considère l'ensemble des individus (mâles et femelles confondus) de notre échantillonnage ($p = 0,03$, $\rho = -0,60$).

Ce constat pourrait donc témoigner d'une atténuation des concentrations en organoétains dans le milieu marin. Bien entendu, la très faible représentativité de nos résultats, avec un échantillonnage de cinq femelles seulement, ne permet pas d'attester d'un réel déclin des organoétains dans l'environnement.

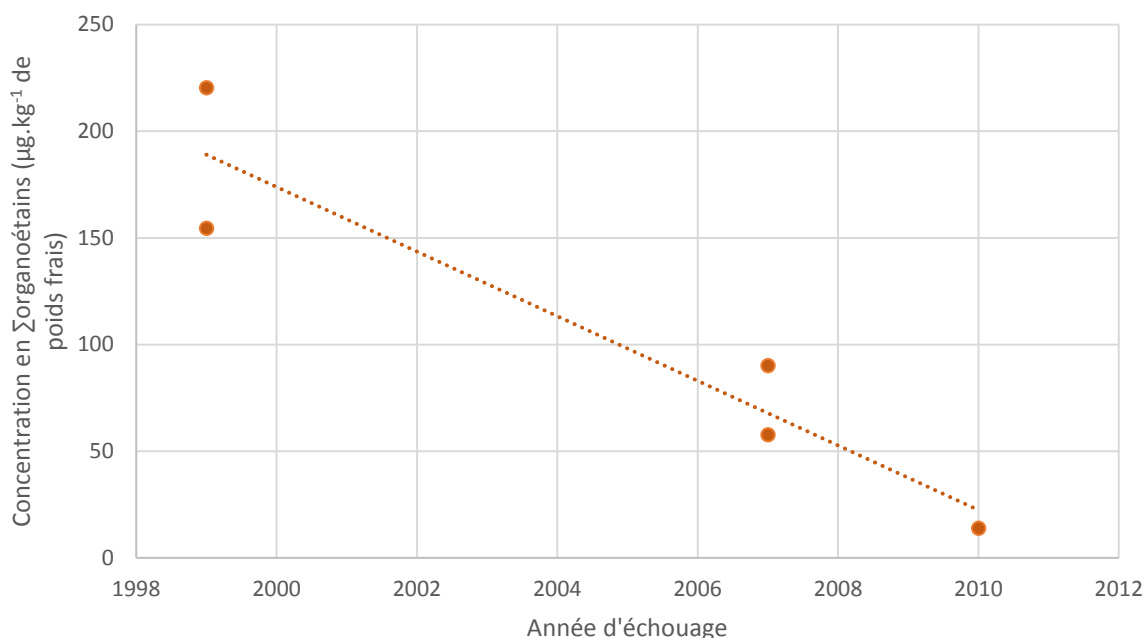


Figure 38 : Concentrations en Σ organoétains ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des femelles adultes grands dauphins échouées du golfe normand-breton en fonction de leur année d'échouage.

3.7 Les éléments métalliques

3.7.1 Le mercure

Les concentrations en mercure totale (T-Hg) ont été déterminées dans les prélèvements de peau des grands dauphins échoués du golfe normand-breton (Tableau 15). Le T-Hg a été retrouvé dans tous les échantillons avec des concentrations allant de $4,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec à $17,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec.

Tableau 15 : Concentrations moyennes en mercure total (T-Hg) dans la peau des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec et en $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus.

Composés	Juveniles	Mâles adultes	Femelles adultes
	n = 2	n = 3	n = 2
T-Hg ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec)	4,8 (4,8) \pm 0,32 (4,5 - 5)	8,5 (6,5) \pm 3,6 (6,4 - 12,6)	13,8 (13,8) \pm 4,7 (10,5 - 17,2)
T-Hg ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais)	1,9 (1,9) \pm 0,5 (1,5 - 2,2)	6,1 (5,7) \pm 2,6 (3,7 - 8,8)	6,8 (6,8) \pm 1,1 (6,1 - 7,6)

La Figure 39 illustre les différences de concentrations moyennes en T-Hg entre les juvéniles ($4,8 \pm 0,32 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec), les mâles adultes ($8,5 \pm 3,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec) et les femelles adultes ($13,8 \pm 4,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec). Le test de Kruskal-Wallis ne met en évidence aucune différence significative entre les quantités en T-Hg des juvéniles, des mâles adultes et des femelles adultes ($p = 0,107$). Les femelles adultes semblent tout de même accumuler des teneurs plus importantes en T-Hg que les mâles et les juvéniles. Il est néanmoins difficile de savoir si cette forte concentration en T-Hg résulte de l'influence du sexe ou de l'âge des grands dauphins, puisque les femelles adultes de notre échantillonnage sont beaucoup plus âgées (~ 25 ans) que les mâles adultes (~ 10 ans).

Enfin, les concentrations en T-Hg retrouvées chez les juvéniles âgés de moins de trois ans suggèrent un transfert important de ces composés de la mère vers son petit via la gestation et la lactation.

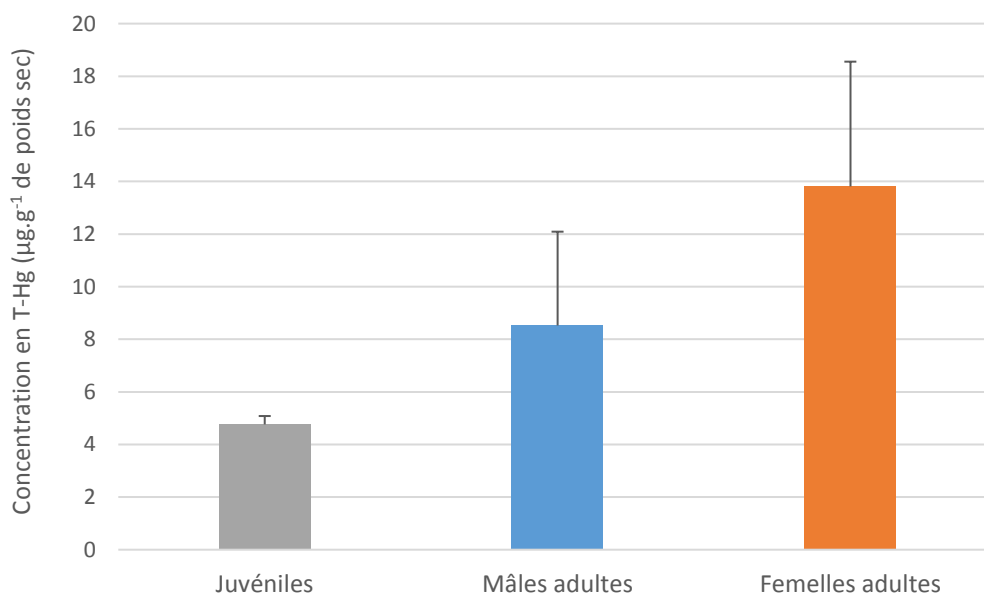


Figure 39 : Concentrations moyennes en T-Hg ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec) dans la peau des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de leur statut : juvéniles, mâles adultes et femelles adultes. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

La Figure 41 met en relation les quantités en T-Hg avec l'âge des grands dauphins échoués du golfe normand-breton (mâles et femelles confondus). Le test de Spearman montre qu'il existe une corrélation positive significative entre l'âge des grands dauphins de notre échantillonnage et leur concentration en T-Hg ($p < 0,05$, $\rho = 0,75$). Nos résultats tendent donc à prouver que les teneurs en T-Hg augmentent avec l'âge des animaux.

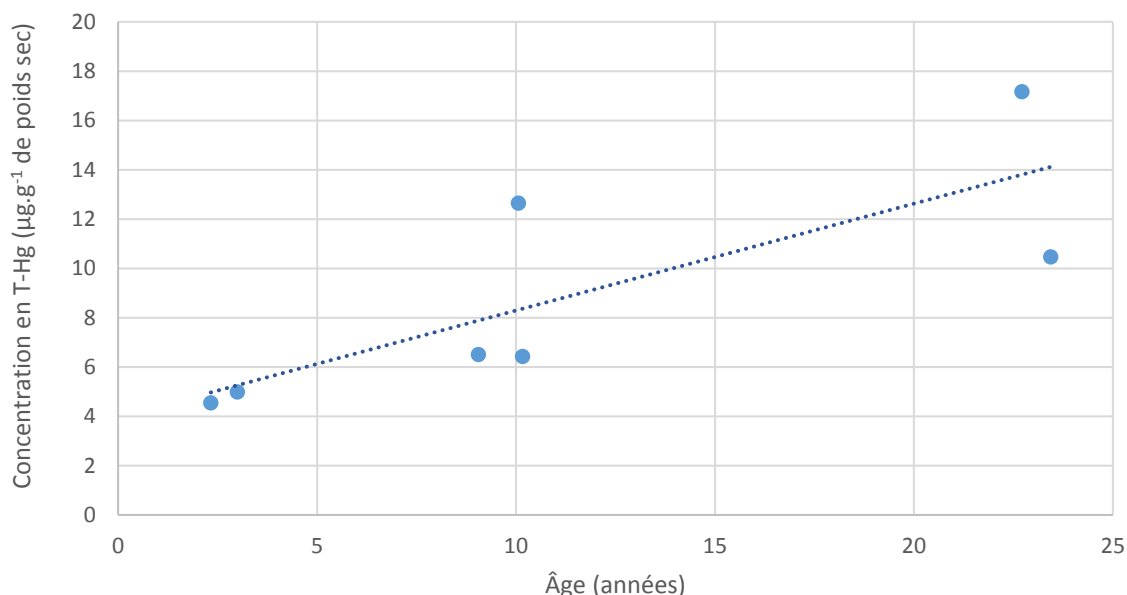


Figure 40 : Concentrations en T-Hg ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec) dans la peau des grands dauphins échoués de la population du golfe normand-breton en fonction de l'estimation de l'âge des individus (mâles et femelles confondus).

3.7.2 Les autres éléments métalliques

Plusieurs éléments métalliques ont été recherchés dans les échantillons de foie et de rein des grands dauphins du golfe normand-breton, à savoir l'argent, le cuivre, le nickel, le plomb et le cadmium. Le Tableau 16 présente les résultats obtenus pour ces différents éléments métalliques en fonction du tissu analysé et du statut des individus : juvéniles, mâles adultes et femelles adultes. Il apparaît que certains éléments présentent des concentrations plus importantes dans le foie, c'est le cas de l'argent et du cuivre, tandis que d'autres présentent des quantités plus élevées dans le rein, comme le nickel et le cadmium. Enfin, les teneurs en plomb sont similaires entre le foie et le rein.

Tableau 16 : Concentrations moyennes en argent, cuivre, nickel, plomb et cadmium dans le foie et le rein des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (médiane) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus.

Composés	Tissus	Juvéniles	Mâles adultes	Femelles adultes
		$\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais	$\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais	$\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais
Argent	Foie	0,43 (0,11) \pm 0,57 (0,09 - 1,1) n=3	1,2 (0,82) \pm 1,1 (0,03 - 3) n=5	2,4 (2,7) \pm 1,3 (0,64 - 3,6) n=4
	Rein	0,02 (0,01) \pm 0,02 (< 0,01 - 0,05) n=3	0,06 (0,08) \pm 0,04 (< 0,01 - 0,09) n=4	0,19 (0,15) \pm 0,09 (0,13 - 0,3) n=3

Cuivre	Foie	34,6 (8) ± 49,2 (4,4 - 91) n=3	6,8 (4,7) ± 5,5 (2 - 15) n=5	4,8 (5) ± 1,7 (2,9 - 6,2) n=4
	Rein	3,2 (3,3) ± 0,3 (2,8 - 3,4) n=3	3,6 (3,6) ± 0,4 (3,2 - 4,1) n=4	4 (2,9) ± 2,2 (2,6 - 6,6) n=3
Nickel	Foie	< 0,02	< 0,02	< 0,02
	Rein	0,03 (0,02) ± 0,03 (< 0,01 - 0,07) n=3	0,04 (0,03) ± 0,04 (< 0,01 - 0,09) n=4	0,12 (0,06) ± 0,15 (< 0,01 - 0,3) n=3
Plomb	Foie	0,02 (0,02) ± 0,01 (< 0,02 - 0,03) n=3	0,04 (0,02) ± 0,04 (< 0,02 - 0,1) n=5	0,06 (0,05) ± 0,03 (0,03 - 0,09) n=4
	Rein	< 0,01	0,06 (0,01) ± 0,09 (< 0,01 - 0,16) n=4	0,09 (0,06) ± 0,06 (0,04 - 0,16) n=3
Cadmium	Foie	0,03 (0,02) ± 0,02 (< 0,02 - 0,06) n=3	0,06 (0,02) ± 0,07 (< 0,02 - 0,2) n=5	0,09 (0,07) ± 0,04 (0,05 - 0,2) n=4
	Rein	0,1 (0,01) ± 0,16 (< 0,01 - 0,29) n=3	0,16 (0,14) ± 0,07 (0,1 - 0,33) n=4	0,38 (0,34) ± 0,16 (0,34 - 0,55) n=3

La Figure 41 représente les concentrations des différents éléments métalliques analysés dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Le cuivre est l'élément le plus abondant dans le foie des individus de l'échantillonnage, suivi par l'argent, puis le cadmium et enfin le plomb. Le nickel, quant à lui, n'a été détecté dans aucun des échantillons de foie.

Nos résultats ne montrent aucune différence significative entre les statuts des grands dauphins (juvéniles, mâles adultes, femelles adultes) et les concentrations des différents éléments métalliques (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$). Néanmoins, les femelles semblent accumuler les éléments métalliques en plus grandes quantités (à l'exception du cuivre) que les mâles adultes et les juvéniles. A l'instar du mercure, il est difficile de savoir si ces plus fortes concentrations en éléments métalliques mesurées chez les femelles résultent de l'influence du sexe ou de l'âge des animaux. En effet, rappelons que dans notre échantillonnage les femelles adultes sont toutes âgées d'environ 25 ans, alors que les mâles adultes sont tous âgés d'environ 10 ans. Cela dit, le test de Spearman met en évidence une corrélation positive significative entre l'âge des grands dauphins échoués (mâles et femelles confondus) et leurs concentrations en argent, en cadmium et en plomb ($p < 0,05$). Le cuivre, quant à lui, est plus important chez les juvéniles au regard des teneurs existantes chez les mâles et chez les femelles adultes.

Enfin, il est intéressant de noter que le cadmium et le plomb ne sont pas détectés dans les prélèvements de foie des individus âgés de moins de trois ans. En revanche, ces derniers possèdent des concentrations en cuivre et en argent, ce qui suggère le transfert de ces éléments via la gestation et la lactation.

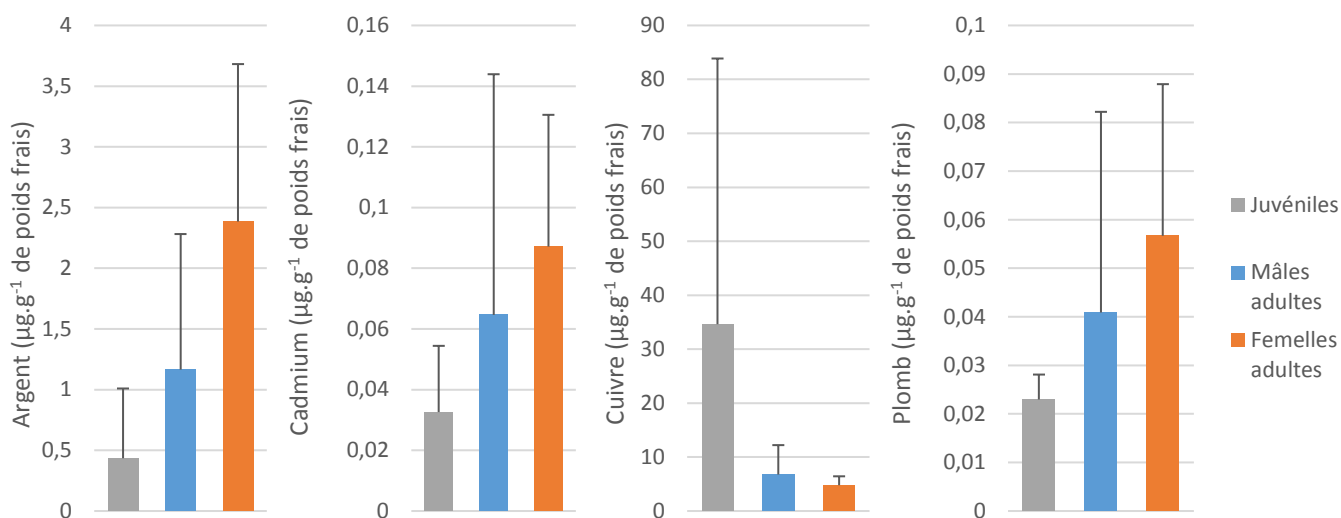


Figure 41 : Concentrations moyennes en argent, cadmium, cuivre et plomb ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de leur statut : juvéniles, mâles adultes et femelles adultes. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

Le cuivre est également l'élément métallique majoritairement présent dans les échantillons de rein des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Viennent ensuite le cadmium, puis, par ordre décroissant l'argent, le nickel et le plomb (Figure 42). D'une manière générale, les femelles adultes présentent des concentrations plus fortes pour tous les éléments métalliques que les mâles adultes et les juvéniles. Toutefois, seules les quantités d'argent sont significativement plus grandes chez les femelles adultes que chez les juvéniles (Kruskal-Wallis, $p = 0,03$). On note également une différence significative en cadmium entre les mâles et les femelles (adultes et juvéniles confondus), avec les femelles plus contaminées en cadmium que les mâles (Mann-Whitney, $p = 0,042$). Comme pour les échantillons de foie, il est difficile d'attribuer cette différence de concentration à l'effet du sexage ou de l'âge. En effet, le test de Spearman met en évidence des corrélations positives et significatives entre l'âge des grands dauphins (mâles et femelles confondus) et les teneurs en argent, en cadmium et en plomb ($p < 0,05$). Ces éléments semblent donc augmenter avec l'âge des individus. En revanche, le cuivre et le nickel ne semblent pas augmenter avec l'âge (test de Spearman, $p > 0,05$).

Enfin, les juvéniles âgés de moins de trois ans possèdent des concentrations en cuivre et en nickel dans leurs reins ce qui laisse supposer un transfert de ces éléments des femelles via la gestation et la lactation. A l'inverse, le cadmium, le plomb et l'argent ne sont pas détectés chez ces individus.

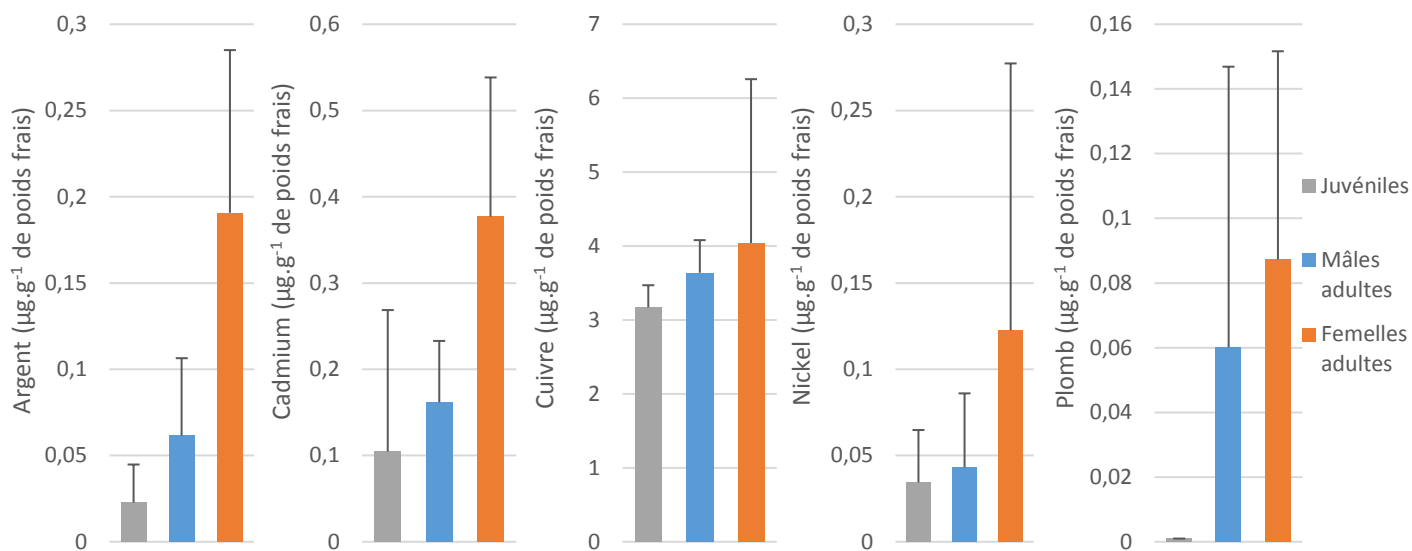


Figure 42 : Concentrations moyennes en argent, cadmium, cuivre, nickel et plomb ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais) dans le rein des grands dauphins échoués du golfe normand-breton en fonction de leur statut : juvéniles, mâles adultes et femelles adultes. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

4 Discussion

4.1 Remarques sur la méthodologie

Avant d'entrer dans le vif de la discussion des résultats obtenus dans le cadre de cette étude, il nous paraît important de rappeler ici quelques choix méthodologiques incontournables.

Premièrement, l'échantillonnage de cette étude repose sur un nombre relativement faible d'individus ($n = 16$). Cela s'explique par le fait que peu de grands dauphins s'échouent sur les côtes de la mer de la Manche et encore moins à l'état frais (code de décomposition entre 1 et 3). A titre d'exemple, seulement 5 grands dauphins ont pu être échantillonnés entre 2014 et 2016, c'est-à-dire pendant la durée de l'étude. A cela s'ajoutent des problèmes de conservation des prélèvements sur le long terme. En effet, certains prélèvements ont été écartés de notre échantillonnage pour l'analyse des polluants en raison d'un état de dégradation trop important dû aux conditions de congélation. Au final, le petit nombre d'individus échantillonnés entraîne une faiblesse dans l'interprétation statistique des résultats obtenus dans cette étude. Certains tests statistiques ne sont pas significatifs à cause du manque de représentativité de notre échantillonnage. Précisons tout de même que la grande majorité des publications scientifiques font face à cette difficulté et qu'elles reposent souvent sur un échantillonnage encore plus réduit que celui utilisé ici.

Deuxièmement, certaines molécules sont particulièrement difficiles à extraire, à purifier et à analyser sans interférence. Dans le cadre de cette étude, nous avons rencontré une difficulté analytique avec le bisphénol A. Ce polluant a été une première fois analysé par le laboratoire Alpa Chimies de Rouen. Les résultats obtenus montraient de très fortes concentrations pour ce composé dans nos échantillons (Zanuttini, 2015b). Or, ces concentrations sont apparues peu cohérentes avec le comportement de cette molécule qui a plutôt un faible potentiel de bioaccumulation dans les organismes vivants. Nous avons donc choisi de réaliser une contre-expertise du bisphénol A dans un second laboratoire d'analyse, le laboratoire LABERCA. Ce dernier a mis en évidence des concentrations en bisphénol A environ 200 fois plus faibles dans nos échantillons. Ces deux résultats contradictoires ont montré qu'une erreur dans le protocole analytique du laboratoire Alpa Chimies a engendré de faux résultats pour le bisphénol A. Cet exemple illustre bien à quel point il est délicat de développer des procédés analytiques fiables pour certaines molécules.

Troisièmement, nos analyses concernant le mercure porte sur des échantillons de peau et non sur des échantillons de foie. En effet, il n'a pas été possible de rechercher les teneurs en T-Hg dans le foie en raison de la saturation de l'appareillage au moment de l'analyse des échantillons. Cette saturation laisse présager de très fortes concentrations en T-Hg dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. C'est pourquoi, pour compléter nos résultats sur le mercure, une analyse du T-Hg et du méthylmercure dans le foie des animaux sera réalisée dans un avenir proche par l'université de Liège.

Quatrièmement, précisons que la présente étude sur la pollution chimique des grands dauphins échoués du golfe normand-breton vient compléter un travail précédent réalisé sur les biopsies de grands dauphins (Zanuttini, 2016). Elle livre des informations supplémentaires importantes sur la contamination chimique chez ces animaux. En effet, les prélèvements sur

les échoués permettent d'analyser beaucoup plus de polluants que les prélèvements issus des biopsies, tels que les composés perfluorés, les phtalates, le bisphénol A, les éléments métalliques et les organoétains. De plus, les prélèvements effectués sur les échoués sont plus variés et permettent d'analyser les contaminants dans le lard, mais aussi dans le foie, les reins et le muscle. Enfin, certains paramètres, inconnus pour les individus biopsiés, ont pu être déterminés pour les individus échoués, tel que l'âge par exemple. Cela a permis d'échantillonner des grands dauphins juvéniles et donc de prouver, pour certaines substances, le transfert de la mère vers son petit.

Il n'en demeure pas moins que ces deux modes d'échantillonnage, à savoir les biopsies et prélèvements sur les échoués, sont complémentaires. C'est pourquoi, tout au long de cette discussion, les résultats obtenus sur les individus échoués du golfe normand-breton seront comparés aux résultats obtenus sur les individus biopsiés. Notons toutefois que cette comparaison ne concerne que les POP et le mercure. Par ailleurs, ces composés ayant été longuement détaillés dans le rapport précédent (Zanuttini, 2016), ils seront discutés, ici, de manière beaucoup plus synthétique.

4.2 Les polluants organiques persistants

4.2.1 Les PCB

Les concentrations moyennes en $\Sigma 6\text{PCB}$ déterminées dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont de $238\,300 \pm 234\,000 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les mâles adultes et de $135\,100 \pm 213\,000 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les femelles adultes. Dans notre précédente étude, les concentrations moyennes en $\Sigma 6\text{PCB}$ analysées dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton étaient de $132\,900 \pm 78\,900 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les mâles et de $64\,500 \pm 74\,100 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les femelles (Zanuttini, 2016). On constate donc que les teneurs en $\Sigma 6\text{PCB}$ mesurées chez les individus échoués sont plus élevées que celles déterminées chez les individus biopsiés de la population de grands dauphins du golfe normand-breton. Néanmoins, les écarts types des individus échoués sont extrêmement grands par rapports à ceux des individus biopsiés. Cela peut s'expliquer par un plus faible nombre d'individus analysés chez les grands dauphins échoués ($n = 14$) que chez les grands dauphins biopsiés de la population du golfe normand-breton ($n = 58$).

Il est également intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus dans le lard des trois grands dauphins issus d'une population pélagique Atlantique (mâles n°106 et 116, femelle n°115, Annexe 1). A l'instar des grands dauphins issus de la population du golfe normand-breton, les 6 PCB indicateurs sont les composés majoritairement retrouvés dans le lard des grands dauphins pélagiques Atlantique. Les concentrations en $\Sigma 6\text{PCB}$ chez les grands dauphins pélagiques Atlantique sont extrêmement variables, allant de $8\,531 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides (mâle n°116) à $1\,032\,000 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides (mâle n°106, Annexe 1). Le mâle 106 présente des concentrations deux fois plus fortes que le grand dauphin le plus contaminé de la population du golfe normand-breton. L'âge et la taille de l'individu 106 ne sont pas connus, impossible donc de savoir si cette accumulation résulte de l'effet de l'âge ou d'un habitat particulièrement pollué. A l'opposé, le grand dauphin mâle 116, dont l'âge a été déterminé à 9 ans, possède des concentrations en PCB indicateurs plus faibles que celles de tous les mâles du golfe normand-breton, même les juvéniles. Au final, les résultats obtenus pour les grands dauphins pélagiques sont très hétérogènes et ne permettent pas de dégager une tendance particulière par rapport à la population du golfe normand-breton.

En tout état de cause, les résultats confirment que les grands dauphins du golfe normand-breton sont très fortement contaminés en Σ PCB au regard des autres grands dauphins étudiés ailleurs dans le monde (Tanabe et al., 1993 ; de Kock et al., 1994 ; Parsons et Chan., 2001 ; Vetter et al., 2001 ; Berrow et al., 2002 ; Borrel et al., 2006 ; Fair et al., 2010 ; Yogui et al., 2010 ; Garcia-Alvarez., 2014a ; Mendez-Fernandez et al., 2014a ; Jepson et al., 2016). La comparaison des concentrations en PCB chez les grands dauphins du golfe normand-breton avec la littérature scientifique (Figure 43) est décrite plus en détail dans le précédent rapport concernant les biopsies et ne sera donc pas traitée ici (Zanuttini, 2016 : cf page 47-49).

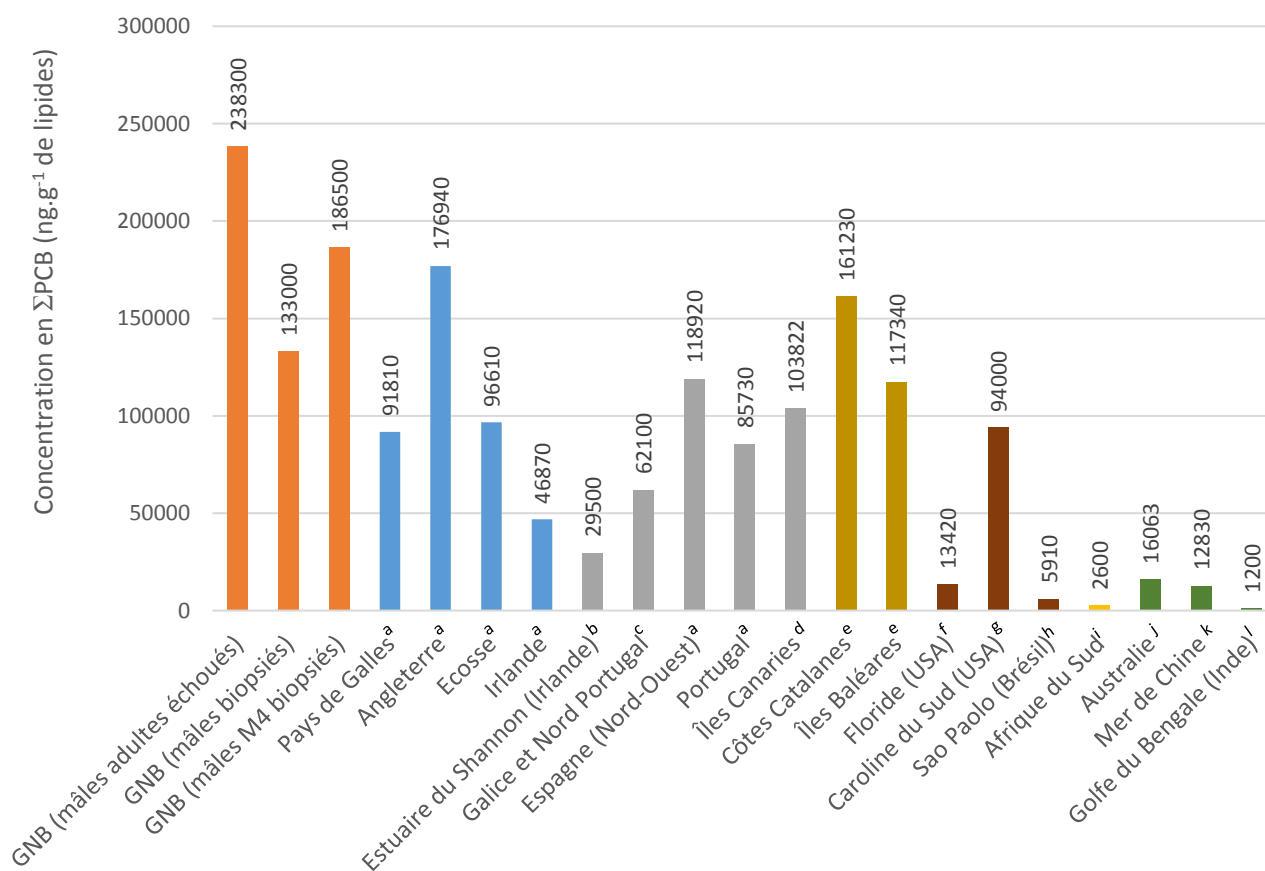


Figure 43 : Concentrations moyennes en PCB (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins mâles (les mâles adultes échoués : n=5, les mâles biopsiés : n=47 ; mâles biopsiés marqués M4 : n=12) de la population du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aJepson et al., 2016 (Pays de Galles : n=4 ; Angleterre : n=4 ; Ecosse : n=15 ; Irlande : n=6 ; Espagne : n=5 ; et Portugal : n=7) ; ^bBerrow et al., 2002 (n=6) ; ^cMendez-Fernandez et al., 2014 (n=4) ; ^dGarcia-Alvarez et al., 2014 (n=64) ; ^eBorrel et al., 2006 (Îles Baléares : n=7 ; Côtes Catalanes : n=7) ; ^fDamseaux et al., 2016 (n=16) ; ^gFair et al., 2010 (n=36) ; ^hYogui et al., 2010 (n=1) ; ⁱde Kock et al., 1994 (n=5) ; ^jVetter et al., 2001 (n=2) ; ^kParsons et Chan, 2001 (n=1) ; ^lTanabe et al., 1993 (n=2).

