



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

Analyses et résultats obtenus à partir de biopsies

Cyrielle ZANUTTINI
Juillet 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	iii
Table des figures	iv
Liste des abréviations	ix
1 Introduction	1
2 Matériel et méthode	3
2.1 La zone d'étude	3
2.2 Collecte et échantillonnage des biopsies	3
2.3 La photo-identification	4
2.4 La structure sociale.....	5
2.5 Détermination du sexe des individus par la méthode moléculaire	5
2.6 Analyse des isotopes stables	5
2.7 Analyse des polluants organiques persistants	6
2.7.1 Préparation des échantillons.....	7
2.7.2 Extraction	8
2.7.3 Purification	8
2.7.4 Analyse et quantification	9
2.8 Analyse du mercure.....	10
2.9 Analyses statistiques	10
3 Résultats	13
3.1 Concentrations globales en polluants organiques persistants	13
3.1.1 Evaluation des taux de lipides.....	14
3.1.2 Contamination en PCBs, PBDEs, DDTs, HCHs et HCB.....	15
3.1.3 Corrélations entre les polluants	16
3.1.4 Corrélations entre les polluants et les isotopes stables	19
3.1.5 Concentrations en composés de type dioxine (PCDDs, PCDFs et PCB-DL)	20
3.2 Profil de contamination des PCBs.....	24
3.2.1 Les facteurs influençant la contamination en PCB.....	24
3.2.2 Les concentrations en PCBs indicateurs.....	27
3.3 Profil de contamination en pesticides organochlorés.....	31
3.3.1 Les concentrations en DDTs	31

3.3.2	Les concentrations en HCB et Σ HCHs.....	34
3.3.3	Les concentrations en dieldrine, chlordane et endosulfan.....	35
3.4	Profil de contamination en PBDEs.....	37
3.4.1	Les concentrations en Σ PBDEs.....	37
3.4.2	Les facteurs de variation.....	38
3.4.3	Description du profil de contamination des PBDEs.....	40
3.5	Contamination en mercure.....	41
3.5.1	Influence du sexe.....	41
3.5.2	Influence du statut.....	42
3.5.3	Influence du niveau de marquage.....	43
3.5.4	Influence des isotopes stables.....	43
3.5.5	Influence de la structure sociale.....	44
4	Discussion.....	45
4.1	Remarques sur la méthodologie.....	45
4.2	Résumé des résultats.....	46
4.3	Les facteurs de variation écologiques et physiologiques.....	47
4.3.1	Influence de la zone géographique.....	47
4.3.2	Influence du sexe et de l'âge.....	61
4.3.3	Influence du régime alimentaire et de la structure sociale.....	67
4.4	La toxicité.....	70
4.4.1	Les PCBs.....	70
4.4.2	Les composés de type dioxine.....	73
4.4.3	Les DDTs et autres pesticides organochlorés.....	75
4.4.4	Les PBDEs.....	76
4.4.5	Le mercure.....	76
5	Conclusion.....	79
6	Remerciements.....	82
	Références bibliographiques.....	83

Table des tableaux

Tableau 1 : Liste des polluants organiques persistants analysés dans les biopsies issues des grands dauphins du golfe normand-breton	6
Tableau 2 : Nombre d'individus pour chaque polluant en fonction des facteurs sexe, statut, niveaux de marquage, structure sociale et isotopes stables.	12
Tableau 3 : Pourcentage (%) en lipides et concentrations en polluants organiques persistants (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard issues des grands dauphins (<i>Tursiops truncatus</i>) du golfe normand-breton. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (mediane) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus. Les différences entre mâles et femelles sont mises en évidence par la p-value du test non-paramétrique de Mann-Whitney (*) ou du test paramétrique de Student (°) ($\alpha = 5\%$). Les p-values significatives sont en gras dans le tableau.	13
Tableau 4 : Concentrations en PCDDs, PCDFs, et PCB-DL dans les biopsies de lard des grands dauphins 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 (mediane) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus. Les différences entre mâles et femelles sont mises en évidence par la p-value du test non-paramétrique de Mann-Whitney (*) ou du test paramétrique de Student (°) ($\alpha=5\%$). Les p-values significatives sont en gras dans le tableau.....	20
Tableau 5 : Matrice de corrélation (coefficient de Spearman) entre les $\Sigma 6\text{PCBs}$ chez les grands dauphins du golfe normand-breton. Les corrélations significatives entre les congénères sont présentées en gras.	28
Tableau 6 : Résumé des concentrations moyennes en mercure total (T-Hg) dans les biopsies de lard issues des grands dauphins du golfe normand-breton. Les concentrations en T-Hg sont exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (mediane) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'échantillons. La différence entre mâles et femelles est mise en évidence par la p-value du test non-paramétrique de Mann-Whitney ($p<0,05$).....	41
Tableau 7 : Résumé des analyses en polluants organiques persistants dans lard et du mercure total dans la peau des grands dauphins du golfe normand-breton.	46

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 : Illustration des différents niveaux de marquage chez les mâles grands dauphins du golfe normand-breton.....	4
Figure 3 : Pourcentage en lipides dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction de l'année d'échantillonnage des biopsies (Kruskal-Wallis, post-hoc kruskalmc, les lettres représentent les groupes homogènes, a et b significativement différents et ab non significatif). Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane, et enfin les lignes verticales sont les valeurs minimums et maximums de la distribution.	15
Figure 4 : Concentrations moyennes (ng.g ⁻¹ de lipides) en PCBs, HCB, HCHs, DDTs et PBDEs dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton (échelle logarithmique). Les barres d'erreur représentent les écarts standards et les astérisques montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles et chez les femelles (Mann-Whitney, p < 0,05).	16
Figure 5 : Analyse en composantes principales des grands dauphins du golfe normand-breton selon leurs concentrations en polluants organiques persistants. Représentation graphique des variables.	17
Figure 6 : Analyse en composantes principales des grands dauphins du golfe normand-breton selon leurs concentrations en polluants organiques persistants. Représentation graphique des individus en fonction de leur niveau de marquage	18
Figure 7 : Analyse en composantes principales des grands dauphins du golfe normand-breton selon leurs concentrations en polluants organiques persistants. Représentation graphique des individus en fonction du sexe.....	18
Figure 8 : Relation entre les valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ (‰) et en $\delta^{15}\text{N}$ (‰), et les concentrations en polluants organiques persistants (ng.g ⁻¹ de lipides) chez les grands dauphins du golfe normand-breton.....	19
Figure 9 : Cercles des proportions (%) en composés de type dioxine (calculé à partir de la TEQ) dans les biopsies de lard chez les mâles (A) et chez les femelles (B) grands dauphins du golfe normand-breton.....	21
Figure 10 : Contribution en pourcentage de chaque PCB-DL (calculée à partir des concentrations en pg.g ⁻¹ de lipides), regroupés selon leur degré de chloration, par rapport à la concentration totale en $\Sigma\text{PCB-DL}$ dans les biopsies de lard des mâles et des femelles grands dauphins du golfe normand-breton.....	22
Figure 11 : 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 ΣPCDDs dans les biopsies de lard des mâles et des femelles grands dauphins du golfe normand-breton.....	23
Figure 12 : Contribution en pourcentage de chaque PCDF (calculée à partir des concentrations en pg.g ⁻¹ de lipides), regroupés selon leur degré de chloration, par rapport à la concentration	

totale en Σ PCDFs dans les biopsies de lard des mâles et des femelles grands dauphins du golfe normand-breton.....	24
Figure 13 : Concentrations moyennes de Σ 6PCBs (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe des individus.....	25
Figure 14 : Concentrations moyennes de Σ 6PCBs (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard issues des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du statut des individus (Adultes mâles, Adultes femelles, Sub-adultes mâles et Sub-adultes femelles).	26
Figure 15 : Concentrations moyennes de Σ 6PCBs (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard issues des grands dauphins mâles du golfe normand-breton en fonction du niveau de marquage des individus (M1, M2, M3 et M4), (Kruskal-Wallis, post-hoc kruskalmc, les lettre représentent les groupes homogènes, a, b et c significativement différent et ab et bc non significatifs). Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane, et enfin les lignes verticales sont les valeurs minimums et maximums de la distribution.	27
Figure 16 : Profil de contamination des Σ 6PCBs (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton. Les barres d'erreur représentent les écarts standards et les astérisques montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles et chez les femelles (Mann-Whitney, p < 0,05).	28
Figure 17 : Corrélation entre les concentrations en PCB 153, 138 et 180 (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton.....	29
Figure 18 : Distribution en pourcentage des Σ 6PCBs regroupés selon leur degré de chloration dans les biopsies de lard des adultes mâles, des adultes femelles et sub-adultes grands dauphins du golfe normand-breton.....	30
Figure 19 : Distribution en pourcentage des Σ 6PCBs, regroupés selon leur degré de chloration, en fonction du niveau de marquage des grands dauphins mâles du golfe normand-breton.	31
Figure 20 : Concentrations moyennes en DDTs et ses métabolites (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards et les astérisques et les cercles montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles et chez les femelles (* test de Mann-Whitney, p < 0,05 et ° test de Student, p < 0,05).	32
Figure 21 : Concentrations moyennes de Σ DDTs (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles du golfe normand-breton en fonction du niveau de marquage des individus (M1, M2, M3 et M4), (Kruskal-Wallis, post-hoc kruskalmc, les lettre représentent les groupes homogènes, a, b et c significativement différent et ab/bc non significatif). Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane, et enfin les lignes verticales sont les valeurs minimums et maximums de la distribution.	32
Figure 22 : Distribution en pourcentage des Σ DDTs dans les biopsies de lard des adultes mâles, des adultes femelles et sub-adultes grands dauphins du golfe normand-breton.....	33
Figure 23 : Distribution en pourcentage des Σ DDTs en fonction du niveau de marquage des grands dauphins mâles du golfe normand-breton.	34

Figure 24 : Concentrations moyennes en HCB et HCHs (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards et les astérisques montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles et chez les femelles (Mann-Whitney, p < 0,05).....	35
Figure 25 : Concentrations moyennes en chlordane, dieldrine et endosulfan (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards et les astérisques montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles et les femelles (selon les substances : * test de Mann-Whitney p < 0,05, ° test de Student p < 0,05).	36
Figure 26 : Concentrations moyennes en dieldrine (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles du golfe normand-breton en fonction du niveau de marquage des individus (M2, M3 et M4). Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane, et enfin les lignes verticales sont les valeurs minimums et maximums de la distribution.	37
Figure 27 : Concentrations moyennes en ΣPBDE (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards. Les astérisques et les cercles montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles et chez les femelles (* test de Mann-Whitney, p < 0,05 ; ° test de Student, p < 0,05).	38
Figure 28 : Concentrations moyennes de ΣPBDEs (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du statut des individus (adultes mâles, adultes femelles, sub-adultes), (Kruskal-Wallis, post-hoc kruskalmc, les lettre représentent les groupes homogènes, a, b et c significativement différents). Les valeurs sont exprimées en moyenne ±SD.....	39
Figure 29 : Concentrations moyennes de ΣPBDEs (ng.g ⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles du golfe normand-breton en fonction du niveau de marquage des individus (M1, M2, M3 et M4), (Kruskal-Wallis, post-hoc kruskalmc, les lettre représentent les groupes homogènes, a et b significativement différents et ab non significatif). Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane et, enfin les lignes verticales sont les valeurs minimums et maximums de la distribution.	39
Figure 30 : Distribution en pourcentage des PBDEs dans les biopsies de lard des adultes mâles, des adultes femelles et sub-adultes grands dauphins du golfe normand-breton.....	40
Figure 31 : Distribution en pourcentage des PBDEs en fonction du niveau de marquage des mâles grands dauphins du golfe normand-breton.	41
Figure 32 : Concentrations moyennes en T-Hg (µg.kg ⁻¹ de poids sec) dans les biopsies de peau des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.	42
Figure 33 : Concentrations moyennes en T-Hg (µg.kg ⁻¹ de poids sec) dans les biopsies de peau issues des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe et du statut des individus (adultes mâles, sub-adultes mâles, adultes femelles et sub-adultes femelles). Les barres d'erreur représentent les écarts standards.	42

- Figure 34** : Concentrations moyennes T-Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) dans les biopsies de peau des grands dauphins mâles du golfe normand-breton en fonction du niveau de marquage des individus (M1, M2, M3 et M4), (Kruskal-Wallis, post-hoc kruskalmc, les lettre représentent les groupes homogènes, a et b significativement différents et ab non significatif). Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane, et enfin les lignes verticales sont les valeurs minimums et maximums de la distribution. 43
- Figure 35** : Relation entre les isotopes stables du carbone, $\delta^{13}\text{C}$ (‰), et de l'azote, $\delta^{15}\text{N}$ (‰), et les concentrations en T-Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) chez les grands dauphins du golfe normand-breton..... 44
- Figure 36** : Concentrations en T-Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) dans les biopsies de peau des grands dauphins mâles et femelles du golfe normand-breton en fonction des clusters 1, 2 et 3. Les barres d'erreur représentent les écarts standards. 44
- Figure 37** : Concentrations moyennes en PCBs (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles(tous les mâles confondus : n=47 ; mâles marqués M4 : n=12) 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) ; ^fFair et al., 2010 (n=36) ; ^gYogui et al., 2010 (n=1) ; ^hde Kock et al., 1994 (n=5) ; ⁱVetter et al., 2001 (n=2) ; ^jParsons et chan, 2001 (n=1) ; ^kTanabe et al., 1993 (n=2). 49
- Figure 38** : Concentrations moyennes en PCDDs/PCDFs (pg.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles du golfe normand-breton (n=9) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aDamseaux et al., 2014 (n=6) ; ^bDorneles et al., 2013 (n=7) ; ^cBerggren et al., 1999 (n=47) ; ^dPinzone et al., 2015 (n=15) ; ^eRoss et al., 2004 (n=22) ; ^fGaus et al., 2005 (n=7). 51
- Figure 39** : Concentrations moyennes en PCB-DL (pg.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles du golfe normand-breton (n=9) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aDamseaux et al., 2014 (n=6) ; ^bDorneles et al., 2013 (n=7) ; ^cGarcia-Alvarez et al., 2014 (n=64) ; ^dBerggren et al., 1999 (n=47) ; ^ePinzone et al., 2015 (n=15) ; ^fGaus et al., 2005 (n=7). 51
- Figure 40** : Concentrations moyennes en DDTs (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins (tous mâles confondus : n=47 ; mâles marqués M4 : n=12 ; femelles : 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). 53
- Figure 41** : Concentrations moyennes en chlordanes (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles (n=18) du golfe normand-breton en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aWells et al., 1994 (n=4) ; ^bBerrow et al., 2002 (n=6) ; ^cGarcia-Alvarez., 2014 (n=64) ; ^dYordy et al., 2010 (n=16) ; ^eKucklick et al., 2011 (n=5) ; ^fFair et al., 2010 (n=36) ; ^gRamu et al., 2005 (n=2). 55
- Figure 42** : Concentrations moyennes en dieldrine (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles (tous les mâles confondus : n=18, les mâles marqués M4 : n=3) du

golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aLaw et al., 1994 (n=7) ; ^bMcKenzie et al., 1997 (n=12) ; ^cWells et al., 1994 (n=6) ; ^dCockroft, 1989 dans Wells et al., 1994 (n=17) ; ^eBalmer et al., 2011 (n=24) ; ^fHansen et al., 2004 (n=5) ; ^gKucklick et al., 2011 (n=33) ; ^hFair et al., 2010 (n=33) ; ⁱLeonel et al., 2010 (n=20)..... 56

Figure 43 : Concentrations moyennes en HCHs et HCB (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles (n=47) du golfe normand-breton en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aBerrow et al., 2002 (n=6) ; ^bGarcia-Alvarez et al., 2014 (n=64) ; ^cSenthilkumar et al., 1999 (n=4) ; ^dFair et al., 2010 (n=33) ; ^eYoguy et al., 2010 (n=1). 57

Figure 44 : Concentrations moyennes en PBDEs (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins (tous les mâles confondus : n=47 ; mâles marqués M4 : n=12 ; femelles : 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 (Déroit de Gibraltar : n=20 ; Golfe de Cadix : n=20), ^dFair et al., 2007 (n=25) ; ^eFair et al., 2010 (n=35) ; ^fBalmer et al., 2010 (n=32) ; ^gYogui et al., 2011 (n=1). 59

Figure 45 : Concentrations moyennes en mercure (µg.k.g⁻¹ de poids sec) dans les biopsies de peau des grands dauphins (tous les mâles confondus : n=49 ; les mâles marqués M4 : n=10 ; les femelles : 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)..... 61

Figure 46 : Concentrations en mercure total dans le muscle de différentes espèces de poissons prélevées dans le golfe normand-breton (µg.kg⁻¹ de poids sec) et dans les biopsies de peau des grands dauphins du golfe normand-breton mâles (M) et femelles (F) (échelle logarithmique). 68

Figure 47 : Concentrations en 6ΣPCBs dans le muscle de différentes espèces de poissons prélevées dans le golfe normand-breton (ng.g⁻¹ de lipides) et dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton mâles (M) et femelles (F) (échelle logarithmique). 69

Figure 48 : Concentrations moyennes en ΣPCBs (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton (mâles : n=47 ; femelles : n=11) en fonction des différentes valeurs seuils de toxicité établies dans la littérature. 71

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 de biopsies. Rapport réalisé par le GECC. 96 p.

Liste des abréviations

DDD	Dichlorodiphényl-dichloroéthane
DDE	Dichlorodiphényl-dichloroéthylène
DDT	Dichlorodiphényl-trichloroéthane
F	Femelle
GC/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Gas Chromatography/Mass spectrometry)
GC/HRMS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution
GC/ECD	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons
HCB	Hexachlorobenzène
HCH	Hexachlorocyclohexane
Hg-T	Mercure Total
Kow	Coefficient de partage octanol-eau
LOQ	Limite de quantification
M	Mâle
n	Nombre d'individus dans l'échantillon
PBDEs	Polybromodiphényléthers
PCBs	Polychlorobiphényles
PCB-DL	PCBs dioxin-like
PCDDs	Dioxines
PCDFs	Furanes
Penta-BDE	Pentabromodiphényléthers
POPs	Polluants Organiques Persistants
TEF	Facteur d'équivalence toxique
TEQ	Quantité équivalente toxique ou équivalence toxique

1 Introduction

Notre siècle est fortement marqué par une accélération de l'industrialisation dans le monde, ce qui suscite d'importantes pressions anthropiques pour les écosystèmes marins. Ces pressions prennent différentes formes, telles que la surexploitation des ressources naturelles, la modification physique du milieu naturel ou encore la contamination chimique (pesticides, métaux, dioxines, solvants, hydrocarbures, substances radioactives, plastifiants, substances pharmaceutiques). L'utilisation massive des substances chimiques dans divers domaines (industries chimiques et métallurgiques, production énergétique, activité agricole) provoque leur dissémination volontaire ou involontaire dans l'environnement (air, sol, eau) avec l'écosystème marin comme réceptacle final pour la grande majorité de ces composés.

Ces substances pénètrent dans le système aquatique via les eaux de ruissellement, les déversements, les fuites ou encore le transport atmosphérique. Elles sont également dispersées et redistribuées dans l'environnement en s'introduisant dans la chaîne alimentaire. Or, les mammifères marins sont des prédateurs de niveau trophique supérieur avec une longue espérance de vie, ils peuvent donc accumuler par biomagnification de grandes quantités de polluants (Fair et Becker, 2000). De plus, certaines espèces de mammifères marins, tels que les cétacés, présentent une faible capacité à métaboliser et à excréter ces substances (Tanabe, 1988). Ajoutons encore que les mammifères marins possèdent sous la peau une importante couche de lard extrêmement riche en lipides dans laquelle s'accumulent les contaminants lipophiles (Law, 2014; Fair et al., 2010). Ainsi, le facteur de bioaccumulation pour les mammifères marins peut être de dix mille à un million de fois supérieur à celui de leurs proies (Tanabe, 1988).

D'une manière générale, tous les mammifères marins sont exposés dans leur milieu à des composés chimiques et/ou à certains métaux toxiques. Ces dernières années, de nombreux auteurs ont démontré que ces substances sont présentes dans les tissus des mammifères marins du monde entier et qu'elles peuvent être toxiques en provoquant des altérations du système immunitaire, des échecs de la reproduction et des perturbations du système endocrinien (Ross et al., 1995 ; Reijnders, 1986 ; Das et al., 2006). L'évaluation de la contamination chimique chez les mammifères marins représente donc un enjeu majeur en termes de conservation. Elle permet d'anticiper des changements dans une population et peut aider à mettre en place des mesures de gestion et de conservation adéquates afin d'éviter l'apparition de situation d'urgence.

L'une des plus importantes populations de grands dauphins (*Tursiops truncatus*) d'Europe fréquente les eaux du golfe normand-breton. Il s'agit d'une population côtière et sédentaire estimée entre 300 et 400 individus (Gally, 2014). Le grand dauphin du golfe normand-breton, en raison de son statut de prédateur supérieur, joue un rôle central dans la structure de l'écosystème en régulant les niveaux trophiques inférieurs (Wells et al, 2004). La santé de l'écosystème repose donc sur un équilibre entre les proies et les prédateurs. Les pressions anthropiques peuvent fragiliser cet équilibre et entraîner des perturbations non seulement pour les grands dauphins, mais également pour l'écosystème local. Par conséquent, la population du golfe normand-breton représente un sujet d'étude exceptionnel et essentiel

pour comprendre les interactions entre contamination et milieu marin et pour prévenir les éventuels impacts susceptibles d'affecter ces animaux.