Nos résultats mettent en évidence des concentrations en Σ PCB plus fortes chez les mâles adultes que chez les femelles adultes et les juvéniles. Ce constat est cohérent avec ce qui est généralement observé dans la littérature scientifique : les femelles transfèrent une partie de leur charge en PCB vers leur petit durant la gestation et la lactation, tandis que les mâles bioaccumulent les PCB dans leurs tissus tout au long de leur vie (Wagemann et Muir, 1984 ;

Aguilar et Borrell, 1988 ; Cockcroft et al., 1990 ; Wells et al., 1994 ; Ylitalo et al., 2001 ; Reijnders et al., 2009 ; Fair et al., 2010). A cet égard, nous avons prouvé dans notre rapport précédent sur les biopsies une augmentation des concentrations en $\Sigma 6\text{PCB}$ avec le niveau de marquage des ailerons (M1, M2, M3 et M4) des grands dauphins mâles, ce qui suggère une accumulation des PCB avec l'âge (Zanuttini, 2016 : cf page 26). Dans le présent rapport, les grands dauphins mâles échoués, dont nous avons pu déterminer l'âge exact, montrent une corrélation importante entre leur concentration en $\Sigma 6\text{PCB}$ et leur âge. Ce résultat confirme donc bien l'augmentation des teneurs en PCB avec l'âge des grands dauphins mâles du golfe normand-breton.

Concernant les femelles adultes grands dauphins échouées dans le golfe normand-breton, nous l'avons dit, leur concentration moyenne en $\Sigma 6\text{PCB}$ est plus faible que celle des mâles adultes en raison d'un transfert de leur charge en contaminant vers leurs petits. Ce transfert est d'ailleurs vérifié dans notre étude puisque les individus âgés de moins de 3 ans, donc théoriquement encore allaités, possèdent des quantités en PCB importantes dans leurs tissus. Il est intéressant de noter la très grande variabilité des teneurs en PCB chez les femelles adultes alors qu'elles sont toutes âgées d'environ 25 ans. En effet, la femelle la plus contaminée (femelle 108 : $500\,300\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides) possède des concentrations en PCB pratiquement 100 fois supérieures à la femelle la moins contaminée (femelle 114 : 5660 ng.g^{-1} de lipides). Autrement dit, certaines femelles semblent transférer une partie de leur charge en polluants à leurs petits, alors que d'autres paraissent accumuler de grandes quantités en PCB avec l'âge. Cela suggère que certaines femelles matures sexuellement sont peu ou pas reproductrices (stérilité ?) dans la population de grands dauphins du golfe normand-breton.

Parmi l'ensemble des $\Sigma 6\text{PCB}$, le PCB 153 est le composé très majoritairement retrouvé dans le lard de tous les individus de notre échantillonnage, suivi par le PCB 138, puis le PCB 180. Le PCB 153 constitue à lui seul environ 50 % des concentrations totales en $\Sigma 6\text{PCB}$. Ces proportions sont tout à fait cohérentes avec les analyses du biote marin de la mer de la Manche où le PCB 153 représente en général 30 à 50 % des concentrations en $\Sigma 6\text{PCB}$ (Duchemin, 2008). Les PCB fortement chlorés sont les plus présents dans le biote, ce qui témoigne de leur forte persistance dans l'environnement. Dans la littérature scientifique, les PCB 153, 138 et 180 sont généralement désignés comme les congénères les plus abondants dans les tissus des mammifères marins en raison de leur caractère très lipophile et de leur structure extrêmement difficile à métaboliser (Law et al., 1994 ; Boon et al., 1997 ; Storelli et Marcotrigiano, 2000 ; Fair et al., 2010, Yordy et al., 2010). De plus, nos résultats montrent une corrélation très forte entre ces trois PCB, ce qui suggère une origine commune de contamination par les mixtures commerciales. En effet, ces congénères sont présents en grandes quantités dans les mixtures commerciales qui ont été utilisées en Europe, telles que l'Aroclor 1254 et l'Aroclor 1260 (Thomé et al., 1995).

Le régime alimentaire est la voie d'exposition principale des polluants organiques persistants chez les mammifères marins. Il s'agit donc d'un facteur clé qui détermine la nature et les concentrations en contaminants dans les tissus. Les PCB sont susceptibles de se biomagnifier le long de la chaîne trophique, ce qui provoque l'augmentation des concentrations avec le niveau trophique (Fisk et al., 2001). Ainsi, les prédateurs supérieurs, en bout de chaîne alimentaire, présentent des concentrations très fortes en PCB. Une étude de l'AESN sur le suivi des PCB dans le biote montre des concentrations 10 fois supérieures chez les oiseaux marins par rapport aux poissons collectés à l'Est de la baie de Seine (Duchemin, 2008). Ce résultat se

confirme dans notre étude puisque les concentrations en Σ PCB des grands dauphins sont beaucoup plus importantes que celles de leurs proies potentielles. En effet, les teneurs en Σ PCB chez les grands dauphins mâles échoués du golfe normand-breton sont de 100 à 10 000 fois supérieures à celles des 7 espèces de poissons analysées. Cela reflète de manière évidente la biomagnification des PCB dans le réseau trophique.

Les très fortes concentrations en PCB retrouvées dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton, aussi bien dans les prélèvements issus des échoués que dans les biopsies, ne peut être sans conséquence pour la santé des animaux et de la population. La toxicité de ces composés a déjà été minutieusement discutée dans notre précédent rapport sur les biopsies, c'est pourquoi nous n'allons pas nous attarder sur cette question. (Zanuttini, 2016 ; cf page 70-73). Précisons toutefois que les teneurs en PCB dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton sont très largement au-dessus de tous les seuils de toxicité établis dans la littérature scientifique. A titre d'exemple, la concentration moyenne en PCB des mâles grands dauphins échoués du golfe normand-breton (238 300 ng.g⁻¹ de lipides) est plus de 14 fois supérieure au seuil de toxicité le plus couramment utilisée pour les mammifères marins, établi à 17 000 ng.g⁻¹ de lipides (Kannan et al., 2000). D'après ce seuil, la population du golfe normand-breton présente des risques importants d'altération de la reproduction ainsi que d'immuno-suppression. De plus, nos résultats mettent en évidence un transfert important des femelles vers leurs petits ce qui semble préoccupant pour la santé de la population des grands dauphins du golfe normand-breton dans son ensemble. En effet, le système immunitaire et les mécanismes de métabolisation sont moins développés chez les fœtus et les nouveau-nés que chez les adultes, les rendant ainsi plus sensibles aux effets délétères des contaminants (Tanabe, 1984 ; Bern, 1992 ; Frodello et al., 2002 ; Fair et al., 2010).

4.2.2 Les composés de type dioxine

Les concentrations moyennes en PCDD, PCDF et PCB-DL (mono-ortho et non-ortho-PCB) mesurées dans le lard des grands dauphins mâles échoués du golfe normand-breton sont respectivement de 31 pg.g⁻¹ de lipides, de 143 pg.g⁻¹ de lipides et de 13 127 700 pg.g⁻¹ de lipides. Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus dans notre précédente étude concernant les biopsies (PCDD : 60 pg.g⁻¹ de lipides ; PCDF : 282 pg.g⁻¹ de lipides ; PCB-DL : 8 056 000 pg.g⁻¹ de lipides), il apparaît que les teneurs en PCB-DL chez les grands dauphins échoués sont plus importantes (Zanuttini, 2016 ; cf page 50). Au contraire, les niveaux en dioxines et furanes s'avèrent légèrement plus faibles chez les individus échoués que chez les individus biopsiés. Cette différence peut s'expliquer, comme pour les PCB indicateurs, par le faible échantillonnage des individus échoués. Cela dit, ces résultats confirment la très forte contamination par les PCB-DL chez les grands dauphins du golfe normand-breton par rapport aux autres grands dauphins et mammifères marins étudiés dans le monde (Berggren et al., 1999 ; Ross et al., 2004 ; Gaus et al., 2005 ; Dorneles et al., 2013 ; Garcia-Alvarez et al., 2014a ; Pinzone et al., 2015 ; Damseaux et al., 2016).

A l'instar des résultats obtenus sur les biopsies (Zanuttini, 2016 ; cf page 63-64), les analyses en composés de type dioxine chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton montrent la très forte présence dans leur tissus des Σ mono-ortho PCB suivis par les Σ non-ortho PCB, les Σ PCDF, puis les Σ PCDD qui sont pratiquement absents des échantillons. La littérature

scientifique confirme ce même ordre d'apparition chez les mammifères marins (Berggren et al., 1999 ; Jimenez et al., 2000 ; Dorneles et al., 2013 ; Pinzone et al., 2015). En outre, nos résultats soulignent la forte accumulation des composés de type dioxine ayant un fort degré de chloration, avec les composés tétrachlorés plus facilement métabolisés par les grands dauphins que les penta, hexa, et heptachlorés.

Nos résultats mettent également en évidence des concentrations plus élevées en Σ mono-ortho PCB chez les mâles adultes de notre échantillonnage que chez les femelles adultes et les juvéniles. Plus précisément, certaines femelles montrent des concentrations en Σ mono-ortho PCB plus de 10 fois inférieures à celles des mâles adultes, ce qui témoigne d'un fort transfert de ces composés de la mère vers son petit. Les concentrations en Σ mono-ortho PCB retrouvées chez les juvéniles âgés de moins de trois ans confirment bien ce transfert via la lactation ou la gestation. Les mâles, quant à eux, font état d'une augmentation des teneurs en Σ mono-ortho PCB avec l'âge.

Concernant les Σ non-ortho PCB, il est intéressant de noter que les teneurs sont très similaires entre les mâles adultes, les femelles adultes et les juvéniles de l'échantillonnage. Ajoutons à cela que les quantités en Σ non-ortho PCB ne semblent pas s'accumuler avec l'âge chez les mâles. L'absence de différence entre les catégories de sexe et d'âge suggère donc une meilleure capacité des grands dauphins à métaboliser les Σ non-ortho PCB.

Enfin, les concentrations en Σ PCDF augmentent avec l'âge chez les mâles de notre échantillonnage, tandis que certaines femelles semblent avoir transféré une partie de leur charge vers leur progéniture. Les teneurs en Σ PCDD, quant à elles, ne montrent aucune tendance en raison de la quasi absence de ces substances dans nos échantillons.

La littérature scientifique se révèle très limitée concernant l'influence des facteurs confondants, tels que le sexe et l'âge, sur les profils de contamination en composés de type dioxine chez les mammifères marins. Néanmoins, ces composés sont supposés ce comporter comme les autres POP et augmenter avec l'âge chez les mâles (Dorneles et al., 2013) et se transférer de la mère vers son petit (Oehme et al., 1995).

Pour évaluer la toxicité des composés de type dioxine, un système d'équivalence toxique (TEQ) a été développé qui se base sur la toxicité de la dioxine la plus toxique (2, 3, 7, 8 – TCDD). Ainsi, la TEQ totale des composés de type dioxine des grands dauphins échoués du golfe normand-breton est de 521 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides chez les mâles adultes et de 287 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides chez les femelles adultes. Les TEQ totales obtenues chez les individus échoués concordent donc bien avec celles obtenues dans les biopsies des mâles (451 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides) et des femelles (171 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides) grands dauphins du golfe normand-breton (Zanuttini, 2016 ; cf page 74-75).

Nos résultats montrent que les PCB-DL contribuent à plus de 90 % de la toxicité des composés de type dioxine chez les grands dauphins, en particulier le PCB 126 et le PCB 118. Il est d'ailleurs intéressant de noter que le PCB 126 présente une concentration massique 1000 fois plus faible que le PCB 118 tout en étant 1000 fois plus toxique, ce qui explique sa forte contribution dans la TEQ totale. Les dioxines et les furanes, quant à eux, représentent moins de 10 % de la toxicité des composés de type dioxine chez les grands dauphins du golfe normand-breton.

Dans la littérature scientifique, une valeur seuil d'immunotoxicité a été établie chez les cétacés à 255 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides (Ross et al., 2000). Les mâles et les femelles adultes de notre échantillonnage dépassent donc ce seuil de toxicité. Le constat est le même dans les biopsies

des mâles grands dauphins, avec une TEQ totale de 451 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides (Zanuttini, 2016 ; cf page 74-75).

D'après les résultats obtenus pour les PCB indicateurs et les PCB-DL, il apparaît clairement que ces composés sont préoccupants, aussi bien pour la santé de la population des grands dauphins du golfe normand-breton, que pour la santé du milieu marin en général.

4.2.3 Les pesticides organochlorés

a. Les DDT

Parmi tous les pesticides organochlorés recherchés dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton, les DDT sont les composés prédominants contribuant à plus de 70% de la somme totale en pesticides. La concentration moyenne en Σ DDT mesurée chez les grands dauphins du golfe normand-breton est de 17 300 ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles adultes et de 32 200 ng.g⁻¹ de lipides chez les femelles adultes. Les teneurs en Σ DDT des mâles adultes de notre échantillonnage sont proches de celles observées dans les biopsies des mâles grands dauphins (11 100 ng.g⁻¹ de lipides) de notre précédent rapport (Zanuttini, 2016 ; cf page 52). En revanche, les femelles adultes de notre échantillonnage apparaissent 7 fois plus contaminées en Σ DDT que les femelles biopsiées (4 700 ng.g⁻¹ de lipides). Cette différence est due à la femelle échouée n°108 qui présente une concentration extrême de 136 300 ng.g⁻¹ de lipides. Si on écarte cette dernière du jeu de données, la concentration moyenne en Σ DDT des femelles adultes de notre échantillonnage est de 6 100 ng.g⁻¹ de lipides, ce qui s'approche de celle des femelles biopsiées.

Lorsque l'on compare ces résultats à d'autres populations de grands dauphins étudiées ailleurs dans le monde (Figure 44), les teneurs en Σ DDT des grands dauphins du golfe normand-breton sont plus faibles, particulièrement par rapport à la mer Méditerranée (Wells et al., 1994 ; Corsolini et al., 1995 ; Berrow et al., 2002 ; Hansen et al., 2004 ; Borrell et al., 2006 ; Fair et al., 2010 ; Balmer et al., 2011). A ce titre, le réseau ROCCH (<http://www.ifremer.fr>) dans sa veille de la contamination des moules et des huîtres sur le littoral français met en évidence des concentrations en DDT beaucoup plus importantes en mer Méditerranée qu'en mer de la Manche. Ce constat n'est pas étonnant car le DDT a été beaucoup plus utilisé (pour l'agriculture et la lutte anti-moustiques) dans les zones où le climat est chaud (mer Adriatique, Méditerranée et le Sud des États-Unis) que dans celles où le climat est plus frais comme la mer de la Manche. Pour une comparaison détaillée, voir le précédent rapport concernant les biopsies (Zanuttini, 2016 ; cf page 52).

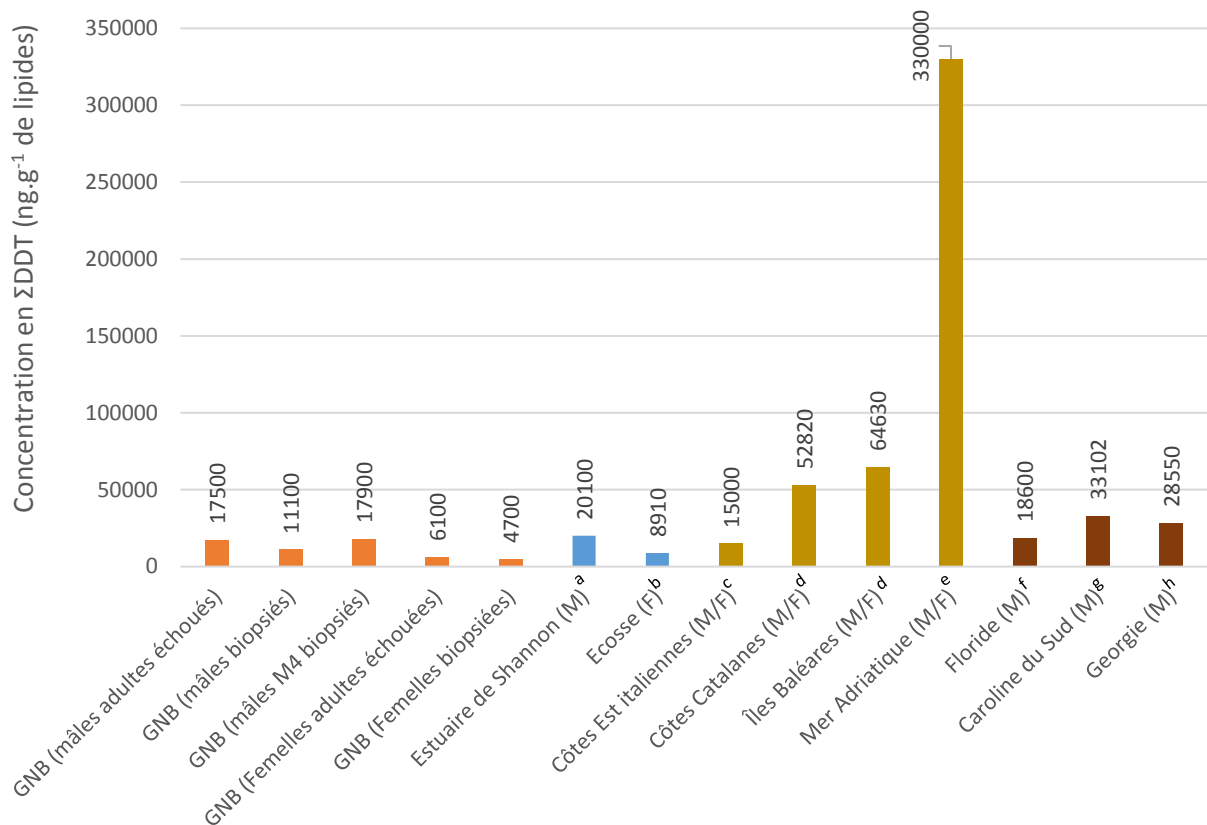


Figure 44 : Concentrations moyennes en DDT (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins (mâles adultes échoués : n=3, mâles biopsiés : n=47 ; mâles biopsiés marqués M4 : n=12 ; femelles adultes échouées : n=4 ; femelles biopsiées : n=11) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aBerrow et al., 2002 (n=6) ; ^bWells et al., 1994 (n=5) ; ^cMarsili et Focardi., 1997 (n=8) ; ^dBorrel et al., 2006 (Îles Baléares : n=7 ; Côtes Catalanes : n=7) ; ^eCorsolini et al., 1995 (n=7) ; ^fFair et al., 2010 (n=33) ; ^gHansen et al., 2004 (n=4) ; ^hBalmer et al., 2011 (n=18).

Les mâles adultes de notre échantillonnage possèdent des concentrations en ΣDDT plus élevées que les femelles adultes (lorsque la femelle 108 est écartée). Cette différence est communément constatée chez les mammifères marins en raison d'un transfert des DDT de la mère à son petit et, à l'inverse, d'une augmentation des teneurs en ΣDDT avec l'âge chez les mâles (Aguilar et Borrell, 1988 ; McKenzie et al., 1997 ; Aguilar et al., 2002 ; Fair et al., 2010). Ce transfert est d'ailleurs mis en évidence dans notre étude puisque les juvéniles âgés de moins de trois ans possèdent des teneurs en DDT pratiquement identiques à celles des femelles adultes de notre échantillonnage. Les DDT semblent donc plus facilement transmis aux petits que, par exemple, les PCB. Cette tendance est également mise en évidence dans les résultats concernant les biopsies (Zanuttini, 2016 ; cf page 64-65). Pour ce qui regarde l'influence de l'âge sur les profils de contamination en DDT, une corrélation est établie chez les mâles de notre échantillonnage, ce qui indique une accumulation des DDT avec l'âge chez les grands dauphins mâles du golfe normand-breton.

Parmi tous les DDT recherchés, le p,p'-DDE est le composé majoritairement retrouvé, aussi bien chez les grands dauphins échoués que chez les grands dauphins biopsiés du golfe normand-breton (Zanuttini, 2016). Rappelons ici que le DDT dans l'organisme se biotransforme en DDD et DDE, avec le p,p'-DDE comme produit final de la dégradation du DDT (Aguilar et Borrell, 1988). C'est pourquoi, de nombreuses études font état de la prédominance du p,p'-DDE chez les mammifères marins (O'Shea et Tanabe, 2003 ; Fair et al., 2010). Le ratio

$\Sigma\text{DDE}/\Sigma\text{DDT}$ est couramment utilisé pour estimer l'ancienneté de la contamination en DDT. Ainsi, plus le ratio augmente plus la pollution est ancienne (Wafo et al., 2012). D'après Aguilar (1987), des ratios dépassant 60 % indiquent généralement l'absence d'un apport récent en DDT dans l'écosystème. Dans notre étude, les ratios des mâles adultes, des femelles adultes et des juvéniles excèdent les 90 %. Cette constatation suggère que la contamination en DDT n'est pas récente mais perdure dans l'environnement. En effet, le p,p'-DDE est extrêmement persistant dans l'environnement et récalcitrant à la biotransformation chez les grands dauphins.

La principale voie d'exposition des DDT chez les mammifères marins est le régime alimentaire. Dans le contexte de cette étude, les DDT n'ont pas été analysés dans les proies potentielles des grands dauphins du golfe normand-breton. Toutefois, les DDT sont susceptibles de se biomagnifier le long de la chaîne alimentaire à l'instar des PCB (Fisk et al., 2001). D'après le réseau ROCCH (<http://www.ifremer.fr>), concernant la contamination des moules sur le littoral français, l'estuaire de la Seine demeure une source importante de pollution en DDT, alors que l'Ouest Cotentin fait état d'une faible pollution en DDT. Cela suggère donc l'implication de l'estuaire de la Seine comme source de contamination en DDT pour les grands dauphins du golfe normand-breton. Soulignons que, toujours d'après le réseau ROCCH, les concentrations en DDT sont en déclin sur la façade Manche.

Les effets des DDT sont d'une manière générale associés à ceux des PCB et peu d'articles scientifiques établissent des valeurs seuils de toxicité pour ces seuls composés. A notre connaissance, une seule étude, déjà ancienne, propose un seuil de toxicité de 50 000 ng.g⁻¹ de lipides au-dessus duquel on note des échecs de la reproduction et des anomalies au niveau des organes sexuels chez les cétacés (Wageman et Muir, 1984). Dans notre échantillonnage, seul la femelle n°108 excède ce seuil avec une concentration de 136 000 ng.g⁻¹ de lipides. Tous les autres individus présentent des concentrations beaucoup plus faibles que ce seuil. Le même constat est observé dans les biopsies issues des grands dauphins du golfe normand-breton (Zanuttini, 2016 ; cf page 75). Au vu de ces résultats, la contamination en DDT chez les grands dauphins du golfe normand-breton semble être moins préoccupante que celle en PCB.

b. Autres pesticides organochlorés

Les concentrations en ΣHCH (< LOQ), HCB (16,4 ng.g⁻¹ de lipides), endosulfan (312 ng.g⁻¹ de lipides), chlordane (70 ng.g⁻¹ de lipides), dieldrine (2 130 ng.g⁻¹ de lipides), endrine (< LOQ), aldrine (< LOQ) et mirex (< LOQ) ont été déterminées dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. La dieldrine est le pesticide présent en plus grande quantité après les DDT représentant environ 10 % de la somme totale en pesticides. Les teneurs des autres pesticides sont, quant à elles, très faibles au regard des PCB et des DDT (~2 % de la somme totale en pesticides). Notons que les résultats, pour l'ensemble de ces composés, sont retrouvés dans le même ordre de grandeur que ceux obtenus dans notre précédente étude sur les biopsies (Zanuttini, 2016 ; cf page 46). Ajoutons également que la littérature scientifique fait état d'une contamination pour ces composés, à l'exception de la dieldrine et de l'endosulfan, généralement plus forte que celle évaluée dans notre étude (Zanuttini, 2016, cf page 53-57).

Les concentrations mesurées en dieldrine et endosulfan apparaissent plus élevées chez les mâles adultes que chez les femelles adultes de notre échantillonnage (lorsque la femelle 108 est écartée). Nos résultats montrent également que les teneurs de ces deux composés augmentent avec l'âge des individus mâles. Les femelles adultes, quant à elles, semblent avoir transféré ces composés vers leurs progénitures via la gestation et la lactation. Les juvéniles âgés de moins de trois ans confirment ce transfert pour la dieldrine. En revanche, ces derniers ne présentent pas de contamination en endosulfan dans leurs tissus (concentrations inférieures à la limite de quantification).

Concernant les autres pesticides organochlorés (chlordane, endrine, aldrine, Σ HCH, HCB et mirex), il n'y a pas de différence entre les catégories de sexe et d'âge chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Cela s'explique vraisemblablement par les très faibles teneurs retrouvées dans notre échantillonnage pour ces composés.

Dans le cadre de cette étude, les pesticides organochlorés n'ont pas été recherchés dans les proies potentielles des grands dauphins du golfe normand-breton. Toutefois, un rapport d'étude de l'AESN montre des concentrations relativement faibles en pesticides organochlorés dans le biote des cours d'eau du bassin Seine-Normandie (Delessard, 2015). Ces éléments, complétés par nos résultats, tendent donc à suggérer une atténuation des concentrations en pesticides organochlorés dans la mer de la Manche. Cela dit, la dieldrine reste persistante dans l'environnement marin malgré son interdiction en 1994. Enfin, les concentrations en endosulfan et en lindane retrouvées chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont faibles au regard du DDT malgré leur usage encore récent en agriculture (interdiction en 2007). Ces composés semblent donc avoir une meilleure biodégradabilité dans l'environnement.

4.2.4 Les PBDE

La concentration moyenne en Σ PBDE chez les grands dauphins mâles échoués du golfe normand-breton est de 3 100 ng.g⁻¹ de lipides, soit une valeur légèrement plus forte que celle mesurée dans les biopsies des mâles grands dauphins de cette population, à savoir de 1 950 ng.g⁻¹ de lipides (Zanutini, 2016 ; cf page 58). D'une manière générale, les teneurs en PBDE des grands dauphins du golfe normand-breton sont dans le même ordre de grandeur que celles observées chez d'autres populations de grands dauphins ailleurs dans le monde (Figure 45), notamment en Méditerranée ou aux Etats-Unis (Fair et al., 2007 ; Fair et al., 2010 ; Balmer et al., 2011 ; Baron et al., 2015 ; Damseaux et al., 2016). Il est d'ailleurs étonnant de retrouver des concentrations proches de celles des grands dauphins aux Etats-Unis, qui vont de 453 à 5 917 ng.g⁻¹ de lipides selon les études, car les PBDE ont été utilisés de manière plus importante en Amérique du Nord (50 % de la production mondiale) qu'en Europe (12 % de la production mondiale). A cet égard, certaines études chez les humains montrent que le lait maternel des femmes est 10 à 20 fois plus contaminés aux Etats-Unis qu'en Europe (Birnbaum et Staskal, 2004). Nos résultats ne confirment pas cette même tendance et les concentrations en PBDE chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton demeurent relativement élevées (Figure 45). Toutefois, ces teneurs en PBDE sont 2 à 4 fois plus faibles que celles mesurées dans le lard des grands dauphins échoués au Royaume-Uni avec une concentration moyenne de 7657 ng.g⁻¹ de lipides (Law et al., 2005). Les auteurs expliquent cette forte contamination en PBDE par la présence au Royaume-Uni d'une usine de production de mélanges commerciaux penta-BDE et octa-BDE.

Il est intéressant de noter la très forte contamination en PBDE d'un grand dauphin pélagique Atlantique analysé dans le cadre de notre étude, le mâle 106, avec une concentration de 32 500 ng.g⁻¹ de lipides (Annexe 1). A notre connaissance, cet individu présente la plus grande teneur en PBDE jamais observée dans la littérature. L'âge de ce dernier n'est pas connu, mais au vu des concentrations mesurées, aussi bien en PBDE qu'en PCB et DDT, on peut supposer qu'il fréquentait des zones côtières particulièrement polluées.

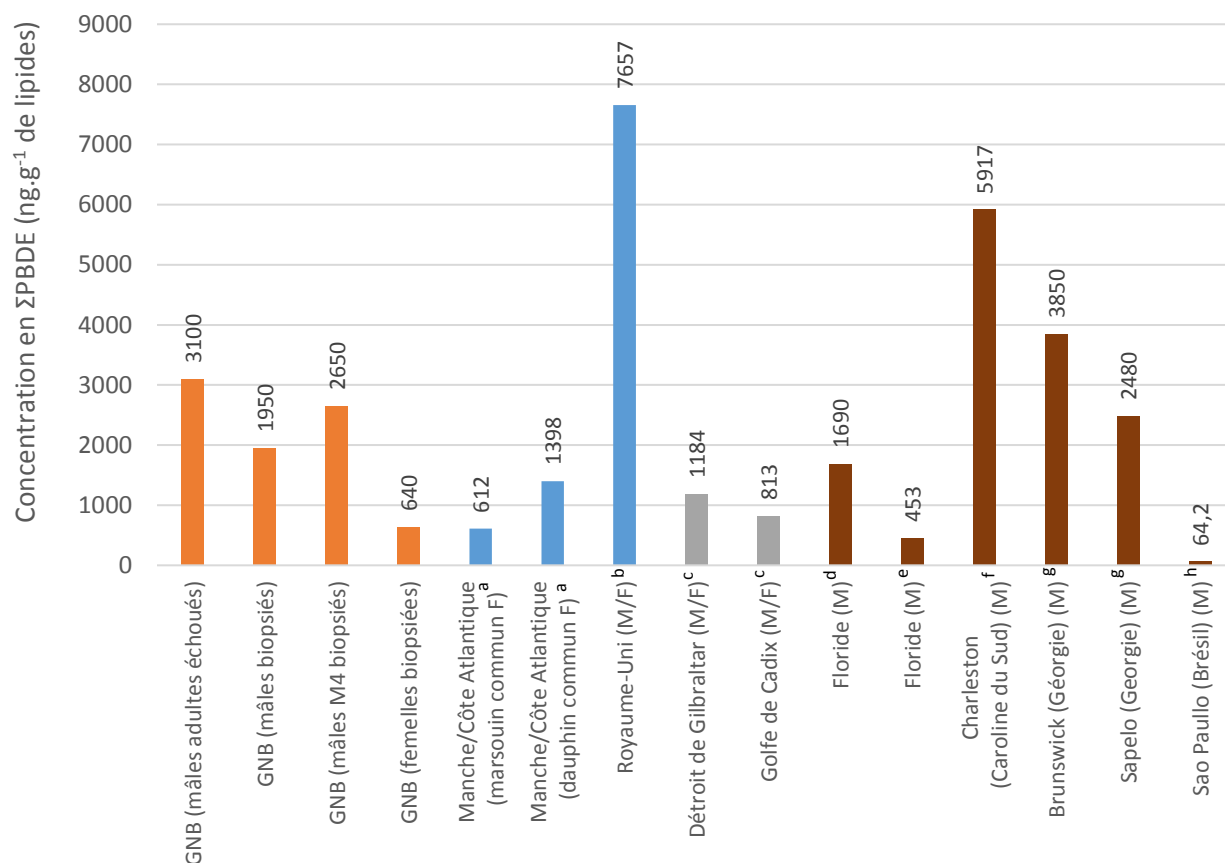


Figure 45 : Concentrations moyennes en PBDE (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard des grands dauphins (mâles adultes échoués : n=3, mâles biopsiés : n=47 ; mâles biopsiés marqués M4 : n=12 ; femelles biopsiées : n=11) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aPierce et al., 2008 (marsouin commun : n=2 ; dauphin commun : n=36) ; ^bLaw et al., 2005 (n=9) ; ^cBaron et al., 2015 (Détroit de Gibraltar : n=20 ; Golfe de Cadix : n=20) ; ^dFair et al., 2007 (n=25) ; ^eDamseaux et al., 2016 (n=16) ; ^fFair et al., 2010 (n=35) ; ^gBalmer et al., 2011 (n=32) ; ^hYogui et al., 2011 (n=1).

Les concentrations en PBDE chez les mâles adultes de notre échantillonnage sont plus fortes que chez les juvéniles et les femelles adultes. Nos résultats mettent également en évidence une augmentation des teneurs en PBDE avec l'âge chez les mâles et le transfert de ces composés de la mère vers son petit. Ce passage des PBDE via la gestation et la lactation est couramment attesté dans la littérature scientifique (Lindstrom et al., 1999 ; Fair et al., 2007 ; Fair et al., 2010 ; Yordy et al., 2010 ; Balmer et al., 2011). En revanche, l'influence de l'âge sur les niveaux de contamination en PBDE n'est pas clairement établie dans la littérature. En effet, des études montrent que les concentrations en PBDE ne sont pas influencées par l'âge, puisque les juvéniles possèdent des teneurs en PBDE similaires aux mâles adultes (Fair et al., 2007 ; Yordy et al., 2010, Kannan et al., 2005). Ces auteurs justifient l'absence de relation entre l'âge et les teneurs en PBDE par l'introduction relativement récente de ces composés dans

l'environnement à la différence, par exemple, des PCB. Toutefois, nos résultats, ainsi que ceux obtenus chez les grands dauphins biopsiés, ne confirment pas ce constat. Au contraire, ils montrent une augmentation des concentrations en PBDE avec l'âge des grands dauphins mâles (Zanuttini, 2016 ; cf page 65-66). A notre connaissance, notre étude est la première à mettre cette relation en évidence chez les grands dauphins.

Comme dans notre précédent rapport sur les biopsies, le BDE 47 est le congénère majoritairement retrouvé chez tous les individus échoués de notre échantillonnage, aussi bien chez les mâles adultes que chez les femelles adultes ou les juvéniles. Ce dernier est en général le congénère prédominant dans l'environnement et dans les tissus des mammifères marins (Lindstrom et al., 1999 ; Fair et al., 2007 ; Dorneles et al., 2010 ; Fair et al., 2010 ; Yordy et al., 2010 ; Balmer et al., 2011). Fair et al. (2007) expliquent l'abondance du BDE 47 chez les mammifères marins de deux manières : tout d'abord en raison de son utilisation dans la mixture commerciale penta-BDE qui provoque sa dissémination dans l'environnement, ensuite à cause de la débromation des PBDE fortement bromés via des processus naturels comme la photolyse ou encore la biodégradation par les micro-organismes. Le BDE 47 serait alors un sous-produit de dégradation issu de la débromation de polyBDE, tels que le BDE 183 ou le BDE 209.

Les teneurs en PBDE ont été recherchées dans les proies préférentielles des grands dauphins du golfe normand-breton. Les résultats font état de concentrations en PBDE inférieures à la limite de quantification chez toutes les espèces de poissons analysées, à l'exception de la sardine ($4,2 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides). Les PBDE semblent donc avoir un fort potentiel de biomagnification. Une étude de l'AESN confirme ce phénomène en baie de Seine, avec des concentrations en PBDE dans les cormorans 6 fois supérieures à celles observées dans le bar et 100 fois plus élevées que dans la sole (AESN, 2015).

En l'état actuel de la recherche, il n'existe pas d'information sur une quelconque valeur seuil de toxicité pour les PBDEs chez les mammifères marins. Toutefois, des expositions expérimentales chez des mammifères terrestres ont montré que les PBDEs sont à l'origine d'une grande variété d'altérations : cancérogénicité, tératogénicité, immunotoxicité, perturbations des systèmes endocrinien et nerveux (de Wit, 2002 ; Darnerud, 2003). Birnbaum et Cohen Hubal (2006) proposent un intervalle de toxicité pour les mammifères compris entre 800 et 8 000 ng.g^{-1} de poids frais en se basant sur des études toxicologiques concernant la souris. Chez les mammifères marins, une seule étude de Hall et al. (2003) démontre un effet délétère des PBDEs. Elle met en évidence une corrélation entre une diminution des hormones thyroïdiennes chez des nouveau-nés phoques gris et des concentrations en Σ PBDEs de 170 - 410 ng.g^{-1} de lipides.

Les teneurs en PBDE mesurées chez les mâles grands dauphins du golfe normand-breton (soit $\sim 1\,200 \text{ ng.g}^{-1}$ de poids frais) sont comprises dans l'intervalle de toxicité entre 800 et 8 000 ng.g^{-1} de poids frais et sont supérieures au seuil de toxicité associé à des perturbations du système endocrinien (170 - 410 ng.g^{-1} de lipides). Au vu de ces résultats, il apparaît que les concentrations en PBDE retrouvées chez les grands dauphins du golfe normand-breton sont susceptibles d'engendrer des effets délétères sur leur santé. Toutefois, reconnaissons que les effets toxiques associés au PBDE demeurent très mal connus, particulièrement chez les mammifères marins.

Pour conclure, nos résultats confirment la forte persistance des PBDE dans l'environnement, et particulièrement le BDE 47, ainsi que d'une forte bioaccumulation le long de la chaîne trophique. Soulignons que les concentrations en PBDE chez les grands dauphins du golfe normand-breton demeurent 100 fois plus faibles que celles en PCB. Toutefois, l'absence d'information sur la toxicité des PBDE chez les mammifères marins ne permet pas de connaître le danger de ces composés chez les grands dauphins du golfe normand-breton.

4.3 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, ou HAP, sont issus de différentes sources, à savoir pyrolytiques, pétrogéniques ou diagéniques (Neff, 1979 dans Varanasi, 1989). Les HAP d'origine pyrolytiques, considérés comme majoritaire dans l'environnement, résultent de la combustion incomplète de la matière organique à haute température. Ils peuvent être formés naturellement (feux de forêts, éruptions volcaniques) ou, plus généralement, de manière anthropique (activité industrielle, incinération des déchets, automobile, chauffage). Les HAP sont classés comme polluants prioritaires dans la directive cadre sur l'eau en raison de leur large dissémination dans l'environnement et de leurs propriétés toxiques.

4.3.1 Influence de la zone géographique

Dans le cadre de cette étude nous avons mesurés les HAP dans le lard de trois grands dauphins échoués du golfe normand-breton, à savoir les individus n°124, 125 et 126. Les concentrations moyennes sont de 107 ng.g⁻¹ de lipides (soit 27 ng.g⁻¹ de poids frais), allant de 15 ng.g⁻¹ de lipides à 161 ng.g⁻¹ de lipides. A notre connaissance, seules deux études font état de la contamination en HAP chez les grands dauphins. La première, de Garcia-Alvarez et al. (2014b), montre des concentrations moyennes en HAP de 1 170 ng.g⁻¹ de lipides dans le lard de grands dauphins échoués sur les côtes des îles Canaries. La seconde, de Fair et al. (2010), met en évidence des taux en HAP de 3 010 ng.g⁻¹ de lipides et de 1 316 ng.g⁻¹ de lipides chez des grands dauphins biopsiés en Floride et en Caroline du Sud. Ces teneurs sont beaucoup plus élevées que celles retrouvées chez les grands dauphins du golfe normand-breton.

Les travaux concernant d'autres espèces de mammifères marins donnent des niveaux en HAP relativement variables. En Méditerranée, par exemple, Marsili et al. (2001) détectent des teneurs moyennes très fortes en HAP, à savoir de 9 050 ng.g⁻¹ de poids frais dans le lard des rorquals communs et de 36 200 ng.g⁻¹ de poids frais dans le lard des dauphins bleus et blancs. En revanche, d'autres auteurs mesurent des concentrations en HAP similaires à celles des grands dauphins du golfe normand-breton. C'est le cas d'une étude dans la mer Jaune (Corée) de Moon et al. (2011, 2012) qui révèle des concentrations en HAP de 100 ng.g⁻¹ de lipides, de 88 ng.g⁻¹ de lipides et de 174 ng.g⁻¹ de lipides dans le lard des petits rorquals mâles, des dauphins communs à long bec mâles et des marsouins aptères mâles. De même, Holsbeek et al. (1999) mesurent des teneurs d'environ 60 ng.g⁻¹ de poids frais dans le lard de quatre cachalots échoués sur les côtes belges. Enfin, Law and Whinnett (1992a) rapportent des concentrations en HAP entre < 0,5 – 19 ng.g⁻¹ de poids frais à partir d'échantillons de muscle de marsouins communs échoués au Royaume-Uni.

4.3.2 Profil de contamination en HAP

Les profils de contamination des grands dauphins du golfe normand-breton montrent pour les individus 124 et 125 une prédominance des HAP à faible poids moléculaire (2-4 noyaux aromatiques), tels que le naphthalène, le phénanthrène et l'acénaphthène. Ces résultats concordent avec la littérature scientifique. En effet, de nombreux auteurs retrouvent majoritairement ces HAP à faible poids moléculaire dans les tissus des mammifères marins (Fair et al., 2010 ; Kannan et Perrotta., 2008 ; Moon et al., 2011 ; Law et Whinnett., 1992a ; Marsili et al., 2001). Marsili et al. (2001) expliquent la prévalence des HAP à faible poids moléculaire par le fait que ces derniers sont plus hydrosolubles et donc plus biodisponibles pour les organismes que les HAP à fort poids moléculaire (4-6 noyaux aromatiques), tels que le benzo[a]pyrène ou le benzo (g,h,i) périlène.

En revanche, l'individu 126 de notre échantillonnage possède un profil de contamination singulier avec une large prépondérance en HAP à fort poids moléculaire (4-5 noyaux aromatiques), tels que benzo (g,h,i) périlène, le benzo (a) anthracène et le benzo (a) pyrène. Or, nous constatons que cet individu est le plus âgé des grands dauphins échoués de l'échantillonnage. Son profil atypique pourrait provenir de l'influence de l'âge. Cependant, aucun auteur ne met en évidence une différence de profil en HAP que ce soit en fonction de l'âge ou du sexe (Law et Whinnett, 1992a ; Holsbeek et al., 1999 ; Harris et al., 2011 ; Moon et al., 2011). La raison de la prédominance en HAP à fort poids moléculaire de l'individu 126 reste donc incertaine mais peut s'expliquer peut-être par une différence de régime alimentaire, d'état de santé ou encore de capacité de métabolisation.

4.3.3 Le régime alimentaire

Les études réalisées sur la biomagnification des HAP dans la chaîne alimentaire montrent que les concentrations en HAP sont relativement faibles dans les organismes supérieurs en comparaison aux concentrations trouvées dans les organismes inférieurs (Wan et al., 2007 ; Kayal et Connel, 1995 ; Takeuchi et al., 2009). Ainsi, les teneurs en HAP ont tendance à diminuer dans les niveaux supérieurs du réseau trophique. La grande capacité des organismes de niveau supérieur à métaboliser ces composés ne permet pas la biomagnification mais seulement la bioaccumulation le long de la chaîne trophique (Neff, 1979 dans Varanasi, 1989). D'après Tanabe (2002), les cétacés à dents, comme le grand dauphin, possèdent des enzymes de détoxification du cytochrome P450 qui permettent la biotransformation des HAP et leur élimination. De fait, les résultats obtenus dans le lard des trois grands dauphins échoués du golfe normand-breton montrent des quantités en HAP faibles en comparaison, par exemple, aux teneurs en PCB. Les grands dauphins du golfe normand-breton semblent donc capables de prendre en charge les HAP.

La Figure 46 présente les teneurs en HAP dans quelques proies préférentielles des grands dauphins du golfe normand-breton. On constate que les concentrations en HAP mesurées dans les proies des grands dauphins sont relativement proches de celles de leur prédateur. De plus, les HAP majoritairement retrouvés chez les proies sont les mêmes que ceux retrouvés chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton, à savoir le naphthalène suivi du phénanthrène. Ces résultats concordent avec les analyses de l'AESN où ces HAP de faible poids moléculaires sont généralement les plus présents dans le biote du littoral normand (Duchemin et al., 2008).

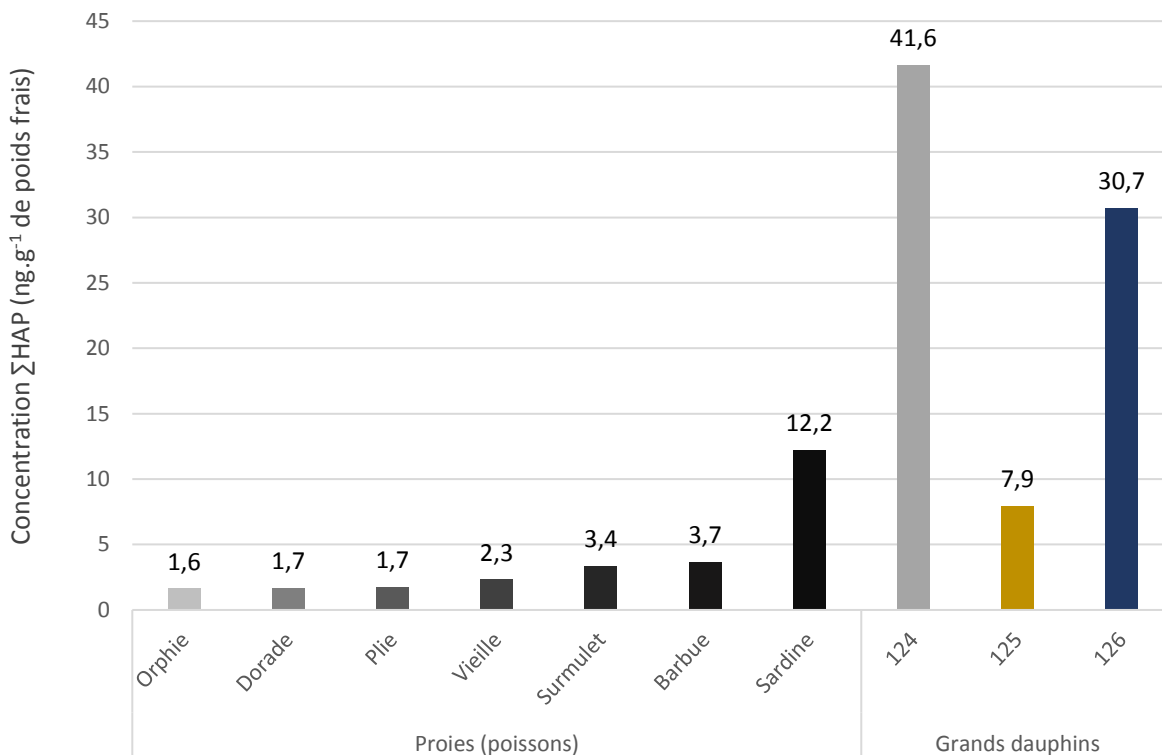


Figure 46 : Concentrations en ΣHAP (ng.g⁻¹ de poids frais) dans le lard des grands dauphins échoués du golfe normand-breton (n° 124, 125 et 126) et dans le muscle de leurs proies.

4.3.4 La toxicité des HAP

Les HAP d'origine pétrogénique avec un faible poids moléculaire, comme le naphthalène et le phénanthrène, sont considérés comme moins toxiques que les HAP d'origine pyrolytique avec un fort poids moléculaire, comme le benzo (a) pyrène (AFSSA, 2003 dans Duchemin et al., 2008). Nos résultats montrent une prédominance des HAP d'origine pétrogénique avec un faible poids moléculaire, ce qui est rassurant pour la santé des grands dauphins du golfe normand-breton. Néanmoins, il n'existe pas de relation dose-réponse pour les HAP chez les mammifères marins, au contraire des PCB par exemple, et par conséquent il n'y a pas de valeur seuil en-dessous de laquelle les HAP n'ont pas d'effet sur leur santé. En effet, les mammifères marins présentent un système de détoxification capable de métaboliser les HAP, via les enzymes du cytochrome P450, limitant leur accumulation dans les tissus (Watanabe et al., 1989). Cependant, les HAP mesurés dans les tissus sont ceux qui ont échappé au système de détoxification, ce qui peut refléter d'une surcharge de ce système (Fair et al., 2010). De plus, certaines réactions de biotransformation entraînent la formation de métabolites intermédiaires plus réactifs et dont la toxicité est plus importante que la molécule de départ. Ainsi, le benzo[a]pyrène est un HAP connu pour ses effets cancérigènes car ses métabolites forment des adduits à l'ADN pouvant engendrer la formation de tumeurs. C'est pourquoi, Martineau et al. (1988) suggèrent l'implication du benzo[a]pyrène dans l'apparition de cancer chez les bélugas de l'estuaire du Saint-Laurent. Dans notre étude, l'individu 126 possède des quantités en HAP avec un fort potentiel cancérigène, tels que le benzo (a) pyrène, le benzo (a) anthracène et le benzo (a) fluoreanthène, ce qui peut suggérer l'exposition de la population à ces HAP.

Ajoutons à cela que les poissons sont également capables de métaboliser les HAP et de les biotransformer en métabolites comme les époxydes et les phénols (Krahn et al., 1984 dans Hammond, 2008). Les mammifères marins se nourrissant principalement de poissons, ils sont susceptibles d'être exposés à de faibles doses de HAP parents mais à de fortes quantités de métabolites. Or, les métabolites des HAP ne sont jamais mesurés chez les mammifères marins. Il serait donc intéressant de rechercher dans les tissus des grands dauphins les métabolites majoritaires des HAP retrouvés chez les poissons, tels que le 1-hydroxypyrene, le 3-hydroxybenzo(a)pyrene et le benzo(a)pyrene-trans-7,8-dihydrodiol (Le Dû-Lacoste, 2008).

4.4 Les phtalates

Les phtalates sont des molécules organiques dérivés par diestérification de l'acide phtalique. Il existe un grand nombre de phtalates différents qui sont identifiables selon la longueur de leurs chaînes carbonées. Les phtalates sont généralement issus de l'industrie des matières plastiques pour la fabrication des produits en chlorure de polyvinyle (PVC). Les phtalates sont utilisés comme plastifiant (assouplissant et lubrifiant) dans de nombreux domaines, tels que les revêtements et surfaces intérieures, les textiles et chaussures, le matériel médical, les cosmétiques ou encore les automobiles (INERIS, 2005). La production mondiale de phtalates est de 4,3 millions de tonnes en 2006, dont un million de tonnes en Europe (Peijnenburg Struijs, 2006).

En raison de la quantité massive de phtalates produites dans le monde et de leur potentielle toxicité, certaines normes ont été imposées pour limiter leur rejet dans l'environnement. En Europe, le DEHP figure sur la liste des 33 substances prioritaires incluses dans la liste II de la Directive Cadre sur l'Eau. Ces substances ont été « sélectionnées en raison de leur toxicité, persistance, bioaccumulation dont les rejets, émissions et pertes doivent être progressivement réduits ».

Les phtalates ne sont pas chimiquement liés aux polymères et sont donc susceptibles d'être libérés dans le proche environnement. Ces composés ont été détectés dans les différents compartiments de l'environnement, à savoir dans l'eau, l'air, le sol et le biote, ce qui entraîne des sources multiples d'exposition (INERIS, 2005).

4.4.1 Les profils de contamination en phtalates

Dans le cadre de notre étude, les concentrations en différents phtalates ont été déterminées dans le lard, le foie et le muscle des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Nos résultats montrent que seul le diéthylhexylphtalate (DEHP), le dibutylphtalate (DBP) et le diisobutylphtalate (DIBP) ont été retrouvés dans un nombre important d'échantillons. Les teneurs en Σ phtalates sont très variables entre les individus, avec certaines valeurs inférieures à la limite de quantification et d'autres allant jusqu'à $440 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids frais. Cette grande variabilité ne semble pas s'expliquer par l'influence du sexe des individus, puisqu'aucune différence significative n'est mise en évidence entre les concentrations des mâles et celles des femelles de notre échantillonnage, aussi bien dans le lard, le foie ou le muscle. De même, l'âge des animaux ne paraît pas influencer leurs niveaux de contamination en DBP et DIBP dans les tissus. Seul le DEHP dans le foie semble augmenter légèrement avec l'âge ce qui tend à

témoigner d'une plus faible capacité de métabolisation des grands dauphins pour ce composé que pour le DIBP et le DBP. Le DEHP est globalement retrouvé en quantité importante dans l'environnement car c'est un phtalate à fort poids moléculaire et donc plus résistant à la biodégradation et à la métabolisation (Fossi et al., 2014).

Il est intéressant de noter que, malgré l'absence de différence entre les mâles et les femelles de notre échantillonnage, ces dernières transfèrent une partie de leur charge en phtalates vers leurs petits via la gestation et/ou la lactation. En effet, nos résultats révèlent la présence de DEHP ($48 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais), de DBP ($106 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) et de DIBP ($81 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le foie d'un juvénile âgé de 2 ans et donc théoriquement encore allaité par sa mère. Le transfert des phtalates via la gestation et/ou la lactation n'a encore jamais été rapporté chez les mammifères marins dans la littérature scientifique. Toutefois, des études mettent en évidence le passage des phtalates à travers la barrière placentaire et le lait maternel chez l'homme (Muczynski, 2011 ; Kim et al., 2015).

Nos résultats montrent des concentrations moyennes en Σ phtalates très proches entre les différents tissus analysés. Les phtalates ne semblent donc pas s'accumuler préférentiellement dans les lipides, comme les POP. Ainsi, les teneurs en DEHP et DIBP sont relativement similaires entre les tissus. Cela dit, la fréquence de détection du DIBP est plus importante pour tous les tissus. Cela peut vouloir dire que les grands dauphins du golfe normand-breton sont plus exposés à ce composé qu'aux autres phtalates. En revanche, le DBP est pratiquement absent dans le lard, avec seulement deux individus de notre échantillonnage présentant des concentrations en DBP.

Notons également que la fréquence de détection pour les trois phtalates (DEHP, DIBP et DBP) est plus élevée dans le foie que dans le muscle et le lard. Le foie est vraisemblablement un organe cible pour le transport des phtalates dans l'organisme en raison de son rôle dans la biotransformation de ces composés. L'activité enzymatique impliquée dans le processus de détoxification des phtalates est plus importante dans le foie, empêchant ces derniers de s'accumuler. La fréquence de détection des phtalates dans le muscle et le lard est plus faible que dans le foie car ces tissus ne sont pas des organes cibles dans le transport et la détoxification des phtalates. En revanche, l'analyse des phtalates dans le muscle et le lard permet une plus longue intégration dans le temps de la contamination en phtalates. En d'autres termes, le foie rend compte des processus de détoxification et d'élimination des phtalates dans l'organisme à un moment donné, alors que le muscle et le lard renseignent sur une contamination plus ancienne et mettent en évidence les phtalates qui ont « échappé » aux mécanismes de détoxification de l'organisme. Ainsi, la faible fréquence de détection du DBP dans le lard peut refléter une bonne capacité des grands dauphins à métaboliser ce composé. Ajoutons à cela que nos résultats font apparaître une très forte corrélation dans le foie entre le DBP et le DIBP, avec le DBP présentant des concentrations 1,4 fois supérieures à celles en DIBP. A l'inverse, les teneurs en DIBP dans le muscle sont près de deux fois supérieures à celles en DBP. Cela suggère une exposition légèrement plus importante en DBP qu'en DIBP mais une meilleure métabolisation du DBP qui entraîne une plus forte accumulation en DIBP dans le muscle. Enfin, la forte corrélation dans le foie des concentrations en DBP et DIBP chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton suggère une source commune de contamination en phtalates, tandis que le DEHP n'est pas corrélé avec les autres phtalates, ce qui évoque une source différente de contamination.

4.4.2 Influence de la zone géographique

Les phtalates sont des polluants émergents, c'est pourquoi ces composés sont peu connus chez les mammifères marins, ainsi que chez les prédateurs supérieurs en général. Seule une étude de Fossi et al. (2012) fait état de la contamination en phtalates chez les mammifères marins. Les auteurs analysent les concentrations en DEHP et en MEHP (principal métabolite du DEHP) dans le lard de 5 rorquals communs échoués sur les côtes italiennes en Méditerranée. Les résultats montrent que les teneurs en DEHP sont toutes inférieures à la limite de détection. En revanche, le MEHP est détecté dans le lard des rorquals communs avec une concentration moyenne de $58 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais (mâles et femelles confondus). Chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton, le DEHP a été retrouvé dans le lard de 5 individus sur 15 (moyenne DEHP : $109 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais), ce qui suggère une plus forte contamination de ce composé en mer de la Manche qu'en Méditerranée. Le MEHP n'a pas été analysé dans le cadre de notre étude mais, au vu des concentrations de cette substance reportées par Fossi et al. (2012), il serait intéressant d'évaluer le MEHP chez les grands dauphins du golfe normand-breton.

Un rapport d'étude sur l'analyse du DEHP dans le foie des mouettes tridactyles collecté à Svalbard, en Norvège, révèle des concentrations entre < 88 et $155 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais (Institute, 2009). Ces teneurs en DEHP sont relativement similaires à celles mesurées dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton avec des valeurs allant de $< 32,8$ à $184 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais.

Enfin, notons que les concentrations en phtalates mesurées dans le lard, le foie et les reins des 5 grands dauphins pélagiques Atlantique de notre étude (Annexe 2) sont dans le même ordre de grandeur que celles analysées chez les grands dauphins du golfe normand-breton. Toutefois, on observe chez les grands dauphins pélagiques Atlantique deux profils de contamination en phtalates distincts. En effet, trois individus (106, 116 et 119) présentent un profil assez similaire à celui des grands dauphins du golfe normand-breton, avec une prédominance du DBP, DEHP et DIBP. A l'inverse, les deux autres individus (115 et 122) montrent une prédominance du diéthylphtalate (composé quasi absent dans notre échantillonnage) et de faibles concentrations en DBP, DEHP et DIBP. Ces différences de profils peuvent s'expliquer par l'influence de l'habitat ou par le régime alimentaire.

4.4.3 Influence du régime alimentaire

Les phtalates sont hydrophobes et possèdent un fort potentiel à la bioaccumulation (Kow élevé). Cependant, les études en laboratoire montrent des facteurs de bioaccumulation plus faibles que ceux attendus en raison d'une biodégradation et d'une métabolisation importante des phtalates (Gobas et al., 2003). Ces composés ne semblent donc pas se biomagnifier le long de la chaîne trophique (Godas et al., 2003). Les phtalates ne sont pas particulièrement persistants dans l'environnement, les plus légers étant plus facilement biodégradés au regard des plus lourds (par exemple le DEHP).

Dans le cadre de notre étude, les concentrations en phtalates ont été déterminées dans les proies préférentielles des grands dauphins du golfe normand-breton (Figure 47). A l'instar des grands dauphins, seuls le DEHP, le DBP et le DIBP ont été retrouvés dans la chair des poissons analysés. Les teneurs en DEHP dans les poissons (< 25 et $74 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) sont très similaires à celles en DIBP (< 25 et $56 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais), tandis que celles en DBP sont

pratiquement absentes avec seulement un échantillon sur 14 présentant des concentrations en DBP. Les quantités en Σ phtalates dans les poissons varient entre < 75 et $131 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais. Ainsi, les niveaux de contamination en phtalates sont entre 2 à 6 fois supérieures (surmulet et vieille) chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton par rapport aux quatre espèces de poissons qui possèdent des concentrations en phtalates mesurables (Figure 47). Nos résultats font donc apparaître une légère accumulation des phtalates entre deux maillons de la chaîne alimentaire, à savoir les grands dauphins du golfe normand-breton et leurs proies préférentielles. Néanmoins, cette bioaccumulation reste beaucoup plus faible que pour les PCB ou encore le mercure.

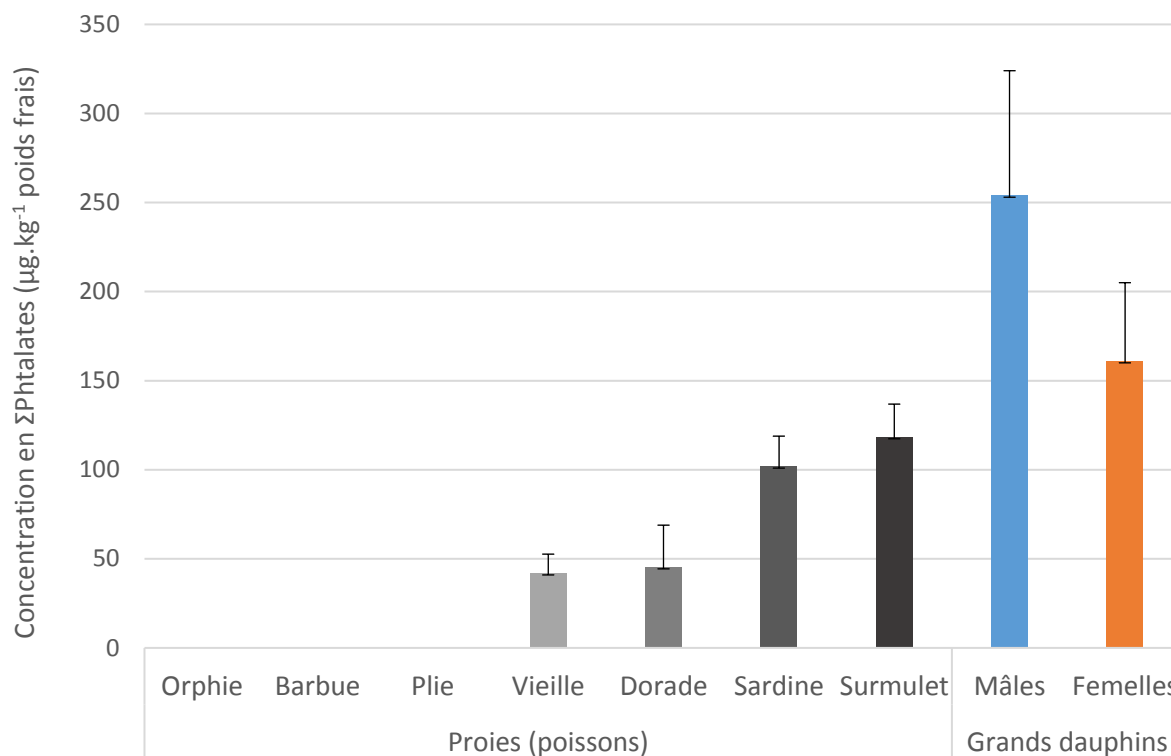


Figure 47 : Concentrations moyenne en Σ phtalates ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le muscle de différentes espèces de poissons du golfe normand-breton en comparaison aux concentrations dans le muscle des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Les valeurs sont exprimées en moyennes \pm SD. Les teneurs en phtalates des orphies, des barbues et des plies sont inférieures à la limite de détection.