Le Groupe d'Etude des Cétacés du Cotentin (GECC) est une association spécialisée dans l'étude et la conservation de la population des grands dauphins du golfe normand-breton. Au cours de campagnes en mer, cette structure a collecté de nombreuses biopsies pour réaliser des travaux sur le sexage, la génétique ou encore le régime alimentaire de ces animaux. En 2014, le GECC a initié, en collaboration avec l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (AESN), une importante étude destinée à évaluer l'impact de la contamination chimique sur la santé de cette population.

En l'état actuel des connaissances, il existe très peu de travaux scientifiques sur la contamination chimique des mammifères marins en mer de la Manche. Lorsqu'ils existent, ces derniers traitent uniquement de quelques polluants, tels que les PCBs (polychlorobiphényles), les PBDEs (polybromodiphényléthers) et les métaux lourds. Notre étude propose donc de pallier ce manque de connaissance en mesurant les concentrations d'un large panel de composés chimiques chez les grands dauphins du golfe normand-breton. Elle présente un double intérêt. Premièrement, mesurer les niveaux de contamination dans les tissus des grands dauphins du golfe normand-breton, ainsi que les conséquences potentielles pour la conservation de la population. Deuxièmement, apporter des informations sur la contamination dans le milieu marin lui-même. Les mammifères marins sont, en effet, considérés par les scientifiques comme des sentinelles de la contamination dans l'écosystème marin parce qu'ils fournissent d'importantes données sur la nature, les caractéristiques, les quantités, la biodisponibilité ou encore les effets des polluants dans un environnement particulier (Fox, 2001).

L'étude présentée ici repose sur des biopsies de lard et de peau des grands dauphins du golfe normand-breton collectées par le GECC entre 2010 et 2012. A partir de ces échantillons, plusieurs analyses de différentes familles de polluants ont été réalisées, à savoir : le mercure et les polluants organiques persistants, tels que les PCBs, les pesticides organochlorés, les PBDEs et les composés de type dioxine. Ces contaminants ont été sélectionnés après une minutieuse étude bibliographique réalisée en 2015 (Zanuttini, 2015a) et un travail préliminaire effectué sur des individus échoués (Zanuttini, 2015b). Ces deux premières études ont montré que ces substances, en raison de leur caractère persistant, bioaccumulable, toxique dans l'environnement et dans les tissus des mammifères marins, représentent les principales sources de contamination chimique pour les grands dauphins de golfe normand-breton.

Ce rapport détaille les résultats de ces analyses. Il rend compte tout d'abord des concentrations des polluants mesurées dans les échantillons. Il compare ensuite les résultats obtenus en mer de la Manche avec d'autres populations de mammifères marins dans le monde. Il analyse aussi l'influence de facteurs confondants sur les profils de contamination, tels que le sexe, l'âge et le régime alimentaire. Enfin, il 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).

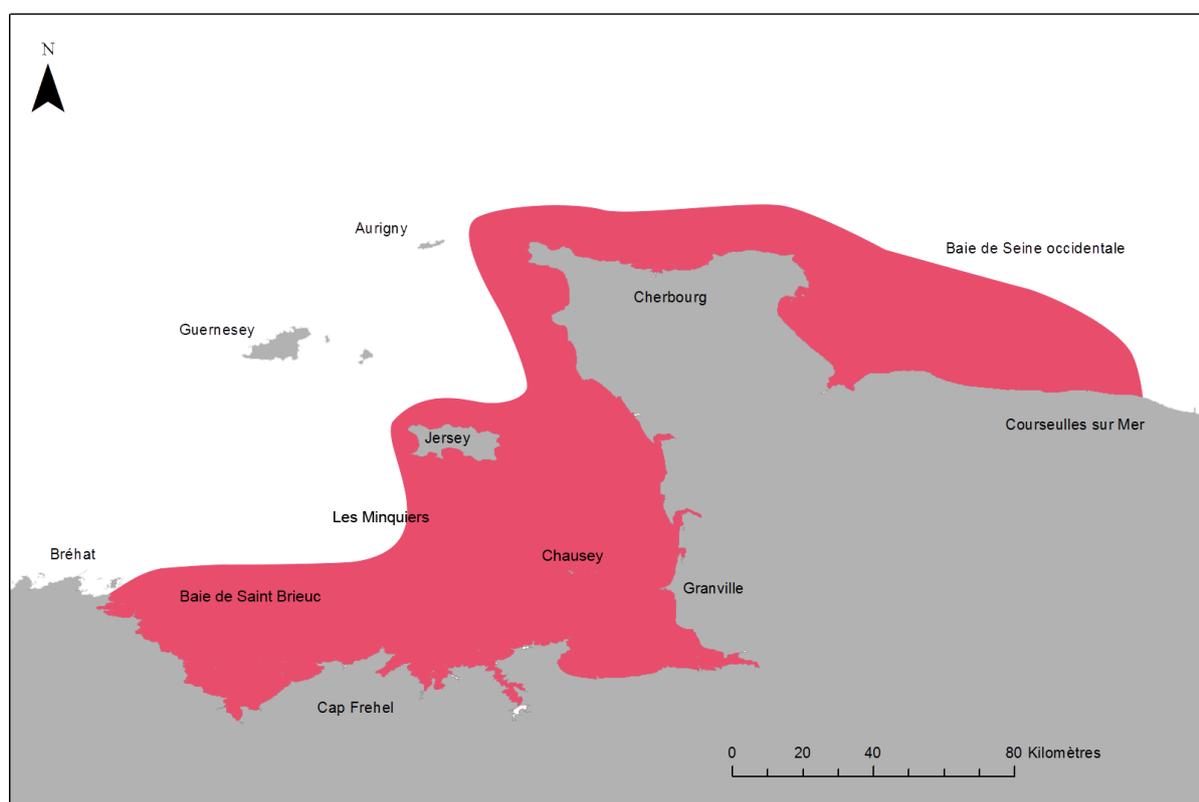


Figure 1 : Carte de la zone de prospection du GECC pour le suivi de la population de grands dauphins du golfe normand-breton.

2.2 Collecte et échantillonnage des biopsies

Plusieurs biopsies de peau et de lard ont été prélevées sur les grands dauphins résidants dans le golfe normand-breton de septembre 2010 à août 2012. Au total, en trois ans le GECC a collecté 101 biopsies sur ces animaux.

Le prélèvement des biopsies a été réalisé à l'aide d'une arbalète (Panzer Barnett 5) et d'un trépan avec des embouts de 30 mm de diamètre. Les biopsies ont été effectuées uniquement sur des individus adultes ou sub-adultes. Les quantités de tissu collectées sont variables et sont comprises entre 12,4 mg de poids frais et 458,1 mg de poids frais. Ces échantillons ont été conservés à -80°C au laboratoire de l'IRSN de Cherbourg-Octeville dans l'attente de leur analyse au laboratoire d'océanologie de l'Université de Liège en Belgique. Avant le démarrage des analyses, la peau (destinée aux analyses de mercure) a été séparée du lard (destiné aux analyses des polluants organiques persistants) sur l'ensemble des échantillons.

Le travail présenté ici repose sur 87 biopsies d'individus différents. Précisons que toutes les biopsies prélevées par le GECC n'ont pu être utilisées, certaines étant trop petites pour supporter les analyses de contaminants. En revanche, d'autres biopsies plus importantes ont été coupées pour effectuer plusieurs types d'analyses. Au final, à partir des 87 biopsies de départ, nous avons obtenu un échantillonnage de 100 biopsies de lard et de 69 biopsies de peau.

2.3 La photo-identification

Les individus échantillonnés ont été identifiés lorsque c'était possible par le biais de la photo-identification. Cette méthode permet de reconnaître chaque individu photographié grâce aux particularités des ailerons dorsaux (encoches, griffures, pigmentations). Tous les ailerons photographiés sur la zone sont rassemblés dans un catalogue, ce qui permet à la fois de les comparer, de les identifier et de sauvegarder un historique de vie de chaque individu.

Un niveau de marquage (M) a été attribué à chaque individu sur une échelle allant de 1 à 4 (Figure 2). Le niveau de marquage M1 correspond à un aileron lisse sans encoche. A l'inverse, le niveau de marquage M4 est attribué à un aileron très fortement marqué (encoches de grande taille). Ces marques naturelles apparaissent au cours d'interactions sociales et évoluent tout au long de la vie de l'individu. C'est pourquoi, on peut émettre l'hypothèse que plus un individu est marqué plus il est âgé. Le niveau de marquage permet ainsi de mettre en évidence 4 classes d'âge. Cette relation entre le niveau de marquage et l'âge de l'individu est possible uniquement chez les mâles car les femelles présentent en général des ailerons très peu marqués (M1 ou M2).

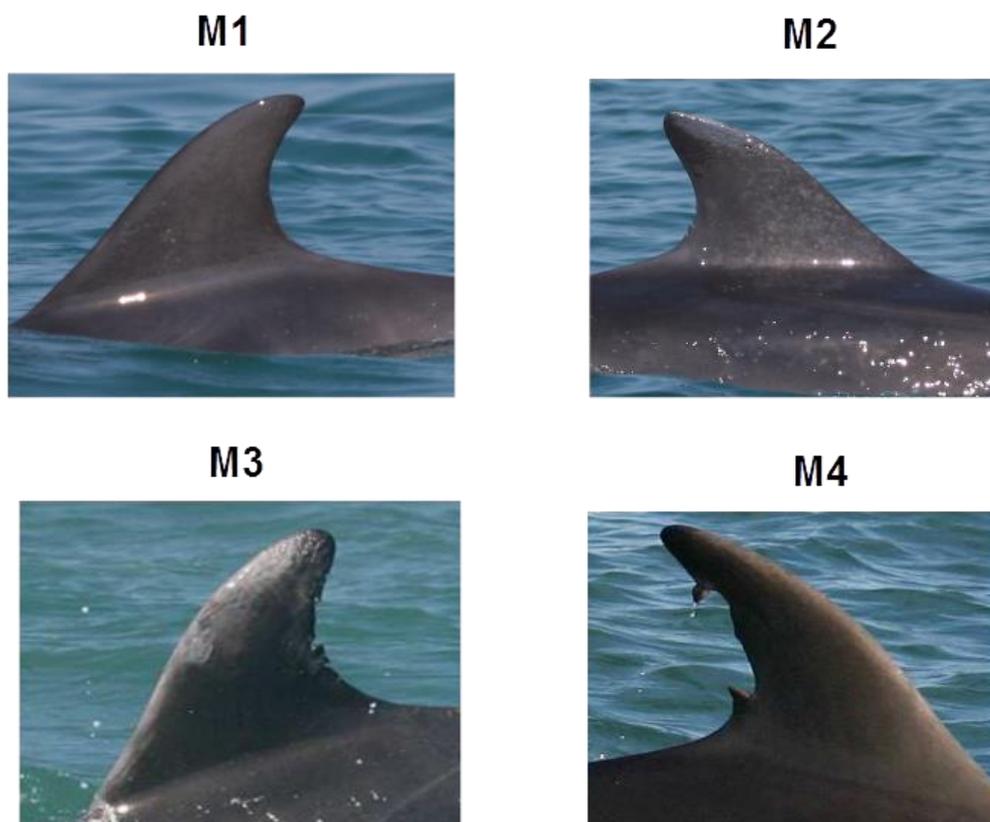


Figure 2 : Illustration des différents niveaux de marquage chez les mâles grands dauphins du golfe normand-breton

Les photographies des individus livrent également des informations sur le statut, adulte ou sub-adulte, de l'animal. Les grands dauphins sub-adultes sont caractérisés par une taille généralement inférieure à celle des adultes et un corps moins robuste. La couleur de la robe des sub-adultes est plus pâle de celle des adultes. Enfin, les sub-adultes sont âgés de 4 à 14 ans et sont sexuellement immatures (Gibson et Mann, 2008). Les grands dauphins adultes sont, quant à eux, très robustes et de couleur gris foncé (Wilson et al., 1999).

Les individus échantillonnés dans cette étude ont ainsi été classés lorsque c'était possible en tant qu'adultes ou sub-adultes.

2.4 La structure sociale

La structure sociale des grands dauphins du golfe normand-breton est une structure de type fission-fusion où la composition et la taille des groupes d'individus varient dans le temps. L'étude de la structure sociale d'une population se base sur l'analyse des interactions et des associations entre les individus. Un précédent travail sur ce sujet a mis en évidence la présence de trois groupes, ou clusters, distincts au sein de la population de grands dauphins du golfe normand-breton. Ces trois clusters présentent des préférences spatiales différentes sur la zone géographique : le cluster 1 occupe préférentiellement le sud et l'ouest de la zone (cluster baie), le cluster 3 se situe plutôt au nord et à l'est de la zone (cluster Nord), et le cluster 2 semble couvrir l'ensemble de la zone (cluster Minquier) (Gally, 2014). Cette étude montre que les animaux utilisent différemment l'habitat ce qui pourrait influencer les profils de contamination entre les clusters.

2.5 Détermination du sexe des individus par la méthode moléculaire

La détermination du sexe de chaque individu échantillonné a été établie dans une étude précédente selon une méthode de sexage moléculaire (Louis et al., 2014). L'extraction de l'ADN, à partir de la peau de chaque biopsie, 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, les 87 biopsies prélevées sur les grands dauphins du golfe normand-breton et utilisées dans cette étude concernent 23 femelles et 64 mâles.

2.6 Analyse des isotopes stables

Lors d'une étude précédente, les isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) ont été analysés dans les morceaux de peau issus des biopsies de grands dauphins du golfe normand-breton (Louis, 2014). L'utilisation des isotopes stables fournit des informations importantes sur l'écologie trophique des mammifères marins. Dans le milieu marin, le $\delta^{13}\text{C}$ renseigne sur les habitats fréquentés par les animaux pour se nourrir (océanique vs côtier et/ou pélagique vs benthique). Le $\delta^{15}\text{N}$, quant à lui, augmente le long de la chaîne alimentaire ce qui permet de déterminer le niveau trophique de l'organisme (Hobson et al., 1994) Le travail de Louis (2014) a montré des variations en isotopes stables en fonction des trois clusters révélés à partir de la structure sociale (voir 2.4). Ces résultats suggèrent que les individus appartenant aux différents clusters se distinguent par des régimes alimentaires qui sont vraisemblablement liées à leur structure sociale. Il sera donc intéressant de tester les différences de contamination en fonction de ces trois clusters.

2.7 Analyse des polluants organiques persistants

Les mesures de concentration en polluants organiques persistants dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton ont été réalisées 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 polluants organiques persistants analysés dans les biopsies de lard sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Liste des polluants organiques persistants analysés dans les biopsies issues des grands dauphins du golfe normand-breton

Substances	Composés analysés	Substances	Composés analysés
Dioxines	2, 3, 7, 8 - TetraCDD	PCB non-dioxin like (PCB indicateurs)	PCB 28
	1, 2, 3, 7, 8 – PentaCDD		PCB 52
	1, 2, 3, 4, 7, 8 - HexaCDD		PCB 101
	1, 2, 3, 6, 7, 8 - HexaCDD		PCB 138
	1, 2, 3, 7, 8, 9 - HexaCDD		PCB 153
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HeptaCDD		PCB 180
	OctaCDD (OCDD)		
Furanes	2, 3, 7, 8 - TetraCDF	PBDEs	BDE 28
	1, 2, 3, 7, 8 - PentaCDF		BDE 47
	2, 3, 4, 7, 8 - PentaCDF		BDE 66
	1, 2, 3, 4, 7, 8 - HexaCDF		BDE 99
	1, 2, 3, 6, 7, 8 - HexaCDF		BDE 100
	1, 2, 3, 7, 8, 9 - HexaCDF		BDE 85
	2, 3, 4, 6, 7, 8 - HexaCDF		BDE 154
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HeptaCDF		BDE 153
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 – HeptaCDF		BDE 183
OctaCDF (OCDF)			
PCB dioxin like (congénères mono-ortho)	PCB-DL 105	Pesticides organochlorés	HCB
	PCB-DL 114		α -HCH
	PCB-DL 118		β -HCH
	PCB-DL 123		γ -HCH (lindane)
	PCB-DL 156		o,p'-DDD
	PCB-DL 157		p,p'-DDD
	PCB-DL 167		o,p'-DDE
	PCB-DL 189		p,p'-DDE
PCB dioxin like (congénères non-ortho)	PCB-DL 77		o,p'-DDT
	PCB-DL 81		p,p'-DDT
	PCB-DL 126		Dieldrin
	PCB-DL 169		Cis-chlordane
			Trans-chlordane
			Endosulfan- α
			Endosulfan- β
			Endosulfan-sulfate

2.7.1 Préparation des échantillons

Le lard des 100 échantillons, coupé en morceaux afin d'optimiser par la suite l'extraction des lipides, a été pesé à l'aide d'une balance analytique. Les quantités de lard étaient comprises entre 12,4 mg de poids frais et 458,1 mg de poids frais.

a. Préparation des échantillons pour l'analyse en GC-HRMS

La quantification des différents composés dans les échantillons a été déterminée par une méthode de dilution isotopique. Cette méthode consiste à ajouter dans l'échantillon contenant l'élément natif à doser une quantité connue d'un isotope de cet élément appelé standard interne. L'échantillon et le standard interne sont donc mélangés en proportion connues. Ainsi, la comparaison des quantités par unité de surface du standard interne et de l'élément natif permet de mesurer la concentration de l'élément natif dans l'échantillon. Dans nos analyses, une quantité connue de standards marqués au carbone-13 (^{13}C) pour chaque molécule d'intérêt est déposée dans les échantillons avant l'extraction. Les standards internes (marqués au ^{13}C) utilisés pour l'analyse des dioxines/furanes, PCB-DL, $\sum 6\text{PCBs}$ indicateurs, DDTs (dichlorodiphényl-trichloroéthane), HCHs (hexachlorocyclohexane), HCB (hexachlorobenzène) et PBDEs sont le ST-ROU 138 (20 μL), le ^{13}C NDL-PCB 200 $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ (10 μL) et le IS PBDE 200 $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ (10 μL). Les standards internes (marqués au ^{13}C) utilisés pour l'analyse des $\sum 6\text{PCBs}$ indicateurs, DDTs, HCHs, HCB et PBDEs sont le ^{13}C NDL-PCB 200 $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ (10 μL) et le IS PBDE 200 $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ (10 μL).

L'analyse des dioxines/furanes, PCB-DL, $\sum 6\text{PCBs}$ indicateurs, DDTs, HCHs, HCB et PBDEs a été réalisée sur 12 biopsies de lard (9 mâles et 3 femelles), afin d'obtenir un profil détaillé de ces substances dans la population des grands dauphins du golfe normand-breton. Seulement 12 biopsies ont été dosées pour ces composés en raison du coût important de ces analyses. Les biopsies sélectionnées pour ces analyses ont été choisies en fonction du sexe, de la zone géographique (cluster) et de l'âge (niveau de marquage) des individus.

L'analyse des $\sum 6\text{PCBs}$ indicateurs, DDTs, HCHs, HCB et PBDEs a été réalisée sur 79 biopsies de lard. Cependant, 21 biopsies présentaient des quantités de lard inférieures à 100 mg ce qui n'a pas permis une extraction des lipides et la mesure du poids lipidique constant pour ces échantillons. Ainsi, seules 58 biopsies ont été analysées avec le protocole standard, c'est-à-dire avec une extraction des lipides, et seront donc exprimées en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipides (unité usuellement utilisée dans la littérature scientifique) : il s'agit de 47 mâles et de 11 femelles. Les 21 autres biopsies analysées sans extraction des lipides seront exprimées en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de poids frais.

b. Préparation des échantillons pour l'analyse en GC-MS/MS

Les analyses de l'endosulfan, de la dieldrine et du chlordane ont été effectuées sur 21 biopsies (18 mâles et 3 femelles). Ces analyses ont nécessité la mise en place d'un protocole spécifique de purification et d'analyse en raison de la dégradation de l'endosulfan, de la dieldrine et du chlordane avec le protocole précédent. Ainsi, un surrogate, le PCB 112 à 100 $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ (50 μL), a été ajouté aux 21 biopsies avant l'extraction. Ce surrogate permet d'évaluer les pertes

potentielles des molécules recherchées pendant les différentes étapes d'extraction et de purification des échantillons.

2.7.2 Extraction

La fraction lipidique du lard des biopsies (en quantités supérieures à 100 mg) contenant les polluants organiques a été extraite à l'aide de l'Accelerated Solvent Extraction, ou « ASE ». Cette technique d'extraction accélérée par solvant permet de récupérer les lipides d'une matrice solide par un solvant organique (ici le dichlorométhane) porté à haute température et à haute pression.

Les composés extraits grâce à l'ASE sont ensuite filtrés par du sulfate de sodium anhydre afin de retenir l'eau et d'améliorer ainsi ultérieurement la phase de purification. Après cette filtration, les extraits sont placés dans un bain marie à 30 °C sous flux d'azote. Ce dispositif provoque une évaporation accélérée du solvant grâce au flux de gaz qui déplace l'équilibre phase liquide – phase gazeuse et au bain marie qui permet l'augmentation de la pression de vapeur saturante. L'évaporation du solvant terminée, le résidu est pesé à poids constant afin de déterminer l'extrait lipidique total.

2.7.3 Purification

En dépit d'une optimisation des paramètres d'extraction des échantillons, les molécules d'intérêt ne sont pas les seules à être extraites et d'autres produits de la matrice restent présents, tels que les matières grasses ou d'autres familles de contaminants. C'est pourquoi, une phase de purification des échantillons est nécessaire afin d'éliminer le plus possible ces interférents. Dans ce contexte, trois techniques de purifications différentes ont donc été utilisées selon les composés analysés.

1. Purification pour l'analyse des dioxines/furanes, PCB-DL, PCB indicateurs, DTTs, HCHs, HCB et PBDEs :

La purification des échantillons pour l'analyse des dioxines/furanes et PCB-DL a été réalisée par une technique de chromatographie sur colonne avec le système Power Prep. Ce système comprend une colonne de silice et une colonne d'alumine, ce qui permet de purifier et de séparer la fraction PCB mono-ortho de l'échantillon. Une troisième colonne de charbon a été utilisée afin de retenir les PCDD/Fs et les PCB coplanaires (non-ortho). Au terme de ce processus de purification, deux fractions ont été obtenues : une fraction mono-ortho et une fraction constituée des composés de type dioxine. Ces extraits finaux ont ensuite été concentrés grâce à une évaporation au bain-marie sous flux d'azote. Cette étape a pour objectif d'évaporer le solvant organique et de concentrer l'extrait final dans quelques microlitres de nonane, solvant utilisé pour l'injection en chromatographie phase gazeuse et spectrométrie de masse. Enfin, la dernière phase de ce processus consiste à ajouter des standards de recouvrement. Précisons ici que les standards de recouvrement permettent de mesurer le taux de réapparition des standards internes introduits avant l'étape d'extraction. Deux standards de recouvrement ont été ajoutés à la fraction mono-ortho : le 13C PCB80 à 200 $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ (10 μL) et le RS PBDE à 200 $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ (10 μL). Un standard de recouvrement a été introduit dans la fraction des composés de type dioxine, à savoir le RS XP301 (5 μL).

2. Purification pour l'analyse des Σ 6PCBs indicateurs, DDTs, HCHs, HCB et PBDEs :

Le système de purification pour l'analyse des Σ 6PCBs, des PBDEs et des pesticides organochlorés est composé d'une colonne constituée de silice et d'alumine. Ce procédé permet de retenir les produits de non intérêt contenus dans l'extrait et qui pourraient interférer avec certaines molécules d'intérêt lors de l'analyse finale. Après la purification, les extraits finaux ont été évaporés au bain-marie sous flux d'azote et concentrés dans du nonane. Enfin, deux standards de recouvrement ont été ajoutés : le ^{13}C PCB80 $200 \text{ pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ ($10 \mu\text{L}$) et le RS PBDE $200 \text{ pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ ($10 \mu\text{L}$).

3. Purification pour l'analyse de l'endosulfan, de la dieldrine et du chlordane :

Le processus de purification pour l'analyse de l'endosulfan, de la dieldrine et du chlordane s'effectue par l'intermédiaire de deux colonnes, l'une constituée de silice et de C18 (appelée colonne C18) et l'autre de Florisil. La première colonne de C18 permet d'éliminer la majorité des matières organiques de non intérêt (e.g. peptides, protéines) présentes dans l'échantillon. La seconde colonne de Florisil est utilisée pour éliminer les composants polaires susceptibles d'interférer avec les molécules d'intérêt lors de l'injection pour l'analyse chromatographique. Suite à la purification, les extraits finaux contenant les composés d'intérêts sont évaporés sous flux d'azote et concentrés dans du nonane 90%.

2.7.4 Analyse et quantification

A ce stade de l'étude, l'ensemble des échantillons a été purifié et un maximum d'interférences issues de la matrice a été éliminé. Les échantillons ont ensuite été injectés dans un appareil composé d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-HRMS ou GC-MS/MS selon les analyses). La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les congénères cibles des autres congénères susceptibles d'interférer pendant l'analyse. La colonne chromatographique est directement connectée au spectromètre de masse par l'intermédiaire d'une ligne de transfert chauffée à haute température. Les congénères sortant de cette colonne sont ionisés et passent dans un secteur électrique, puis magnétique. Ainsi, les ions peuvent être séparés selon leur rapport masse sur charge (m/z) par variation du champ électrique.

a. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (GC-HRMS)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (GC-HRMS) permet d'obtenir une très forte sensibilité et une grande sélectivité des composés. Cette méthode analytique a été utilisée pour la mesure des dioxines/furanes, PCB-DL, PCB indicateurs, DDTs, HCHs, HCB et PBDEs. La quantification de ces différents composés est possible grâce à la méthode de dilution isotopique. En effet, avant l'étape d'extraction, des standards internes contenant des congénères marqués au ^{13}C ont été ajoutés aux échantillons. Ces standards internes suivent exactement les mêmes étapes du processus analytique et subissent les mêmes pertes spécifiques que les composés natifs. De cette manière, les pertes n'influencent pas la quantification car la dilution isotopique part du principe que l'on perd autant du composé natif que de son homologue marqué au ^{13}C . La concentration du composé natif est alors déterminée par comparaison de son pic chromatographique avec le pic de son standard interne marqué au ^{13}C et dont la concentration est connue.

b. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie masse-masse (GC-MS/MS)

L'analyse des biopsies purifiées sur colonne C18 et Florisil a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie masse-masse (GC-MS/MS). Cette méthode analytique a été adaptée pour déterminer les concentrations de l'endosulfan, la dieldrine et le chlordane. Les différents composés d'intérêt sont identifiés grâce au temps de rétention et quantifiés grâce à une courbe d'étalonnage effectuée à partir de solutions étalons dont les concentrations sont connues.

2.8 Analyse du mercure

L'analyse du mercure total (T-Hg) a été effectuée dans 69 échantillons de peau collectés à partir des biopsies (49 mâles et 20 femelles). Ces échantillons de peau ont été lyophilisés puis analysés afin de déterminer les concentrations en mercure total. La teneur en mercure total des échantillons de peau est mesurée par spectrométrie d'absorption atomique à l'aide du DMA-80 (Direct Mercury Analyser) Milestone. Chaque prélèvement de peau est pesé (environ 1 mg) à l'aide d'une balance analytique, puis transféré dans le DMA-80 réglé à une longueur d'onde de 254 nm spécifique au mercure. Les concentrations en mercure des échantillons sont déterminées à partir d'une courbe d'étalonnage dont les concentrations sont connues. Les concentrations en mercure total dans les échantillons sont exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids sec.

2.9 Analyses statistiques

Les résultats obtenus pour chaque substance ont été étudiés à l'aide d'une analyse de variance (ANOVA) lorsque les règles de normalité de la distribution (test de Shapiro-Wilk avec H_0 : la distribution de l'échantillon suit une loi normale) et d'homoscédasticité de la variance (Test de Bartlett avec H_0 : les variances sont homogènes) étaient respectées. Les ANOVA permettent de comparer les moyennes de plus de deux échantillons (par exemple pour le niveau de marquage ou les clusters) et de révéler si les moyennes entre les échantillons sont significativement différentes. Un test-t de Student a été utilisé pour la comparaison de deux échantillons indépendants (par exemple pour le sexe). Certaines données ont été transformées en log afin de répondre aux conditions de l'ANOVA et du test de Student (normalité et homoscédasticité vérifiées). Un test post-hoc de TukeyHSD a été réalisé à la suite de l'ANOVA afin de déterminer les différences significatives entre les paires de moyennes.

Lorsque les résultats ne respectaient pas les conditions de normalité et d'homoscédasticité malgré une transformation en log, un test non paramétrique a été réalisé pour évaluer les différences significatives, à savoir le test U de Mann-Whitney pour la comparaison de deux échantillons indépendants, et le test de Kruskal-Wallis pour la comparaison de plus de deux échantillons indépendants. Un test post-hoc de kruskalmc a été réalisé après le test de Kruskal-Wallis afin de déterminer les différences significatives entre les échantillons.

Une analyse en composantes principales (ACP) a été également effectuée afin de représenter les individus (les grands dauphins). Ainsi, elle permet de mettre en évidence d'éventuelles structures au sein de cette population par rapport aux polluants analysés dans cette étude en fonction de différents facteurs, tels que le sexe et le niveau de marquage.

Les analyses statistiques ont été exécutées à l'aide du logiciel R studio (version 3.2.3) avec le package Factominer. Le seuil de significativité a été établi à 5% pour l'ensemble des tests statistiques.

Le Tableau 2 présente la taille de l'échantillon pour chaque polluant étudié en fonction des facteurs, tels que le sexe, le niveau de marquage, le statut, les clusters et les isotopes stables.

Tableau 2 : Nombre d'individus pour chaque polluant en fonction des facteurs sexe, statut, niveaux de marquage, structure sociale et isotopes stables.

	Sexe		Statut				Niveaux de marquage (mâles)				Structure sociale			Isotopes stables $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$	
	Nombre d'individus analysés	Mâles	Femelles	Mâles adultes	Mâles sub-adultes	Femelles adultes	Femelles sub-adultes	M1	M2	M3	M4	Cluster 1	Cluster 2		Cluster 3
$\Sigma 6\text{PCBs}$, ΣDDTs, HCHs, HCB et ΣPBDEs	n = 58	n = 47	n = 11	n = 39	n = 5	n = 4	n = 4	n = 6	n = 9	n = 20	n = 12	n = 4	n = 17	n = 11	n = 58
PCDDs/Fs et PCB-DL	n = 11	n = 9	n = 3	n = 9	n = 0	n = 3	n = 0	n = 0	n = 1	n = 3	n = 5	n = 3	n = 1	n = 8	n = 11
$\Sigma\text{endosulfan}$, dieldrine et $\Sigma\text{chlordanes}$	n = 21	n = 18	n = 3	n = 15	n = 3	n = 3	n = 0	n = 1	n = 4	n = 10	n = 3	n = 0	n = 8	n = 8	n = 21
T-Hg	n = 69	n = 49	n = 20	n = 38	n = 9	n = 10	n = 7	n = 7	n = 11	n = 21	n = 10	n = 4	n = 22	n = 14	n = 69

3 Résultats

3.1 Concentrations globales en polluants organiques persistants

L'analyse des 6 PCBs indicateurs ($\Sigma 6$ PCBs), des 9 PBDEs, des 6 DDTs, du α -HCH, du β -HCH, du γ -HCH (lindane) et du HCB a été réalisée sur 58 biopsies de grands dauphins (47 mâles et 11 femelles) (Tableau 3). Parmi ces 58 biopsies, 12 ont été sélectionnées (9 mâles et 3 femelles) pour effectuer des mesures supplémentaires incluant 7 PCDDs (dioxines), 10 PCDFs (furanes) et 12 PCB-DL (Tableau 4). Enfin, 21 biopsies ont été analysées afin de déterminer les concentrations en endosulfan- α , endosulfan- β , endosulfan-sulfate, cis-chlordane, trans-chlordane et en dieldrine (Tableau 3). Les résultats obtenus sont exprimés en fonction de la teneur en lipides afin de faciliter leurs comparaisons avec la littérature scientifique.

Différentes abréviations sont utilisées dans le Tableau 3 : $\Sigma 6$ PCBs comprend les PCB 28, 52, 101, 138, 153 et 180 ; $\Sigma 7$ PCBs 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 PCBs car ce sont les plus présents dans l'environnement.

Σ PCBs est la somme totale des 18 congénères de PCBs (PCB-DL et $\Sigma 6$ PCBs) ; Σ PBDE est la somme des 9 congénères en PBDEs ; 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 DDTs 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.

L'ensemble des polluants organiques recherchés a été détecté et quantifié dans les échantillons (> LOQ) excepté pour l'endosulfan- α (< LOQ) et pour trois dioxines : la 2, 3, 7, 8-TétraCDD, la 1, 2, 3, 7, 8-PentaCDD et la 1, 2, 3, 4, 7, 8-HexaCDD (< LOQ).

Tableau 3 : Pourcentage (%) en lipides et concentrations en polluants organiques persistants (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard issues des grands dauphins (*Tursiops truncatus*) du golfe normand-breton. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (median) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus. Les différences entre mâles et femelles sont mises en évidence par la p-value du test non-paramétrique de Mann-Whitney (*) ou du test paramétrique de Student (°) ($\alpha = 5\%$). Les p-values significatives sont en gras dans le tableau.

Composés	Mâles	Femelles	p-values
Lipides	11 (11) \pm 6 (2 - 23) n=47	11 (11) \pm 4 (3 - 17) n=11	0,831°
^aΣPCBs	171 804 (185 858) \pm 38 692 (119 881 - 233 776) n=9	36 810 (34 267) \pm 18 695 (19 516 - 56 646) n=3	<0,0001°
$\Sigma 6$PCBs	132 940 (114 005) \pm 78 899 (17 518 - 393 044) n=47	64 504 (51 436) \pm 74 087 (4 455 - 270 055) n=11	0,001*
$\Sigma 7$PCBs	168 248 (182 145) \pm 38 573 (116 571 - 230 309) n=9	35 693 (33 508) \pm 17 924 (18 962 - 54 610) n=3	<0,0001°
ΣPBDEs	1 946 (1 784) \pm 1 070 (195 - 3 872) n=47	639 (214) \pm 686 (51 - 2 143) n=11	0,0001*
p,p'DDE	10 367 (8 069) \pm 10 504 (1 428 - 71 731) n=47	4 193 (3 580) \pm 3 788 (302 - 14 472) n=11	0,0006*

p,p'DDD	279 (275) ± 163 (1 - 703) n=47	147(138) ± 150 (1 - 455) n=11	0,021°
p,p'DDT	149 (71) ± 201 (6 - 940) n=47	104 (7) ± 144 (6 - 434) n=11	0,578*
ΣDDTs	11 080 (8 386) ± 10 846 (1 644 - 74 333) n=47	4 668 (4 331) ± 4 009 (362 - 15 443) n=11	0,0008*
ΣHCHs	46,5 (33,7) ± 41,2 (7,4 - 228,7) n=47	60,1 (27,8) ± 73,5 (12,3 - 257,9) n=11	0,968*
HCB	85,6 (80,7) ± 43,6 (17,9 - 271,4) n=47	51,6 (50) ± 42,2 (6,5 - 119,6) n=11	0,034*
ΣChlordane	24,4 (15,4) ± 27,7 (3,93 - 99) n=18	0,97 (1,04) ± 0,2 (0,74 - 1,12) n=3	<0,0001°
Dieldrine	1 859 (1 621) ± 1 225 (615 - 5 377) n=18	180 (137) ± 147 (59 - 344) n=3	0,002*
ΣEndosulfan	405 (350) ± 214 (181 - 873) n=18	62 (77) ± 44 (13 - 98) n=3	<0,0001°
Endosulfan-β	354 (309) ± 202 (139 - 794) n=18	51 (71) ± 40 (5 - 78) n=3	<0,0001°
Endosulfan-sulfate	50,8 (43,6) ± 33,7 (11,3 - 149,8) n=18	11,2 (7,8) ± 7,3 (6,1 - 19,5) n=3	0,036°
Σ7PCBs/^aΣPCBs	0,98 (0,98) ± 0,004 (0,97 - 1) n=9	0,97 (0,97) ± 0,07 (0,96 - 0,98) n=3	0,309°
ΣDDTs/^aΣPCBs	0,08 (0,07) ± 0,03 (0,05 - 0,14) n=9	0,14 (0,11) ± 0,07 (0,1 - 0,22) n=3	0,064*
ΣDDTs/Σ6PCB	0,08 (0,08) ± 0,03 (0,05 - 0,2) n=47	0,09 (0,08) ± 0,05 (0,05 - 0,2) n=11	0,639*
^bΣDDE/ΣDDTs	0,92 (0,92) ± 0,04 (0,8 - 1) n=47	0,89 (0,9) ± 0,09 (0,7 - 1) n=11	0,207*

^aSomme des PCBs-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 DDTs (DDDs+DDEs+DDTs)

3.1.1 Evaluation des taux de lipides

Le pourcentage moyen en lipides analysé dans les 79 biopsies des grands dauphins est de 11,1 ± 5,3 % de poids frais. Le taux de lipides mesuré sur les biopsies est fortement variable entre les individus, allant de 2,4 % à 22,8 %. Cette fluctuation s'explique par l'influence de différents facteurs, tels que les saisons, la zone géographique, l'état nutritionnel ou encore l'état de santé (Fair et al., 2007 ; Kucklick et al., 2011). L'analyse statistique de la teneur en lipide ne montre pas de différences significatives que ce soit en fonction du sexe, du statut, du niveau de marquage, du cluster ou de la saison d'échantillonnage. En revanche, le test de Kruskal-Wallis met en évidence une différence significative du taux de lipides selon l'année d'échantillonnage des biopsies (Figure 3). En effet, les grands dauphins échantillonnés en 2010 (n = 22) présentent des taux de lipides légèrement plus élevés que ceux échantillonnés en 2012 (n = 15) (13,6 % et 8,5 % respectivement, p = 0,0477). Dans la littérature scientifique, les teneurs lipidiques mesurées dans le lard des grands dauphins sont extrêmement variables d'une publication à l'autre. Nos résultats bien que relativement faibles restent cohérents avec la littérature.

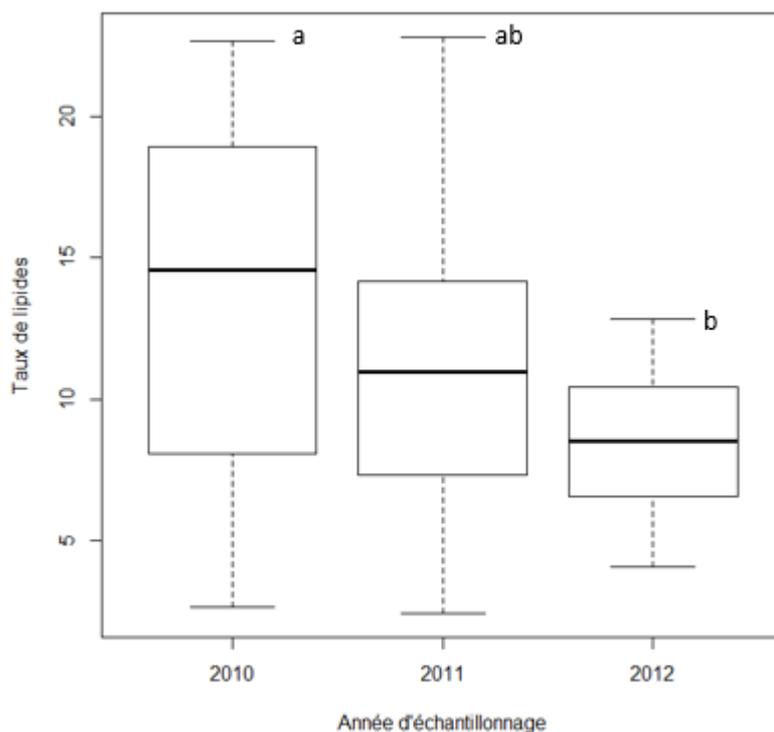


Figure 3 : Pourcentage en lipides dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction de l'année d'échantillonnage des biopsies (Kruskal-Wallis, post-hoc kruskalmc, les lettres représentent les groupes homogènes, a et b significativement différents et ab non significatif). Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane, et enfin les lignes verticales sont les valeurs minimums et maximums de la distribution.

3.1.2 Contamination en PCBs, PBDEs, DDTs, HCHs et HCB

La Figure 4 représente les concentrations moyennes de différentes classes de polluants organiques persistants chez les mâles et les femelles. Les PCBs sont les composés majoritairement retrouvés parmi les polluants organiques persistants, suivis par les DDTs, les PBDEs, le HCB et les HCHs. Les concentrations en Σ 6PCBs, Σ PBDEs, Σ DDTs, Σ HCHs et HCB sont relativement variables entre les individus. Ces variations interindividuelles s'expliquent par les paramètres biologiques des individus comme l'âge, l'état de santé et le sexe. On constate, par exemple, des concentrations en Σ PCBs, Σ DDTs, Σ PBDE et HCB significativement plus élevées chez les mâles que chez les femelles (Mann-Whitney, $p < 0,05$ Tableau 3). Or, chez les mammifères marins, les concentrations de certains polluants (dont les POPs) augmentent avec l'âge chez les mâles. En revanche, les femelles présentent un accroissement des quantités en polluants jusqu'à la maturité sexuelle, puis une diminution importante de ces mêmes quantités en raison des gestations et de la lactation. Dans notre étude, les concentrations plus faibles mesurées chez les femelles de grands dauphins témoignent donc d'un transfert des polluants du lard de la mère vers son nouveau-né.

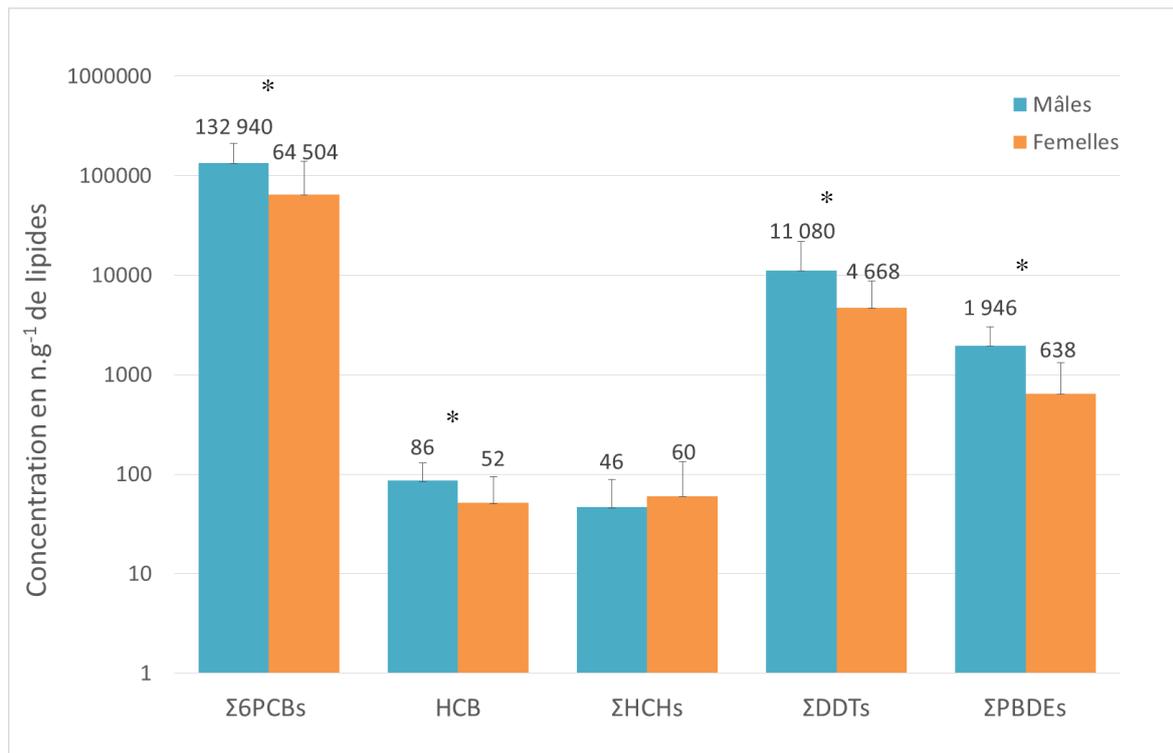


Figure 4 : Concentrations moyennes (ng.g⁻¹ de lipides) en PCBs, HCB, HCHs, DDTs et PBDEs dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton (échelle logarithmique). Les barres d'erreur représentent les écarts standards et les astérisques montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles et chez les femelles (Mann-Whitney, $p < 0,05$).