Les résultats obtenus pour les concentrations en phtalates des poissons collectées dans le golfe normand-breton sont proches de celles mesurées dans les poissons issus des stations de prélèvement de l'AESN (AESN, 2015) repartis sur le littoral normand. D'après les données de l'AESN, les phtalates ne sont pas dispersés par un gradient Est/Ouest de la baie de Seine, contrairement aux PCB, mais plutôt par points chauds selon les activités industrielles présentes sur le littoral. Or, des points chauds de rejet en phtalates existent dans l'Ouest Cotentin, à savoir Cherbourg, Saint Germain sur Ay et Granville. Une autre étude de l'AESN sur la surveillance des moules sur le littoral normand fait apparaître les mêmes points chaud dans l'Ouest-Cotentin (AESN, 2015). Enfin, dans l'ensemble des études de l'AESN, les trois phtalates retrouvés majoritairement dans le biote du littoral normand sont les mêmes que ceux retrouvés chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton, à savoir le DEHP, le DBP et plus particulièrement le DIBP. La prévalence du DIBP dans le biote marin peut

s'expliquer par son utilisation croissante en tant que substitut du DEHP, ce dernier étant progressivement abandonné par l'industrie.

4.4.4 La toxicité

A ce jour, aucune étude n'a été publiée concernant les effets des phtalates chez les mammifères marins. En revanche, les phtalates sont considérés comme des perturbateurs endocriniens avérés chez les rongeurs (Davis et al., 1994), les poissons (Norrgrén et al., 1999) et l'homme (van Wezel, 2000). Le niveau de toxicité des phtalates varie selon le type de composé avec notamment le DEHP qui possède le potentiel de toxicité le plus élevé. Les effets des perturbateurs endocriniens, tels que les phtalates, sont complexes car ils peuvent mimer ou au contraire bloquer l'action des hormones. Les perturbateurs endocriniens sont susceptibles d'altérer la reproduction, le développement et le système immunitaire (Lund, 2000). Les principaux effets des phtalates qui ont été rapportés dans les études expérimentales réalisées auprès de différentes espèces animales sont l'atrophie testiculaire, une atteinte hépatique, une baisse de la fertilité, une diminution du poids fœtal, une augmentation de la masse des reins, une activité anti-androgène, ainsi que des effets tératogènes (Saint-laurent et Rhainds, 2004). L'une des préoccupations majeure concernant les phtalates demeure leur faculté à passer la barrière placentaire, ce qui peut entraîner une altération de développement du fœtus.

Nos résultats prouvent que les grands dauphins du golfe normand-breton sont exposés à ces polluants émergents qu'ils bioaccumulent modérément. Il paraît donc important de surveiller ces nouvelles substances dans leurs tissus, d'une part pour évaluer leur impact sur la santé des animaux et, d'autre part, pour avoir une meilleure vision de l'évolution dans le temps et dans l'espace de ces composés, notamment le DIBP et le DEHP.

4.5 Le bisphénol A

Le 4,4'-dihydroxi-2,2'-diphénylpropane, plus communément connu sous le nom de bisphénol A (BPA), est obtenu à partir de la catalyse acide de deux phénols avec une cétone. Le BPA a été étudié dans les années 1930 lors de la recherche d'œstrogènes de synthèse, mais il ne fut jamais utilisé à des fins contraceptives en raison de la découverte de molécules plus performantes. Dans les années 1960, l'industrie a développé un nouveau type de plastique à partir de la polymérisation de monomères de BPA, le polycarbonate. Une fois polymérisé, les propriétés d'antioxydant et de durcissant du BPA en font une molécule de choix dans la production des polycarbonates et des résines époxydes.

En 2005, la production de BPA s'élevait à 1,15 millions de tonnes en Europe et à 3,2 millions dans le monde (Commission Européenne, 2008). Cette utilisation massive du BPA a entraîné sa dissémination dans l'environnement. Le BPA peut être biodégradé dans les eaux de surface en condition aérobie et le temps de demi-vie est en moyenne inférieur à 5 jours (Kang et Kondo, 2002). En revanche, Chang et al. (2011) montrent qu'en condition anaérobie, dans les sédiments par exemple, aucune dégradation n'est observée après 140 jours d'incubation du BPA. Cette substance peut donc se stocker dans les sédiments et être relarguée dans l'environnement contribuant à une contamination sur le long terme. En outre, le BPA persiste plus longtemps dans les eaux marines (temps de demi-vie d'environ 30 jours) que dans les rivières, augmentant ainsi l'exposition des organismes marins à cette substance (Basheer et

al. 2004). La capacité du BPA à se bioaccumuler dans les tissus des organismes n'est pas encore clairement établie mais elle est supposée relativement faible en raison d'une métabolisation efficace de cette substance (Lee et al., 2015).

Le BPA est un polluant émergent, c'est-à-dire qu'il est nouvellement recherché dans l'environnement, et les connaissances le concernant sont encore limitées. Au vu de la très forte production et utilisation du BPA, nous avons souhaité le chercher dans les prélèvements de notre échantillonnage. Les teneurs en BPA ont donc été déterminées dans le foie de quatre grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Nos résultats montrent une concentration moyenne de $0,36 \pm 0,04 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais, ce qui apparaît très faible au regard des autres substances analysées dans le cadre de cette étude.

Il n'existe aucune autre étude qui relate les concentrations en BPA chez les mammifères marins, c'est pourquoi il n'est pas possible de comparer nos résultats. Seuls quelques auteurs mesurent le BPA dans la chair de certaines populations de poissons, à savoir au Pays-Bas ($< 0,18 - 11 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais, Belfroid et al., 2002), en Suède ($< 0,24 - 4,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais, WSP, 2007 dans Lee et al., 2015), en Chine ($0,5 - 2 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais, Wei et al., 2011) ou encore à Taïwan ($25,2 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais, Lee et al., 2015). Les grands dauphins échoués du golfe normand-breton, avec des teneurs allant de $< 0,28 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais à $0,46 \mu\text{g.kg}^{-1}$, font état d'une contamination en BPA plus faible que celle des populations de poissons. Le BPA ne semble donc pas se bioaccumuler dans le réseau trophique.

De nos jours, la toxicité du BPA est au centre des débats scientifiques et politiques. En France, le BPA a été interdit dans les biberons en 2010 et une loi plus générale a été adoptée en 2015 visant son interdiction dans tous les contenants alimentaires.

En l'état actuel de nos connaissances, aucune étude n'existe sur l'effet du BPA chez des populations dans leur milieu naturel. En effet, les travaux réalisés sur la toxicité du BPA chez les organismes vivants, et notamment son effet de perturbateur endocrinien, sont menés dans des conditions contrôlées de laboratoire. Dans les études expérimentales, la toxicité du BPA est associée essentiellement à son activité œstrogénique. Les œstrogènes naturels permettent de contrôler chez la femelle le cycle de reproduction, la production de vitellogénine par le foie ou encore la lactation. Le BPA possède une conformation chimique apparentée à l'œstradiol et peut ainsi se lier à ses récepteurs provoquant une cascade de réactions à l'origine d'une perturbation de l'équilibre hormonal. Chez les mammifères, le BPA peut entraîner une diminution du nombre de spermatozoïdes et une baisse de leur mobilité. Il est également suspecté d'être la cause de cancer du sein chez la femme (Vivacqua et al., 2003 ; Walsh et al. 2005) et d'avoir des effets sur la prostate (cancer, prolifération de cellule, inhibition d'activité) (Lee et al., 2003). En outre, le BPA pourrait être impliqué dans la perturbation du système immunitaire et du système nerveux (Han et al. 2002 ; Narita et al, 2006). Enfin, de nombreux auteurs mettent en évidence la période périnatale comme période de risque à l'exposition au BPA. En effet, le BPA a la capacité de traverser la barrière placentaire provoquant une exposition précoce du fœtus à ce composé (Zalko et al., 2003). Dans le cadre de notre étude, l'individu juvénile (âgé de 2 ans) de notre échantillonnage est exposé au BPA puisqu'il présente une concentration en BPA de $0,38 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais. Ce résultat témoigne donc d'un transfert de ce composé via la gestation et/ou la lactation chez les mammifères marins.

Si nos premiers résultats semblent montrer un faible potentiel de bioaccumulation de cette substance chez les grands dauphins, force est de constater que ses effets sont complètement méconnus. Bien que les concentrations en BPA retrouvées dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton soient faibles, son effet de perturbateur endocrinien peut entraîner de lourdes conséquences, notamment chez le fœtus et le nouveau-né.

4.6 Les composés perfluorés

Les composés perfluorés (PFC) sont des substances organiques composées d'une chaîne de carbone dont certains atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de fluor. La liaison fluor-carbone est extrêmement stable conférant ainsi aux PFC une grande stabilité thermique et chimique. Ces composés ont été largement utilisés depuis plusieurs décennies dans la manufacture des plastiques, des composants électroniques, dans le textile ou encore dans les matériaux de construction. Les données sur la production des PFC sont peu connues. Toutefois, la production mondiale de PFC était de 96 000 tonnes entre 1970 et 2002, dont 75 000 tonnes synthétisées par la société 3M située aux Etats-Unis et en Belgique (Paul et al., 2009). Aujourd'hui, la production de PFC a baissé suite à l'arrêt en 2002 de la société 3M et aux restrictions nationales et internationales pour ces composés depuis 2007. Néanmoins, ces composés sont encore utilisés. Des études mettent en évidence la présence des PFC dans les organismes marins partout dans le monde, même dans les régions éloignées des sources de rejet (Sturm et Ahrens, 2010). Les PFC sont toxiques, persistants dans l'environnement et sont susceptibles de se biomagnifier dans la chaîne alimentaire. Deux PFC sont principalement étudiés, à savoir le perfluorooctane sulfonate (PFOS) et l'acide perfluorooctanoïque (PFOA), en raison de leur plus forte présence et persistance dans l'environnement.

4.6.1 Influence de la zone géographique

Les résultats obtenus dans notre étude montrent dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton des concentrations moyennes en PFOS de $264 \pm 150 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les juvéniles, de $483 \pm 239 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les mâles adultes et de $238 \pm 225 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les femelles adultes. Le PFOA est, quant à lui, absent dans les échantillons de foie des animaux. Ce constat est cohérent avec la littérature scientifique qui atteste que les mammifères marins présentent des concentrations très faibles en PFOA et souvent inférieures à la limite de détection (Van de Vijver et al., 2003 ; Law et al., 2008 ; Dorneles et al., 2008a). A l'inverse, le PFOS est le PFC qui prédomine très largement dans les tissus des mammifères marins et dans le biote en général (Kannan et al., 2001, 2002, 2006 ; Van de Vijner et al., 2003, 2004, 2007 ; Law et al., 2008 ; Fair et al., 2010 ; Galatius et al., 2011, Kratzer et al., 2011 ; Law, 2014)

A notre connaissance, seule l'étude de Kannan et al. (2002) fait état de la contamination en PFOS chez les grands dauphins en Europe. Les auteurs observent une concentration moyenne de $54 \pm 35 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais dans le foie de 6 grands dauphins échoués sur les côtes italiennes de la mer Méditerranée. Nos résultats chez les mâles adultes de notre échantillonnage sont donc pratiquement 10 fois supérieurs à ceux de Kannan et al. (2002) en mer Méditerranée. En revanche, les teneurs en PFOS des grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont très similaires à celles détectées dans le foie des grands dauphins

échoués en Floride, aux Etats-Unis (Kannan et al., 2001), avec des concentrations en PFOS de $489 \pm 356 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais (mâles et femelles confondus). Notons que les concentrations en PFOS de notre échantillonnage sont également proches de celles mesurées dans le foie des grands dauphins pélagiques Atlantique (Annexe 3).

Les études en Europe du Nord concernant d'autres espèces de mammifères marins montrent d'une manière générale des niveaux de contamination en PFOS dans le même ordre de grandeur que ceux observés chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton. A titre d'exemple, les concentrations en PFOS dans le foie sont de $546 \pm 610 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les marsouins communs échoués au Royaume-Uni (Law et al., 2008), de $363 \pm 280 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les marsouins communs en mer du Nord (Galatius et al., 2011), de $534 \pm 357 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les marsouins communs en mer Baltique (Van de Vijver et al., 2004), de $243 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais et de $490 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais respectivement chez les phoques gris et chez les phoques annelés en mer Baltique (Kannan et al., 2002).

Au final, les concentrations en PFOS analysées dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont similaires aux teneurs les plus fortes retrouvées chez les mammifères marins dans la littérature scientifique (Figure 48). Notre étude reflète donc une contamination importante en PFOS dans la mer de la Manche.

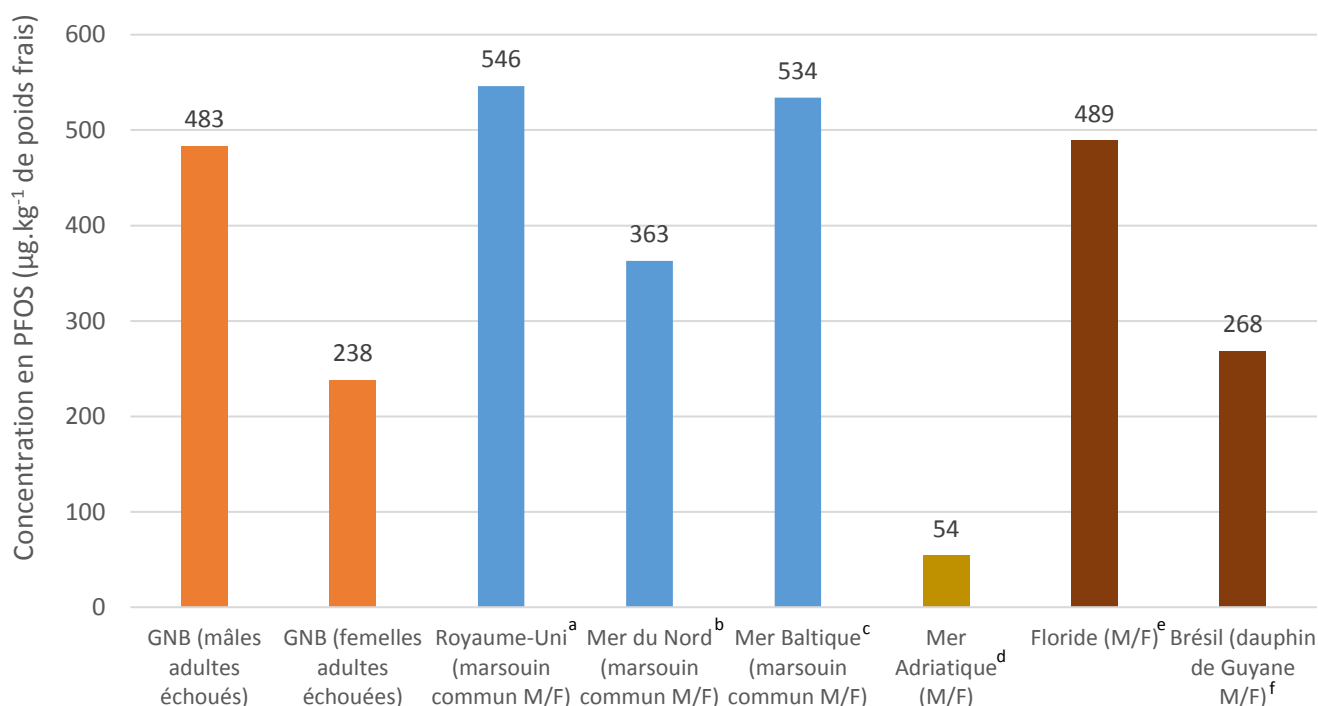


Figure 48 : Concentrations moyennes en PFOS ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des grands dauphins (mâles adultes échoués : $n=5$, femelles adultes échouées : $n=5$) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aLaw et al., 2008 (marsouin commun : $n=58$) ; ^bGalatius et al., 2011 (marsouins communs : $n=62$) , ^cVan de Vijver et al., 2004 (marsouin commun : $n=7$) , ^dKannan et al., 2002 (grand dauphin : $n=6$) ; ^eKannan et al., 2001 (grand dauphin : $n=20$) , ^fDorneles et al., 2008a (dauphin de Guyane : $n=23$).

4.6.2 Influence du sexe et de l'âge

Les analyses en PFOS dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton montrent une différence, bien que non significative, entre les mâles et les femelles adultes. En effet, les concentrations en PFOS apparaissent plus importantes chez les mâles adultes (483 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) que chez les femelles adultes (238 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais). L'absence d'une significativité statistique s'explique par la présence d'une femelle particulièrement contaminée dans l'échantillonnage. Lorsque celle-ci est écartée du test statistique, les mâles adultes présentent des concentrations plus de 3 fois supérieures à celles des femelles adultes (129 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais). Le PFOS se comporte donc de manière très similaire aux POP dans les tissus des grands dauphins. Dans la littérature scientifique, les informations concernant l'influence du sexe sur les profils de contamination en PFOS chez les mammifères marins divergent. En effet, certains auteurs n'observent aucune différence significative entre les mâles et les femelles (Kannan et al., 2001 ; Van de Vijver et al., 2003, 2007 ; Houde et al., 2005 ; Tao et al., 2006 ; Dorneles et al., 2008a), alors que d'autres retrouvent des niveaux en PFOS plus élevés chez les mâles que chez les femelles (Kannan et al., 2002 ; Kannan et al., 2006).

En revanche, l'ensemble des travaux sur le sujet s'accorde à dire qu'il existe bien un transfert des PFC de la mère vers son fœtus ou son nouveau-né via la gestation et la lactation. Certaines études font même état de taux en PFOS plus importants chez le fœtus ou le nouveau-né que chez les mammifères marins adultes (Van de Vijver et al., 2003 ; Dorneles et al., 2008a ; Galatius et al., 2011). A titre d'exemple, Van de Vijver et al. (2004) mesurent chez les marsouins communs une concentration en PFOS de 224 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais dans le foie d'un nouveau-né, soit une teneur pratiquement trois fois supérieure à celle de sa mère (87 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais). Nos résultats confirment ce constat car les deux individus de moins de trois ans de l'échantillonnage présentent une concentration moyenne en PFOS de 350 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais, tandis que la teneur moyenne est de 129 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les femelles adultes (sans la femelle n°108). Par ailleurs, une étude de Houde et al. (2006) met en évidence des quantités en PFOS de 25 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais dans le lait maternel des femelles grands dauphins de la baie de Sarasota en Floride. Cela prouve que la lactation est bien une voie d'élimination des PFOS chez les femelles grands dauphins. Les femelles adultes de notre échantillonnage sont donc moins contaminées en PFOS que les juvéniles et les mâles adultes en raison d'un transfert du PFOS vers leur progéniture.

Concernant l'influence de l'âge, nos résultats ne montrent pas de corrélation entre l'âge et les teneurs en PFOS que ce soit chez les mâles ou chez les femelles. De même, il n'y a pas de différence significative entre les concentrations moyennes des juvéniles et des mâles adultes de notre échantillonnage. Tout comme pour le sexe, l'influence de l'âge sur les teneurs en PFOS n'est pas clairement établie dans la littérature chez les mammifères marins et les informations sont parfois contradictoires. En effet, certaines études mettent en évidence une absence de corrélation entre les concentrations en PFOS et l'âge chez les marsouins communs (Van de Vijver et al., 2007 ; Galatius et al., 2011), chez les phoques gris (Kannan et al., 2002) et chez les grands dauphins (Kannan et al., 2001 ; Fair et al., 2010). D'autres, en revanche, révèlent une diminution des concentrations en PFOS avec l'âge. C'est le cas de l'étude de Houde et al. (2005, 2006) chez les grands dauphins et de Van de Vijver et al. (2003) chez les marsouins communs. Enfin, des travaux font au contraire état d'une augmentation des

niveaux en PFOS avec l'âge chez les dauphins de Guyane au Brésil (Dorneles et al., 2008a) et les ours polaires (Smithwick et al., 2005).

Ces contradictions s'expliquent tout d'abord par l'introduction encore très récente de ces composés dans l'environnement (production maximale des PFC en 2000-2002), ce qui ne permet pas encore d'évaluer l'accumulation des PFC avec l'âge des animaux. Ensuite, elles peuvent s'expliquer par les propriétés amphiphiles des PFC : ces derniers ne sont donc pas séquestrés dans les tissus riches en lipides comme d'autres polluants organiques, tels que les PCB. En effet, les PFC se lient préférentiellement aux protéines présentes dans le foie, les reins ou encore le sang (Van de Vijver et al., 2003). L'on ne connaît pas la durée de demi-vie des PFC dans l'organisme chez les mammifères marins mais l'on sait que chez l'homme elle s'élève à 5,4 ans pour le PFOS (Stahl et al., 2011). De fait, la capacité à excréter cette substance est relativement faible, ce qui facilite sa bioaccumulation dans l'organisme. La bioaccumulation du PFOS reste cependant plus faible que celle des PCB et des autres POP en raison du caractère non lipophile de cette molécule.

4.6.3 Le régime alimentaire

Le régime alimentaire est la voie d'exposition principale des composés perfluorés chez les mammifères marins (Ahrens et al., 2009). L'étude de Van de Vijver et al. (2003) dans la mer du Nord montre que les mammifères marins ayant un très haut niveau trophique (comme les phoques gris, phoques veau-marins) présentent des concentrations en PFOS supérieures aux animaux ayant un niveau trophique plus faible. Toujours d'après les mêmes auteurs, les teneurs en PFOS sont plus fortes chez les mammifères marins qui s'alimentent à proximité des côtes (tels que les lagénorhynques à bec blanc, les marsouins communs, les phoques gris et les phoques veau-marins), au contraire des espèces qui se nourrissent dans des zones pélagiques (comme les rorquals communs, les cachalots et les lagénorhynques à flanc blanc). En Méditerranée, Kannan et al. (2002) mettent en évidence chez les grands dauphins des concentrations en PFOS de 4 à 14 fois plus fortes que celles des thons rouges et des espadons. Le PFOS semble donc se bioconcentrer dans la chaîne alimentaire.

Dans le cadre de notre étude, quelques proies préférentielles des grands dauphins du golfe normand-breton ont été sélectionnées pour l'analyse du PFOS et du PFOA. Les résultats obtenus montrent que, sur les 7 espèces proies du golfe normand-breton (Ouest Cotentin), toutes les valeurs en PFOS et PFOA sont inférieures à la limite de quantification qui est de 5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais. Le PFOA est également absent dans les analyses du biote marin et d'eau douce réalisées par l'AESN confirmant la faible bioaccumulation de ce composé. Concernant le PFOS, un rapport d'étude de l'AESN (Delessard, 2015) met en évidence des concentrations en PFOS de 25 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais dans les poissons d'eau douce dans la Seine aval et dans l'Orne (en aval d'Argenton) et, à l'inverse, des concentrations très faibles dans les poissons d'eau douce de l'Ouest Cotentin ($< \text{LOQ} - 15 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais). Notons également une étude d'Ifremer qui fait état de la contamination en PFOS dans les moules sur l'ensemble du littoral français (Ifremer : Munsch et Olivier, 2012). Il apparaît que la façade Manche présente la concentration médiane en PFOS la plus forte (0,61 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec), au regard de la façade Atlantique (0,39 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) et de la Méditerranée (0,19 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec). De plus, toujours d'après cette étude, les moules prélevées au niveau de l'estuaire et de la baie de Seine (2,48 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) sont beaucoup plus contaminées que celles collectées dans l'Ouest Cotentin (0,26 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec). Ces différents travaux tendent à désigner

l'estuaire de la Seine comme étant la principale source de pollution en PFOS. Il est donc fort probable que les concentrations importantes retrouvées en PFOS dans les tissus des grands dauphins échoués du golfe normand-breton résultent de l'apport de ces composés via l'estuaire de la Seine. Enfin, précisons que les teneurs en PFOS retrouvées dans les poissons ou les moules sont beaucoup plus faibles que celles présentes chez les grands dauphins. Par rapport aux poissons d'eau douce de la Seine, les quantités de PFOS sont 10 à 20 fois supérieures chez les mâles adultes de notre échantillonnage, ce qui reflète de la biomagnification du PFOS dans la chaîne alimentaire. Il serait intéressant de vérifier cette biomagnification du PFOS avec des analyses sur des proies collectées en baie de Seine.

4.6.4 La toxicité

Les effets toxiques des PFC sur les mammifères marins sont encore inconnus mais des études en laboratoire sur des rats et des singes ont montré des hépatotoxicités (altérations du système de métabolisation du foie) et des perturbations du système endocrinien (Lau et al., 2004). Par ailleurs, Kannan et al. (2006) ont mesuré des concentrations significativement plus importantes en PFOS et en PFOA chez des individus morts d'une maladie infectieuse (concentration en PFOS : 95 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais ; PFOA : 69 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) que chez des individus morts d'une cause accidentelle (concentration en PFOS : 31 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais ; PFOA : 50 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais). Le PFOS pourrait donc être un cofacteur d'immunosuppression aux côtés des PCB et du mercure. Les teneurs en PFOS chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont de 2 à 5 fois plus élevées que celles retrouvées chez les loutres de mer mortes d'une infection. Cela suggère que la population du golfe normand-breton présente un risque d'immunotoxicité.

Certains travaux sur les mammifères terrestres mettent en évidence que les PFC peuvent entraîner une réduction du poids corporel, une augmentation de la masse du foie et une prolifération des peroxyosomes (Stahl et al., 2011). Le PFOS et le PFOA seraient ainsi impliqués dans l'altération du transport et du métabolisme des lipides et, en particulier, des acides gras. Une expérience *in vitro* sur des cellules de foie des phoques de Sibérie exposées aux PFC a mis en évidence des effets sur les récepteurs activés par les proliférateurs de peroxyosomes (PPAR), protéines qui jouent un rôle majeur dans le métabolisme des acides gras (Ishibashi et al., 2008). Cette étude a permis de déterminer la plus petite concentration à laquelle un effet sur les PPAR est observé (LOEC), à savoir 64 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais pour le PFOS et 58 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais pour le PFOA (Ishibashi et al., 2008). Les résultats en PFOS observés dans notre étude sont plus de 100 fois plus faibles que la LOEC, ce qui suggère qu'un effet sur les PPAR est peu probable chez les grands dauphins du golfe normand-breton. Ce constat est également valable pour les PFOA qui n'ont pas été détectés chez les grands dauphins du golfe normand-breton. Toutefois, il est important de noter que les expériences *in-vitro* ne rendent pas compte de la complexité du milieu naturel où les mammifères marins sont exposés en permanence à une multitude de substances chimiques différentes.

Pour conclure, les grands dauphins du golfe normand-breton présentent des niveaux de contamination en PFOS relativement élevés, bien que beaucoup plus faibles que ceux des PCB. Ajoutons à cela que seuls deux composés perfluorés ont été analysés dans notre étude alors qu'il en existe plus d'une centaine. A ce titre, certains auteurs retrouvent chez les mammifères marins de fortes concentrations d'un autre PFC, le FOSA (perfluorooctane sulfonamide), parfois même en quantités supérieures à celles en PFOS (Kannan et al., 2002). Un autre composé à suivre serait le 6:2 FTSA (6:2 sulfonate de fluorotélomère) en raison de sa forte présence dans les rejets industriels notamment dans l'Oise (ANSES, 2015). De plus, de nouveaux PFC se substituent actuellement aux PFOS, tels que le sulfonate de perfluorohexane (PFHxS) et l'acide perfluorohexanoïque (PFHxA). Ces composés sont des hexa-fluorés et sont moins bioaccumulables que les octo-fluorés comme le PFOS. Il serait donc intéressant d'évaluer l'imprégnation et les effets de ces nouvelles substances, ainsi que leurs métabolites, chez les grands dauphins et dans le milieu marin en général.

4.7 Les organoétains

Les organoétains, ou composés organostanniques, sont constitués d'un atome d'étain (Sn) lié de façon covalente à un ou plusieurs substituants organiques (e.g. méthyl, éthyl, butyl, phényl, propyl). Actuellement, plus de 800 organoétains sont connus, tous d'origine anthropique, à l'exception des méthylétains qui peuvent être produits par biométhylation (Hoch, 2001). Les organoétains ont été principalement utilisés dans la fabrication des matières plastiques (~70%). Le monobutylétain (MBT) et le dibutylétain (DBT) ont été employés comme stabilisants afin d'éviter les dégradations rapides dues à la lumière et à la chaleur. Les organoétains, et plus spécifiquement le tributylétain (TBT) et le triphénylétain (TPhT), ont également été produits pour les peintures antisalissures, les fongicides, les pesticides ou encore pour la préservation du bois. La production mondiale en organoétains est estimée à 50 000 tonnes en 1992 (Hoch, 2001).

L'utilisation des organoétains dans les peintures antisalissures est l'une des voies d'introduction préférentielle de ces substances dans l'environnement marin. Le TBT est particulièrement préoccupant en raison de son implication dans le déclin des mollusques. Il est considéré, en effet, comme un perturbateur endocrinien entraînant des phénomènes d'imposex (apparition du caractère mâle chez les femelles) et de stérilisation des femelles (Bauer et al., 1997). En 1982, la France interdit l'usage des peintures antisalissures à base d'organoétains sur les bateaux dont la longueur est inférieure à 25 m. Des restrictions ont également été mises en place en 1992 concernant l'utilisation des emballages stabilisés par des organoétains. Cependant, les organoétains sont très persistants dans l'environnement et sont susceptibles de se biomagnifier le long de la chaîne alimentaire.

Le TBT est le composé organostannique le plus étudié en raison de sa très grande toxicité. Les mammifères marins sont capables de métaboliser le TBT grâce au système enzymatique du cytochrome P450. La biotransformation du TBT conduit à sa débutylation et à la production de DBT et de MBT. Les mammifères marins peuvent donc être exposés aux DBT et MBT, soit directement en raison de leur utilisation industrielle, soit indirectement via la biotransformation du TBT.

4.7.1 Influence de la zone géographique

Dans le cadre de notre étude, les teneurs de différents composés organostanniques ont été mesurées dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton, à savoir le TBT, le DBT, le MBT et le TPhT. Ainsi, les concentrations moyennes en Σ organoétains sont de 10,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les individus juvéniles, de 13,1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les mâles adultes et de 107 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les femelles adultes de notre échantillonnage. Notons que les concentrations en Σ organoétains dans le foie des grands dauphins pélagiques Atlantique sont très similaires à celles retrouvées chez les grands dauphins du golfe normand-breton, allant de 27 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais à 122 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais (Annexe 4).

A ce jour, aucune information n'est disponible sur les teneurs en organoétains chez les grands dauphins en mer de la Manche, ce qui ne permet pas de confronter nos résultats. Toutefois, les concentrations moyennes en Σ organoétains mesurées dans les grands dauphins échoués du golfe normand-breton apparaissent beaucoup plus faibles que celles retrouvées dans la littérature pour d'autres régions du monde (Figure 49). En effet, Kannan et al. (1996) observent des teneurs moyennes en Σ organoétains de 1 700 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais dans le foie de deux mâles adultes grands dauphins échoués sur les côtes italiennes de la mer Adriatique. Une autre étude de Kannan et al. (1997) détecte des concentrations en Σ organoétains de 1 400 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais dans le foie des grands dauphins échoués en Floride. De même, Dorneles et al. (2008b) font état de taux de contamination en Σ organoétains de 2 584 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais dans le foie de trois grands dauphins échoués dans la baie de Guanabara à Rio de Janeiro au Brésil. Enfin, en Asie, les quantités en Σ organoétains dans le foie des grands dauphins échoués sont de 2 800 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais au Japon (Tanabe et al., 1998), de 110 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais dans le golfe du Bengale en Inde (Tanabe et al., 1998) et de 555 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais en Thaïlande (Harino et al., 2008).

Les études concernant d'autres espèces de mammifères marins échoués en Europe du Nord mettent en évidence des niveaux de contamination en Σ organoétains supérieurs à ceux des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. A titre d'exemple, les concentrations en Σ organoétains chez les marsouins communs sont de 214 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais au Royaume-Uni (Law et al., 1998), de 1 092 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais au Danemark (Strand et al., 2005), de 1 420 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais en mer Baltique (Ciesielski et al., 2004) et de 180 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais en mer du Nord (Berge et al., 2004). Enfin, une étude plus récente de Law et al. (2012) révèle des teneurs en Σ organoétains de 26 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais chez les marsouins communs échoués en 2009 au Royaume-Uni. Ces dernières concentrations sont très proches de celles retrouvées chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

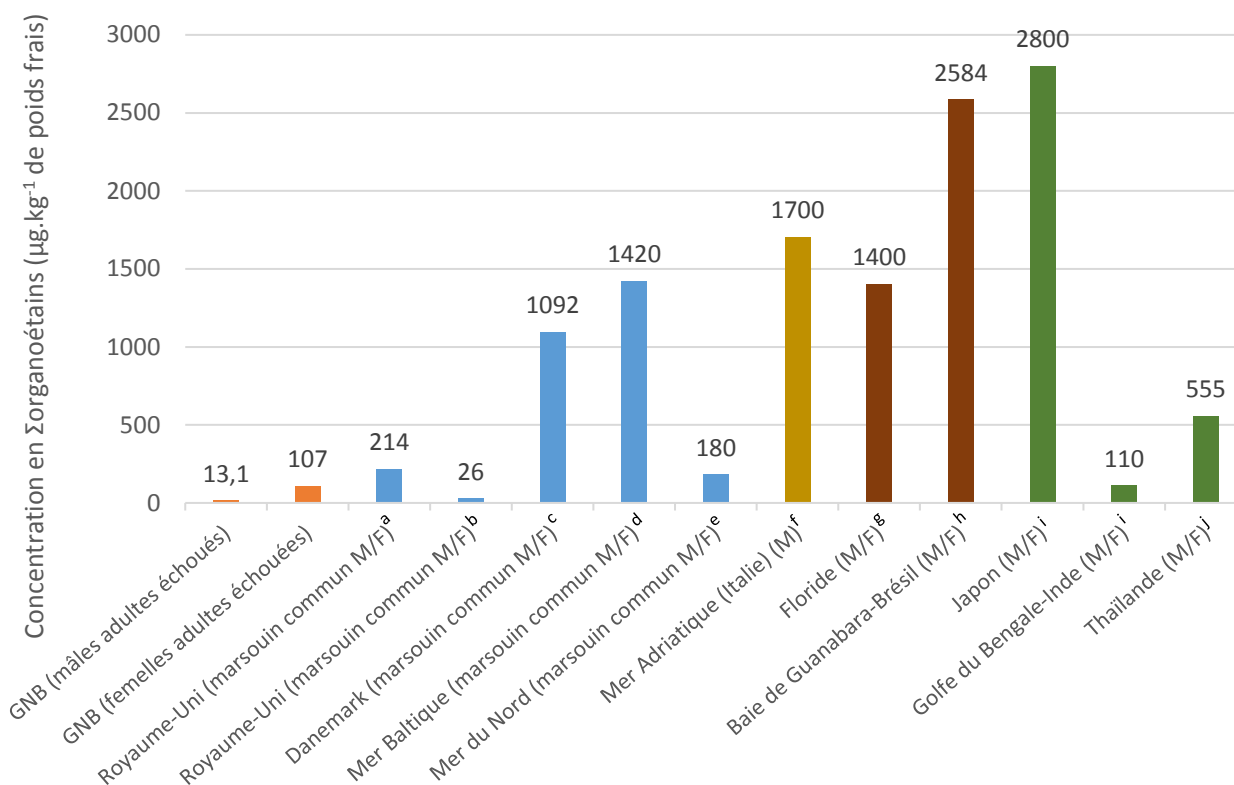


Figure 49 : Concentrations moyennes en organoétains ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) dans le foie des grands dauphins (mâles adultes échoués : $n=5$, femelles adultes échouées : $n=5$) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aLaw et al., 1998 (marsouins communs : $n=29$) ; ^bLaw et al., 2012 (marsouins communs : $n=23$) ; ^cStrand et al., 2005 (marsouins communs : $n=20$) ; ^dCiesielski et al., 2004 (marsouin commun : $n=14$) ; ^eBerge et al., 2004 (marsouins communs : $n=3$) ; ^fKannan et al., 1996 ($n=2$) ; ^gKannan et al., 1997 ($n=17$) ; ^hDorneles et al., 2008b ($n=3$) ; ⁱTanabe et al., 1998 (Japon : $n=4$; Golfe du Bengale : $n=4$) ; ^jHarino et al., 2008 ($n=2$).

4.7.2 Influence du sexe et de l'âge

a. Les concentrations en organoétains

Les grands dauphins échoués du golfe normand-breton présentent des concentrations en Σ organoétains significativement plus élevées chez les femelles adultes ($107 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) que chez les mâles adultes ($13,1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais) et les juvéniles ($10,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais). Ce résultat est en opposition avec l'ensemble de la littérature scientifique. En effet, les auteurs s'accordent à dire qu'il n'existe pas de différence significative chez les mammifères marins entre les teneurs en Σ organoétains des mâles et celles des femelles (Kim et al., 1996 ; Kannan et al., 1997 ; Madhusree et al., 1997 ; Tanabe et al., 1998 ; Takahashi et al., 2000 ; Ciesielski et al., 2004 ; Strand et al., 2005 ; Harino et al., 2008 ; Dorneles et al., 2008b ; Choi et al., 2013) avec même, dans certains cas, une légère tendance des mâles à accumuler de plus fortes quantités en organoétains que les femelles (Kannan et al., 1997 ; Ciesielski et al., 2004 ; Harino et al., 2008). Plusieurs études observent un transfert en organoétains entre la mère et son petit chez les mammifères marins (Law et al., 1998 ; Tanabe et al., 1998 ; Dorneles et al., 2008b). Cette transmission est cependant considérée comme beaucoup plus faible que celle des polluants organiques persistants, ce qui explique l'absence de différence significative entre les mâles et les femelles.

Pour expliquer la singularité de nos résultats, deux hypothèses peuvent être avancées. La première repose sur le fait que les femelles adultes de notre échantillonnage sont toutes âgées d'environ 25 ans, alors que les mâles adultes sont âgés d'environ 10 ans. Or, la littérature scientifique atteste d'une augmentation des concentrations en organoétains avec l'âge chez les grands dauphins et chez les mammifères marins en général. En effet, des études montrent un accroissement des quantités en organoétains jusqu'à la maturité sexuelle puis, à l'âge adulte, une stabilisation des niveaux chez les mâles et chez les femelles (Kim et al., 1996 ; Kannan et al., 1997 ; Madhusree et al., 1997 ; Ciesieski et al., 2004 ; Choi et al., 2013). Cette tendance peut s'expliquer par un nourrissage intensif lors de la croissance des mammifères marins immatures qui entraîne un apport important en organoétains via l'alimentation. En revanche, à l'âge adulte, les concentrations se stabilisent en raison d'un équilibre entre l'introduction des organoétains dans l'organisme et leur taux d'élimination par les voies métaboliques (Kim et al., 1996 ; Ciesielski et al., 2004). L'âge élevé des femelles adultes par rapport à l'âge des mâles adultes de notre échantillonnage pourrait donc expliquer cette plus forte teneur en organoétains. Toutefois, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre les concentrations en organoétains et l'âge des animaux, aussi bien pour les mâles échoués du golfe normand-breton, que pour les femelles ou pour l'ensemble des individus (mâles et femelles confondus). Cette absence de corrélation résulte vraisemblablement de la très grande variabilité des quantités en organoétains retrouvées chez les femelles adultes de notre échantillonnage, allant de $13,8 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais à $220 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais, alors qu'elles possèdent toutes un âge assez similaire.

La seconde hypothèse repose sur une atténuation des concentrations en organoétains dans l'environnement avec le temps. En effet, nos résultats font apparaître une corrélation négative entre l'année d'échouage des femelles adultes de notre échantillonnage et leur teneur en organoétains. Ainsi, les femelles adultes échouées en 1999 sont 3 fois plus contaminées que celles échouées en 2007 et 10 fois plus contaminées que celle échouée en 2010. Bien évidemment, le faible nombre d'individus dans notre échantillonnage ne permet pas de prouver réellement l'existence d'un éventuel déclin des organoétains dans le milieu. Toutefois, cette tendance est cohérente avec les études de la surveillance de l'eau sur le littoral français où une réduction des concentrations en TBT a été mise en évidence entre 1986 et 1997 (Alzieu et al., 1989 ; Michel et Averty, 1999). De même, les travaux de Cavalheiro et al (2016) font état, au cours des 10-20 dernières années, d'une diminution des teneurs en organoétains dans les eaux et les sédiments des cours d'eau des bassins français. Enfin, certaines études sur le long terme montrent également un déclin avec le temps des niveaux de contamination en organoétains chez les mammifères marins. C'est le cas de Law et al. (2012) qui mettent en lumière une nette diminution entre 1992 et 2009 des concentrations en organoétains dans le foie des marsouins communs échoués au Royaume-Uni. Ce déclin est également observé chez les marsouins communs échoués en Norvège entre 1988 et 1998 (Berge et al., 2004), chez les marsouins aptères échoués au Japon entre 1999 et 2007 (Nakayama et al., 2009) et chez les marsouins aptères échoués en Corée entre 2003 et 2010 (Choi et al., 2013).

Au final, les deux hypothèses sont complémentaires et nos résultats s'expliquent par la double influence de l'âge et de la baisse d'usage des organoétains ces dernières années.

b. Les profils de contamination en organoétains

Les femelles adultes et les mâles adultes de notre échantillonnage montrent une prédominance du DBT qui représente à lui seul 69 % (femelles adultes) et 65 % (mâles adultes) de la concentration totale en organoétains. D'après la littérature scientifique, le DBT est généralement le composé majoritaire dans le foie des mammifères marins (Kannan et al., 1996, 1997 ; Madhusree et al., 1997 ; Law et al., 1998 ; Tanabe et al., 1998 ; Forcardi et al., 2000 ; Ciesielski et al., 2004 ; Strand et al., 2005 ; Harino et al., 2008, Law et al., 2012 ; Choi et al., 2013). En effet, le foie, très riche en enzymes de détoxification, permet la biotransformation du TBT en DBT puis en MBT. La transformation complète du TBT est supposée entraîner des concentrations plus fortes en MBT qu'en DBT. Cependant, le taux de débutylation du DBT en MBT par les enzymes du cytochrome P450 est considéré plus lent que celui du TBT en DBT. De plus, le MBT est relativement plus polaire, c'est-à-dire plus hydrophile, que le DBT, engendrant ainsi son élimination rapide du foie (Kannan et al., 1997). On remarque dans notre échantillonnage que les mâles adultes présentent des proportions en MBT et TBT relativement similaires avec un ratio MBT/TBT égal à 1. En revanche, les femelles adultes de notre échantillonnage révèlent des proportions en MBT nettement supérieures à celles en TBT (ratio MBT/TBT égal à 2,4). Cet écart peut provenir de la différence d'âge, avec les mâles adultes plus jeunes que les femelles adultes. Le TPhT est, quant à lui totalement absent des échantillons (<LOQ).

Au final, les fortes proportions en DBT (~ 67 %) et les faibles proportions en TBT (~ 16 %) mesurées chez les grands dauphins adultes du golfe normand-breton témoignent d'un apport relativement restreint en TBT dans le milieu.

Nos résultats mettent également en évidence des quantités en organoétains chez les deux individus juvéniles âgés de moins de 3 ans de notre échantillonnage, ce qui témoigne d'un transfert de ces composés de la mère vers le fœtus ou le nouveau-né. Il est intéressant de noter que les deux individus juvéniles âgés de moins de 3 ans présentent des concentrations plus fortes en TBT (57 % de la somme totale en organoétains) qu'en DBT (26 %) et en MBT (17 %). Plusieurs auteurs retrouvent chez les juvéniles des proportions plus fortes en TBT que les autres organoétains (Law et al., 1998 ; Tanabe et al., 1998 ; Dorneles et al., 2008b). Ce constat peut s'expliquer par le nourrissage intensif des juvéniles qui entraîne un taux d'absorption en TBT plus important que le taux d'élimination de ces métabolites (DBT et MBT). La balance entre l'absorption et l'excrétion est déséquilibrée, provoquant alors une accumulation du TBT dans les tissus des juvéniles (Tanabe, 1999 ; Ciesieski et al., 2004). De plus, Le TBT est plus lipophile que le DBT et le MBT, ce qui engendre un transfert facilité du TBT de la mère via l'allaitement, le lait étant très riche en lipides (Kannan et al., 1996).

4.7.3 Le régime alimentaire

Les concentrations en organoétains dans les tissus des mammifères marins sont fortement influencées par le régime alimentaire (voie d'exposition principale) et par l'habitat. Les organoétains sont susceptibles de se biomagnifier dans la chaîne alimentaire et le facteur de biomagnification chez les mammifères marins se situe entre 0,6 et 6 (Kannan et al., 1997). Le degré d'exposition par les organoétains est plus ou moins grand en fonction de la proximité de la source de contamination (Dorneles et al., 2008b). Les organoétains sont peu transportables, à la différence des polluants organiques persistants, et restent localisés dans

les zones portuaires et les régions très industrialisées. Ainsi, les mammifères marins côtiers sont plus contaminés que ceux du large (Tanabe, 1999). Une étude au Canada montre que les belugas (*Delphinapterus leucas*) occupant des zones comme l'estuaire du St Laurent, avec une forte activité industrielle et des voies maritimes importantes, sont très contaminés par les organoétains. Au contraire, les belugas en Arctique, c'est-à-dire vivant dans des zones éloignées des activités humaines, ne semblent pas exposés aux organoétains (St-Louis et al., 2000 dans Berge et al., 2004). Les grands dauphins échoués du golfe normand-breton occupent une zone côtière avec des activités portuaires particulièrement intenses, tels que les ports de Cherbourg, de Ouistreham ou encore du Havre, qui laisse présager d'une forte contamination en organoétains chez ces animaux. Or, au contraire, nos résultats font état d'une faible contamination en organoétains.

Dans le cadre de cette étude, les proies préférentielles des grands dauphins du golfe normand-breton ont été sélectionnées pour l'analyse des organoétains. Les résultats obtenus montrent que, sur les 7 espèces proies du golfe normand-breton (Ouest Cotentin), toutes les mesures en organoétains (TBT, DBT, MBT et TPhT) sont inférieures à la limite de quantification qui est de $0,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais. L'AESN, dans son suivi de la contamination chimique des moules, confirme la faible pollution par les organoétains dans l'Ouest Cotentin contrairement à la baie de Seine où les concentrations sont plus importantes, notamment en TBT (Duchemin et al., 2008). Ces résultats semblent indiquer l'estuaire de la Seine comme principale source de contamination en organoétains.

Un autre rapport d'étude de l'AESN (Delessard, 2015) met en évidence, pour l'année 2008, des concentrations faibles en TBT entre $< 0,5$ et $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais dans les poissons d'eau douce du bassin Seine-Normandie, à l'exception de quelques points chauds aux alentours de Rouen avec des concentrations entre 5 et $56 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais. En 2011, des poissons en provenance de ces points chauds ont été analysés une nouvelle fois pour les organoétains. Les résultats ont alors indiqué une diminution des concentrations. Toujours dans cette même étude, des moules prélevées sur le littoral normand entre 2010 et 2014 montrent des concentrations entre $< 0,5$ et $4,2 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais, alors qu'un précédent travail de l'AESN en 2004-2005 sur des moules du littoral normand présentait des concentrations plus importantes entre $< 0,5$ et $50 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais (Duchemin, 2008).

La littérature, ainsi que les faibles concentrations en organoétains détectées dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton, confirment une atténuation des organoétains dans le temps et dans le milieu marin. Ce constat reflète vraisemblablement l'efficacité des restrictions, puis de l'interdiction d'utilisation des organoétains en France et en Europe.

4.7.4 La toxicité

Certains auteurs associent les forts taux en organoétains avec des épidémies à l'origine d'échouage massifs de mammifères marins (Kannan et al., 1997 ; Iwata et al., 1994, Ciesilski et al., 2004). Une étude de Kannan et al. (1998) sur la côte Est de la Californie a montré que les loutres de mer (*Enhydra lutris nereis*) atteintes de maladies infectieuses possèdent de plus fortes concentrations en organoétains que les loutres de mer mortes par accident. Une autre étude de Nakayama et al. (2009) met en évidence une corrélation positive entre les teneurs en organoétains et le taux d'infection parasitaire chez les marsouins aptères. Il est vrai que le

TBT et le DBT sont reconnus pour leur immunotoxicité chez les poissons et les mammifères (Seinen et Penninks, 1979). Ils sont donc suspectés d'augmenter la sensibilité des mammifères aux maladies, telles que les infections. Une expérience de Nakata et al. (2002) sur des échantillons sanguins de marsouins (*Phocoenoides dalli*) constate une diminution significative de la prolifération des lymphocytes à 300 nM pour le TBT et à 330 nM pour le DBT. Ces auteurs proposent un seuil de cytotoxicité pour les lymphocytes dans le foie des marsouins à approximativement 100 µg.kg⁻¹ de poids frais pour le TBT et DBT. De nombreuses populations de mammifères marins dépassent ce seuil, ce qui suggère que le TBT et le DBT peuvent mettre en danger le système immunitaire et donc la santé de ces animaux. Dans notre échantillonnage, seules les deux femelles échouées en 1999 dépassent ce seuil de 100 µg.kg⁻¹ de poids frais.

Chez la souris, les organoétains peuvent également provoquer des altérations au niveau du foie avec des concentrations de quelques µg/g (Ueno et al., 1994). Cette hépatotoxicité se manifeste généralement par une inhibition du système de détoxification du cytochrome P450. Un changement dans l'activité du cytochrome P450 peut perturber le système endocrinien et entraîner une cancérogénicité, des anomalies de la reproduction ou encore un dysfonctionnement du système immunitaire. L'inhibition du cytochrome P450 peut aussi empêcher la détoxification des autres contaminants et accélérer ainsi leurs effets toxiques. Kim et al. (1998) ont réalisé une expérience in-vitro sur des échantillons de foie de marsouins exposés aux TBT. Ces travaux ont mis en lumière une inhibition significative du cytochrome P450 par le TBT à 0,1 mM (~30 000 µg/kg). Les concentrations retrouvées dans notre étude sont 3000 fois plus faibles que ce seuil. Précisons d'ailleurs que les mammifères marins en général n'atteignent jamais ce seuil de 0,1 mM de TBT.

Pour conclure, les concentrations en organoétains détectées dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont, à l'exception de deux individus, inférieures aux seuils de toxicité établis dans la littérature pour les mammifères marins. Tout porte à croire que les niveaux de contamination en organoétains sont en déclin sur le littoral normand et en Europe.

4.8 Les éléments métalliques

Les métaux peuvent être classés en deux catégories : ceux qui sont essentiels à la vie (on parle d'éléments essentiels ou d'oligo-éléments), comme le cuivre (Cu) et le nickel (Ni), et ceux qui ne le sont pas (on parle alors d'éléments non-essentiels), tels que le mercure (Hg), le cadmium (Cd), l'argent (Ag) et le plomb (Pb). Les éléments métalliques sont d'origine naturelle et anthropique. Ils entrent dans la composition de nombreux produits utilisés dans divers domaines, comme la métallurgie, la mécanique, l'industrie chimique et énergétique, la peinture ou encore les engrais.

Les concentrations normales en éléments métalliques pour les mammifères marins sont peu connues puisque tous les éléments (incluant les éléments potentiellement toxiques) sont présents naturellement dans la croûte terrestre. En conséquence, de fortes concentrations dans les tissus des mammifères marins peuvent refléter les processus géochimiques et biologiques naturels du milieu (Becker, 2000).

Les éléments essentiels sont d'une manière générale bien régulés car ils sont naturellement pris en charge par le métabolisme. Cependant, si les concentrations en éléments essentiels,

comme le zinc et le cuivre, sont en déficit ou en excès, cela peut témoigner d'une pathologie. Ainsi, des teneurs élevées en cuivre peuvent indiquer un dysfonctionnement du foie (Davis and Mertz, 1986 dans Meador, 1999). Les éléments non-essentiels comme le Hg et Cd sont plus difficilement métabolisés et sont susceptibles de bioaccumuler et provoquer des effets toxiques.

4.8.1 Influence de la zone géographique

a. Le mercure

Les concentrations moyennes en mercure total déterminées dans la peau des grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont de $8,5 \pm 3,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec chez les mâles adultes et de $13,8 \pm 4,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec chez les femelles adultes. Parce que la comparaison de nos résultats avec la littérature scientifique a été longuement discutée dans un précédent rapport concernant les biopsies, elle ne sera pas développée plus avant (Zanuttini, 2016 : cf page 59-60). Dans notre étude précédente, les concentrations moyennes en mercure analysées dans les biopsies de peau des grands dauphins du golfe normand-breton étaient de $9,4 \pm 3,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec chez les mâles et de $11,2 \pm 5,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec chez les femelles (Zanuttini, 2016). Les teneurs en mercure mesurées chez les individus échoués sont sensiblement les mêmes que celles déterminées chez les individus biopsiés de la population de grands dauphins du golfe normand-breton. Ces résultats confirment donc que les grands dauphins du golfe normand-breton sont fortement contaminés en mercure au regard des autres grands dauphins étudiés ailleurs dans le monde (Figure 50).

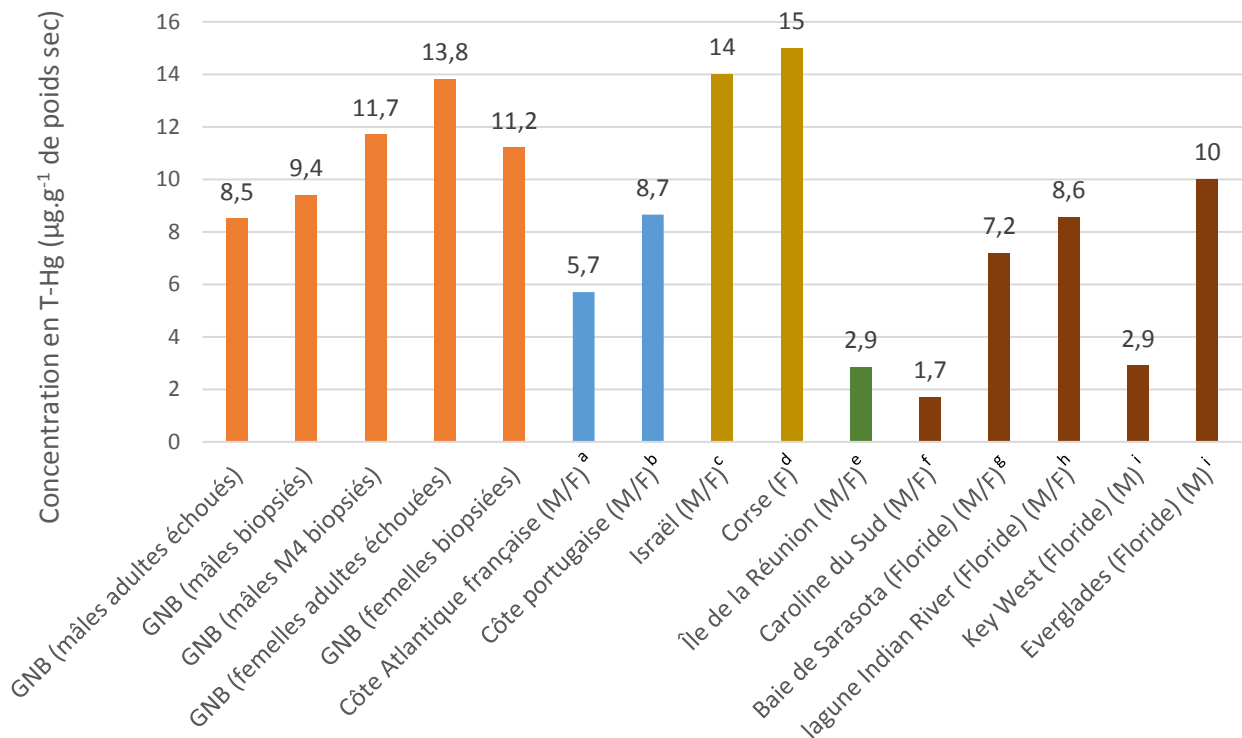


Figure 50 : Concentrations moyennes en mercure total ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) dans la peau des grands dauphins (mâles adultes échoués : $n=3$, mâles biopsiés : $n=49$; mâles biopsiés marqués M4 : $n=10$; femelles adultes échouées : $n=2$; femelles biopsiés : $n=20$) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aAubail et al., 2013 ($n=16$); ^bCarvalho et al., 2002 ($n=2$); ^cRoditi-Elasar et al., 2003 ($n=13$); ^dFrodello et Marchand, 2002 ($n=1$); ^eDirtu et al., 2016 ($n=32$); ^fStavros et al., 2007 ($n=74$); ^gBryan et al., 2007 ($n=40$); ^hStavros et al., 2011 ($n=15$); ⁱDamseaux et al., 2016 (Key West : $n=9$; Everglades : $n=13$).

b. Le cadmium (Cd)

D'après la bibliographie, le Cd peut être accumulé dans les reins et le foie des mammifères marins avec des teneurs habituellement 3-4 fois supérieures dans les reins (Becker., 2000). Ce ratio est effectivement retrouvé dans les échantillons de foie et de rein des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Ainsi, les concentrations moyennes en Cd dans le rein sont de $0,16 \pm 0,07 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais chez les mâles adultes et de $0,38 \pm 0,16 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais chez les femelles adultes de notre échantillonnage. Précisons que le cadmium n'a pas été recherché dans les biopsies de peau des grands dauphins du golfe normand-breton.

Aucune publication scientifique ne fait état des concentrations en Cd dans les tissus des grands dauphins échoués dans la mer de la Manche. Toutefois, lorsque nos résultats sont comparés avec d'autres zones en France, il apparaît que les niveaux de contamination en Cd détectés chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont similaires, bien que légèrement plus faibles. En effet, une étude d'Holsbeek et al. (1998) révèle des concentrations en Cd de $1,4 \pm 1,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais dans les reins de 5 grands dauphins échoués sur la côte atlantique française. De même, Lahaye et al. (2006) font état de teneurs allant de 0,06 à 3,05 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais (moyenne : $0,7 \pm 0,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais) dans les reins de 10 grands dauphins échoués dans le golfe de Gascogne. Les concentrations en Cd chez les grands dauphins du golfe normand-breton sont également cohérentes avec celles retrouvées dans le foie de deux grands dauphins échoués au Royaume-Uni, avec des teneurs de $0,07 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais et $0,12 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais (Law et al., 1991, 1992b).

En revanche, lorsque nos résultats sont comparés avec d'autres régions du monde, ils apparaissent beaucoup plus faibles. A titre d'exemple, les concentrations en Cd mesurées dans les reins des grands dauphins échoués sont de $5,8 \pm 13,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais en Galice et au Nord du Portugal (Mendez-Fernandez et al., 2014b), de $3,6 \pm 3,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais sur les côtes françaises en mer Méditerranée (Lahaye et al., 2006), de $1,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais sur les côtes italiennes en mer de Ligurie (Capelli et al., 2008), de $28,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais en Argentine (Marcovecchio et al., 1990) et de $3,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais dans le Sud de la mer de Chine (Parsons et Chan, 2001).

Ajoutons, enfin, que les teneurs en Cd mesurées chez d'autres espèces de mammifères marins échoués sur les côtes françaises de la mer de la Manche, sont plus élevées que celles des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. En effet, les concentrations moyennes en Cd dans les reins sont de $23,4 \pm 31 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais chez les dauphins bleu et blanc, de $2,9 \pm 2,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais chez les dauphins communs et de $2,7 \pm 2,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais chez les marsouins communs échoués sur les côtes françaises de la mer de la Manche (Das et al., 2003a, Lahaye et al., 2007).

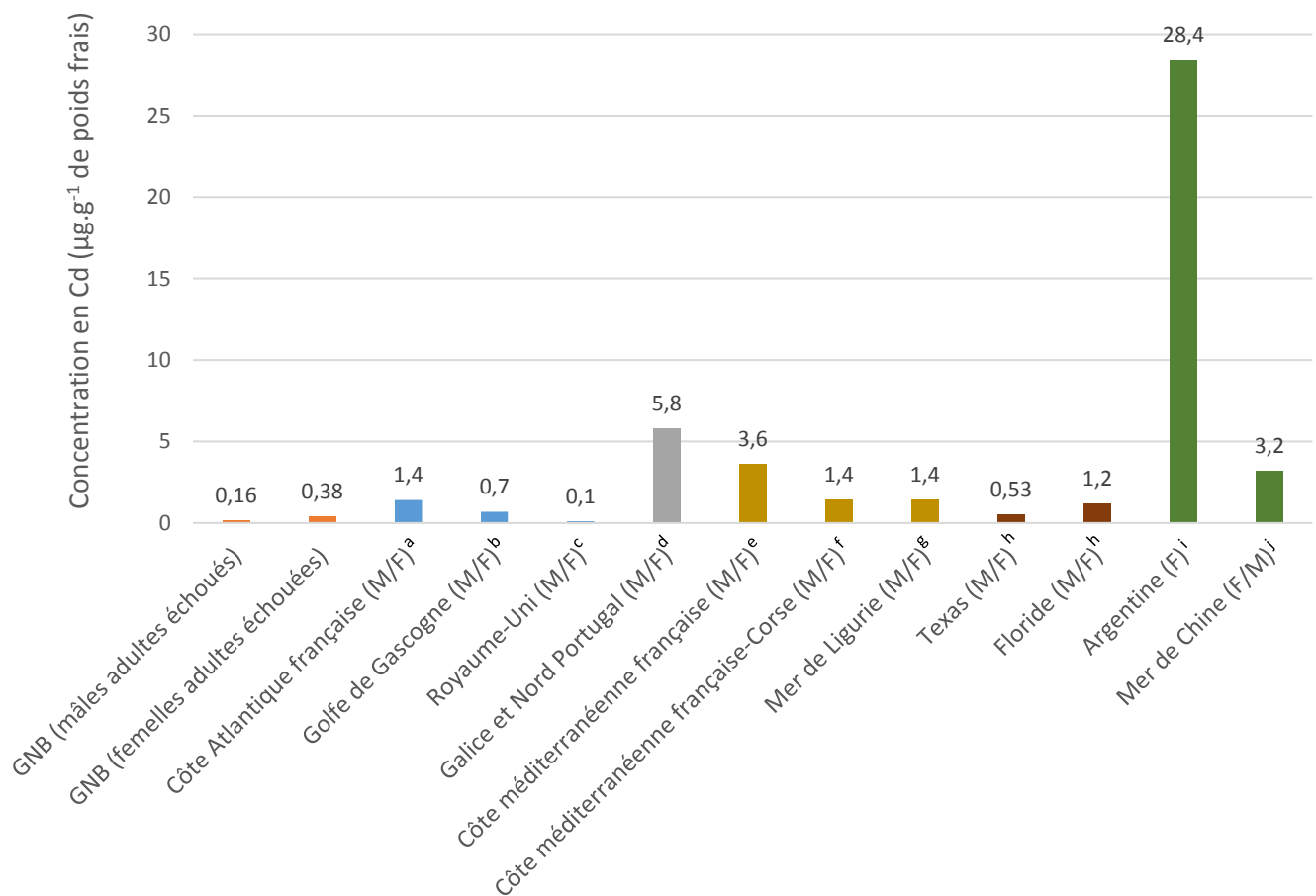


Figure 51 : Concentrations moyennes en cadmium (µg.kg⁻¹ de poids frais) dans les reins des grands dauphins (mâles adultes échoués : n=4, femelles adultes échouées : n=3) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aHolsbeek et al., 1998 (n=4) ; ^bLahaye et al., 2006 (n=12) ; ^cLaw et al., 1991 (n=2) ; ^dMendez-Fernandez et al., 2014b (n=6) ; ^eLahaye et al., 2006 (n=4) ; ^fFrodello et Marchand, 2001 (n=7) ; ^gCapelli et al., 2008 (n=2) ; ^hMeador et al., 1999 (Texas : n=30 ; Floride : n=13) ; ⁱMarcovecchio et al., 1990 (n=1) ; ^jParsons et Chan, 2001 (n=3).

c. Le cuivre

Les concentrations moyennes en Cu retrouvées dans le foie des grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont de $6,8 \pm 5,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais chez les mâles adultes et de $4,8 \pm 5 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais chez les femelles adultes. Précisons que le cuivre n'a pas été analysé dans les biopsies de peau des grands dauphins du golfe normand-breton.