3.1.3 Corrélations entre les polluants

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée sur l'ensemble des polluants organiques persistants afin de mieux caractériser les résultats obtenus (Figure 5). Les trois premiers axes principaux de l'ACP représentent respectivement 48,1 %, 12,3 % et 9,6 % (le troisième axe n'est pas représenté sur la Figure 5) de la variabilité des données, soit environ 70 % de l'inertie totale. Les composés qui influencent majoritairement l'axe 1 (appelé Dim1 sur la Figure 5) de l'ACP sont les PCBs 153, 52, 138 et 180, tandis que l'axe 2 (appelé Dim2 sur la Figure 5) s'explique principalement par p,p'-DDD, o,p'-DDD et HCB. Comme le montre la Figure 5, tous les composés chlorés, à savoir les PCBs, les DDTs et le HCB, sont corrélés entre eux et figurent ensemble dans le quadrant du haut à droite. En revanche, on note que les composés bromés, c'est-à-dire les PBDEs, sont rassemblés dans le quadrant en bas à droite. L'ACP met donc en évidence le fait qu'il existe deux sources distinctes de contamination pour ces deux types de composés. Ils n'évoluent pas ensemble. Ainsi, un individu avec un fort taux de PCBs aura également un fort taux de DDTs mais pas forcément de PBDEs.

Enfin, la faible représentation dans l'ACP du lindane, du α -HCH et du BDE 28 s'explique par leurs concentrations très basses au regard des autres substances.

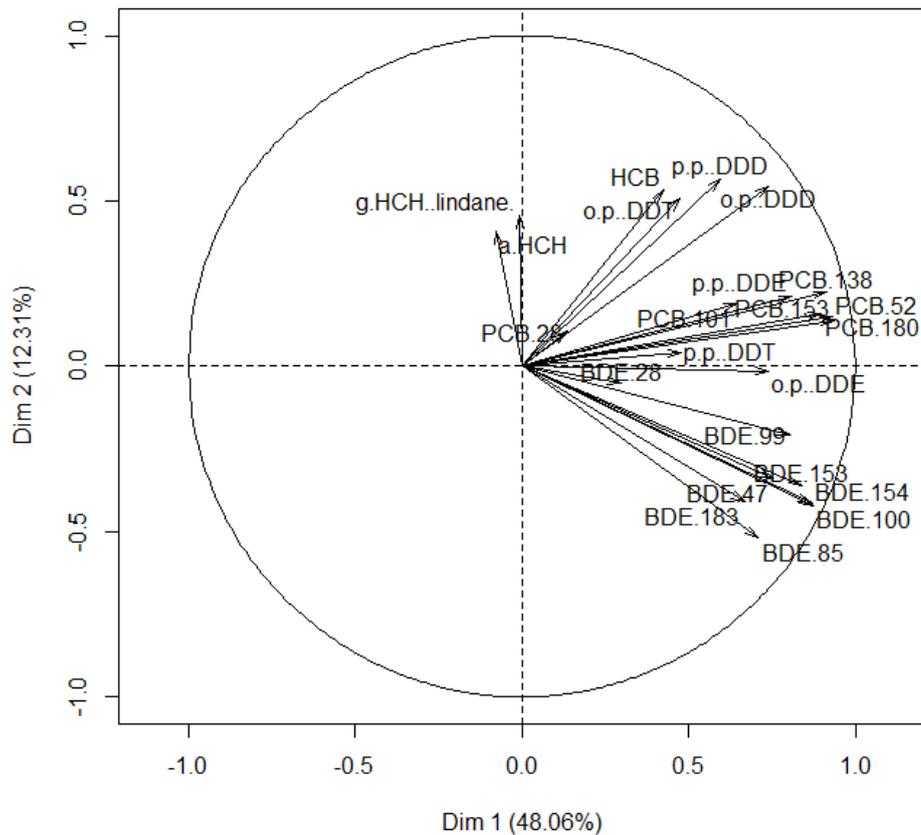


Figure 5 : Analyse en composantes principales des grands dauphins du golfe normand-breton selon leurs concentrations en polluants organiques persistants. Représentation graphique des variables.

Le graphique des individus de l'ACP ne semble pas établir de séparation très claire entre les différents grands dauphins. Cependant, le niveau de marquage permet de mettre en évidence des différences entre les individus (Figure 6). Ainsi, les individus faiblement marqués (M1) sont plutôt associés négativement à l'axe 1, alors que les individus fortement marqués (M4) sont associés positivement à l'axe 1 et négativement à l'axe 2. Cela signifie que les individus M4 sont caractérisés par des concentrations élevées en PCB 153, 52, 138 et 180 et des concentrations relativement réduites en p,p'-DDD, o,p'-DDD et HCB. En revanche, les individus M1 se distinguent par des concentrations plus réduites en PCB 153, 52, 138 et 180 (voir 3.2.1 et 4.3.2).

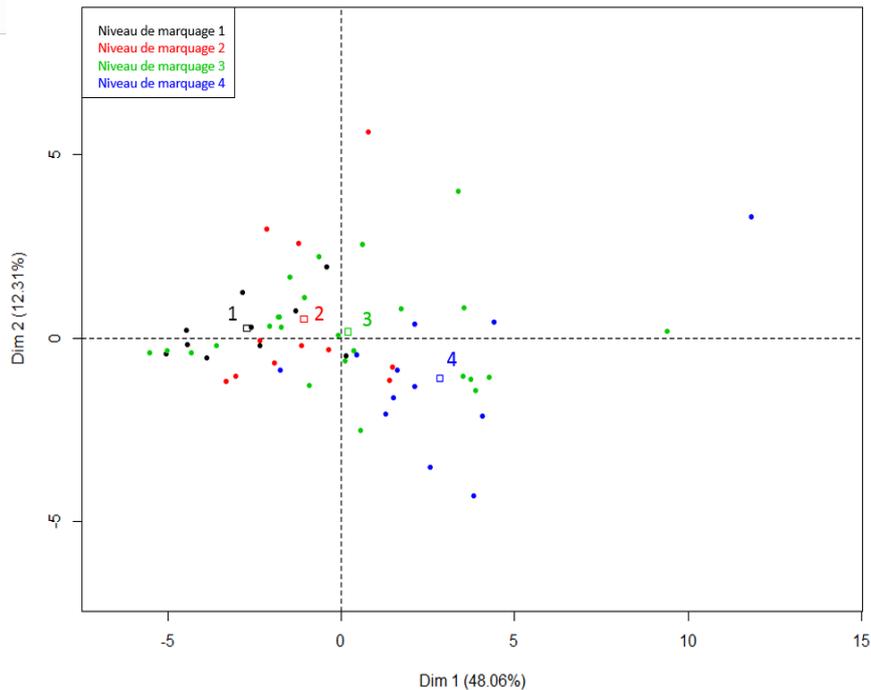


Figure 6 : Analyse en composantes principales des grands dauphins du golfe normand-breton selon leurs concentrations en polluants organiques persistants. Représentation graphique des individus en fonction de leur niveau de marquage

La représentation du graphique des individus en fonction du sexe des grands dauphins permet de distinguer les mâles des femelles (Figure 7). En effet, les mâles sont associés d'une manière générale positivement à l'axe 1 contrairement aux femelles qui sont associées négativement à l'axe 1. Les mâles se caractérisent donc en général par de fortes teneurs en PCB 153, 52, 138 et 180, à l'inverse des femelles qui présentent de faibles concentrations pour ces mêmes composés.

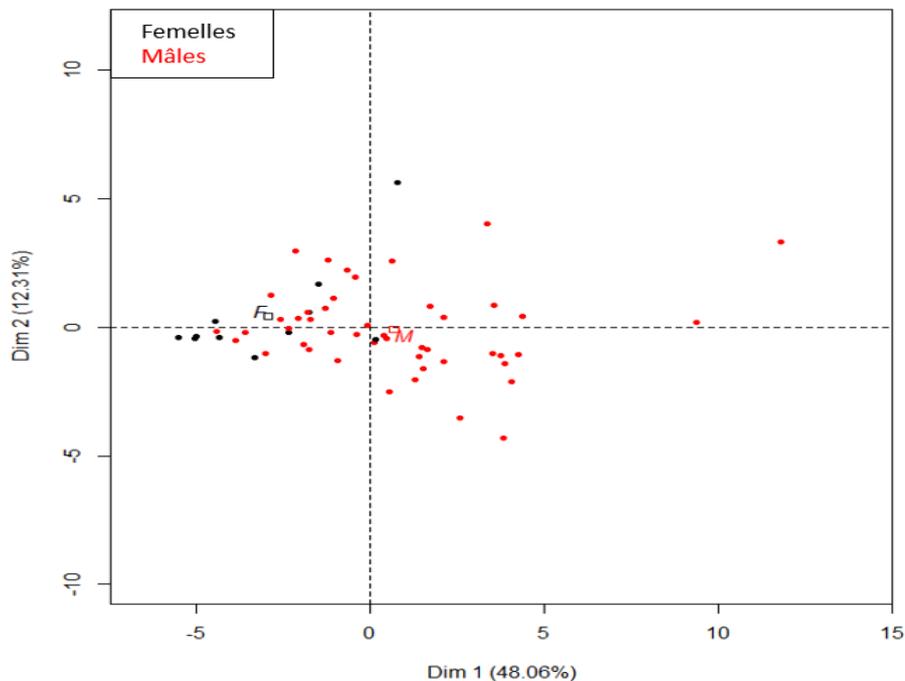


Figure 7 : Analyse en composantes principales des grands dauphins du golfe normand-breton selon leurs concentrations en polluants organiques persistants. Représentation graphique des individus en fonction du sexe.

3.1.4 Corrélations entre les polluants et les isotopes stables

La Figure 8 met en relation les concentrations en polluants organiques persistants avec les isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) dans l'ensemble des biopsies de grands dauphins du golfe normand-breton. Le test de corrélation de Spearman ne montre pas de corrélation significative entre les isotopes stables et les $\sum 6\text{PCBs}$ et $\sum \text{DDTs}$ sur l'ensemble des individus. Seul les $\sum \text{PBDEs}$ présentent une corrélation positive significative avec $\delta^{13}\text{C}$ ($p = 0,024$, $r^2 = 0,296$) et une corrélation positive mais non significative avec $\delta^{15}\text{N}$ ($p = 0,163$, $r^2 = 0,186$). On note aussi une corrélation positive mais non significative chez les mâles entre les teneurs en $\sum 6\text{PCBs}$ et $\delta^{13}\text{C}$ ($p = 0,313$, $r^2 = 0,150$).

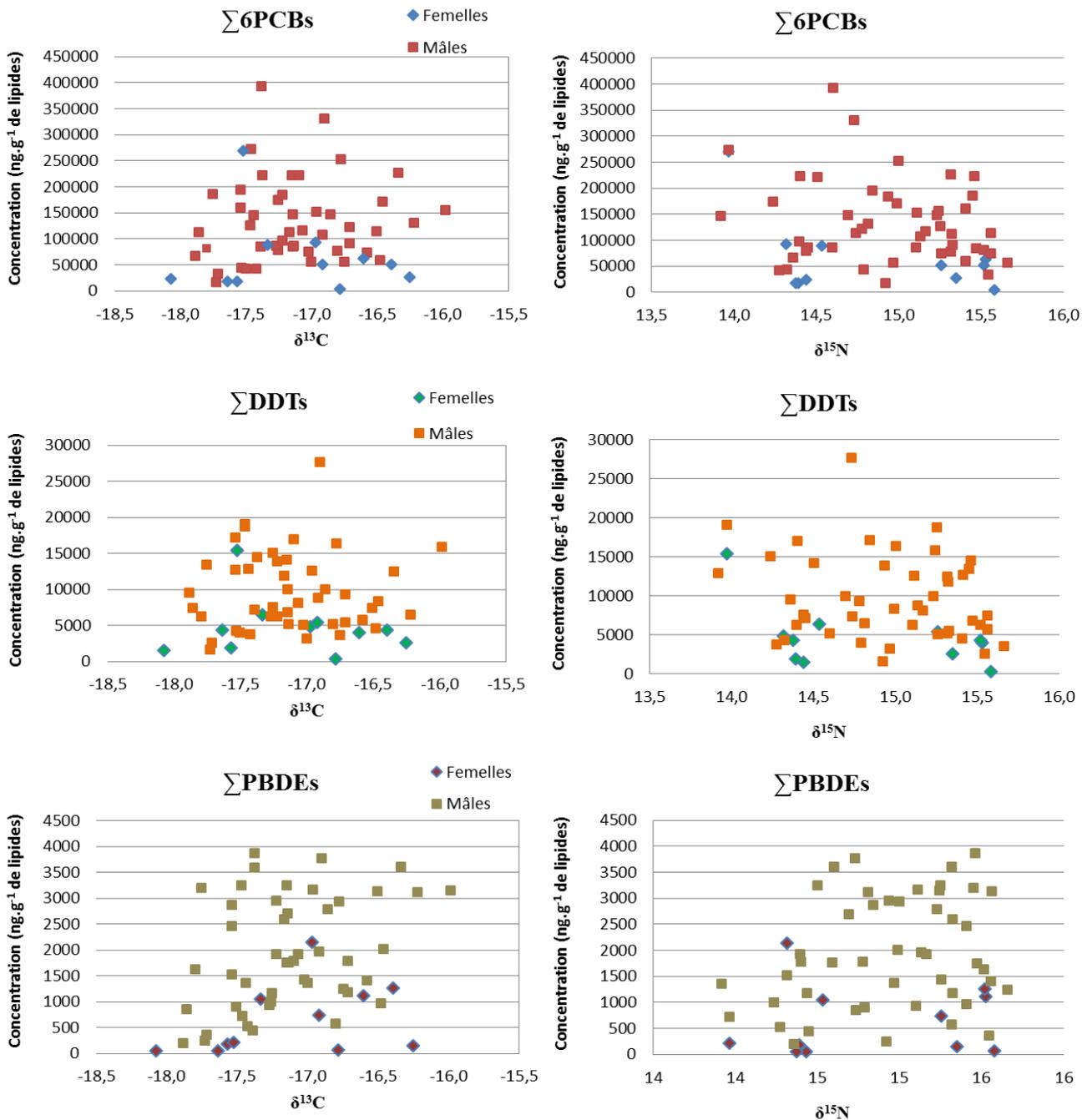


Figure 8 : Relation entre les valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ (‰) et en $\delta^{15}\text{N}$ (‰), et les concentrations en polluants organiques persistants (ng.g⁻¹ de lipides) chez les grands dauphins du golfe normand-breton.

3.1.5 Concentrations en composés de type dioxine (PCDDs, PCDFs et PCB-DL)

Les grands dauphins du golfe normand-breton présentent des concentrations en Σ PCDFs et Σ ortho PCBs (pg.g^{-1} de lipides) significativement plus élevées chez les mâles que chez les femelles (Tableau 4). Parmi les composés de type dioxine, le PCB 118 est la substance retrouvée en grande majorité chez les mâles et chez les femelles, avec des concentrations respectives de $4\,499\,539 \pm 742\,810 \text{ pg.g}^{-1}$ de lipides et de $1\,500\,232 \pm 1\,361\,902 \text{ pg.g}^{-1}$ 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. Elle est exprimée en pg WHO-TEQ.g^{-1} de lipides (Van den Berg et al., 2006) (Tableau 4).

Les données, lorsqu'elles sont exprimées en TEQ, montrent des proportions en Σ ortho PCBs (à savoir les PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 et 189) de 55 % et 42 % par rapport à la TEQ totale respectivement chez les mâles et chez les femelles. Les Σ non-ortho PCBs (à savoir les PCB 77, 81, 126 et 169) contribuent à 39 % et à 52 % de la TEQ totale chez les mâles et les femelles. Quant aux PCDD/Fs (dioxines et furanes), ils représentent 6% de la TEQ totale pour les mâles et les femelles. Le test de Student ne met en évidence aucune différence significative des proportions en composés de type dioxine entre les mâles et les femelles. Cependant, on constate une certaine prédominance des Σ ortho PCBs chez les mâles et des Σ non-ortho PCBs chez les femelles.

Tableau 4 : Concentrations en PCDDs, PCDFs, et PCB-DL dans les biopsies de lard des grands dauphins 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 (median) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'individus. Les différences entre mâles et femelles sont mises en évidence par la p-valeur du test non-paramétrique de Mann-Whitney (*) ou du test paramétrique de Student ($^{\circ}$) ($\alpha=5\%$). Les p-values significatives sont en gras dans le tableau.

Composés	Mâles		Femelles		p-values (Mann-Whitney)
	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	9		3		
ΣPCDDs	60,3 (56,2) \pm 36,3 (32,3 - 148,7)	1 (0,81) \pm 0,45 (0,68 - 2)	51,5 (47,6) \pm 23,5 (30,2 - 76,6)	0,96 (1,1) \pm 0,38 (0,53 - 1,3)	0,863*
ΣPCDFs	281,8 (270,4) \pm 91,7 (140,4 - 429,3)	25,7 (26,1) \pm 8,7 (12,1 - 40,8)	102,2 (110,7) \pm 20,1 (79,2 - 116,7)	7,7 (7,8) \pm 0,7 (7 - 8,4)	0,0002$^{\circ}$
Σ non-ortho PCBs	4 409 (3 168) \pm 3 201 (1 944 - 12 333)	182,8 (164,5) \pm 97,8 (94,4 - 416,9)	3 552 (4 436) \pm 1 622 (1 680 - 4 539)	84,2 (97,8) \pm 33,2 (46,5 - 108,5)	1,00*

Σ ortho PCBs	8 051 599 (7 607 193) ± 941 482 (7 226 730 - 9 651 893)	241,6 (228,2) ± 28,2 (216,8 - 289,6)	2 612 915 (1 640 433) ± 2 166 347 (1 103 218 - 5 095 094)	78,4 (49,2) ± 65 (33,1 - 152,9)	0,009*
Σ PCDD/F et DL-PCBs	8 056 350 (7 610 202) ± 940 701 (7 231 372 - 9 656 518)	451 (425,8) ± 92,6 (370,3 - 667,9)	2 616 620(1 645 027) ± 2 164 692 (1 107 950 - 5 096 883)	171,3 (156,5) ± 91,8 (87,8 - 269,7)	0,009*
ΣPCDD/Fs to T-TEQ (%)	6 (6) ± 2 (3 - 10)		6 (6) ± 3 (3 - 9)		0,957°
Σnon-ortho PCBs to T-TEQ (%)	39 (39) ± 11 (25 - 62)		52 (53) ± 11 (40 - 62)		0,167°
Σortho PCBs to T-TEQ (%)	55 (55) ± 12 (34 - 72)		42 (38) ± 13 (31 - 57)		0,219°

La Figure 9 représente la contribution en pourcentage des différents composés de type dioxine dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton (calculée à partir de la TEQ). Le PCB 126 et le PCB 118 sont les congénères retrouvés en grande majorité chez les mâles de la population, soit respectivement 36 % et 31 %, ainsi que chez les femelles de cette même population, soit respectivement 45 % et 23 %. Le test de Student ne met pas en évidence de différence significative entre les proportions en PCB 126 et PCB 118 retrouvées chez les mâles et celles présentes chez les femelles ($p=0,235$ pour PCB 126, $p=0,29$ pour PCB 118). Cependant, les femelles, à la différence des mâles, font état de proportions légèrement plus importantes en PCB 126 et plus faibles en PCB 118.