On note que dans la littérature scientifique les niveaux en Cu sont très similaires à ceux des grands dauphins du golfe normand-breton. En France, Holsbeek et al. (1998) font état d'une concentration moyenne en Cu de $4,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais dans le foie des grands dauphins échoués sur la côte atlantique française. Au Royaume-Uni, Law et al. (1991) mesurent des teneurs de $5,7$ et de $8,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais dans le foie de deux grands dauphins échoués. De la même manière, les concentrations moyennes en Cu sont de $6,6 \pm 2 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais et de $4,5 \pm 2,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais dans le foie des grands dauphins échoués sur la côte atlantique au Portugal et en Galice (Carvalho et al., 2002 ; Mendez-Fernandez et al., 2014b). Certaines études portant sur des grands dauphins échoués dans d'autres régions du monde font apparaître des concentrations en Cu plus élevées que celles observées chez les grands

dauphins échoués du golfe normand-breton. A titre d'exemple, les teneurs en Cu dans le foie des grands dauphins sont de $19,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais sur les côtes italiennes en mer de Ligurie (Capelli et al., 2008), de $18,4 \pm 14,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais au Texas (Meador et al., 1999), de $14,4 \pm 10,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais en Caroline du Sud (Stavros et al., 2011), et de $21,2 \pm 27,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais en Australie (Lavery et al., 2008).

d. Le nickel

Les concentrations moyennes en Ni déterminées dans les reins des grands dauphins échoués du golfe normand breton sont de $0,04 \pm 0,04 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais chez les mâles adultes et de $0,12 \pm 0,15 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais chez les femelles adultes. En revanche, le Ni est complètement absent dans le foie des animaux avec des teneurs inférieures à la limite de quantification. Cette absence du Ni dans le foie est également observée chez les grands dauphins pélagiques Atlantique (Annexe 5), ainsi que dans l'ensemble de la littérature scientifique (Law et al., 1991 ; Parsons et Chan, 2001 ; Carvalho et al., 2002 ; Stavros et al., 2011 ; Mendez-Fernandez et al., 2014b).

A notre connaissance, aucune publication scientifique ne rend compte des niveaux en Ni dans les reins chez les grands dauphins, aussi bien en mer de la Manche qu'en Europe, à l'exception des travaux de Mendez-Fernandez et al. (2014b) en Galice et au Nord du Portugal. L'étude de Mendez-Fernandez et al., (2014b) met en évidence une concentration moyenne en Ni de $0,6 \pm 1,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais dans les reins de 6 grands dauphins échoués sur les côtes atlantiques en Galice et au Nord du Portugal. Une autre étude de Parsons et Chan (2001) montre des quantités de Ni inférieures à la limite de quantification dans les reins de trois grands dauphins échoués dans le Sud de la Mer de Chine. Le manque d'information sur les concentrations en Ni dans les reins des grands dauphins ne permet pas de réellement comparer nos résultats. Toutefois, ils montrent que les teneurs en Ni des grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont beaucoup plus faibles que celles observées pour les autres éléments métalliques.

e. Le plomb

Les teneurs en Pb ont été recherchées dans le foie et les reins des grands dauphins échoués du golfe normand-breton. Nos résultats montrent des concentrations en Pb très variables d'un individu à l'autre, avec certaines valeurs inférieures à la limite de quantification et d'autres allant jusqu'à $0,16 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais. Les quantités de Pb semblent plus importantes dans les reins que dans le foie des animaux. Cependant, la fréquence de détection du Pb est plus grande dans le foie (60 %) que dans les reins (40 %). De même, la fréquence de détection du Pb dans le foie (100 %) et dans les reins (100 %) de femelles adultes est plus forte que celle des mâles adultes de notre échantillonnage (~ 40 %). Rappelons que la concentration moyenne en Pb de ces dernières est de $0,06 \pm 0,03 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais dans le foie et de $0,09 \pm 0,06 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais dans les reins. Ces teneurs sont très similaires à celles mesurées chez les grands dauphins pélagiques Atlantique de notre étude (Annexe 5).

Peu d'études font état des niveaux de contamination en Pb chez les grands dauphins en Europe et, lorsqu'elles existent, ces dernières mettent en évidence des concentrations en Pb inférieures à la limite de quantification. C'est le cas des grands dauphins échoués sur la côte atlantique française (Holsbeek et al., 1998), au Royaume-Uni (Morris et al., 1989 ; Law et al., 1991), en Galice et au Portugal (Carvalho et al., 2002 ; Mendez-Fernandez et al., 2014b). En

revanche, les concentrations en Pb retrouvées dans le foie des grands dauphins échoués au Royaume-Uni, allant de 0,17 à 0,40 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais (Law et al., 2006), sur la côte italienne en Méditerranée, allant de 0,05 à 0,16 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais (Capelli et al., 2008), et sur la côte Est de la mer Adriatique, allant de 0,035 à 0,38 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais (Bilandzic et al., 2012), sont légèrement supérieures à celles des grands dauphins échoués du golfe normand-breton.

D'une manière générale, les concentrations en Pb sont faibles chez les mammifères marins car le Pb se bioamplifie peu dans le réseau trophique et se bioaccumule donc peu dans les tissus (Das et al., 2003b).

f. L'argent

Les teneurs en Ag ont été mesurées dans le foie et les reins des grands dauphins du golfe normand-breton. Nos résultats montrent que les quantités en Ag dans le foie sont environs 14 fois supérieures à celles déterminées dans les reins des animaux, avec une concentration moyenne dans le foie de $1,2 \pm 1,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais chez les mâles adultes et de $2,4 \pm 1,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais chez les femelles adultes de notre échantillonnage.

A ce jour, très peu de travaux donnent les concentrations en Ag chez les grands dauphins en Europe et dans le monde. Une étude de Law et al. (2006) fait état de teneurs en Ag de 0,29 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais et de 0,97 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais dans le foie de deux femelles adultes grands dauphins échoués au Royaume-Uni. Mendez-Fernandez et al. (2014b), quant à eux, révèlent des niveaux en Ag de $0,2 \pm 0,19 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais dans le foie de 8 grands dauphins échoués en Galice et au Nord du Portugal. Les grands dauphins échoués du golfe normand-breton semblent donc présenter des concentrations en Ag supérieures aux autres études sur le sujet. Au regard du manque de publications, il reste difficile de tirer des conclusions de ces comparaisons. D'autant plus que, si l'on s'intéresse à d'autres espèces de mammifères marins en Europe, les concentrations sont globalement similaires à celles mesurées dans notre étude. Citons, par exemple, les travaux de Law et al. (2001) qui retrouvent des teneurs en Ag de 2,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais et de 2,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais respectivement dans le foie d'un lagénorhynque à bec blanc et d'un dauphin commun. De même, Szefer et al. (1995) mettent en évidence une concentration moyenne en Ag de $1,9 \pm 2,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais dans le foie de 12 marsouins commun échoués sur la côte polonaise en mer Baltique.

4.8.2 Influence du sexe et de l'âge

Les concentrations retrouvées en éléments métalliques dans le foie, les reins et la peau des grands dauphins échoués du golfe normand-breton ne montrent pas de différences significatives entre les mâles et les femelles adultes. Globalement, les publications scientifiques font état de ce même constat chez les grands dauphins et chez les mammifères marins en général (Honda et al., 1983 ; Law et al., 1991 ; Meador et al., 1999 ; Caurant et al., 2006 ; Lahaye et al., 2006 ; Lavery et al., 2008 ; Aubail et al., 2013 ; Mendez-Fernandez et al., 2014b). Nos résultats mettent également en évidence un transfert du Cu, du Ni, du Hg et du Ag de la mère vers son petit via la gestation et la lactation. Certains auteurs retrouvent ce transfert via la gestation et la lactation, non seulement pour le Cu, le Hg et le Ag, mais aussi pour le Cd et le Pb (Wagemann et Muir, 1984 ; Law et al., 1992b ; Storelli et al., 2000 ; Frodello et al., 2002 ; Yang et al., 2004 ; Caurant et al., 2006). Néanmoins, les taux de transfert en

éléments métalliques apparaissent plus faibles que ceux des polluants organiques persistants (Frodello et al., 2002 ; Lahaye et al., 2007). Ainsi, les femelles sont vraisemblablement plus contaminées en éléments métalliques que les mâles. Les raisons en sont encore mal connues. Trois hypothèses principales sont formulées dans la littérature scientifique : 1) Les mâles atteignent une taille plus importante que les femelles ce qui conduirait à un effet de dilution et donc à une baisse des teneurs en éléments métalliques dans les tissus (Caurant et al., 1994). 2) Les femelles, pendant la gestation et la lactation, ont de forts besoins énergétiques qui exigent une grande consommation en nourriture, ce qui de fait entraîne une exposition et une imprégnation à des doses plus élevées en contaminants (Bryan et al., 2007 ; Hong et al., 2012). 3) Enfin, cette différence mâle/femelle peut refléter des variations dans leur métabolisme hormonal ou dans leur physiologie (André et al., 1990 ; Reijnders et al., 2009).

Contrairement au sexe, nos résultats révèlent très clairement une influence de l'âge sur les concentrations en Hg, Cd, Ag et Pb chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton. En effet, ces éléments augmentent dans les tissus avec l'âge des animaux de notre échantillonnage. Le constat du Hg concorde avec celui montré dans notre précédent rapport sur les biopsies où les concentrations en T-Hg s'accroissent avec le niveau de marquage des ailerons des grands dauphins mâles (Zanuttini, 2016 : cf page 43). De nombreux auteurs observent cette même relation entre l'âge et l'augmentation des quantités en T-Hg dans la peau des grands dauphins (Bryan et al., 2007 ; Stavros et al., 2007, 2011 ; Aubail et al., 2013), ainsi que dans les tissus (foie, rein, lard et muscle) des mammifères marins mâles et femelles en général (Honda et al., 1983 ; Wagemann et Muir, 1984 ; Wagemann et al., 1998 ; André et al., 1990 ; Caurant et al., 1994 ; Meador et al., 1999 ; Lahaye et al., 2006 ; Mendez-Fernandez et al., 2014b). Cette relation existe aussi dans les tissus des mammifères marins pour le Cd (Honda et al., 1983 ; Caurant et al., 1994 ; Bustamante et al., 2004, Mendez-Fernandez et al., 2014b), l'Ag (Mendez-Fernandez et al., 2014b) et le Pb (Honda et al., 1983 ; Caurant et al., 2006). Nos résultats font également apparaître des concentrations en Cu plus importantes chez les juvéniles que chez les individus adultes, ce qui concorde avec la littérature scientifique où de nombreux auteurs constatent une diminution des concentrations en Cu avec l'âge (Beck et al., 1997 ; Meador et al., 1999 ; Zhou et al., 2001 ; Stavros et al., 2011). D'après Storelli et al. (2000), chez la plupart des mammifères, incluant les hommes, les nouveau-nés possèdent des concentrations en Cu plus fortes que les adultes. Ces dernières baissent pendant la première année jusqu'à atteindre un plateau qui reste constant tout au long de la vie de l'individu. La raison de cette forte teneur en Cu chez les plus jeunes n'est pas connue. Elle peut refléter un besoin spécifique des nouveau-nés mais aussi d'un taux d'excrétion particulièrement faible du Cu pendant la gestation (Wagemann et al., 1998). Dans le cadre de notre étude, l'individu le plus jeune âgé de deux ans (n° 113) illustre ce phénomène puisqu'il présente des concentrations plus de 10 fois supérieures à celles des individus adultes de notre échantillonnage.

Au final, nos résultats témoignent d'une bonne régulation des éléments métalliques essentiels, tels que le Ni et le Cu, qui ne se bioaccumulent pas avec l'âge chez les grands dauphins du golfe normand-breton. En revanche, les éléments métalliques non-essentiels, comme le Hg, le Cd, le Pb et l'Ag, augmentent avec l'âge des animaux. Cette augmentation des éléments métalliques non-essentiels s'explique par une absorption qui excède les mécanismes d'élimination de l'organisme, engendrant alors une bioaccumulation de ces composés dans les tissus des grands dauphins.

4.8.3 Influence du régime alimentaire

Les mammifères marins peuvent être exposés aux éléments métalliques par l'absorption via l'atmosphère, la peau, le placenta avant la naissance, la lactation ou encore le régime alimentaire. Cette dernière voie semble être la principale source de contamination des éléments métalliques (Das et al., 2003a). Les éléments métalliques ont été analysés dans la chair des proies préférentielles (7 espèces de poisson) des grands dauphins du golfe normand-breton. Les résultats obtenus montrent que les concentrations en Cd, Ag, Ni et Pb sont inférieures à la limite de détection dans les proies. En revanche, les proies présentent des teneurs mesurables en Hg (0,04 – 0,12 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais) et Cu (0,17 – 0,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids frais). Les concentrations en Hg sont 50 à 150 fois supérieures chez les grands dauphins du golfe normand-breton par rapport à ces 7 espèces de poissons. Les teneurs en Cu, quant à elles, sont entre 10 à 30 fois plus élevées chez les grands dauphins du golfe normand-breton par rapport à leurs proies. Ces deux éléments métalliques apparaissent donc, dans le golfe normand-breton, se biomagnifier le long de la chaîne alimentaire. La forte biomagnification du Hg n'est pas étonnante étant donné son facteur de bioconcentration très élevé (BCF Hg : 85700) par rapport aux autres éléments métalliques (BCF Cu : 13 ; Ni : 3 ; Pb : 405 ; Cd : 15).

La présence du Cd, de l'Ag et du Pb dans les tissus des grands dauphins échoués du golfe normand-breton ne semble pas provenir de l'ouest Cotentin puisque leurs proies montrent, dans cette zone, des valeurs inférieures à la limite de détection. En revanche, ces éléments sont en fortes concentrations dans les poissons et les moules collectés dans l'estuaire de la Seine (Réseau ROCCH : <http://www.ifremer.fr> ; Delessard, 2015).

Précisons que le suivi de la contamination de l'AESN entre 2004 et 2011 montre que certains éléments métalliques sont en diminution sur le littoral normand, et notamment en baie de Seine (AESN, 2015). C'est le cas du Cd suite à l'arrêt des rejets par les industries fabriquant des engrais phosphatés et de l'acide phosphorique en aval de la Seine dans les années 1990. De même, les concentrations en Pb ont été divisées par deux en 6 ans à l'Est de la baie de Seine en raison de la baisse de l'utilisation du plomb dans l'essence. Une diminution des concentrations en Ag est aussi observée dans l'Est baie de Seine (divisées par 3 dans les moules en 7 ans). Cela s'explique par la disparition des industries de photographie argentique, due à l'essor du numérique, ainsi que par une meilleure gestion des rejets industriels en traitement de surface. En revanche, les concentrations en Hg semblent stables au cours du temps dans les poissons et les moules prélevés dans la baie de Seine entre 2004 et 2011 (AESN, 2015). Enfin, les teneurs en Cu sont en forte augmentation dans le biote depuis 2005 (elles ont doublé en 4 ans dans l'araignée) en raison de sa forte utilisation récemment comme biocide dans les peintures antisalissures à la place des organoétains (AESN, 2015).

4.8.4 La toxicité

a. Le mercure

Les analyses effectuées révèlent la présence, chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton, de concentrations en T-Hg dans la peau de 8,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ poids sec chez les mâles adultes et de 13,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ poids sec chez les femelles adultes. Comme précisé plus haut (cf chap 4.1.), les teneurs en T-Hg dans le foie n'ont pas pu être recherchées en raison de la saturation de l'appareillage au moment de l'analyse des échantillons. Elles ne sont donc pas connues. Il

est cependant possible de les évaluer en se basant sur une estimation des rapports de concentrations entre la peau et le foie ($T\text{-Hg}_{\text{foie}}/T\text{-Hg}_{\text{peau}} = 29,2$), estimation déterminée dans la population de grands dauphins de la lagune de l'Indian River aux USA (Stavros et al., 2011). Ainsi, les quantités prédites moyennes en T-Hg dans le foie des grands dauphins du golfe normand-breton sont d'environ $248 \mu\text{g.g}^{-1}$ poids sec chez les mâles et d'environ $403 \mu\text{g.g}^{-1}$ poids sec chez les femelles. Ces extrapolations doivent, bien entendu, être prises avec beaucoup de précautions car ce rapport $T\text{-Hg}_{\text{foie}}/T\text{-Hg}_{\text{peau}}$ peut être très différent d'une population à l'autre.

Toujours est-il que les estimations de T-Hg dans le foie des grands dauphins sont supérieures, chez les femelles, au seuil de toxicité pour les dommages hépatiques ($300\text{-}1\ 200 \mu\text{g.g}^{-1}$ poids sec) (Wagemann et Muir, 1984). Les mâles, quant à eux, possèdent des concentrations en T-Hg dans le foie légèrement plus faibles que ce seuil de toxicité. En outre, les mâles et les femelles grands dauphins excèdent largement le seuil d'immunotoxicité de $30 \mu\text{g.g}^{-1}$ poids sec dans le foie (Cámara Pellissó et al., 2008). Ce constat indique que l'exposition continue au mercure des grands dauphins du golfe normand-breton est susceptible de provoquer une immunosuppression et peut les rendre plus sensibles aux maladies.

Les teneurs en T-Hg observées dans les peaux des grands dauphins sont plus de 6 fois supérieures à la valeur seuil pour les dommages à l'ADN établi à $1,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ poids sec (Gauthier et al., 1998). Enfin, les concentrations en T-Hg dans le cerveau ne sont pas mesurées dans cette étude, mais elles sont supposées plus ou moins similaires à celles trouvées dans la peau (André et al., 1990). De fait, elles surpassent considérablement le seuil de toxicité pour des altérations neurologiques fixé à $0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ poids sec (Basu et al., 2009).

La toxicité du mercure ne sera pas développée plus avant dans ces pages, car elle a déjà été longuement détaillée dans le précédent rapport concernant les biopsies des grands dauphins du golfe normand-breton (Zanuttini, 2016 : cf page 76-78).

Pour conclure, on note que les grands dauphins échoués du golfe normand-breton excèdent tous les seuils de toxicité établis pour le mercure dans la littérature. Rappelons que les mammifères marins possèdent des mécanismes de défense pour lutter contre la toxicité des métaux. Toutefois, les taux de mercure retrouvés dans leur organisme sont préoccupants, d'autant plus que vient s'y ajouter la toxicité d'un grand nombre d'autres polluants accumulés au fil du temps.

b. Les autres éléments métalliques

La haute toxicité du cadmium a été mise en évidence au Japon en 1955 à la suite d'un empoisonnement au Cd de la population locale (maladie itai-itai). La consommation d'aliments contaminés au Cd a entraîné des déformations du squelette (par substitution au calcium), des troubles rénaux, des dysfonctionnements du système cardiovasculaire, ainsi que des effets carcinogènes, mutagènes et tératogènes (Das et al., 2003b). Chez les mammifères, y compris les humains, la concentration critique associée à des troubles rénaux est de $200 \mu\text{g.g}^{-1}$ poids frais (WHO, 1992). Cependant, certains auteurs considèrent que ce seuil critique est surestimé et que des dysfonctionnements rénaux sont observés à des concentrations de $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ poids frais dans le cortex rénal (Elinder and Järup dans Das et al., 2003b). Chez les mammifères marins, aucun effet n'a été clairement établi jusqu'à présent malgré des concentrations importantes retrouvées chez certaines espèces ($400 \mu\text{g.g}^{-1}$ poids frais chez le

phoque annelé en Arctique), ce qui suggère un mécanisme de détoxification efficace (Dietz et al., 1998). En effet, les mammifères marins peuvent réduire les effets toxiques du Cd par liaison à des métallothionéines. Les métallothionéines sont des protéines non-enzymatiques de faible poids moléculaire situées dans les cellules des tissus de nombreux organismes (allant de l'algue verte aux primates). Elles sont très riches en résidus de cystéine, ce qui leur confère une importante capacité de liaison aux métaux. Ainsi, les métallothionéines permettent une régulation intracellulaire des métaux essentiels en évitant la formation d'espèces réactives de l'oxygène (molécules pouvant endommager les cellules). Elles peuvent également agir comme agent de séquestration des métaux toxiques, comme le Cd, ce qui réduit leur biodisponibilité et donc leur toxicité (Das et al., 2003b).

Les concentrations en Cd retrouvées dans les reins des grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont plus de 100 fois inférieures à la valeur seuil associée à de troubles rénaux de $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ poids frais. Le Cd ne semble donc pas, a priori, présenter de risques pour la population de grands dauphins du golfe normand-breton.

Concernant la toxicité des autres éléments métalliques, elle n'est absolument pas décrite dans la littérature scientifique pour les mammifères marins. Toutefois, chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton, les concentrations dans le foie ou les reins en Cu, Ni, Pb et en Ag sont entre 50 à 3500 fois plus faibles (selon les éléments) que celles estimées en mercure dans le foie. La toxicité du mercure apparaît donc beaucoup plus préoccupante que celles des autres éléments métalliques.

5 Conclusion

La présente étude livre des données importantes sur les concentrations d'un très large panel de contaminants chez les grands dauphins échoués du golfe normand-breton, à savoir les POP, les HAP, les phtalates, le bisphénol A, les composés perfluorés, les organoétains et les éléments métalliques.

Concernant les POP, nous constatons que les résultats obtenus sont cohérents avec ceux des biopsies (Zanuttini, 2016) et confirment donc la très forte accumulation de ces composés dans les tissus des grands dauphins du golfe normand-breton. Ils montrent de manière très évidente l'extrême persistance de ces polluants historiques, hérités des anciennes pratiques agricoles et industrielles et, pour certains, interdits depuis plus de quarante ans comme, par exemple, les PCB. Précisons d'ailleurs que la population de grands dauphins du golfe normand-breton apparaît être l'une des populations de grands dauphins les plus contaminées en PCB au monde et excède considérablement tous les seuils de toxicité établis dans la littérature.

En revanche, les pesticides organochlorés, à l'exception des DDT, sont retrouvés en faibles quantités dans les prélèvements des grands dauphins échoués du golfe normand-breton, ce qui tend à suggérer une atténuation de ces substances dans la mer de la Manche. De même, les DDT, malgré des concentrations encore élevées, témoignent d'une contamination ancienne et de l'absence d'un apport récent. Concernant les teneurs en PBDE, elles sont 100 fois plus faibles que celles des PCB. Ces résultats sont cependant difficiles à interpréter en raison de l'introduction relativement récente des PBDE dans l'environnement et du manque de littérature sur leur toxicité chez les mammifères marins.

A l'image des PCB, les concentrations en mercure total dans la peau des grands dauphins échoués du golfe normand-breton sont très élevées et dépassent les valeurs seuils de toxicité. Malgré la présence chez ces animaux de mécanismes de détoxification pour le mercure, ces teneurs demeurent préoccupantes. Quant aux concentrations des autres éléments métalliques (Cd, Pb, Ag, Cu et Ni), elles reflètent une contamination du milieu beaucoup plus faible que celle en mercure.

Nos résultats font également état de faibles concentrations en organoétains chez les grands dauphins du golfe normand-breton, ce qui tend à appuyer la tendance d'un déclin de ces composés sur le littoral normand. Ce constat atteste vraisemblablement de l'efficacité des dispositions réglementaires mises en place pour l'usage des organoétains en France et en Europe.

Ce travail met aussi en évidence les niveaux de contamination de certaines substances émergentes, comme les composés perfluorés, les phtalates et le bisphénol A. Nos résultats montrent que les grands dauphins du golfe normand-breton sont exposés aux composés perfluorés et aux phtalates et qu'ils les accumulent dans leurs tissus en quantités relativement élevées, particulièrement pour le PFOS. A l'inverse, les concentrations en bisphénol A sont très faibles ; ce polluant ne semble pas s'accumuler chez ces animaux. Notons que les conséquences de ces polluants émergents chez les mammifères marins sont d'autant plus complexes à anticiper que les informations sur leur production, leur utilisation, leur quantité, leur comportement dans l'environnement et leurs effets sont très limitées.

Enfin, cette étude met en lumière l'influence de certains facteurs sur les profils de contamination des grands dauphins, tels que le sexe, l'âge, le régime alimentaire ou encore l'habitat. Nos analyses, en effet, montrent assez clairement des différences de contamination entre un mâle et une femelle ou entre un adulte et un juvénile. La détermination de l'âge exact des animaux échoués a permis de corroborer les résultats obtenus pour les biopsies en utilisant le niveau de marquage des ailerons des individus. Nos résultats mettent également en évidence une accumulation de certains polluants le long de la chaîne alimentaire, les grands dauphins du golfe normand-breton se révélant beaucoup plus contaminés que leurs proies. Quant à l'habitat, ces animaux sont sédentaires et reflètent donc la contamination présente dans leur zone de fréquentation, à savoir de la baie de Saint-Brieuc à la baie de Seine. Précisons aussi que les grands dauphins pélagiques Atlantique possèdent des concentrations, pour la plupart des composés, semblables à celles des grands dauphins du golfe normand-breton. Ces grands dauphins pélagiques, dont on ne connaît pas la zone d'habitat exacte, fréquentent sans doute des zones côtières, c'est-à-dire proches des sources de pollution, ce qui explique l'accumulation des contaminants dans leurs tissus.

Outre les résultats obtenus, cette étude montre à quel point il est délicat de mesurer la contamination chimique et ses effets chez les mammifères marins.

La principale difficulté réside dans le faible échantillonnage de grands dauphins échoués. Notre échantillonnage final, en effet, n'est constitué que de 16 individus, soit très peu au regard des 400 individus que compte la population du golfe normand-breton. Cet échantillonnage ne permet donc pas une analyse statistique approfondie, ce qui limite forcément les interprétations possibles à l'échelle de la population. A cela s'ajoute le fait que l'échantillonnage ne présente pas un très large éventail d'âges : toutes les femelles échantillonnées sont plutôt âgées (25 ans), alors que tous les mâles sont jeunes (10 ans). Sachant que les mâles accumulent les polluants tout au long de leur vie, on peut penser que les taux de contamination sont beaucoup plus importants chez les individus plus âgés de la population.

De plus, la mise en place de protocoles fiables pour l'analyse chimique des molécules toxiques reste un défi majeur dans l'évaluation des concentrations en contaminants. Certaines substances, en effet, sont très difficiles à extraire, à purifier et à analyser sans perte ou sans interférence. « L'affaire » du bisphénol A survenue au cours de notre étude en est la preuve très concrète.

Enfin, ce travail ne répond pas à la question des effets de ces composés sur la santé des grands dauphins du golfe normand-breton. A l'heure actuelle, nous ne pouvons pas prouver formellement l'existence d'un lien de cause à effet entre les polluants et un impact réel sur la santé de ces animaux. Soulignons que le suivi de la population des grands dauphins du golfe normand-breton, réalisé depuis 2009 par le GECC, semble indiquer que cette dernière est stable (Gally, 2014). Il n'en demeure pas moins que cette apparente stabilité ne peut être imputée à l'absence d'effets liés à la pollution. Il reste effectivement difficile d'imaginer que les taux retrouvés pour certaines substances n'engendrent pas d'effets délétères significatifs, aussi bien à l'échelle des individus qu'à l'échelle de la population.

En dépit de cette complexité, cette étude est novatrice puisqu'elle fournit pour la première fois des niveaux de références pour un nombre important de polluants chez les grands dauphins en mer de la Manche. Ces mesures vont permettre le suivi, dans le temps et dans

l'espace, des pollutions. Précisons que les grands dauphins sont des espèces sentinelles qui renseignent sur la nature, les caractéristiques, les quantités, la biodisponibilité ou encore les effets des polluants présents dans leur environnement. Ces informations sont précieuses, non seulement pour la conservation de cette population, mais également pour la préservation du milieu marin et pour la santé humaine, en particulier pour les consommateurs de produits de la mer. A l'avenir, il conviendrait d'entamer un travail de fond sur la toxicité des polluants chez les grands dauphins du golfe normand-breton (biomarqueurs, autopsies).

En outre, cette étude apporte des connaissances sur la population en elle-même. A titre d'exemple, nous avons vu que certaines femelles adultes possédaient des concentrations très élevées en POP. Bien que l'on ne puisse le prouver ici formellement, ces résultats semblent suggérer que ces femelles sont peu ou pas reproductrices au sein de la population.

Pour terminer, nos résultats désignent l'estuaire de la Seine comme principale source de contamination pour les grands dauphins du golfe normand-breton. Un élargissement de ce travail sur d'autres espèces de mammifères marins sédentaires à la mer de la Manche permettrait de confirmer ce constat. Par exemple, une étude de la contamination chimique sur les trois populations de phoques veau-marins présentes en mer de la Manche (la baie du Mont Saint-Michel, la baie des Veys et la baie de Somme) fournirait des informations sur une large zone géographique, et permettrait de voir s'il existe un gradient entre l'ouest et l'est de l'estuaire de la Seine. Il serait également intéressant de mieux connaître les vecteurs de pollution entre l'estuaire de la Seine et les grands dauphins du golfe normand-breton : cette contamination est-elle due à des passages fréquents des grands dauphins dans l'estuaire de la Seine ? Ou à la migration de certaines proies (sardines, maquereaux) de la baie de Seine vers l'Ouest Cotentin ? Une meilleure connaissance de l'utilisation de l'habitat des grands dauphins du golfe normand-breton, ainsi que de leurs habitudes alimentaires, permettraient de mieux comprendre les sources de cette pollution.

Remerciements

Ce travail a vu le jour grâce à l'implication de nombreux acteurs que nous tenons à remercier ici personnellement.

En premier lieu, le GECC remercie l'Agence de l'Eau Seine-Normandie pour son soutien financier et ses conseils avisés et plus particulièrement Manuel Sarraza et Jean Duchemin.

Un grand merci au RNE pour la mise à disposition des échantillons et pour l'analyse des dents des animaux.

Nous adressons toute notre reconnaissance au laboratoire d'Océanologie de l'université de Liège. Notre gratitude va en particulier à :

Krishna Das pour sa grande disponibilité et son aide précieuse pour cette étude ;

Jean-Pierre Thomé pour son accueil, son soutien et pour les chocolats !;

Gauthier Eppe pour ces précieux conseils dans l'interprétation des résultats ;

Georges Scholl pour avoir toujours répondu à nos nombreuses questions et pour sa grande expertise dans les analyses ;

Catherine Adam et Cédric Van Efferden pour leur supervision et leur formation aux différentes méthodes analytiques ;

Eric Gismondi pour nos discussions et sa bienveillance ;

Toute l'équipe du laboratoire LEAE et CART pour leur aide, leur gentillesse et leur bonne humeur.

Le GECC remercie également la Fondation d'Entreprise Total pour son aide financière dans cette étude.