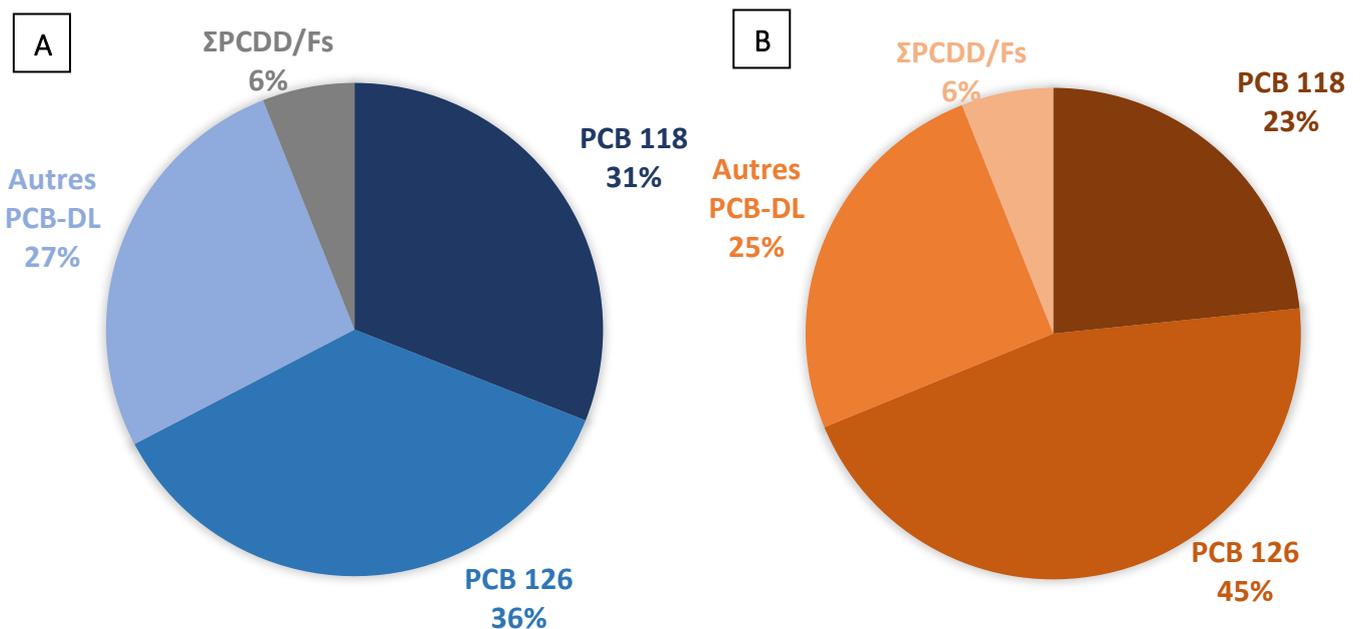


Figure 9 : Cercles des proportions (%) en composés de type dioxine (calculé à partir de la TEQ) dans les biopsies de lard chez les mâles (A) et chez les femelles (B) grands dauphins du golfe normand-breton.

La Figure 10 représente le profil des PCB-DL, regroupés selon leur degré de chloration, entre les mâles et les femelles (calculées à partir des concentrations massiques en pg.g^{-1} de lipides). Les proportions entre les mâles et les femelles sont relativement identiques (test de Student, $p > 0,05$). Les pentachlorés sont les congénères majoritaires pour les PCB-DL avec le PCB 118 (56 % de la somme totale en PCB-DL) suivi par le PCB 105 (15% de la somme totale en PCB-DL). Il est intéressant de noter que le PCB 126, lorsqu'il est exprimé en pg.g^{-1} de lipides, ne représente que 0,02 % de la somme totale en PCB-DL. En revanche, lorsqu'il est exprimé en TEQ, le PCB 126 contribue à plus de 36% de la TEQ totale en raison de sa très forte toxicité (Figure 9).

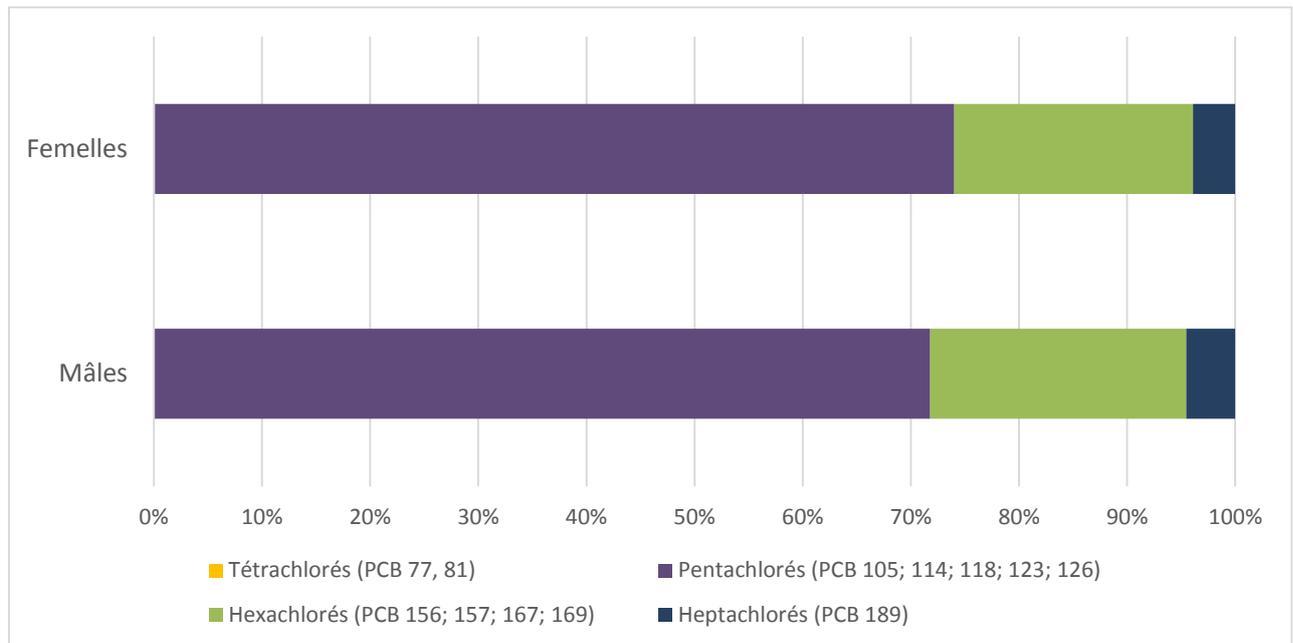


Figure 10 : Contribution en pourcentage de chaque PCB-DL (calculée à partir des concentrations en pg.g^{-1} de lipides), regroupés selon leur degré de chloration, par rapport à la concentration totale en $\Sigma\text{PCB-DL}$ dans les biopsies de lard des mâles et des femelles grands dauphins du golfe normand-breton.

La Figure 11 illustre les proportions en PCDDs (dioxines), regroupés selon leur degré de chloration, entre les mâles et les femelles (calculées à partir des concentrations massiques en pg.g^{-1} de lipides). Les profils des mâles et des femelles sont similaires pour les dioxines et aucune différence significative n'a été mise en évidence (test de Student, $p > 0,05$). Les octachlorés sont les congénères les plus représentés chez les mâles et les femelles pour les PCDDs.

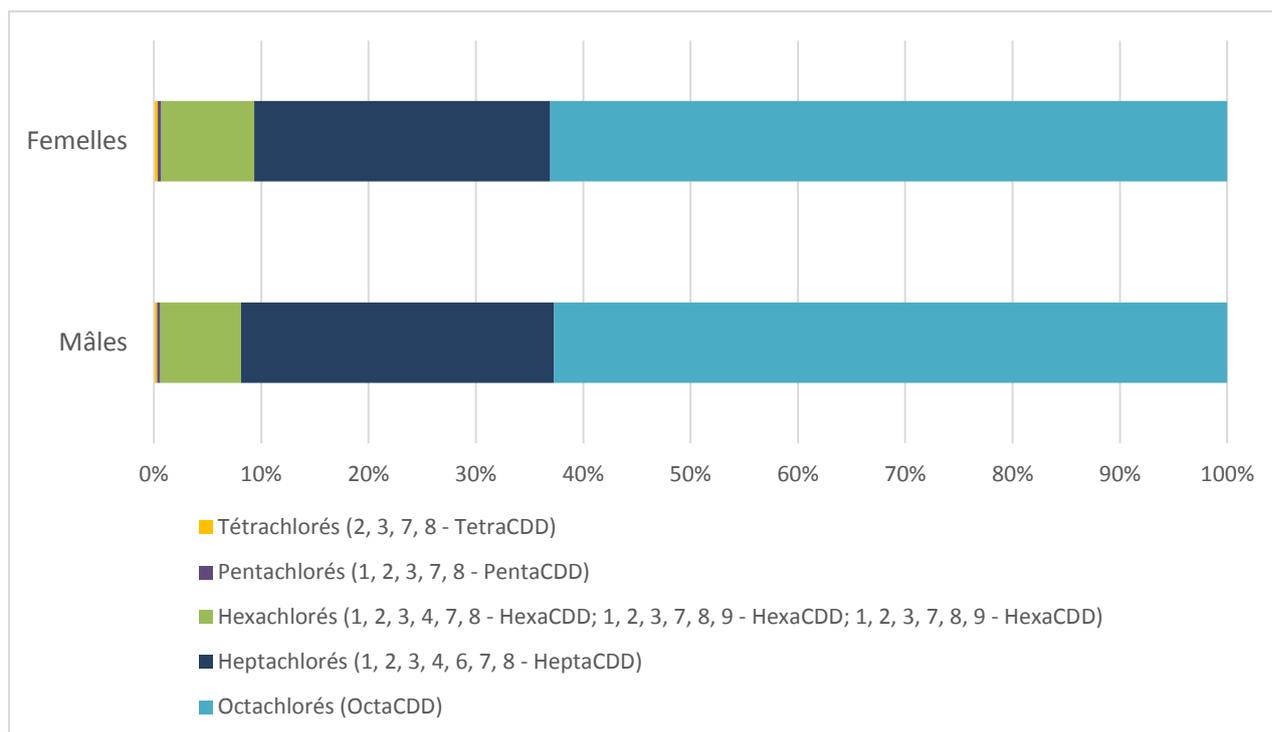


Figure 11 : Contribution en pourcentage de chaque PCDD (calculée à partir des concentrations en pg.g^{-1} de lipides), regroupés selon leur degré de chloration, par rapport à la concentration totale en ΣPCDDs dans les biopsies de lard des mâles et des femelles grands dauphins du golfe normand-breton.

La Figure 12 met en évidence la contribution de chaque PCDF (furanes), regroupés selon leur degré de chloration, entre les mâles et les femelles (calculées à partir des concentrations massiques en pg.g^{-1} de lipides). Les hexachlorés sont les congénères prédominants pour les PCDFs chez les mâles et chez les femelles.

On remarque ici, une différence de profil entre les mâles et les femelles. En effet, ces dernières présentent des proportions en tétrachlorés et pentachlorés significativement plus élevées que les mâles (Mann-Whitney pour les tétrachlorés, $p = 0,009$; et test de Student pour les pentachlorés, $p = 0,0113$). Les écart-types des heptachlorés et des octachlorés sont relativement importants ce qui ne permet pas de dégager de différences statistiquement significatives entre les mâles et les femelles. Cependant, les femelles montrent des proportions, non significativement, plus importantes en heptachlorés et en octachlorés par rapport aux mâles. Enfin, les résultats révèlent des proportions en hexachlorés significativement plus fortes chez les mâles (test de Student, $p=0,02$).

Cette différence de profil des femelles, par rapport aux mâles, suggère un transfert différentiel selon les PCDFs lors de la gestation ou de la lactation. Ainsi, les hexachlorés sont plus facilement transférés vers le fœtus ou le nouveau-né.

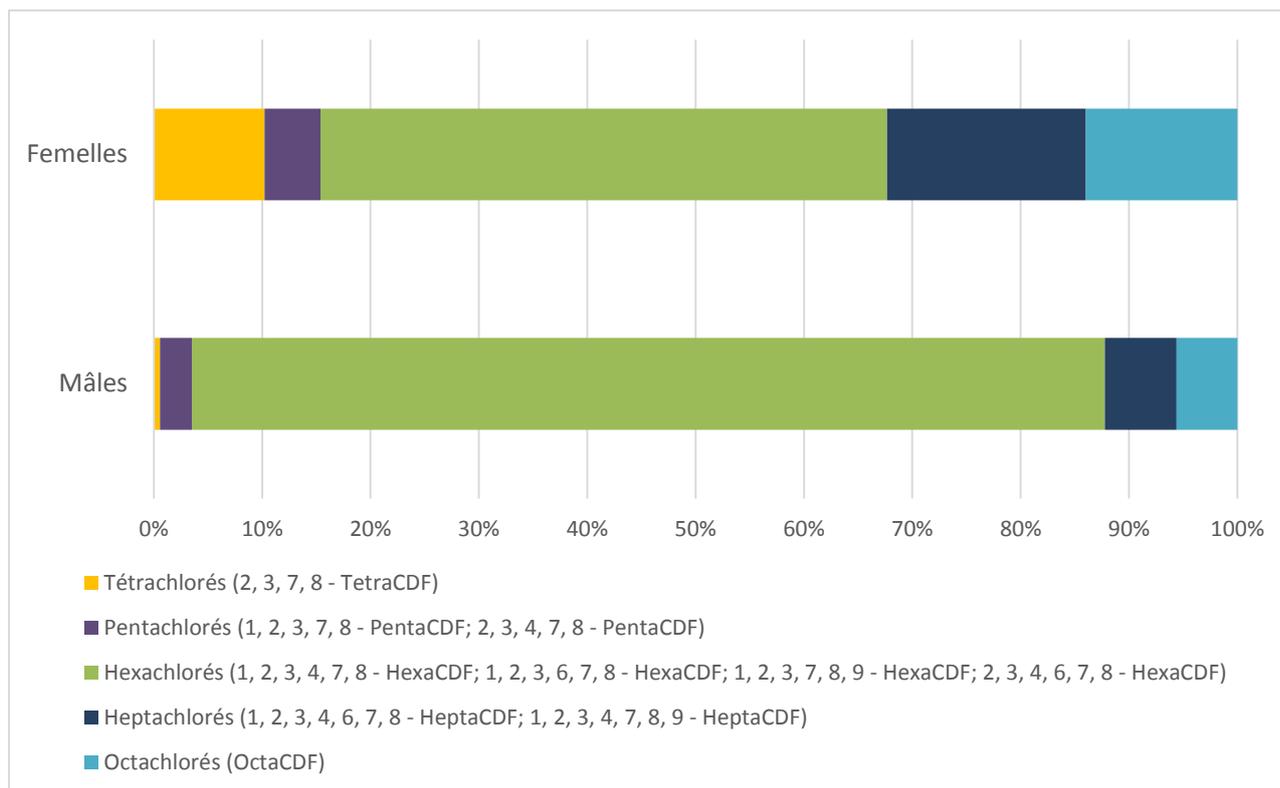


Figure 12 : Contribution en pourcentage de chaque PCDF (calculée à partir des concentrations en pg.g^{-1} de lipides), regroupés selon leur degré de chloration, par rapport à la concentration totale en ΣPCDFs dans les biopsies de lard des mâles et des femelles grands dauphins du golfe normand-breton.

3.2 Profil de contamination des PCBs

3.2.1 Les facteurs influençant la contamination en PCB

Les PCBs sont les polluants organiques persistants retrouvés majoritairement dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand breton. Les $\Sigma 6\text{PCBs}$ indicateurs représentent 91 % et 92 % de l'ensemble des POPs ($\Sigma 6\text{PCBs}$, ΣDDTs , HCH, ΣHCBs et ΣPBDEs) respectivement chez les mâles et chez les femelles. Les concentrations en $\Sigma 6\text{PCBs}$ dans les biopsies varient de manière très importante, allant de $4\,455\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides à $393\,044\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides. Cette grande variation des mesures en $\Sigma 6\text{PCBs}$ s'explique par l'influence de l'âge et du sexe des individus échantillonnés dans le golfe normand-breton.

a. Influence du sexe

Dans notre étude, les teneurs en $\Sigma 6\text{PCBs}$ sont significativement plus fortes chez les mâles que chez les femelles (Mann-Whitney, $p = 0,001$) (Figure 13). Cette différence entre les mâles et les femelles témoigne du transfert de la charge en PCBs des femelles vers leur nouveau-né au cours de la gestation et de la lactation.

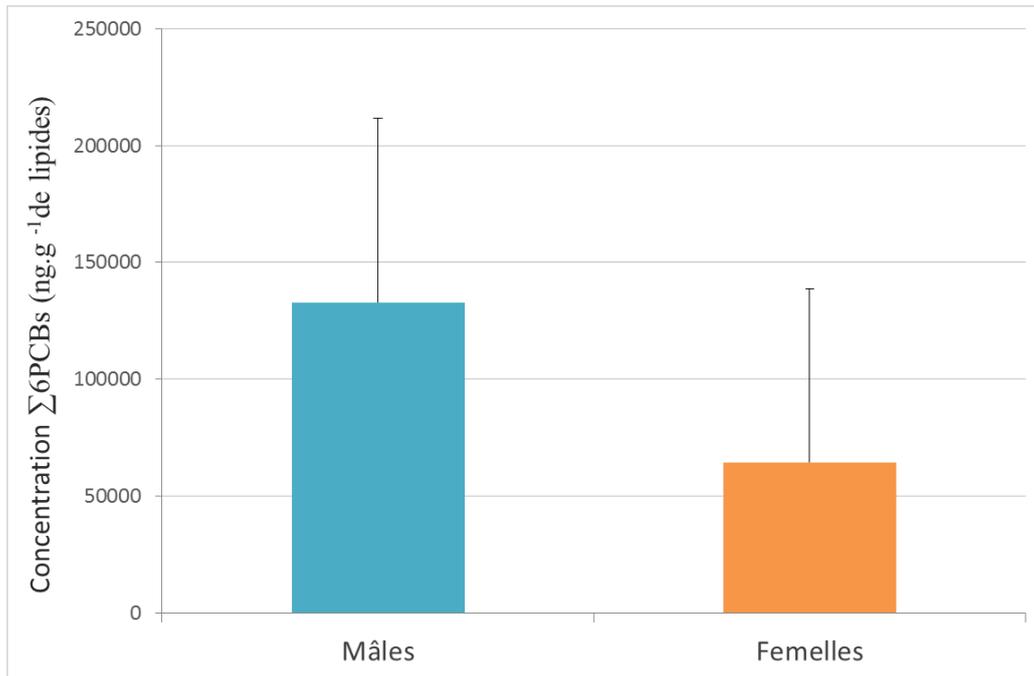


Figure 13 : Concentrations moyennes de $\Sigma 6\text{PCBs}$ (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe des individus.

b. Influence du statut

La figure 14 présente les concentrations moyennes en $\Sigma 6\text{PCBs}$ chez les mâles et les femelles en fonction de leur statut, adulte ou sub-adulte. Malgré des concentrations moyennes en $\Sigma 6\text{PCBs}$ légèrement plus importantes chez les adultes femelles ($80\,041 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides) que chez les sub-adultes femelles ($53\,802 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides), aucune différence statistique n'a été mise en évidence. En revanche, les adultes mâles montrent des teneurs ($147\,758 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides) significativement plus fortes en comparaison des sub-adultes mâles ($58\,126 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides) (Mann-Whitney, $p = 0,0017$) ce qui atteste donc d'une accumulation des PCBs chez les mâles avec l'âge.

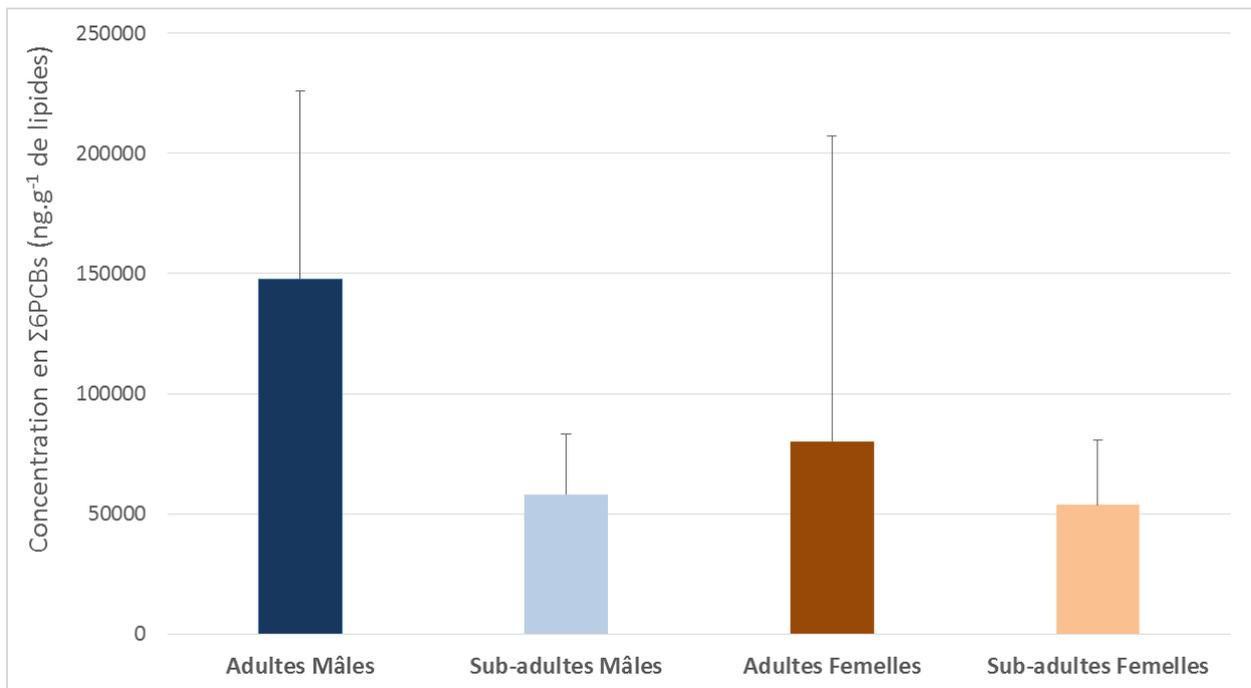


Figure 14 : Concentrations moyennes de $\Sigma 6\text{PCBs}$ (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard issues des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du statut des individus (Adultes mâles, Adultes femelles, Sub-adultes mâles et Sub-adultes femelles).

c. Influence du niveau de marquage

L'âge exact des individus échantillonnés dans cette étude reste un facteur inconnu. Cependant, si l'on se base sur le niveau de marquage de l'aile des grands dauphins, il est possible d'avoir un aperçu de l'âge. La figure 15 met en évidence une augmentation des teneurs en $\Sigma 6\text{PCBs}$ en fonction du niveau de marquage chez les mâles ($r^2 = 0,33$). En effet, les individus les plus marqués (niveau M4), c'est-à-dire les individus supposés les plus âgés, présentent des concentrations en $\Sigma 6\text{PCBs}$ significativement plus fortes que les individus moins marqués (niveau M1 et M2), c'est-à-dire les individus supposés plus jeunes (Kruskal-Wallis, $p = 0,0002$). Les concentrations en $\Sigma 6\text{PCBs}$ des individus M4 sont environ 3,5 fois supérieures à celles des individus M1. On peut donc en déduire que les PCBs, chez les mâles grands dauphins, s'accumulent progressivement avec l'âge.

Chez les femelles, en revanche, les ailerons sont très peu marqués (M1 ou M2), ce qui ne permet donc pas d'établir de relation entre le niveau de marquage et l'âge des individus.

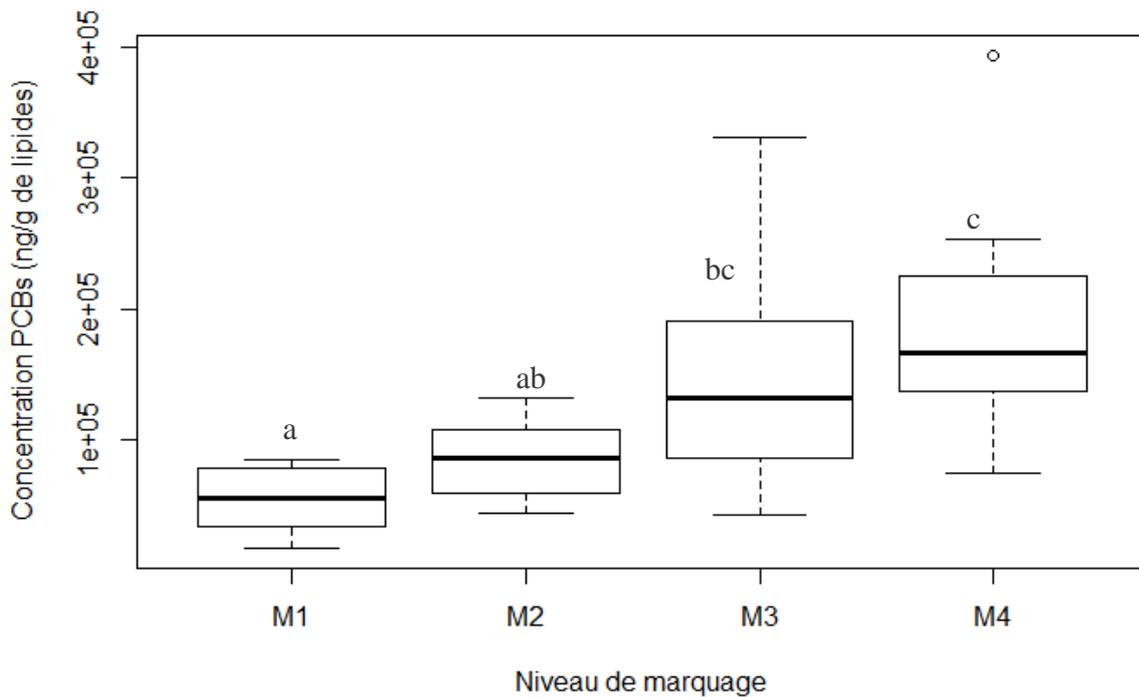


Figure 15 : Concentrations moyennes de $\sum 6\text{PCBs}$ (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard issues des grands dauphins mâles du golfe normand-breton en fonction du niveau de marquage des individus (M1, M2, M3 et M4), (Kruskal-Wallis, post-hoc *kruskalmc*, les lettres représentent les groupes homogènes, a, b et c significativement différents et ab et bc non significatifs). Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane, et enfin les lignes verticales sont les valeurs minimums et maximums de la distribution.

3.2.2 Les concentrations en PCBs indicateurs

a. Descriptions des concentrations

Parmi l'ensemble des $\sum 6\text{PCBs}$ indicateurs (PCB 28, 52, 101, 138, 153 et 180), le composé majoritaire retrouvé dans les biopsies de lard est le PCB 153 avec des concentrations moyennes de $68\,031 \pm 41\,656 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les mâles et de $31\,500 \pm 36\,111 \text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les femelles (Figure 16). Dit autrement, le PCB 153 constitue à lui seul 51 % et 49 % des concentrations en $\sum 6\text{PCBs}$ mesurées respectivement chez les mâles et chez les femelles. Ces proportions sont 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 $\sum 6\text{PCBs}$ indicateurs. Dans la littérature scientifique, les PCB 153, 138 et 180 sont généralement les congénères les plus présents dans les tissus des mammifères marins. Ces trois composés montrent une grande persistance dans le biote en raison de leur caractère très lipophile (haut Kow) et de leur structure extrêmement difficile à métaboliser, en particulier chez les cétacés (Boon et al., 1997)

A l'exception du PCB 28, tous les autres congénères (PCB 52, 101, 138, 153 et 180) montrent des concentrations significativement plus fortes chez les mâles que chez les femelles (Mann-Whitney, $p < 0,05$) (Figure 16). De fait, les teneurs de ces congénères chez les mâles sont environ deux fois supérieures à celles des femelles. L'absence de différence entre les mâles et les femelles pour le PCB 28 s'explique vraisemblablement par la très faible concentration mesurée dans les biopsies pour ce composé.

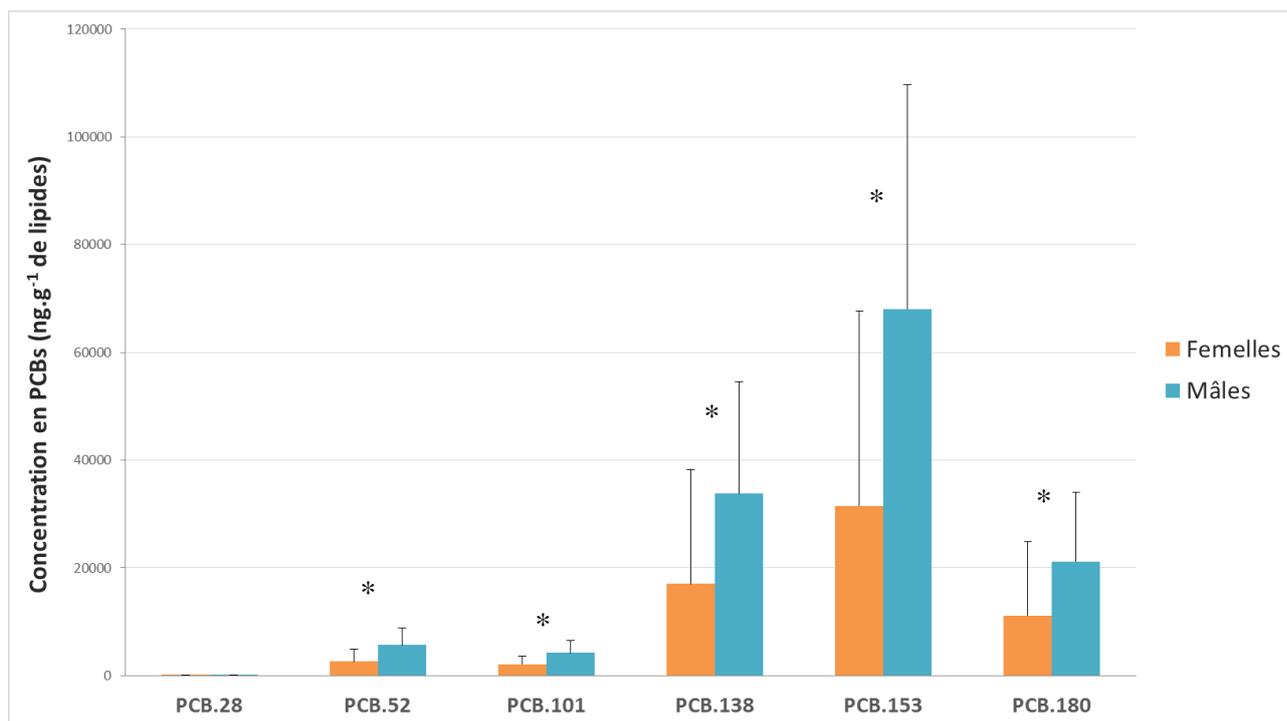


Figure 16 : Profil de contamination des $\sum 6\text{PCBs}$ (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton. Les barres d'erreur représentent les écarts standards et les astérisques montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles et chez les femelles (Mann-Whitney, $p < 0,05$).

b. Corrélation entre les PCBs indicateurs

Les $\sum 6\text{PCBs}$, à l'exception du PCB 28, sont corrélés positivement entre eux avec des corrélations très fortes entre les PCB 153, 138 et 180 (Tableau 5). Les rapports de concentrations entre le PCB 153, 138 et 180 sont conservés chez tous les grands dauphins échantillonnés dans cette étude. 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 17). Ces résultats montrent également que ces trois congénères ont un comportement similaire dans l'environnement comme dans la chaîne trophique, et qu'ils proviennent probablement de la même source de contamination. Les PCB 153, 138 et 180 sont des congénères présents en grandes quantités dans les mixtures commerciales qui ont été utilisées considérablement en Europe, telles que l'Aroclor 1254 et l'Aroclor 1260 (Thomé et al, 1995).

Tableau 5 : Matrice de corrélation (coefficient de Spearman) entre les $\sum 6\text{PCBs}$ chez les grands dauphins du golfe normand-breton. Les corrélations significatives entre les congénères sont présentées en gras.

	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180
PCB 28	1,00					
PCB 52	0,27	1,00				
PCB 101	0,29	0,85	1,00			
PCB 138	0,21	0,91	0,66	1,00		
PCB 153	0,23	0,93	0,70	0,99	1,00	
PCB 180	0,22	0,92	0,67	0,98	0,98	1,00

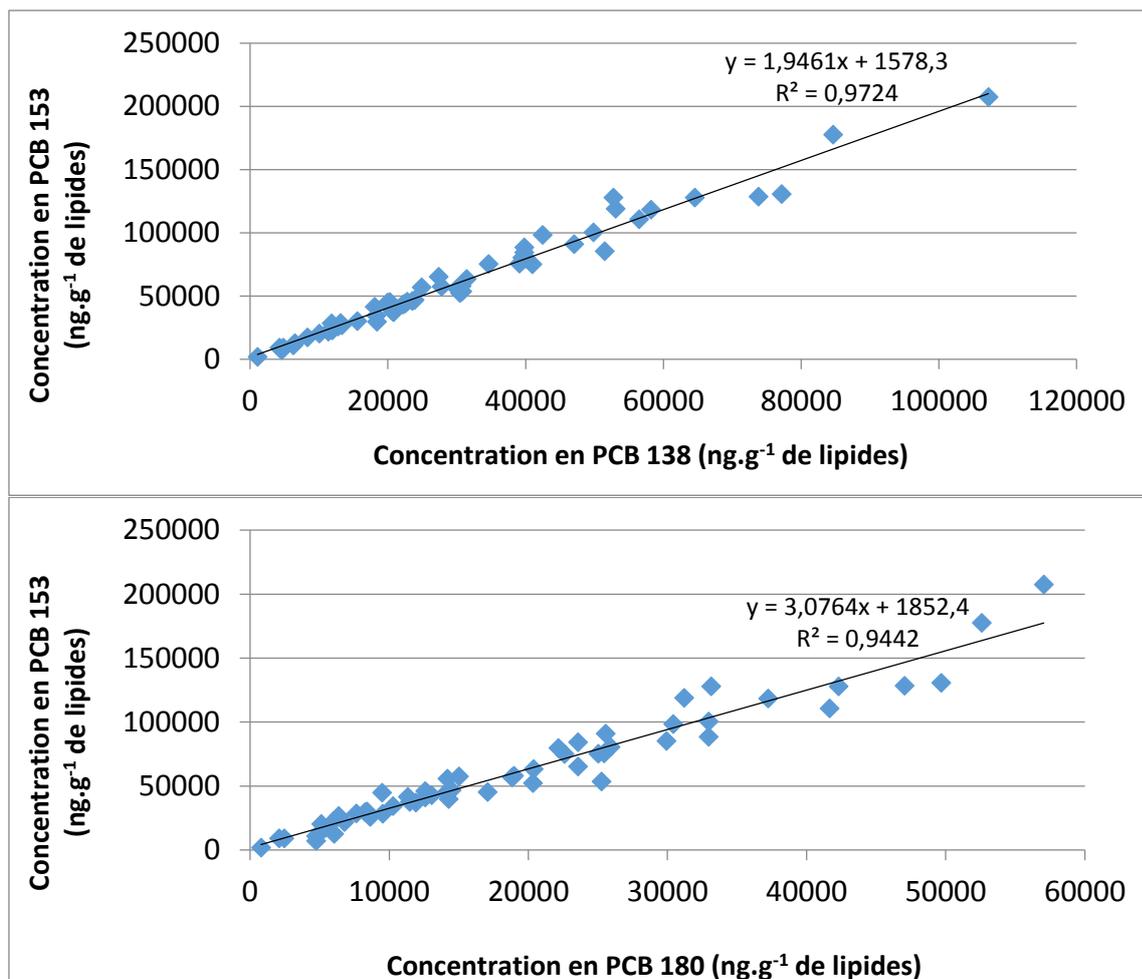


Figure 17 : Corrélation entre les concentrations en PCB 153, 138 et 180 (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton.

c. Profil de contamination en PCBs indicateurs selon le sexe, le statut et le niveau de marquage.

La figure 18 illustre les profils de contamination des $\sum 6$ PCBs indicateurs, regroupés selon leur degré de chloration, en fonction du statut et du sexe des individus. D'après ces profils, les hexachlorés sont la classe de PCBs majoritairement présents dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton, allant de 64 % à 80 % dans toutes les catégories de sexe, de statut et de niveau de marquage. Un constat similaire est observé dans les poissons analysés par l'AESN sur le littoral normand et la Baie de Seine, où les hexachlorés représentent plus de 60 % de l'ensemble des $\sum 6$ PCBs (Duchemin, 2009).

D'une manière générale, les concentrations en PCBs avec un nombre important d'atomes de chlore (c'est-à-dire les hexachlorés et les heptachlorés) sont plus élevées dans les tissus des grands dauphins. Ce résultat prouve à la fois leur forte persistance et leur faible métabolisation par les organismes. En revanche, les trichlorés représentent moins de 0,2 % des PCBs indicateurs ce qui témoigne vraisemblablement d'une plus forte capacité de métabolisation de ces composés par l'organisme.

Il est intéressant de noter que les femelles adultes présentent des proportions en heptachlorés significativement plus importantes que les mâles adultes ou sub-adultes (Kruskal-Wallis, $p = 0,01$). A l'inverse, les femelles adultes possèdent, bien que non significativement, des taux en tétrachlorés et en pentachlorés plus faibles que chez les mâles adultes ou les sub-adultes.

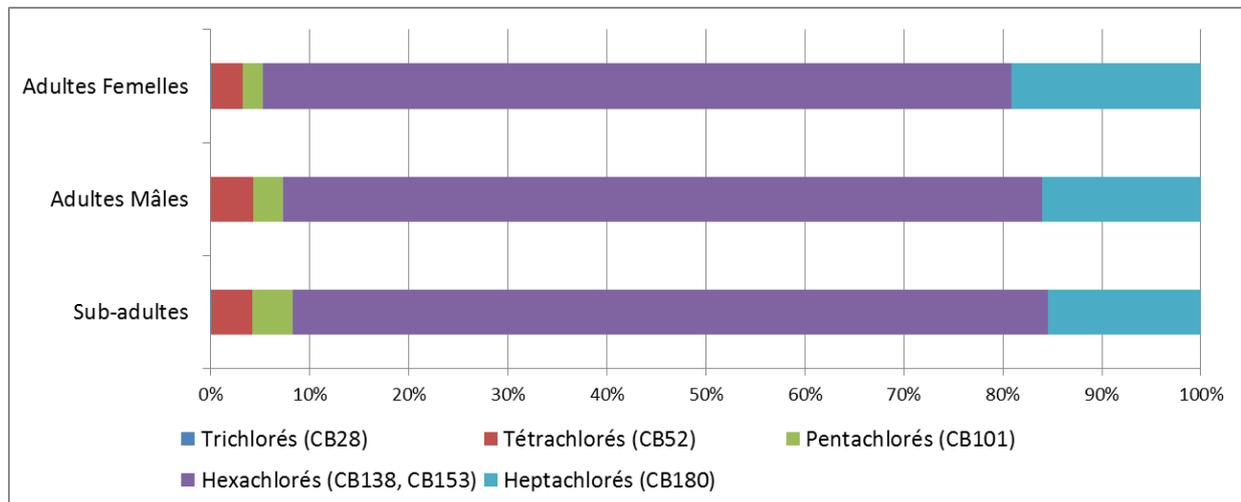


Figure 18 : Distribution en pourcentage des $\Sigma 6$ PCBs regroupés selon leur degré de chloration dans les biopsies de lard des adultes mâles, des adultes femelles et sub-adultes grands dauphins du golfe normand-breton.

La figure 19 met en lumière les proportions chez les mâles des $\Sigma 6$ PCBs, regroupés selon leur degré de chloration, en fonction du niveau de marquage des individus. Les tests statistiques montrent des proportions significativement plus fortes en heptachlorés chez les individus marqués M4 et M3 par rapport à ceux marqués M1 (ANOVA 1 facteur, $p = 0,005$). Inversement, les individus marqués M4 possèdent des taux significativement plus faibles en tétrachlorés que les individus marqués M1 et M2. Ces résultats indiquent que les proportions en hexachlorés et heptachlorés augmentent avec les niveaux de marquage, alors que les trichlorés, les tétrachlorés et les pentachlorés diminuent. En d'autres termes, les proportions en PCBs avec un nombre important d'atomes de chlore augmentent avec l'âge des individus. Cette augmentation peut témoigner d'une plus faible capacité de métabolisation des grands dauphins pour ces composés ce qui entraîne leur accumulation tout au long de la vie des animaux. 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 PCBs.

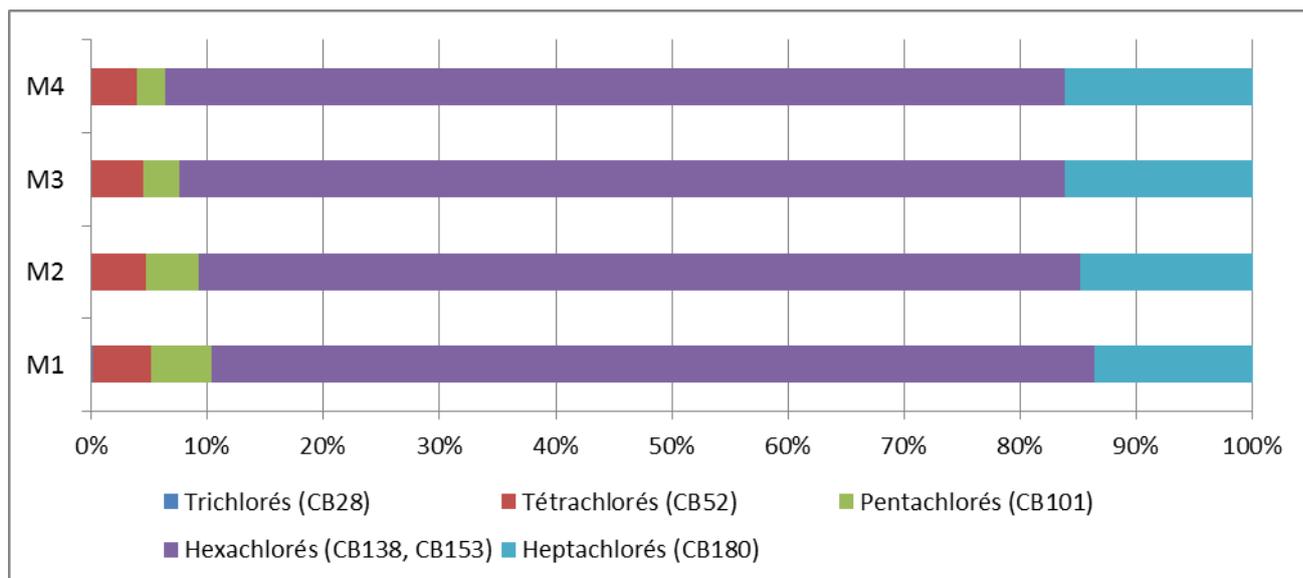


Figure 19 : Distribution en pourcentage des $\Sigma 6$ PCBs, regroupés selon leur degré de chloration, en fonction du niveau de marquage des grands dauphins mâles du golfe normand-breton.

3.3 Profil de contamination en pesticides organochlorés

La somme totale des pesticides organochlorés recherchés (Σ DDTs, Σ HCH et HCB) s'étend de 419 ng.g⁻¹ de lipides jusqu'à 74 503 ng.g⁻¹ de lipides dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton. Les concentrations totales en pesticides sont significativement plus fortes chez les mâles (11 212 ± 10 855 ng.g⁻¹ de lipides) que chez les femelles (4 779 ± 4 100 ng.g⁻¹ de lipides) (Mann-Whitney, p = 0,0008).

3.3.1 Les concentrations en DDTs

Parmi les pesticides organochlorés, les concentrations en Σ DDTs sont les plus importantes dans les biopsies de lard. Elles représentent entre 86,4 % et 99,8 % de la somme totale en pesticides. Le p,p'-DDE est le composé très majoritairement retrouvé dans tous les échantillons, contribuant entre 70 % et 99 % aux concentrations en Σ DDTs (Figure 20).