Références bibliographiques

- AESN (2015). Suivi des micropolluants dans les poissons, coquillages et crustacés du littoral normand. 27 p.
- ANSES (2015). Occurrence et devenir de certains précurseurs d'acides carboxyliques perfluorés (PFCA) dans des rejets industriels, des stations d'épuration, l'environnement aquatique et des filières de potabilisation. Rapport d'étude. 161 p.
- AGUILAR, A. (1987). Using Organochlorine Pollutants to Discriminate Marine Mammal Populations: A Review and Critique of the Methods¹. *Marine Mammal Science* 3, 242–262.
- AGUILAR, A., and BORRELL, A. (1988). Age- and sex-related changes in organochlorine compound levels in fin whales (*Balaenoptera physalus*) from the eastern North Atlantic. *Marine Environmental Research* 25, 195–211.
- AGUILAR, A., BORRELL, A., and REIJNDERS, P.J. (2002). Geographical and temporal variation in levels of organochlorine contaminants in marine mammals. *Mar. Environ. Res.* 53, 425–452.
- AHRENS, L., SIEBERT, U., and EBINGHAUS, R. (2009). Temporal trends of polyfluoroalkyl compounds in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the German Bight, 1999–2008. *Chemosphere* 76, 151–158.
- ALZIEU, C., SANJUAN, J., MICHEL, P., BOREL, M., AND DRENO, J.P. (1989). Monitoring and assesment of butyltins in Atlantic coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 20, 22–26.
- ANDRÉ, J.M., RIBEYRE, F., AND BOUDOU, A. (1990). Mercury contamination levels and distribution in tissues and organs of delphinids (*Stenella attenuata*) from the Eastern Tropical Pacific, in relation to biological and ecological factors. *Marine Environmental Research* 30, 43–72.
- AUBAIL, A., MÉNDEZ-FERNANDEZ, P., BUSTAMANTE, P., CHURLAUD, C., FERREIRA, M., VINGADA, J.V., AND CAURANT, F. (2013). Use of skin and blubber tissues of small cetaceans to assess the trace element content of internal organs. *Marine Pollution Bulletin* 76, 158–169.
- BALMER, B.C., SCHWACKE, L.H., WELLS, R.S., GEORGE, R.C., HOGUET, J., KUCKLICK, J.R., LANE, S.M., MARTINEZ, A., MCLELLAN, W.A., ROSEL, P.E., et al. (2011). Relationship between persistent organic pollutants (POPs) and ranging patterns in common bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from coastal Georgia, USA. *Science of The Total Environment* 409, 2094–2101.
- BANDELT, H.J., FORSTER, P., AND RÖHL, A. (1999). Median-joining networks for inferring intraspecific phylogenies. *Mol. Biol. Evol.* 16, 37–48.
- BARÓN, E., GIMÉNEZ, J., VERBORGH, P., GAUFFIER, P., DE STEPHANIS, R., ELJARRAT, E., AND BARCELÓ, D. (2015). Bioaccumulation and biomagnification of classical flame retardants, related halogenated natural compounds and alternative flame retardants in three delphinids from Southern European waters. *Environ. Pollut.* 203, 107–115.

BASHEER, C., LEE, H.K., AND TAN, K.S. (2004). Endocrine disrupting alkylphenols and bisphenol-A in coastal waters and supermarket seafood from Singapore. *Marine Pollution Bulletin* 48, 1161–1167.

BASU, N., SCHEUHAMMER, A.M., SONNE, C., LETCHER, R.J., BORN, E.W., and DIETZ, R. (2009). Is dietary mercury of neurotoxicological concern to wild polar bears (*Ursus maritimus*)? *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 133–140.

BAUER, B., FIORONI, P., SCHULTE-OEHLMANN, U., OEHLMANN, J., AND KALBFUS, W. (1997). The use of *Littorina littorea* for tributyltin (TBT) effect monitoring - Results from the German TBT survey 1994/1995 and laboratory experiments. *Environ. Pollut.* 96, 299–309.

BECK, K.M., FAIR, P., MCFEE, W., AND WOLF, D. (1997). Heavy metals in livers of bottlenose dolphins stranded along the south Carolina coast. *Marine Pollution Bulletin* 34, 734–739.

BECKER, P.R., KRAHN, M.M., MACKAY, E.A., DEMIRALP, R., SCHANTZ, M.M., EPSTEIN, M.S., DONAIS, M.K., PORTER, B.J., MUIR, D.C.G., AND WISE, S.A. (2000). Concentrations of Polychlorinated Biphenyls (PCB's), Chlorinated Pesticides, and Heavy Metals and Other Elements in Tissues of Belugas, *Delphinapterus leucas*, from Cook Inlet, Alaska.

BELFROID, A., VAN VELZEN, M., VAN DER HORST, B., AND VETHAAK, D. (2002). Occurrence of bisphenol A in surface water and uptake in fish: evaluation of field measurements. *Chemosphere* 49, 97–103.

BERGE, J.A., BREVIK, E.M., BJØRGE, A., FØLSVIK, N., GABRIELSEN, G.W., AND WOLKERS, H. (2004). Organotins in marine mammals and seabirds from Norwegian territory. *J. Environ. Monit.* 6, 108–112.

BERGGREN, P., ISHAQ, R., ZEBÜHR, Y., NÄF, C., BANDH, C., AND BROMAN, D. (1999). Patterns and Levels of Organochlorines (DDTs, PCBs, non-ortho PCBs and PCDD/Fs) in Male Harbour Porpoises (*Phocoena phocoena*) from the Baltic Sea, the Kattegat-Skagerrak Seas and the West Coast of Norway. *Marine Pollution Bulletin* 38, 1070–1084.

BERN, H. (1992). The fragile fetus. In: Colborn T., Clement C., editors. *Chemically-induced alterations in sexual and functional development: the wildlife/human connection. Advances in Modern Environmental Toxicology (USA)*.

BERROW, S.D., MCHUGH, B., GLYNN, D., MCGOVERN, E., PARSONS, K.M., BAIRD, R.W., AND HOOKER, S.K. (2002). Organochlorine concentrations in resident bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) in the Shannon estuary, Ireland. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 1296–1303.

BILANDŽIĆ, N., SEDAK, M., ĐOKIĆ, M., ĐURAS GOMERČIĆ, M., GOMERČIĆ, T., ZADRAVEC, M., BENIĆ, M., AND PREVENDAR CRNIĆ, A. (2012). Toxic Element Concentrations in the Bottlenose (*Tursiops truncatus*), Striped (*Stenella coeruleoalba*) and Risso's (*Grampus griseus*) Dolphins Stranded in Eastern Adriatic Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 89, 467–473.

BIRNBAUM, L.S., AND STASKAL, D.F. (2004). Brominated flame retardants: cause for concern? *Environ. Health Perspect.* 112, 9–17.

- BIRNBAUM, L.S., and COHEN HUBAL, E.A. (2006). Polybrominated diphenyl ethers: a case study for using biomonitoring data to address risk assessment questions. *Environ. Health Perspect.* *114*, 1770–1775.
- BOON, J.P., MEER, J. VAN DER, ALLCHIN, C.R., LAW, R.J., KLUNGSØYR, J., LEONARDS, P.E.G., SPLIID, H., STORR-HANSEN, E., MCKENZIE, C., AND WELLS, D.E. (1997). Concentration-Dependent Changes of PCB Patterns in Fish-Eating Mammals: Structural Evidence for Induction of Cytochrome P450. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* *33*, 298–311.
- BORRELL, A., AGUILAR, A., TORNERO, V., SEQUEIRA, M., FERNANDEZ, G., AND ALIS, S. (2006). Organochlorine compounds and stable isotopes indicate bottlenose dolphin subpopulation structure around the Iberian Peninsula. *Environment International* *32*, 516–523.
- BRYAN, C.E., CHRISTOPHER, S.J., BALMER, B.C., AND WELLS, R.S. (2007). Establishing baseline levels of trace elements in blood and skin of bottlenose dolphins in Sarasota Bay, Florida: Implications for non-invasive monitoring. *Science of The Total Environment* *388*, 325–342.
- BUSSY, J. (2014). Etude de l'écologie trophique de la population de grands dauphins (*Tursiops truncatus*) du golfe normand-breton (Université de Bretagne Occidentale). 41 p.
- BUSTAMANTE, P., MORALES, C., MIKKELSEN, B., DAM, M., AND CAURANT, F. (2004). Trace element bioaccumulation in grey seals *Halichoerus grypus* from the Faroe Islands. *Marine Ecology Progress Series* *267*, 291–301.
- CÁMARA PELLISSÓ, S., MUÑOZ, M.J., CARBALLO, M., AND SÁNCHEZ-VIZCAÍNO, J.M. (2008). Determination of the immunotoxic potential of heavy metals on the functional activity of bottlenose dolphin leukocytes in vitro. *Veterinary Immunology and Immunopathology* *121*, 189–198.
- CAPELLI, R., DAS, K., PELLEGRINI, R.D., DRAVA, G., LEPOINT, G., MIGLIO, C., MINGANTI, V., AND POGGI, R. (2008). Distribution of trace elements in organs of six species of cetaceans from the Ligurian Sea (Mediterranean), and the relationship with stable carbon and nitrogen ratios. *Science of The Total Environment* *390*, 569–578.
- CARVALHO, M.L., PEREIRA, R.A., AND BRITO, J. (2002). Heavy metals in soft tissues of *Tursiops truncatus* and *Delphinus delphis* from west Atlantic Ocean by X-ray spectrometry. *Sci. Total Environ.* *292*, 247–254.
- CAURANT, F., AMIARD, J., AMIARD-TRIQUET, C., AND SAURIAU, P. (1994). Ecological and biological factors controlling the concentrations of trace elements (As, Cd, Cu, Hg, Se, Zn) in delpinids *Globicephala melas* from the North Atlantic Ocean. *Marine Ecology Progress Series* *103*, 207–219.
- CAURANT, F., AUBAIL, A., LAHAYE, V., VAN CANNEYT, O., ROGAN, E., LÓPEZ, A., ADDINK, M., CHURLAUD, C., ROBERT, M., AND BUSTAMANTE, P. (2006). Lead contamination of small cetaceans in European waters – The use of stable isotopes for identifying the sources of lead exposure. *Marine Environmental Research* *62*, 131–148.

- CAVALHEIRO, J., SOLA, C., BALDANZA, J., TESSIER, E., LESTREMAU, F., BOTTA, F., PREUD'HOMME, H., MONPERRUS, M., AND AMOUROUX, D. (2016). Assessment of background concentrations of organometallic compounds (methylmercury, ethyllead and butyl- and phenyltin) in French aquatic environments. *Water Research* 94, 32–41.
- CHANG, B.V., YUAN, S.Y., AND CHIOU, C.C. (2011). Biodegradation of bisphenol-A in river sediment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 46, 931–937.
- CHOI, M., AN, Y.-R., PARK, K.J., LEE, I.-S., HWANG, D.-W., KIM, J., AND MOON, H.-B. (2013). Accumulation of butyltin compounds in finless porpoises (*Neophocaena asiaeorientalis*) from Korean coast: Tracking the effectiveness of TBT regulation over time. *Marine Pollution Bulletin* 66, 78–83.
- CIESIELSKI, T., WASIK, A., KUKLIK, I., SKÓRA, K., NAMIEŚNIK, J., AND SZEFER, P. (2004). Organotin Compounds in the Liver Tissue of Marine Mammals from the Polish Coast of the Baltic Sea. *Environmental Science & Technology* 38, 1415–1420.
- COCKCROFT, V.G., KOCK, A.C.D., LORD, D.A., AND ROSS, G.J.B. (1989). Organochlorines in bottlenose dolphins *Tursiops truncatus* from the east coast of South Africa. *South African Journal of Marine Science* 8, 207–217.
- COMMISSION EUROPÉENNE (2008). European Union Risk Assessment Report: 4,4'-isopropylidenediphenol - Bisphenol A (Institute for Health and Consumer Protection). 212 p.
- CORSOLINI, S., FOCARDI, S., KANNAN, K., TANABE, S., BORRELL, A., AND TATSUKAWA, R. (1995). Congener profile and toxicity assessment of polychlorinated biphenyls in dolphins, sharks and tuna collected from Italian coastal waters. *Marine Environmental Research* 40, 33–53.
- DABIN, W. (2006). Odontochronologie : Principe et techniques de détermination de l'âge des odontocètes par histologie des tissus dentaires. *Revue Française d'Histotechnologie* 18, 57–69.
- DAMSEAUX, F., KISZKA, J.J., HEITHAUS, M.R., SCHOLL, G., EPPE, G., THOME, J.-P., LEWIS, J., HAO, W., FONTAINE, M.C., AND DAS, K. (2016). Spatial variation in the accumulation of POPs and mercury in bottlenose dolphins of the Lower Florida Keys and the coastal Everglades (South Florida). *Environ. Pollut.* 220, 577–587.
- DARNERUD, P. (2003). Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International* 29, 841–853.
- DAS, K., DEBACKER, V., PILLET, S., AND BOUQUEGNEAU, J.-M. (2003b). Heavy metals in marine mammals. In *Toxicology of Marine Mammals*, J. Vos, T. O'Shea, M. Fournier, G. Bossart, G. Bossart, and G. Bossart, eds. (CRC Press).
- DAS, K., BEANS, C., HOLSBEEK, L., MAUGER, G., BERROW, S., ROGAN, E., AND BOUQUEGNEAU, J. (2003a). Marine mammals from northeast atlantic: relationship between their trophic status as determined by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measurements and their trace metal concentrations. *Marine Environmental Research* 56, 349–365.

DAVIS, B.J., MARONPOT, R.R., AND HEINDEL, J.J. (1994). Di-(2-ethylhexyl) Phthalate Suppresses Estradiol and Ovulation in Cycling Rats. *Toxicology and Applied Pharmacology* 128, 216–223.

DELESSARD, P. (2015). Synthèse des résultats de suivi des micropolluants dans les poissons d'eau douce du bassin Seine-Normandie, période 2007-2014 (AESN).

DIETZ, R., NØRGAARD, J., AND HANSEN, J.. (1998). Have arctic marine mammals adapted to high cadmium levels? *Marine Pollution Bulletin* 36, 490–492.

DIRTU, A.C., MALARVANNAN, G., DAS, K., DULAU-DROUOT, V., KISZKA, J.J., LEPOINT, G., MONGIN, P., AND COVACI, A. (2016). Contrasted accumulation patterns of persistent organic pollutants and mercury in sympatric tropical dolphins from the south-western Indian Ocean. *Environmental Research* 146, 263–273.

DORNELES, P.R., LAILSON-BRITO, J., AZEVEDO, A.F., MEYER, J., VIDAL, L.G., FRAGOSO, A.B., TORRES, J.P., MALM, O., BLUST, R., AND DAS, K. (2008a). High Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Marine Tucuxi Dolphins (*Sotalia guianensis*) from the Brazilian Coast. *Environmental Science & Technology* 42, 5368–5373.

DORNELES, P.R., LAILSON-BRITO, J., FERNANDEZ, M.A.S., VIDAL, L.G., BARBOSA, L.A., AZEVEDO, A.F., FRAGOSO, A.B.L., TORRES, J.P.M., AND MALM, O. (2008b). Evaluation of cetacean exposure to organotin compounds in Brazilian waters through hepatic total tin concentrations. *Environmental Pollution* 156, 1268–1276.

DORNELES, P.R., LAILSON-BRITO, J., DIRTU, A.C., WEIJS, L., AZEVEDO, A.F., TORRES, J.P.M., MALM, O., NEELS, H., BLUST, R., DAS, K., ET AL. (2010). Anthropogenic and naturally-produced organobrominated compounds in marine mammals from Brazil. *Environment International* 36, 60–67.

DORNELES, P.R., SANZ, P., EPPE, G., AZEVEDO, A.F., BERTOZZI, C.P., MARTÍNEZ, M.A., SECCHI, E.R., BARBOSA, L.A., CREMER, M., ALONSO, M.B., ET AL. (2013). High accumulation of PCDD, PCDF, and PCB congeners in marine mammals from Brazil: A serious PCB problem. *Science of The Total Environment* 463–464, 309–318.

DUCHEMIN, J., LEVET, D., RAGUET, M., CASTEROT, B., ALLONIER-FERNANDES, A.-S., MIGNARD, C., MOKRANI, A., AND SARRAZA, M. (2008). Guide pratique des substances toxiques dans les eaux douces et littorales du bassin Seine-Normandie (AESN). 271 p.

FAIR, P.A., MITCHUM, G., HULSEY, T.C., ADAMS, J., ZOLMAN, E., MCFEE, W., WIRTH, E., AND BOSSART, G.D. (2007). Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Blubber of Free-Ranging Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) from Two Southeast Atlantic Estuarine Areas. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 53, 483–494.

FAIR, P.A., ADAMS, J., MITCHUM, G., HULSEY, T.C., REIF, J.S., HOUDE, M., MUIR, D., WIRTH, E., WETZEL, D., ZOLMAN, E., ET AL. (2010). Contaminant blubber burdens in Atlantic bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from two southeastern US estuarine areas: Concentrations and patterns of PCBs, pesticides, PBDEs, PFCs, and PAHs. *Science of The Total Environment* 408, 1577–1597.

FISK, A.T., HOBSON, K.A., AND NORSTROM, R.J. (2001). Influence of Chemical and Biological Factors on Trophic Transfer of Persistent Organic Pollutants in the Northwater Polynya Marine Food Web. *Environmental Science & Technology* 35, 732–738.

FOCARDI, S., CORSOLINI, S., AURIGI, S., PECETTI, G., AND SANCHEZ-HERNANDEZ, J.C. (2000). Accumulation of butyltin compounds in dolphins stranded along the Mediterranean coasts. *Applied Organometallic Chemistry* 14, 48–56.

FOSSI, M.C., PANTI, C., GUERRANTI, C., COPPOLA, D., GIANNETTI, M., MARSILI, L., AND MINUTOLI, R. (2012). Are baleen whales exposed to the threat of microplastics? A case study of the Mediterranean fin whale (*Balaenoptera physalus*). *Marine Pollution Bulletin* 64, 2374–2379.

FOSSI, M.C., COPPOLA, D., BAINI, M., GIANNETTI, M., GUERRANTI, C., MARSILI, L., PANTI, C., DE SABATA, E., AND CLO, S. (2014). Large filter feeding marine organisms as indicators of microplastic in the pelagic environment: The case studies of the Mediterranean basking shark (*Cetorhinus maximus*) and fin whale (*Balaenoptera physalus*). *Marine Environmental Research* 100, 17–24.

FRODELLO J.P., ROMÉO M., VIALE D. (2001). Distribution of mercury in the organs and tissues of five toothed-whale species of the Mediterranean. *Environ Pollut* 108, 447–52.

FRODELLO, J.P., VIALE, D., AND MARCHAND, B. (2002). Metal concentrations in the milk and tissues of a nursing *Tursiops truncatus* female. *Marine Pollution Bulletin* 44, 551–554.

GALATIUS, A., DIETZ, R., RIGÉT, F.F., SONNE, C., KINZE, C.C., LOCKYER, C., AND BOSSI, R. (2011). Temporal and life history related trends of perfluorochemicals in harbor porpoises from the Danish North Sea. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1476–1483.

GALLY, F. (2015). Suivi de la population des grands dauphins sédentaires du golfe normand-breton et de la baie de Seine. Rapport de synthèse du GECC pour l'année 2013. 103 p.

GARCIA-ÁLVAREZ, N., BOADA, L.D., FERNANDEZ, A., ZUMBADO, M., ARBELO, M., SIERRA, E., XURIACH, A., ALMUNIA, J., CAMACHO, M., AND LUZARDO, O.P. (2014). Assessment of the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine contaminants in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from the Eastern Atlantic Ocean. *Marine Environmental Research* 100, 48–56.

GARCÍA-ALVAREZ, N., MARTÍN, V., FERNÁNDEZ, A., ALMUNIA, J., XURIACH, A., ARBELO, M., TEJEDOR, M., BOADA, L.D., ZUMBADO, M., AND LUZARDO, O.P. (2014). Levels and profiles of POPs (organochlorine pesticides, PCBs, and PAHs) in free-ranging common bottlenose dolphins of the Canary Islands, Spain. *Science of The Total Environment* 493, 22–31.

GAUS, C., CORRELL, R., MUELLER, J., HOLT, E., ELLIS, D., PRANGE, J., SHAW, M., BAUER, U., SYMONS, R., AND BURNISTON, D. (2005). Dioxins and Dioxin-Like PCBs in Marine Mammals from Australia. (Halocom Society of Canada), pp. 1271–1275.

GAUTHIER, J.M., DUBEAU, H., AND RASSART, É. (1998). Mercury-induced micronuclei in skin fibroblasts of beluga whales. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 2487–2493.

- GOBAS, F.A.P.C., MACKINTOSH, C.E., WEBSTER, G., IKONOMOU, M., PARKERTON, T.F., AND ROBILLARD, K. (2003). Bioaccumulation of Phthalate Esters in Aquatic Food-Webs. In *Series Anthropogenic Compounds*, C.A. Staples, ed. (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg), pp. 201–225.
- HALL, T.A. (1999). BioEdit: a user-friendly biological sequence alignment editor and analysis program for Windows 95/98/NT. *Nucleic Acids Symposium Series* 41, 95–98.
- HALL, A.J., KALANTZI, O.I., and THOMAS, G.O. (2003). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in grey seals during their first year of life—are they thyroid hormone endocrine disrupters? *Environmental Pollution* 126, 29–37.
- HAMMOND, P.S., NORTHRIDGE, S., THOMPSON, D., GORDON, J.C., HALL, A.J., MURPHY, S., AND EMBLING, C.. (2008). Background information on marine mammals for Strategic Environmental Assessment 8 (Sea Mammal Research Unit).
- HAN, D., DENISON, M.S., TACHIBANA, H., AND YAMADA, K. (2002). Effects of estrogenic compounds on immunoglobulin production by mouse splenocytes. *Biol. Pharm. Bull.* 25, 1263–1267.
- HANSEN, L.J., SCHWACKE, L.H., MITCHUM, G.B., HOHN, A.A., WELLS, R.S., ZOLMAN, E.S., AND FAIR, P.A. (2004). Geographic variation in polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide concentrations in the blubber of bottlenose dolphins from the US Atlantic coast. *Science of The Total Environment* 319, 147–172.
- HARINO, H., OHJI, M., WATTAYAKORN, G., ADULYANUKOSOL, K., ARAI, T., AND MIYAZAKI, N. (2008). Accumulation of Organotin Compounds in Tissues and Organs of Dolphins from the Coasts of Thailand. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 54, 145–153.
- HARRIS, K.A., NICHOL, L.M., AND ROSS, P.S. (2011). Hydrocarbon concentrations and patterns in free-ranging sea otters (*Enhydra lutris*) from British Columbia, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 2184–2193.
- HOCH, M. (2001). Organotin compounds in the environment — an overview. *Applied Geochemistry* 16, 719–743.
- HOLSBECK, L., SIEBERT, U., AND JOIRIS, C.R. (1998). Heavy metals in dolphins stranded on the French Atlantic coast. *Science of The Total Environment* 217, 241–249.
- HOLSBECK, L., JOIRIS, C.R., DEBACKER, V., ALI, I.B., ROOSE, P., NELLISSEN, J.-P., GOBERT, S., BOUQUEGNEAU, J.-M., AND BOSSICART, M. (1999). Heavy Metals, Organochlorines and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sperm Whales Stranded in the Southern North Sea During the 1994/1995 Winter. *Marine Pollution Bulletin* 38, 304–313.
- HONDA, K., TATSUKAWA, R., ITANO, K., MIYAZAKI, N., AND FUJIYAMA, T. (1983). Heavy Metal Concentrations in Muscle, Liver and Kidney Tissue of Striped Dolphin, *Stenella coeruleoalba*, and Their Variations with Body Length, Weight, Age and Sex. *Agricultural and Biological Chemistry* 47, 1219–1228.

HOUDE, M., WELLS, R.S., FAIR, P.A., BOSSART, G.D., HOHN, A.A., ROWLES, T.K., SWEENEY, J.C., SOLOMON, K.R., AND MUIR, D.C.G. (2005). Polyfluoroalkyl Compounds in Free-Ranging Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) from the Gulf of Mexico and the Atlantic Ocean. *Environmental Science & Technology* 39, 6591–6598.

HOUDE, M., BALMER, B.C., BRANDSMA, S., WELLS, R.S., ROWLES, T.K., SOLOMON, K.R., AND MUIR, D.C.G. (2006). Perfluoroalkyl compounds in relation to life-history and reproductive parameters in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from Sarasota Bay, Florida, U.S.A. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 2405–2412.

IFREMER (2008). Réseau d'Observation de la Contamination Chimique du littoral. http://envlit.ifremer.fr/surveillance/contaminants_chimiques.

INERIS (2005). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Di(2-éthylhexyl)phtalate. 32 p.

INERIS (2006). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Endosulfan. 18 p.

INERIS (2011). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: Chlordane. 125 p.

INTITUTE (2009). Screening of new contaminants in samples from the norwegian arctic (Norwegian Pollution Control Authority). 43 p.

ISHIBASHI, H., IWATA, H., KIM, E.-Y., TAO, L., KANNAN, K., TANABE, S., BATOEV, V.B., AND PETROV, E.A. (2008). Contamination and Effects of Perfluorochemicals in Baikal Seal (*Pusa sibirica*). 2. Molecular Characterization, Expression Level, and Transcriptional Activation of Peroxisome Proliferator-Activated Receptor α . *Environmental Science & Technology* 42, 2302–2308.

IWATA, H., TANABE, S., MIYAZAKI, N., AND TATSUKAWA, R. (1994). Detection of butyltin compound residues in the blubber of marine mammals. *Marine Pollution Bulletin* 28, 607–612.

JEPSON, P.D., DEAVILLE, R., BARBER, J.L., AGUILAR, À., BORRELL, A., MURPHY, S., BARRY, J., BROWNLOW, A., BARNETT, J., BERROW, S., et al. (2016). PCB pollution continues to impact populations of orcas and other dolphins in European waters. *Scientific Reports* 6, 18573.

JIMENEZ, B., GONZALEZ, M.J., JIMENEZ, O., REICH, S., ELJARRAT, E., AND RIVERA, J. (2000). Evaluation of 2,3,7,8 Specific Congener and Toxic Potency of Persistent Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans in Cetaceans from the Mediterranean Sea, Italy. *Environ. Sci. Technol.* 34, 756–763.

KANG, J.-H., AND KONDO, F. (2002). Effects of bacterial counts and temperature on the biodegradation of bisphenol A in river water. *Chemosphere* 49, 493–498.

KANNAN, K., AND PERROTTA, E. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in livers of California sea otters. *Chemosphere* 71, 649–655.

- KANNAN, K., CORSOLINI, S., FOCARDI, S., TANABE, S., AND TATSUKAWA, R. (1996). Accumulation pattern of butyltin compounds in dolphin, tuna, and shark collected from Italian coastal waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* *31*, 19–23.
- KANNAN, K., SENTHILKUMAR, K., LOGANATHAN, B.G., ODELL, D.K., AND TANABE, S. (1997). Elevated Accumulation of Tributyltin and Its Breakdown Products in Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) Found Stranded along the U.S. Atlantic and Gulf Coasts. *Environmental Science & Technology* *31*, 296–301.
- KANNAN, K., GURUGE, K.S., THOMAS, N.J., TANABE, S., AND GIESY, J.P. (1998). Butyltin Residues in Southern Sea Otters (*Enhydra lutris nereis*) Found Dead along California Coastal Waters. *Environmental Science & Technology* *32*, 1169–1175.
- KANNAN, K., BLANKENSHIP, A.L., JONES, P.D., and Giesy, J.P. (2000). Toxicity Reference Values for the Toxic Effects of Polychlorinated Biphenyls to Aquatic Mammals. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* *6*, 181–201.
- KANNAN, K., KOISTINEN, J., BECKMEN, K., EVANS, T., GORZELANY, J.F., HANSEN, K.J., JONES, P.D., HELLE, E., NYMAN, M., AND GIESY, J.P. (2001). Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals. *Environmental Science & Technology* *35*, 1593–1598.
- KANNAN, K., CORSOLINI, S., FALANDYSZ, J., OEHME, G., FOCARDI, S., AND GIESY, J.P. (2002). Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorinated Hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes, and Birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas. *Environmental Science & Technology* *36*, 3210–3216.
- KANNAN, K., YUN, S.H., AND EVANS, T.J. (2005). Chlorinated, brominated, and perfluorinated contaminants in livers of polar bears from Alaska. *Environ. Sci. Technol.* *39*, 9057–9063.
- KANNAN, K., PERROTTA, E., AND THOMAS, N.J. (2006). Association between Perfluorinated Compounds and Pathological Conditions in Southern Sea Otters. *Environmental Science & Technology* *40*, 4943–4948.
- KAYAL, S., AND CONNELL, D.W. (1995). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biota from the Brisbane River Estuary, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* *40*, 475–493.
- KIM, G.B., TANABE, S., IWAKIRI, R., TATSUKAWA, R., AMANO, M., MIYAZAKI, N., AND TANAKA, H. (1996). Accumulation of Butyltin Compounds in Risso's Dolphin (*Grampus griseus*) from the Pacific Coast of Japan: Comparison with Organochlorine Residue Pattern. *Environmental Science & Technology* *30*, 2620–2625.
- KIM, G.B., NAKATA, H., AND TANABE, S. (1998). In vitro inhibition of hepatic cytochrome P450 and enzyme activity by butyltin compounds in marine mammals. *Environ. Pollut.* *99*, 255–261.
- KIM, S., LEE, J., PARK, J., KIM, H.-J., CHO, G., KIM, G.-H., EUN, S.-H., LEE, J.J., CHOI, G., SUH, E., ET AL. (2015). Concentrations of phthalate metabolites in breast milk in Korea: Estimating exposure to phthalates and potential risks among breast-fed infants. *Science of The Total Environment* *508*, 13–19.

- DE KOCK, A.C., BEST, P.B., COCKCROFT, V., AND BOSMA, C. (1994). Persistent organochlorine residues in small cetaceans from the east and west coasts of southern Africa. *Science of The Total Environment* 154, 153–162.
- KRAHN, M.M., MYERS, M.S., BURROWS, D.G., AND MALINS, D.C. (1984). Determination of metabolites of xenobiotics in the bile of fish from polluted waterways. *Xenobiotica* 14, 633–646.
- KRATZER, J., AHRENS, L., ROOS, A., BÄCKLIN, B.-M., AND EBINGHAUS, R. (2011). Reprint of: Temporal trends of polyfluoroalkyl compounds (PFCs) in liver tissue of grey seals (*Halichoerus grypus*) from the Baltic Sea, 1974–2008. *Chemosphere* 85, 253–261.
- KUCKLICK, J., SCHWACKE, L., WELLS, R., HOHN, A., GUICHARD, A., YORDY, J., HANSEN, L., ZOLMAN, E., WILSON, R., LITZ, J., ET AL. (2011). Bottlenose Dolphins as Indicators of Persistent Organic Pollutants in the Western North Atlantic Ocean and Northern Gulf of Mexico. *Environmental Science & Technology* 45, 4270–4277.
- LAHAYE, V., BUSTAMANTE, P., DABIN, W., VAN CANNEYT, O., DHERMAIN, F., CESARINI, C., PIERCE, G.J., AND CAURANT, F. (2006). New insights from age determination on toxic element accumulation in striped and bottlenose dolphins from Atlantic and Mediterranean waters. *Marine Pollution Bulletin* 52, 1219–1230.
- LAHAYE, V., BUSTAMANTE, P., LAW, R.J., LEARMONTH, J.A., SANTOS, M.B., BOON, J.P., ROGAN, E., DABIN, W., ADDINK, M.J., LÓPEZ, A., ET AL. (2007). Biological and ecological factors related to trace element levels in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from European waters. *Marine Environmental Research* 64, 247–266.
- LAU, C., BUTENHOFF, J.L., AND ROGERS, J.M. (2004). The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives. *Toxicology and Applied Pharmacology* 198, 231–241.
- LAVERY, T.J., BUTTERFIELD, N., KEMPER, C.M., REID, R.J., AND SANDERSON, K. (2008). Metals and selenium in the liver and bone of three dolphin species from South Australia, 1988–2004. *Science of The Total Environment* 390, 77–85.
- LAW, R.J. (1994). Collaborative UK Marine Mammal Project: summary of data produced 1988–1992. *Oceanographic Literature Review* 5, 404.
- LAW, R.J. (2014). An overview of time trends in organic contaminant concentrations in marine mammals: Going up or down? *Marine Pollution Bulletin* 82, 7–10.
- LAW, R.J., AND WHINNETT, J.A. (1992a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in muscle tissue of harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from UK waters. *Marine Pollution Bulletin* 24, 550–553.
- LAW, R., BLAKE, S., JONES, B., AND ROGAN, E. (1998). Organotin compounds in liver tissue of harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) and Grey Seals (*Halichoerus grypus*) from the Coastal Waters of England and Wales. *Marine Pollution Bulletin* 36, 241–247.

- LAW, R.J., FILEMAN, C.F., HOPKINS, A.D., BAKER, J.R., HARWOOD, J., JACKSON, D.B., KENNEDY, S., MARTIN, A.R., AND MORRIS, R.J. (1991). Concentrations of trace metals in the livers of marine mammals (seals, porpoises and dolphins) from waters around the British Isles. *Marine Pollution Bulletin* 22, 183–191.
- LAW, R.J., JONES, B.R., BAKER, J.R., KENNEDY, S., MILNE, R., AND MORRIS, R.J. (1992b). Trace metals in the livers of marine mammals from the Welsh coast and the Irish Sea. *Marine Pollution Bulletin* 24, 296–304.
- LAW, R.J., BENNETT, M.E., BLAKE, S.J., ALLCHIN, C.R., JONES, B.R., AND SPURRIER, C.J. (2001). Metals and organochlorines in pelagic cetaceans stranded on the coasts of England and Wales. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 522–526.
- LAW, R.J., ALLCHIN, C.R., AND MEAD, L.K. (2005). Brominated diphenyl ethers in the blubber of twelve species of marine mammals stranded in the UK. *Mar. Pollut. Bull.* 50, 356–359.
- LAW, R.J., JEPSON, P.D., DEAVILLE, R., REID, R.J., PATTERSON, I.A., AND ET AL. (2006). Collaborative UK Marine Mammals Strandings Project: summary of contaminant data for the period (Sci. Ser. Tech. Rep., Cefas Lowestoft). 131:72.
- LAW, R.J., BERSUDER, P., MEAD, L.K., AND JEPSON, P.D. (2008). PFOS and PFOA in the livers of harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded or bycaught around the UK. *Marine Pollution Bulletin* 56, 792–797.
- LAW, R.J., BOLAM, T., JAMES, D., BARRY, J., DEAVILLE, R., REID, R.J., PENROSE, R., AND JEPSON, P.D. (2012). Butyltin compounds in liver of harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from the UK prior to and following the ban on the use of tributyltin in antifouling paints (1992–2005 & 2009). *Marine Pollution Bulletin* 64, 2576–2580.
- LE DU-LACOSTE, M. (2008). Etude des phénomènes de biotransformation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par les organismes aquatiques (poissons). Relation exposition-génotoxicité. Université de Bordeaux I. 377 p.
- LEE, C.-C., JIANG, L.-Y., KUO, Y.-L., CHEN, C.-Y., HSIEH, C.-Y., HUNG, C.-F., AND TIEN, C.-J. (2015). Characteristics of nonylphenol and bisphenol A accumulation by fish and implications for ecological and human health. *Science of The Total Environment* 502, 417–425.
- LEE, H.J., CHATTOPADHYAY, S., GONG, E.-Y., AHN, R., AND LEE, K. (2003). Antiandrogenic Effects of Bisphenol A and Nonylphenol on the Function of Androgen Receptor. *Toxicological Sciences* 75, 40–46.
- LIBRADO, P., AND ROZAS, J. (2009). DnaSP v5: a software for comprehensive analysis of DNA polymorphism data. *Bioinformatics* 25, 1451–1452.
- LINDSTRÖM, G., WINGFORS, H., DAM, M., AND VAN BAVEL, B. (1999). Identification of 19 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in long-finned pilot whale (*Globicephala melas*) from the Atlantic. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 36, 355–363.

LOUIS, M. (2014). Social, ecological and genetic structures of bottlenose dolphins, *Tursiops truncatus*, in the Normano-Breton gulf and in the North-East Atlantic. Université de la Rochelle.

LUND, T. (2000). Note d'information sur les perturbateurs endocriniens. Commission de la santé publique et de la politique des consommateurs (Parlement Européen). 1-17.

MADHUSREE, B., TANABE, S., ÖZTÜRK, A.A., TATSUKAWA, R., MIYAZAKI, N., ÖZDAMAR, E., ARAL, O., SAMSUN, O., AND ÖZTÜRK, B. (1997). Contamination by butyltin compounds in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 359, 244–248.

MARCOVECCHIO, J.E., MORENO, V.J., BASTIDA, R.O., GERPE, M.S., AND RODRÍGUEZ, D.H. (1990). Tissue distribution of heavy metals in small cetaceans from the Southwestern Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin* 21, 299–304.

MARSILI, L., CARUSO, A., CRISTINA FOSSI, M., ZANARDELLI, M., POLITI, E., AND FOCARDI, S. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in subcutaneous biopsies of Mediterranean cetaceans. *Chemosphere* 44, 147–154.

MARSILI, L., and FOCARDI, S. (1997). Chlorinated hydrocarbon (HCB, DDTs and PCBs) levels in cetaceans stranded along the Italian coasts: An overview. *Environ Monit Assess* 45, 129–180.

MARTINEAU, D., LAGACÉ, A., BÉLAND, P., HIGGINS, R., ARMSTRONG, D., AND SHUGART, L.R. (1988). Pathology of stranded beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary, Québec, Canada. *Journal of Comparative Pathology* 98, 287–310.

MCKENZIE, C., ROGAN, E., REID, R.J., AND WELLS, D.E. (1997). Concentrations and patterns of organic contaminants in Atlantic white-sided dolphins (*Lagenorhynchus acutus*) from Irish and Scottish coastal waters. *Environ. Pollut.* 98, 15–27.

MEADOR, J.P., ERNEST, D., HOHN, A.A., TILBURY, K., GORZELANY, J., WORTHY, G., AND STEIN, J.E. (1999). Comparison of elements in bottlenose dolphins stranded on the beaches of Texas and Florida in the Gulf of Mexico over a one-year period. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 36, 87–98.

MÉNDEZ-FERNANDEZ, P., WEBSTER, L., CHOUVELON, T., BUSTAMANTE, P., FERREIRA, M., GONZÁLEZ, A.F., LÓPEZ, A., MOFFAT, C.F., PIERCE, G.J., READ, F.L., ET AL. (2014b). An assessment of contaminant concentrations in toothed whale species of the NW Iberian Peninsula: Part II. Trace element concentrations. *Science of The Total Environment* 484, 206–217.

MÉNDEZ-FERNANDEZ, P., WEBSTER, L., CHOUVELON, T., BUSTAMANTE, P., FERREIRA, M., GONZÁLEZ, A.F., LÓPEZ, A., MOFFAT, C.F., PIERCE, G.J., READ, F.L., ET AL. (2014a). An assessment of contaminant concentrations in toothed whale species of the NW Iberian Peninsula: Part I. Persistent organic pollutants. *Science of The Total Environment* 484, 196–205.

MICHEL, P., AND AVERTY, B. (1999). Contamination of French Coastal Waters by Organotin Compounds: 1997 Update. *Marine Pollution Bulletin* 38, 268–275.

MOON, H.-B., AN, Y.-R., PARK, K.J., CHOI, S.-G., MOON, D.-Y., CHOI, M., AND CHOI, H.-G. (2011). Occurrence and accumulation features of polycyclic aromatic hydrocarbons and synthetic musk compounds in finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from Korean coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1963–1968.

MOON, H.-B., AN, Y.-R., CHOI, S.-G., CHOI, M., AND CHOI, H.-G. (2012). Accumulation of PAHs and synthetic musk compound in minke whales (*Balaenoptera acutorostrata*) and long-beaked common dolphins (*Delphinus capensis*) from Korean coastal waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 477–485.

MORRIS, R.J., LAW, R.J., ALLCHIN, C.R., KELLY, C.A., AND FILEMAN, C.F. (1989). Metals and organochlorines in dolphins and porpoises of Cardigan Bay, West Wales. *Marine Pollution Bulletin* 20, 512–523.

MUCZYNSKI, V. (2011). Polluants environnementaux et développement du testicule foetal humain : effets et mécanismes des phtalates. *Life Sciences*. Université Paris Sud.

MUNSCHY, C., AND OLIVIER, N. (2012). Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin - Emergent_Mer. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2012 (Ifremer Nantes).

NAKATA, H., SAKAKIBARA, A., KANO, M., KUDO, S., WATANABE, H., NAGAI, N., MIYAZAKI, N., ASANO, Y., AND TANABE, S. (2002). Evaluation of mitogen-induced responses in marine mammal and human lymphocytes by in-vitro exposure of butyltins and non-ortho coplanar PCBs. *Environ. Pollut.* 120, 245–253.

NAKAYAMA, K., MATSUDAIRA, C., TAJIMA, Y., YAMADA, T.K., YOSHIOKA, M., ISOBE, T., TAKAHASHI, S., AND TANABE, S. (2009). Temporal and spatial trends of organotin contamination in the livers of finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) and their association with parasitic infection status. *Science of The Total Environment* 407, 6173–6178.

NARITA, M., MIYAGAWA, K., MIZUO, K., YOSHIDA, T., AND SUZUKI, T. (2006). Prenatal and neonatal exposure to low-dose of bisphenol-A enhance the morphine-induced hyperlocomotion and rewarding effect. *Neuroscience Letters* 402, 249–252.

NEFF, J.M. (1979). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects*. Applied Science Publishers.

NORRGREN, L. (1999). Effects of potential xenoestrogens (DEHP, nonylphenol and PCB) on sexual differentiation in juvenile Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquatic Ecosystem Health and Management* 2, 311–317.

OEHME, M., BISETH, A., SCHLABACH, M., AND WIIG, Ø. (1995). Concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and non-ortho substituted biphenyls in polar bear milk from Svalbard (Norway). *Environ. Pollut.* 90, 401–407.

O'SHEA, T.J., AND TANABE, S. (2003). Persistent ocean contaminants and marine mammals: a retrospective overview. 99–134.

- PARSONS, E.C., AND CHAN, H.M. (2001). Organochlorine and trace element contamination in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from the South China Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 780–786.
- PAUL, A.G., JONES, K.C., AND SWEETMAN, A.J. (2009). A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate. *Environmental Science & Technology* 43, 386–392.
- PEIJNENBURG, W.J.G.M., AND STRUIJS, J. (2006). Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, 204–215.
- PELTIER, H., DABIN, W., DANIEL, P., VAN CANNEYT, O., DORÉMUS, G., HUON, M., AND RIDOUX, V. (2012). The significance of stranding data as indicators of cetacean populations at sea: Modelling the drift of cetacean carcasses. *Ecological Indicators* 18, 278–290.
- PIERCE, G.J., SANTOS, M.B., MURPHY, S., LEARMONTH, J.A., ZUUR, A.F., ROGAN, E., BUSTAMANTE, P., CAURANT, F., LAHAYE, V., RIDOUX, V., et al. (2008). Bioaccumulation of persistent organic pollutants in female common dolphins (*Delphinus delphis*) and harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from western European seas: Geographical trends, causal factors and effects on reproduction and mortality. *Environmental Pollution* 153, 401–415.
- PINZONE, M., BUDZINSKI, H., TASCIOTTI, A., ODY, D., LEPOINT, G., SCHNITZLER, J., SCHOLL, G., THOMÉ, J.-P., TAPIE, N., EPPE, G., ET AL. (2015). POPs in free-ranging pilot whales, sperm whales and fin whales from the Mediterranean Sea: Influence of biological and ecological factors. *Environmental Research* 142, 185–196.
- R CORE TEAM (2016). R: A Language and Environment for Statistical Computing (Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing). <https://www.R-project.org/>.
- REIJNDERS, P.J.H., AGUILAR, A., AND BORRELL, A. (2009). Pollution and Marine Mammals. In *Encyclopedia of Marine Mammals*, (Elsevier), pp. 890–898.
- RODITI-ELASAR, M., KEREM, D., HORNUNG, H., KRESS, N., SHOHAM-FRIDER, E., GOFFMAN, O., and SPANIER, E. (2003). Heavy metal levels in bottlenose and striped dolphins off the Mediterranean coast of Israel. *Marine Pollution Bulletin* 46, 503–512.
- ROSEL, P.E. (2003). PCR-based sex determination in Odontocete cetaceans. *Conservation Genetics* 4, 647–649.
- ROSS, P.S., ELLIS, G.M., IKONOMOU, M.G., BARRETT-LENNARD, L.G., AND ADDISON, R.F. (2000). High PCB Concentrations in Free-Ranging Pacific Killer Whales, *Orcinus orca*: Effects of Age, Sex and Dietary Preference. *Marine Pollution Bulletin* 40, 504–515.
- ROSS, P.S., JEFFRIES, S.J., YUNKER, M.B., ADDISON, R.F., IKONOMOU, M.G., AND CALAMBOKIDIS, J.C. (2004). Harbor seals (*Phoca vitulina*) in British Columbia, Canada, and Washington State, USA, reveal a combination of local and global polychlorinated biphenyl, dioxin, and furan signals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 157–165.

SAINT-LAURENT, L., AND RHAINDS, M. (2004). Les phtalates: Etats des connaissances sur la toxicité et l'exposition de la population générale (Institut national de la santé publique du Québec). 1-9 p.

SEINEN, W., AND PENNINKS, A. (1979). Immune suppression as a consequence of a selective cytotoxic activity of certain organometallic compounds on thymus and thymus-dependent lymphocytes. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 320, 499–517.

SMITHWICK, M., MUIR, D.C.G., MABURY, S.A., SOLOMON, K.R., MARTIN, J.W., SONNE, C., BORN, E.W., LETCHER, R.J., AND DIETZ, R. (2005). Perfluoroalkyl contaminants in liver tissue from East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*). *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 981–986.

STAHL, T., MATTERN, D., AND BRUNN, H. (2011). Toxicology of perfluorinated compounds. *Environmental Sciences Europe* 23, 38.

STAVROS, H.-C.W., BOSSART, G.D., HULSEY, T.C., AND FAIR, P.A. (2007). Trace element concentrations in skin of free-ranging bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from the southeast Atlantic coast. *Science of The Total Environment* 388, 300–315.

STAVROS, H.-C.W., STOLEN, M., DURDEN, W.N., MCFEE, W., BOSSART, G.D., AND FAIR, P.A. (2011). Correlation and toxicological inference of trace elements in tissues from stranded and free-ranging bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*). *Chemosphere* 82, 1649–1661.

STORELLI, M.M., AND MARCOTRIGIANO, G.O. (2000). Environmental Contamination in Bottlenose Dolphin (*Tursiops truncatus*): Relationship Between Levels of Metals, Methylmercury, and Organochlorine Compounds in an Adult Female, Her Neonate, and a Calf. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 64, 333–340.

STRAND, J., LARSEN, M.M., AND LOCKYER, C. (2005). Accumulation of organotin compounds and mercury in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from the Danish waters and West Greenland. *Science of The Total Environment* 350, 59–71.

STURM, R., AND AHRENS, L. (2010). Trends of polyfluoroalkyl compounds in marine biota and in humans. *Environmental Chemistry* 7, 457.

SZEFER, P., MALINGA, M., CZARNOWSKI, W., AND SKÓRA, K. (1995). Toxic, essential and non-essential metals in harbour porpoises of the Polish Baltic Sea. In *Developments in Marine Biology*, (Elsevier), pp. 617–622.

TAKAHASHI, L., LE, L., SAEKI, H., NAKATANI, N., TANABE, S., MIYAZAKI, N., AND FUJISE, Y. (2000). Accumulation of butyltin compounds and total tin in marine mammals. *Water Science and Technology* 42, 97–108.

TAKEUCHI, I., MIYOSHI, N., MIZUKAWA, K., TAKADA, H., IKEMOTO, T., OMORI, K., AND TSUCHIYA, K. (2009). Biomagnification profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols and polychlorinated biphenyls in Tokyo Bay elucidated by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ isotope ratios as guides to trophic web structure. *Marine Pollution Bulletin* 58, 663–671.

- TANABE, S., TANAKA, H., and TATSUKAWA, R. (1984). Polychlorobiphenyls, Σ DDT, and hexachlorocyclohexane isomers in the western North Pacific ecosystem. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* *13*, 731–738.
- TANABE, S. (1999). Butyltin Contamination in Marine Mammals – A Review. *Marine Pollution Bulletin* *39*, 62–72.
- TANABE, S. (2002). Contamination and toxic effects of persistent endocrine disrupters in marine mammals and birds. *Marine Pollution Bulletin* *45*, 69–77.
- TANABE, S., SUBRAMANIAN, A., RAMESH, A., KUMARAN, P.L., MIYAZAKI, N., AND TATSUKAWA, R. (1993). Persistent organochlorine residues in dolphins from the bay of Bengal, South India. *Marine Pollution Bulletin* *26*, 311–316.
- TANABE, S., PRUDENTE, M., MIZUNO, T., HASEGAWA, J., IWATA, H., AND MIYAZAKI, N. (1998). Butyltin Contamination in Marine Mammals from North Pacific and Asian Coastal Waters. *Environmental Science & Technology* *32*, 193–198.
- TAO, L., KANNAN, K., KAJIWARA, N., COSTA, M.M., FILLMANN, G., TAKAHASHI, S., AND TANABE, S. (2006). Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Albatrosses, Elephant Seals, Penguins, and Polar Skuas from the Southern Ocean. *Environmental Science & Technology* *40*, 7642–7648.
- THOMÉ, J.P., ROELANDT, L., GOFFINET, G., STOUVENAKERS, N., AND KREMERS, P. (1995). Cytotoxic effects of Aroclor 1254 on ultrastructure and biochemical parameters in cultured foetal rat hepatocytes. *Toxicology* *98*, 83–94.
- UENO, S., SUSAKI, N., FURUKAWA, Y., AND SUGIYAMA, M. (1994). Comparison of hepatotoxicity caused by mono-, di- and tributyltin compounds in mice. *Arch. Toxicol.* *69*, 30–34.
- VAN DE VIJVER, K.I., HOFF, P.T., DAS, K., VAN DONGEN, W., ESMANS, E.L., JAUNIAUX, T., BOUQUEGNEAU, J.-M., BLUST, R., AND DE COEN, W. (2003). Perfluorinated Chemicals Infiltrate Ocean Waters: Link between Exposure Levels and Stable Isotope Ratios in Marine Mammals. *Environmental Science & Technology* *37*, 5545–5550.
- VAN DE VIJVER, K.I., HOFF, P.T., DAS, K., VAN DONGEN, W., ESMANS, E.L., SIEBERT, U., BOUQUEGNEAU, J.M., BLUST, R., AND DE COEN, W.M. (2004). Baseline study of perfluorochemicals in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from Northern Europe. *Marine Pollution Bulletin* *48*, 992–997.
- VAN DE VIJVER, K.I., HOLSBEEK, L., DAS, K., BLUST, R., JOIRIS, C., AND DE COEN, W. (2007). Occurrence of Perfluorooctane Sulfonate and Other Perfluorinated Alkylated Substances in Harbor Porpoises from the Black Sea. *Environmental Science & Technology* *41*, 315–320.
- VAN DEN BERG, M. (2006). The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* *93*, 223–241.

- VAN WEZEL, A.P., VAN VLAARDINGEN, P., POSTHUMUS, R., CROMMENTUIJN, G.H., AND SIJM, D.T.H.M. (2000). Environmental Risk Limits for Two Phthalates, with Special Emphasis on Endocrine Disruptive Properties. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 46, 305–321.
- VARANASI, U. (1989). *Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment* (Boca Raton, Fla: CRC Press). 341 p.
- VETTER, W., SCHOLZ, E., GAUS, C., MÜLLER, J.F., AND HAYNES, D. (2001). Anthropogenic and natural organohalogen compounds in blubber of dolphins and dugongs (*Dugong dugon*) from northeastern Australia. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 41, 221–231.
- VIVACQUA, A., RECCHIA, A.G., FASANELLA, G., GABRIELE, S., CARPINO, A., RAGO, V., DI GIOIA, M.L., LEGGIO, A., BONOFILIO, D., LIGUORI, A., ET AL. (2003). The Food Contaminants Bisphenol A and 4-Nonylphenol Act as Agonists for Estrogen Receptor α in MCF7 Breast Cancer Cells. *Endocrine* 22, 275–284.
- WAFO, E., RISOU, V., SCHEMBRI, T., LAGADEC, V., DHERMAIN, F., MAMA, C., AND PORTUGAL, H. (2012). PCBs and DDTs in *Stenella coeruleoalba* dolphins from the French Mediterranean coastal environment (2007–2009): Current state of contamination. *Marine Pollution Bulletin* 64, 2535–2541.
- WAGEMANN, R., AND MUIR, D.C.G. (1984). Concentrations of heavy metals and organochlorines in marine mammals of northern waters : Overview and Evaluation. 103 p.
- WAGEMANN, R., TREBACZ, E., BOILA, G., AND LOCKHART, W.L. (1998). Methylmercury and total mercury in tissues of arctic marine mammals. *Sci. Total Environ.* 218, 19–31.
- WALSH, D.E., DOCKERY, P., AND DOOLAN, C.M. (2005). Estrogen receptor independent rapid non-genomic effects of environmental estrogens on $[Ca^{2+}]_i$ in human breast cancer cells. *Molecular and Cellular Endocrinology* 230, 23–30.
- WAN, Y., JIN, X., HU, J., AND JIN, F. (2007). Trophic Dilution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a Marine Food Web from Bohai Bay, North China. *Environmental Science & Technology* 41, 3109–3114.
- WATANABE, S., SHIMADA, T., NAKAMURA, S., NISHIYAMA, N., YAMASHITA, N., TANABE, S., AND TATSUKAWA, R. (1989). Specific profile of liver microsomal cytochrome P-450 in Dolphin and Whales. *Marine Environmental Research* 27, 51–65.
- WEI, X., HUANG, Y., WONG, M.H., GIESY, J.P., AND WONG, C.K.C. (2011). Assessment of risk to humans of bisphenol A in marine and freshwater fish from Pearl River Delta, China. *Chemosphere* 85, 122–128.
- WELLS, D.E., CAMPBELL, L.A., ROSS, H.M., THOMPSON, P.M., AND LOCKYER, C.H. (1994). Organochlorine residues in harbour porpoise and bottlenose dolphins stranded on the coast of Scotland, 1988–1991. *Science of The Total Environment* 151, 77–99.
- DE WIT, C.A. (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46, 583–624.

WHO (1992). Cadmium. Environmental Health Criteria, 134 (Geneva: World Health Organization).

WSP (2007). Screening of bisphenol A in fish from Swedish waters.

YANG, J., KUNITO, T., ANAN, Y., TANABE, S., AND MIYAZAKI, N. (2004). Total and subcellular distribution of trace elements in the liver of a mother–fetus pair of Dall’s porpoises (*Phocoenoides dalli*). *Marine Pollution Bulletin* 48, 1122–1129.

YLITALO, G.M., STEIN, J.E., HOM, T., JOHNSON, L.L., TILBURY, K.L., HALL, A.J., ROWLES, T., GREIG, D., LOWENSTINE, L.J., AND GULLAND, F.M.D. (2005). The role of organochlorines in cancer-associated mortality in California sea lions (*Zalophus californianus*). *Marine Pollution Bulletin* 50, 30–39.

YOGUI, G.T., SANTOS, M.C.O., BERTOZZI, C.P., AND MONTONE, R.C. (2010). Levels of persistent organic pollutants and residual pattern of DDTs in small cetaceans from the coast of São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 60, 1862–1867.

YOGUI, G.T., SANTOS, M.C.O., BERTOZZI, C.P., SERICANO, J.L., and MONTONE, R.C. (2011). PBDEs in the blubber of marine mammals from coastal areas of São Paulo, Brazil, southwestern Atlantic. *Marine Pollution Bulletin* 62, 2666–2670.

YORDY, J.E., WELLS, R.S., BALMER, B.C., SCHWACKE, L.H., ROWLES, T.K., AND KUCKLICK, J.R. (2010). Life history as a source of variation for persistent organic pollutant (POP) patterns in a community of common bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) resident to Sarasota Bay, FL. *Science of The Total Environment* 408, 2163–2172.

ZALKO, D., SOTO, A.M., DOLO, L., DORIO, C., RATHAHO, E., DEBRAUWER, L., FAURE, R., AND CRAVEDI, J.-P. (2003). Biotransformations of bisphenol A in a mammalian model: answers and new questions raised by low-dose metabolic fate studies in pregnant CD1 mice. *Environ. Health Perspect.* 111, 309–319.

ZANUTTINI, C. (2015b). Les contaminants chez les grands dauphins (*Tursiops truncatus*) du golfe normand-breton: Analyses et résultats obtenus à partir d’individus échoués en 2014. Rapport de résultats intermédiaire réalisé par le GECC et financé par l’AESN. 49 p.

ZANUTTINI, C. (2015a). Synthèse bibliographique sur les contaminants chez le grand dauphin, *Tursiops truncatus*. Rapport intermédiaire réalisé par le GECC et financé par l’AESN. 72 p.

ZANUTTINI, C. (2016). Evaluation de la contamination chimique chez les grands dauphins (*Tursiops truncatus*) du golfe normand-breton: Analyses et résultats obtenus à partir de biopsies. Rapport réalisé par le GECC. 96 p.

ZHOU, J.L., SALVADOR, S.M., LIU, Y.P., AND SEQUEIRA, M. (2001). Heavy metals in the tissues of common dolphins (*Delphinus delphis*) stranded on the Portuguese coast. *Sci. Total Environ.* 273, 61–76.

Annexes

Annexe 1 : Concentrations en polluants organiques persistants dans le lard des grands dauphins pélagiques Atlantique.

Numéro ech GECC	Sexage	PCB indicateurs (ng/g de lipides)						
		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Σ 6PCB
115	F	162	1186	2729	11491	16533	8001	40104
106	M	475	8402	15209	290839	564135	152610	1031670
116	M	210	661	472	1783	3494	1911	8531

Numéro ech GECC	Sexage	PCB diokin like (pg/g de lipides)												Σ PCB-DL	Σ PCDD /PCDF
		PCB 77	PCB 81	PCB 126	PCB 169	PCB 105	PCB 114	PCB 118	PCB 123	PCB 156	PCB 157	PCB 167	PCB 189		
115	F	1214	78	1013	674	751647	39307	2223157	17134	466790	141201	360752	104809	4107775	139
106	M	7317	3674	18751	2543	4713675	160569	14215105	100941	3596247	1920913	3238676	2442290	30420699	2418
116	M	1024	98	550	232	126896	5366	441462	3798	100344	25532	61966	24762	792030	72

Numéro ech GECC	Sexage	PBDE (ng/g de lipides)										Σ PBDE
		BDE 28	BDE 47	BDE 66	BDE 100	BDE 99	BDE 85	BDE 154	BDE 153	BDE 183		
115	F	11	1642	16,1	364	236	4,9	129	43	< LOQ	2447	
106	M	44	18275	< LOQ	6497	4191	35	2339	1135	17	32533	
116	M	1,8	155	1,8	34	18,2	0,97	13,3	5,0	< LOQ	230	

Pesticides organochlorés (ng/g de lipides)												
Numéro ech GECC	Sexage	HCB	α -HCH	β -HCH	γ -HCH (lindane)	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDT	Σ DDT
115	F	8,9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	16,7	< LOQ	239	6793	< LOQ	< LOQ	7054
106	M	6,8	< LOQ	2	< LOQ	657	< LOQ	1730	306171	< LOQ	< LOQ	308563
116	M	10,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	7,6	< LOQ	170	7652	< LOQ	< LOQ	7833

Pesticides organochlorés (ng/g de lipides)										
Numéro ech GECC	Sexage	Endosulfan- a	Endosulfan- b	Endosulfan sulfate	Aldrine	Dieldrine	Endrine	Mirex	Chlordane- cis	Chlordane- trans
115	F	< LOQ	< LOQ	39,7	17,4	659,9	< LOQ	83,2	140,6	< LOQ
106	M	42,4	429,7	< LOQ	< LOQ	5522	< LOQ	1343	774,7	65,7
116	M	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	237,9	< LOQ	< LOQ	45,0	< LOQ
122	M	< LOQ	39,7	42,9	29,4	1185	< LOQ	< LOQ	254,0	< LOQ

Annexe 2 : Concentrations en phtalates dans le lard, le foie et les reins des grands dauphins pélagiques Atlantique.

Numéro ech GECC	Sexe	Lard : Phtalates (µg/kg/frais)				Foie : Phtalates (µg/kg/frais)				Muscle : Phtalates (µg/kg/frais)			
		Dibutyl phtalate	Diéthyl phtalate	DEHP	Diisobutyl phtalate	Dibutyl phtalate	Diéthyl phtalate	DEHP	Diisobutyl phtalate	Dibutyl phtalate	Diéthyl phtalate	DEHP	Diisobutyl phtalate
115	F	< LOQ	158,8	< LOQ	91,4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
106	M	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	42,9	31,5	49,9	41,3	27,9	< LOQ	23,8	42,2
116	M	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	75,9	< LOQ	55,6	40,5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
119	M	ND	ND	ND	ND	73,0	< LOQ	59,4	58,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	68,5
122	M	< LOQ	324,6	< LOQ	156,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	42,5	36,1	35,8	78,6

Annexe 3 : Concentrations en composés perfluorés dans le foie des grands dauphins pélagiques Atlantique.

Numéro ech GECC	Sexe	Composés perfluorés (µg/kg/frais)	
		PFOA	PFOS
115	F	< LOQ	100,5
106	M	< LOQ	123,93
116	M	< LOQ	199,5
119	M	< LOQ	677,6
122	M	< LOQ	897,6

Annexe 4 : Concentrations en organoétains dans le foie des grands dauphins pélagiques Atlantique.

Numéro ech GECC	Sexe	Organoétains (µg Sn/kg/frais)			
		Monobutylétain (MBT)	Dibutylétain (DBT)	Tributylétain (TBT)	Triphénylétain (TPhT)
115	F	11,2	60,0	23,2	< LOQ
106	M	27,3	71,0	24,1	< LOQ
116	M	9,3	36,0	10,7	< LOQ
119	M	9,0	53,9	24,5	< LOQ
122	M	4,8	11,0	11,2	< LOQ

Annexe 5 : Concentrations en éléments métalliques dans le foie, les reins et la peau des grands dauphins pélagiques Atlantique.

Numéro ech GECC	Sexe	Foie : Métaux (mg/kg/frais)					Rein : Métaux (mg/kg/frais)					Peau (mg/kg/frais)
		Argent	Cadmium	Cuivre	Nickel	Plomb	Argent	Cadmium	Cuivre	Nickel	Plomb	Mercure total
115	F	0,90	0,07	5,55	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,59	2,55	<LOQ	<LOQ	2,48
106	M	1,56	0,19	6,68	<LOQ	0,05	0,07	1,79	6,38	<LOQ	0,05	4,22
116	M	4,77	16,09	12,20	<LOQ	0,03	0,05	33,80	4,21	<LOQ	<LOQ	7,23
119	M	0,12	0,13	11,09	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
122	M	0,14	0,14	11,65	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,52	3,78	<LOQ	<LOQ	ND