Les tests statistiques (Mann-Whitney et Student) mettent en évidence des concentrations significativement plus importantes chez les mâles que chez les femelles pour o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE et p,p'-DDE (p < 0,05). Les teneurs de ces composés chez les mâles sont environ deux fois supérieures à celles des femelles. En revanche, aucune différence significative n'a été révélée pour o,p'-DDT et p,p'-DDT (p > 0,05). Cette absence de différence témoigne vraisemblablement d'un transfert plus important des DDEs et DDDs de la femelle vers son petit via la lactation et la gestation.

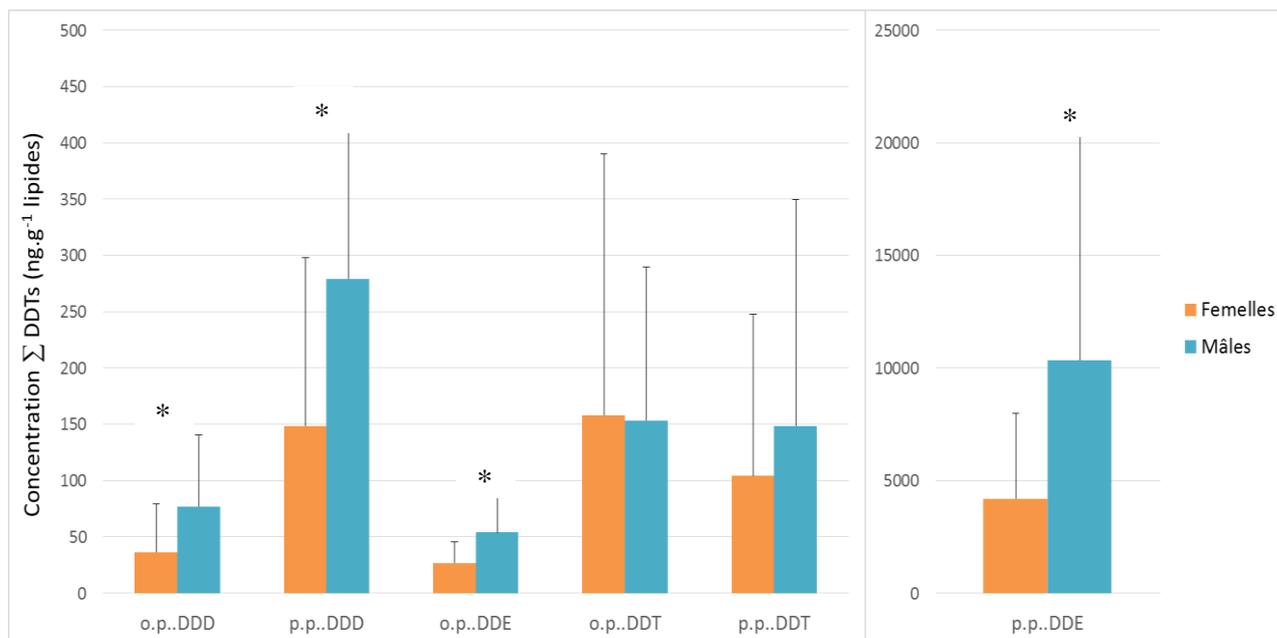


Figure 20 : Concentrations moyennes en DDTs et ses métabolites (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards et les astérisques et les cercles montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles et chez les femelles (* test de Mann-Whitney, $p < 0,05$ et ° test de Student, $p < 0,05$).

La figure 21 montre l'évolution des concentrations en Σ DDTs en fonction du niveau de marquage des grands dauphins mâles. Un test ANOVA à un facteur met en évidence des teneurs en Σ DDTs significativement plus élevées pour les individus marqués M4 et M3 que pour les individus moins marqués M1 et M2 ($p < 0,05$). Les Σ DDTs semblent donc s'accumuler avec l'âge ce qui témoigne de la persistance de ces composés et de leur faible métabolisation dans l'organisme.

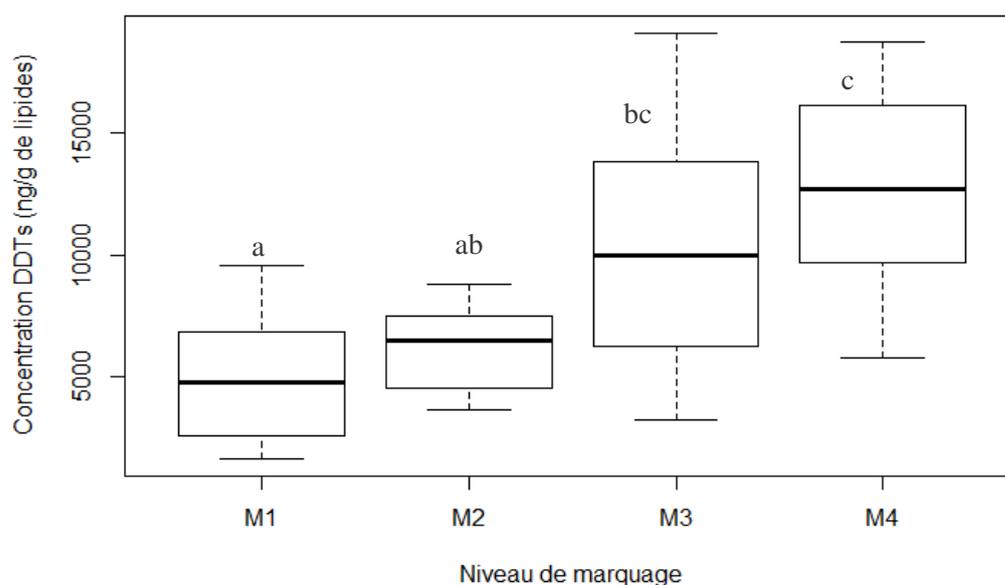


Figure 21 : Concentrations moyennes de Σ DDTs (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles du golfe normand-breton en fonction du niveau de marquage des individus (M1, M2, M3 et M4), (Kruskal-Wallis, post-hoc kruskal-mc , les lettres représentent les groupes homogènes, a, b et c significativement différent et ab/bc non significatif). Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane, et enfin les lignes verticales sont les valeurs minimums et maximums de la distribution.

Rappelons ici que le DDTs dans l'organisme se biotransforme en DDDs et en DDEs. Il a été démontré que le p,p'-DDE est le produit final de la dégradation du DDT. C'est pourquoi, le ratio $\sum DDEs / \sum DDTs$ est couramment utilisé pour caractériser l'état de dégradation des DDTs. Il permet d'estimer l'ancienneté de la contamination en DDT : plus le ratio augmente plus la pollution est ancienne (Wafo et al., 2012). Les ratios $\sum DDE / \sum DDTs$ présentés dans le Tableau 3 sont très élevés, variant entre 0,7 et 1, ce qui témoigne d'une contamination en DDTs ancienne et de l'absence d'un apport récent en DDTs dans l'environnement. Les ratios $\sum DDE / \sum DDTs$ ne sont pas significativement différents entre les mâles (0,92) et les femelles (0,89) (Mann-Whitney, $p = 0,207$). En revanche, les individus sub-adultes montrent un ratio significativement plus faible à 0,87 (Kruskal-Wallis, $p = 0,042$) par rapport aux mâles adultes ce qui prouve la faible métabolisation du p,p'-DDE (Figure 22).

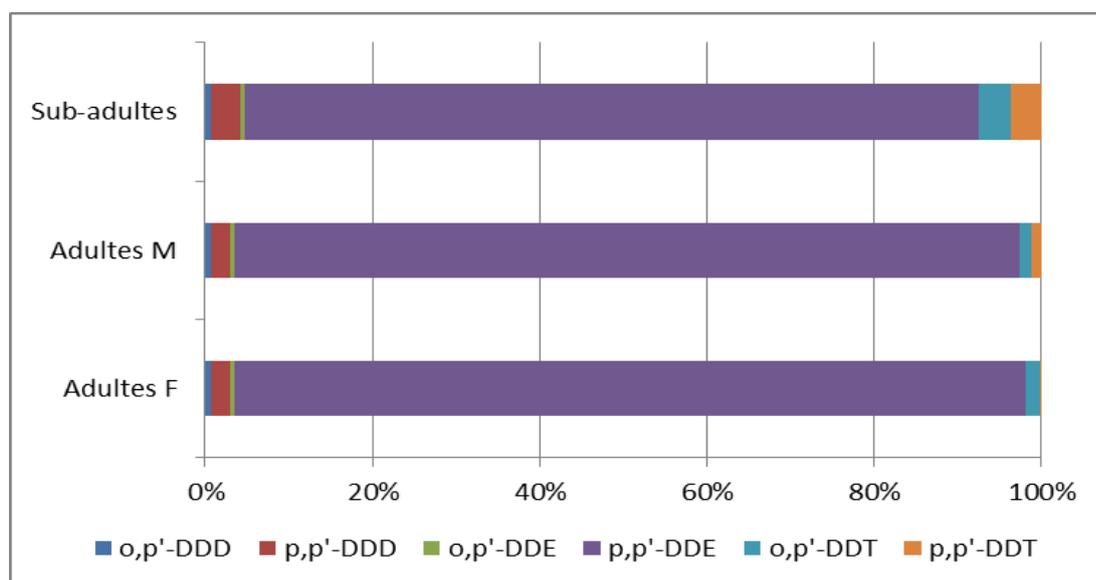


Figure 22 : Distribution en pourcentage des $\sum DDTs$ dans les biopsies de lard des adultes mâles, des adultes femelles et sub-adultes grands dauphins du golfe normand-breton.

La figure 23 illustre l'augmentation des proportions en p,p'-DDE en fonction des niveaux de marquage des individus mâles. On note que les individus marqués M4 possèdent des proportions significativement plus élevées en $\sum DDEs$ par rapport aux individus marqués M1, M2 et M3 (Kruskal-Wallis, $p = 0,0001$). Ces résultats révèlent que les grands dauphins accumulent et stockent progressivement avec l'âge le p,p'-DDE. Cela confirme donc la grande persistance du p,p'-DDE et la faible capacité de biotransformation des grands dauphins pour dégrader ce produit.

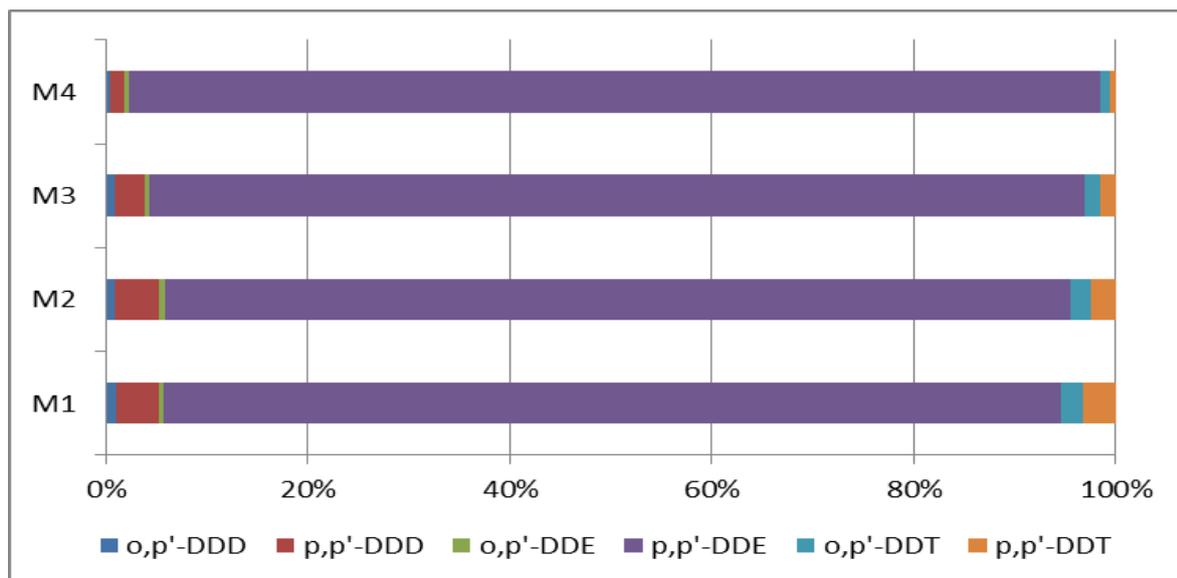


Figure 23 : Distribution en pourcentage des Σ DDTs en fonction du niveau de marquage des grands dauphins mâles du golfe normand-breton.

3.3.2 Les concentrations en HCB et Σ HCHs

Les concentrations mesurées en HCB et Σ HCHs dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton sont très faibles au regard de celles retrouvées pour les autres composés. En effet, le HCB et Σ HCHs ne représentent à eux seuls qu'environ 2 % de la somme totale en pesticides. Le test de Mann-Whitney met en évidence des concentrations en HCB significativement plus importantes chez les mâles que chez les femelles ($p < 0,034$) (Figure 24). Cette différence suggère un transfert du HCB des femelles vers leurs petits via la gestation et la lactation.

Parmi les Σ HCHs, le γ -HCH (lindane) est le composé majoritaire avec une proportion de 78 % de la somme totale en HCHs. En revanche, le β -HCH est quasi absent dans les échantillons avec des concentrations inférieures à la limite de détection dans plus de 90 % des échantillons. Les teneurs en Σ HCHs ne montrent aucune différence entre les mâles et les femelles (Mann-Whitney, $p > 0,05$).

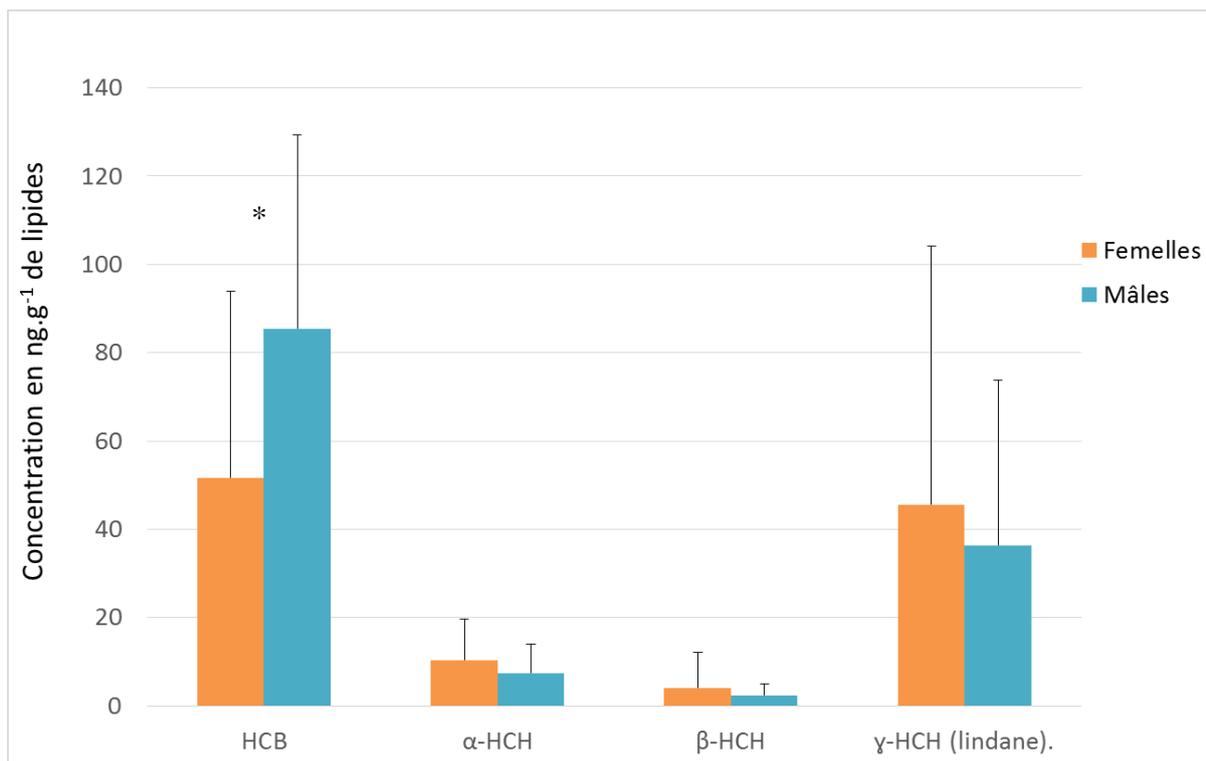


Figure 24 : Concentrations moyennes en HCB et HCHs (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards et les astérisques montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles et chez les femelles (Mann-Whitney, $p < 0,05$).

3.3.3 Les concentrations en dieldrine, chlordane et endosulfan

Au vu de la multitude de polluants organiques présents dans le milieu marin, 21 biopsies (3 femelles et 18 mâles) ont été consacrées spécifiquement à l'analyse de pesticides organochlorés supplémentaires, à savoir la dieldrine, le chlordane et l'endosulfan (Figure 25).

La dieldrine est le pesticide retrouvé en plus grande quantité après les DDTs dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton. Les niveaux de dieldrine observés chez les mâles (1 859 ng.g⁻¹ de lipides) sont significativement plus élevés que chez les femelles (180 ng.g⁻¹ de lipides) (Mann-Whitney, $p = 0,001$). La Figure 25 indique que les mâles grands dauphins sont 10 fois plus contaminés en dieldrine que les femelles, ce qui tend à prouver un transfert important de cette substance via la gestation et la lactation. En revanche, le test de Kruskal-Wallis ne met pas en évidence d'augmentation des concentrations en dieldrine avec le niveau de marquage (Kruskal-Wallis, $p = 0,211$) (Figure 26). Ce résultat peut s'expliquer par un jeu de données trop petit qui ne permet pas d'obtenir assez d'individus dans chaque catégorie (M1, M2, M3 et M4) pour révéler des différences.

L'endosulfan est un insecticide composé d'un mélange de deux isomères de conformation, l'endosulfan- α (70%) et l'endosulfan- β (30%). L'endosulfan-sulfate est, quant à lui, le produit de transformation obtenu par biodégradation. L'endosulfan- β est généralement considéré comme plus persistant dans l'environnement que l'endosulfan- α (INERIS, 2006). Les teneurs déterminées dans les biopsies de lard des grands dauphins confirment la plus forte persistance de l'endosulfan- β par rapport à l'endosulfan- α où les concentrations sont inférieures à la limite de détection. Cependant, il est important de souligner que les quantités retrouvées en

endosulfan- β restent beaucoup plus faibles en comparaison de celles des PCBs et des DDTs. La Figure 25 met en lumière des concentrations en endosulfan- β significativement supérieures chez les mâles (354 ng.g⁻¹ de lipides) que chez les femelles (51 ng.g⁻¹ de lipides) (test de Student, $p < 0,0001$). Cette différence est également constatée pour l'endosulfan-sulfate, bien que les teneurs soient plus faibles, avec 51 ng.g⁻¹ de lipides et 11 ng.g⁻¹ de lipides respectivement chez les mâles et les femelles (test de Student, $p = 0,036$). A l'instar de la dieldrine, l'endosulfan- β et l'endosulfan-sulfate ne montrent pas d'accumulation avec le niveau de marquage (endosulfan- β : Anova un facteur, $p = 0,173$; endosulfan-sulfate : Kruskal-Wallis, $p = 0,121$)

Le chlordane est un insecticide organochloré constitué d'un mélange de deux isomères, à savoir le Trans-chlordane et le Cis-chlordane. Les concentrations mesurées en Trans-chlordane chez les grands dauphins du golfe normand-breton sont de 24,4 ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles et de 0,97 ng.g⁻¹ de lipides chez les femelles. Le Cis-chlordane, quant à lui, montre des teneurs inférieures à la limite de détection. Le Trans-chlordane étant l'isomère le plus présent dans le mélange (INERIS, 2011a), cela peut expliquer l'absence du Cis-chlordane dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton.

La Figure 25 illustre la différence de concentrations en Trans-chlordane entre les mâles et les femelles. Comme pour les autres polluants organiques persistants, les mâles possèdent des taux de Trans-chlordane significativement plus élevés que les femelles (test de Student, $p < 0,0001$). En revanche, aucune différence significative n'a été mise en évidence entre les niveaux de marquage en raison des concentrations très faibles de Trans-chlordane chez les grands dauphins du golfe normand-breton (Kruskal-Wallis, $p = 0,559$).

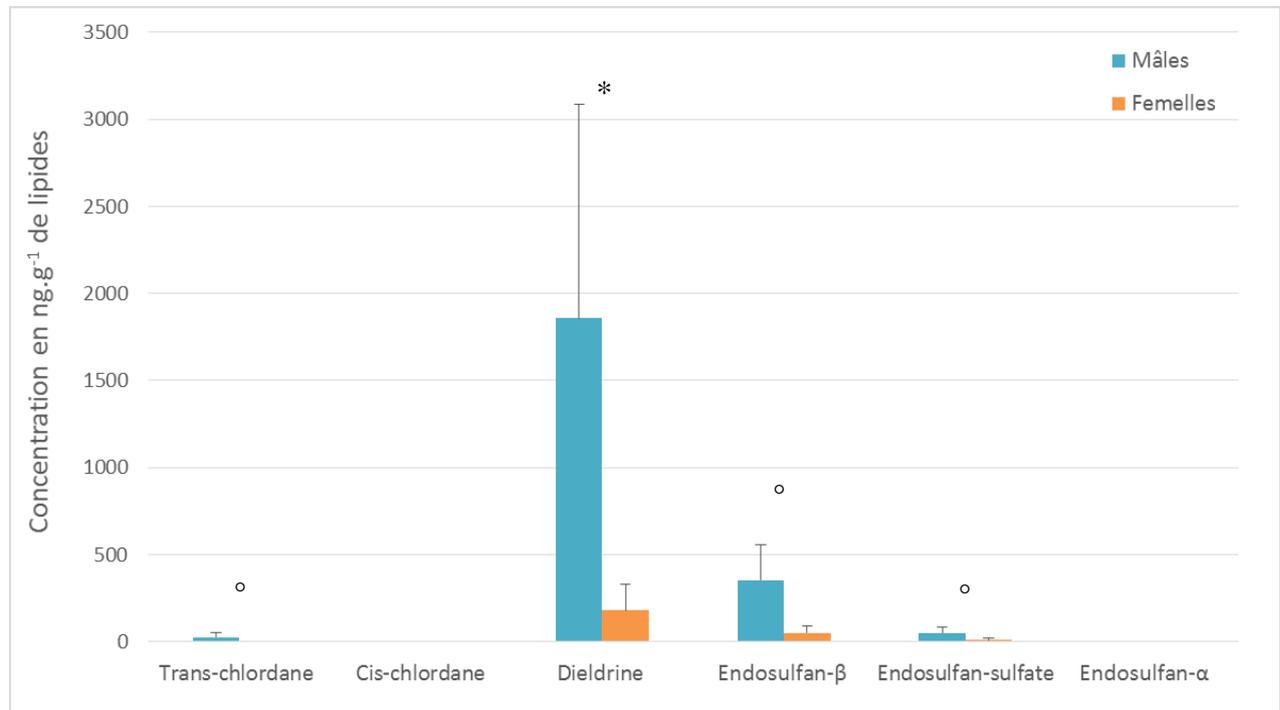


Figure 25 : Concentrations moyennes en chlordane, dieldrine et endosulfan (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards et les astérisques montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles et les femelles (selon les substances : * test de Mann-Whitney $p < 0,05$, ° test de Student $p < 0,05$).

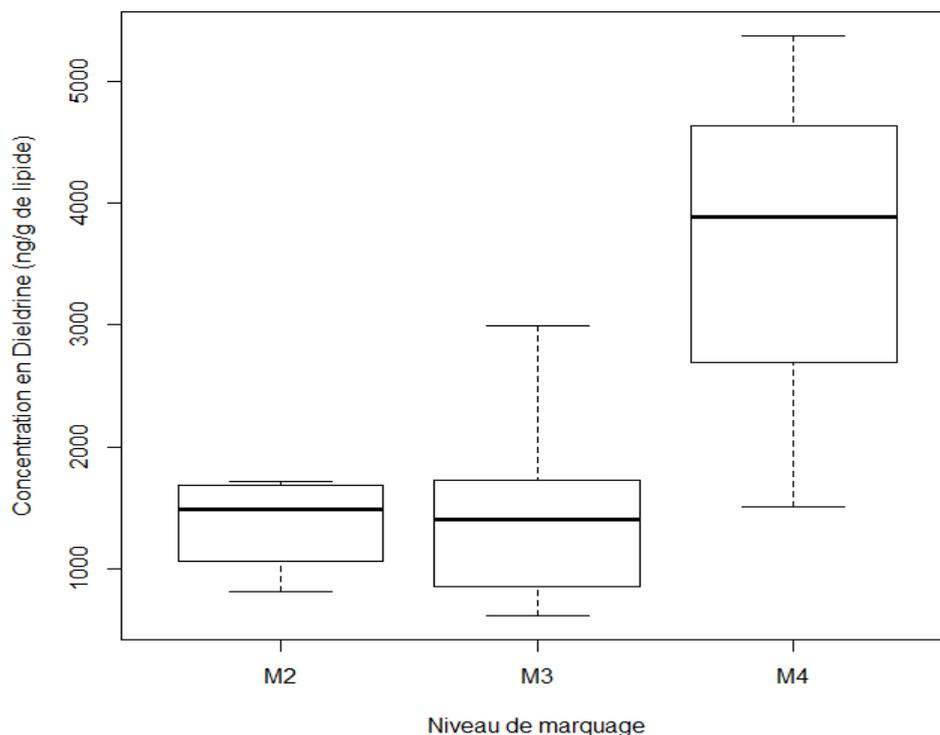


Figure 26 : Concentrations moyennes en dieldrine ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles du golfe normand-breton en fonction du niveau de marquage des individus (M2, M3 et M4). Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane, et enfin les lignes verticales sont les valeurs minimums et maximums de la distribution.

3.4 Profil de contamination en PBDEs

3.4.1 Les concentrations en Σ PBDEs

Les concentrations en Σ PBDEs représentent moins de 2 % de la somme totale en polluants organiques persistants. Elles sont donc plus faibles que celles des Σ PCBs et des Σ DDTs. Les congénères principalement retrouvés dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton sont le BDE 47, 85, 99, 100, 153 et 154 (Figure 27). Le BDE 47 est le congénère dont les concentrations sont les plus fortes avec une proportion d'environ 60 % de la somme totale en PBDEs. Il est suivi par le BDE 100, le BDE 154, le BDE 153, le BDE 99 et enfin le BDE 85. La prédominance des congénères BDE 47, 99, 100, 153, et 154 n'est pas étonnante car il s'agit des composés majoritairement présents dans la mixture commerciale penta-BDE. En revanche, les quantités en BDE 28, 66 et 183 sont extrêmement réduites : elles sont inférieures à la limite de détection dans de nombreux échantillons.

Les mesures en Σ PBDEs sont extrêmement variables d'un individu à l'autre, allant de $53,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipides à $3\,872 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipides. Ces fluctuations s'expliquent par l'influence d'un certain nombre de facteurs confondants, tels que le sexe, le statut et l'âge.

3.4.2 Les facteurs de variation

a. Influence du sexe

Tous les congénères, à l'exception du BDE 66, montrent des concentrations significativement plus fortes chez les mâles que chez les femelles (test de Student ou test de Mann-Whitney, $p < 0,05$) (Figure 27). Cette différence entre les mâles et les femelles suggère, à l'instar des autres polluants organiques persistants, un transfert des PBDEs des femelles vers leurs petits. L'absence de différence significative entre les mâles et les femelles pour le BDE 66 est probablement due aux très faibles quantités retrouvées pour ce composé, avec plus de 90 % des concentrations mesurées dans les échantillons inférieures à la limite de détection.

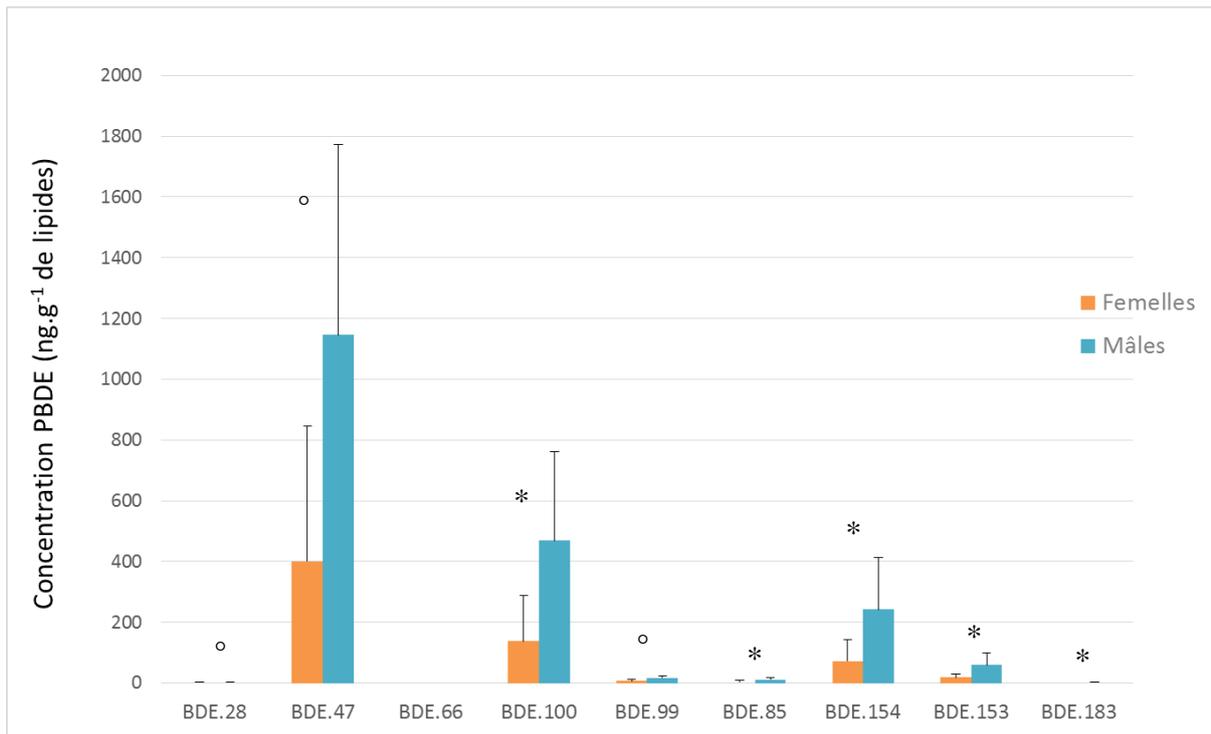


Figure 27 : Concentrations moyennes en Σ PBDE (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards. Les astérisques et les cercles montrent les différences significatives entre les concentrations chez les mâles et chez les femelles (* test de Mann-Whitney, $p < 0,05$; ° test de Student, $p < 0,05$).

b. Influence du statut

La Figure 28 illustre les différences de concentrations en Σ PBDEs dans les biopsies de lard en fonction de leur statut, à savoir adultes mâles, adultes femelles, et sub-adultes (mâles et femelles confondus). Le test statistique de Kruskal-Wallis met en évidence des teneurs en Σ PBDEs chez les adultes mâles significativement plus fortes que chez les femelles adultes ($p = 0,001$) et les sub-adultes ($p = 0,009$). Les femelles adultes possèdent, quant à elles, des concentrations significativement plus faibles en comparaison à celles des sub-adultes (Kruskal-Wallis, $p = 0,031$). Ces résultats mettent en lumière le transfert chez les femelles de grandes quantités de PBDEs vers leurs fœtus et leurs nouveau-nés via la gestation et la lactation.

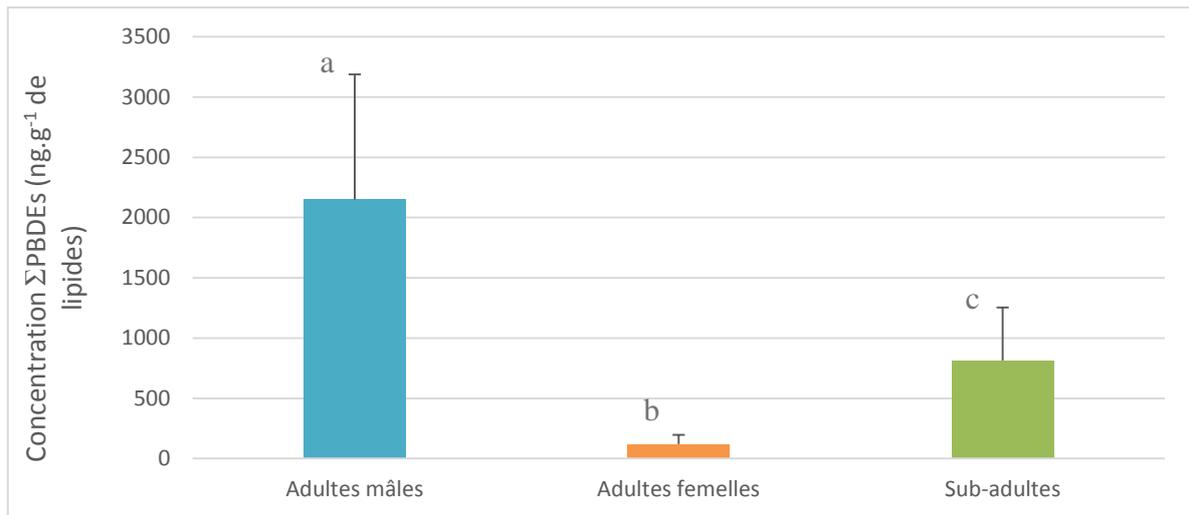


Figure 28 : Concentrations moyennes de Σ PBDEs (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du statut des individus (adultes mâles, adultes femelles, sub-adultes), (Kruskal-Wallis, post-hoc kruskalmc , les lettres représentent les groupes homogènes, a, b et c significativement différents). Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm SD

c. Influence du niveau de marquage

La Figure 29 présente les concentrations en Σ PBDEs chez les mâles en fonction du niveau de marquage des individus. Le test de Kruskal-Wallis montre des concentrations significativement plus élevées chez les individus marqués M4 que chez les individus marqués M1 ($p = 0,003$). Ces résultats prouvent que les concentrations en Σ PBDEs chez les mâles augmentent avec les niveaux de marquage, ce qui suppose une accumulation progressive des PBDEs avec l'âge.

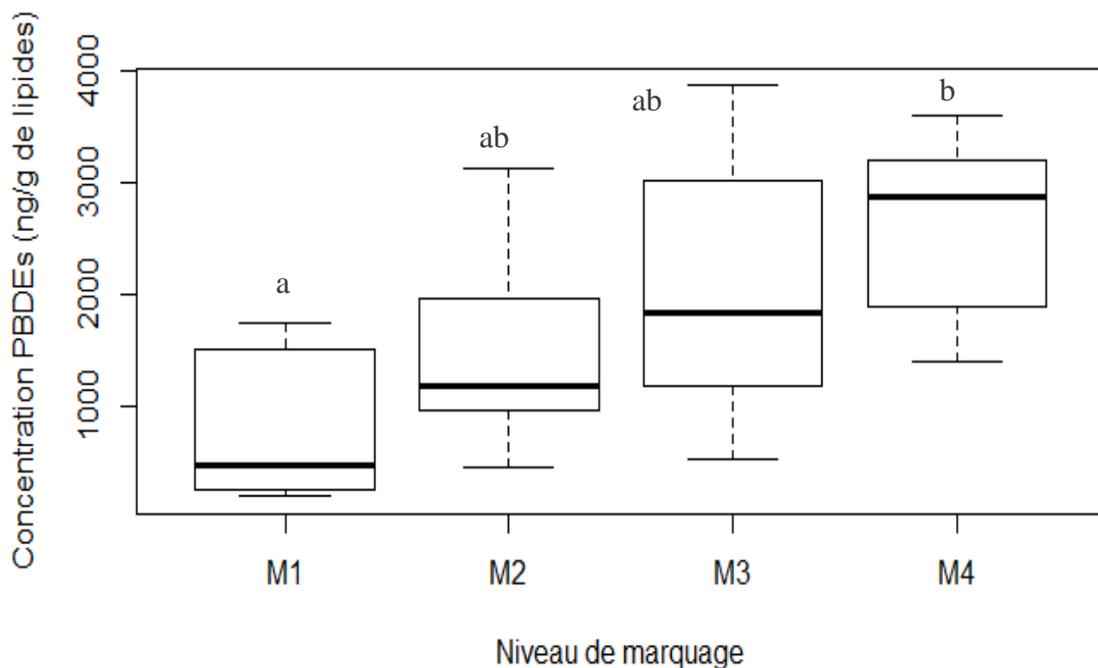


Figure 29 : Concentrations moyennes de Σ PBDEs (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles du golfe normand-breton en fonction du niveau de marquage des individus (M1, M2, M3 et M4), (Kruskal-Wallis, post-hoc kruskalmc , les lettres représentent les groupes homogènes, a et b significativement différents et ab non significatif). Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane et, enfin les lignes verticales sont les valeurs minimums et maximums de la distribution.

3.4.3 Description du profil de contamination des PBDEs

La Figure 30 illustre les proportions relatives des différents congénères en PBDEs par rapport à la somme totale en PBDEs et en fonction du statut des individus échantillonnés. Les profils de contamination en PBDEs entre les adultes mâles et les sub-adultes sont relativement similaires, seul le congénère BDE 100 présente des proportions significativement plus élevées chez les mâles adultes que chez les sub-adultes (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$). En revanche, les proportions en BDE 153 et BDE 154 sont significativement plus importantes chez les femelles adultes que chez les mâles adultes et les sub-adultes (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$). A l'inverse, les proportions en BDE 47 sont significativement plus faibles chez les femelles que chez les mâles adultes et les sub-adultes (Kruskal-Wallis $< 0,05$). Le profil singulier des femelles adultes suggère un partage sélectif des congénères en PBDEs 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 accumulent progressivement les congénères fortement bromés.

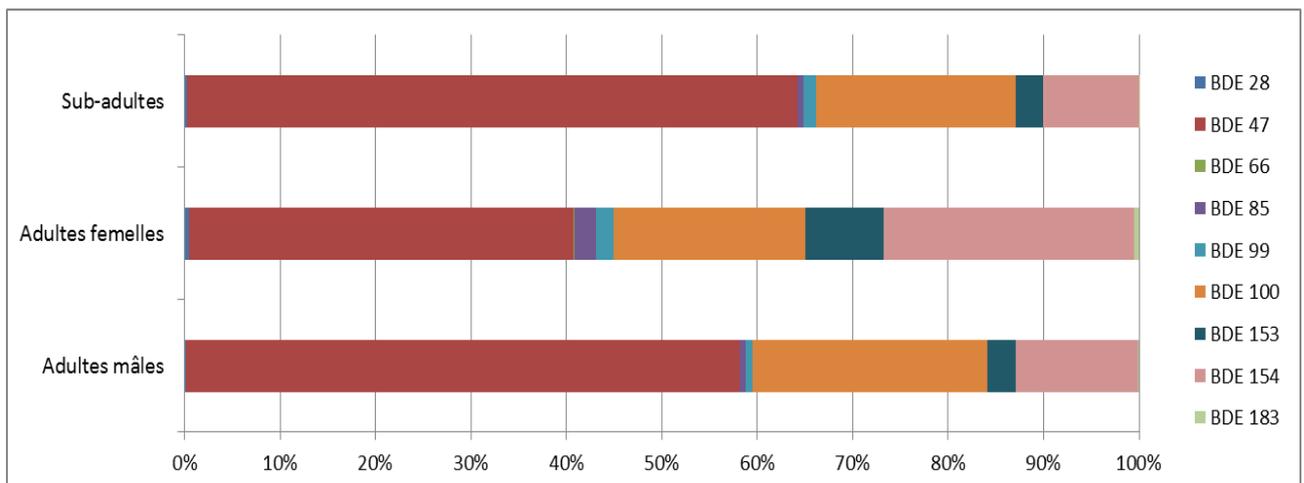


Figure 30 : Distribution en pourcentage des PBDEs dans les biopsies de lard des adultes mâles, des adultes femelles et sub-adultes grands dauphins du golfe normand-breton.

La Figure 31 présente les proportions des différents congénères en PBDEs chez les mâles grands dauphins en fonction de leur niveau de marquage. Un test ANOVA à un facteur met en évidence des proportions significativement plus élevées en BDE 100, 153 et 154 chez les mâles marqués M4 par rapport à ceux marqués M1 ($p < 0,0002$) et M2 ($p < 0,004$). Les individus marqués M3 montrent, eux aussi, des proportions plus fortes pour ces mêmes molécules au regard des individus marqués M1 ($p < 0,02$). A l'inverse, les individus marqués M4 présentent des proportions significativement plus faibles en BDE 47 que les individus marqués M1 ($p = 0,007$) et M2 ($p = 0,02$). Ces résultats témoignent d'une accumulation progressive avec l'âge des PBDEs ayant un fort degré de bromation, tels que le BDE 100, 153 et 154. Ces résultats prouvent donc que les PBDEs fortement bromés sont persistants dans les tissus vivants des grands dauphins.

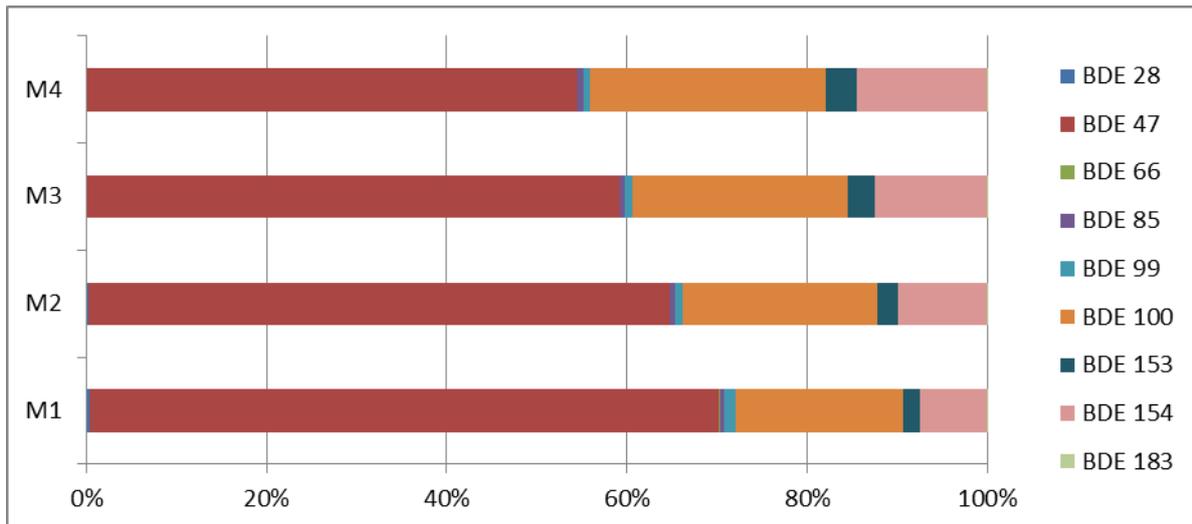


Figure 31 : Distribution en pourcentage des PBDEs en fonction du niveau de marquage des mâles grands dauphins du golfe normand-breton.

3.5 Contamination en mercure

Le mercure total (T-Hg) a été détecté et quantifié dans toutes les biopsies de peau des grands dauphins du golfe normand breton. Les concentrations mesurées sont très variables, allant de 2 452 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec à 21 293 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec (Tableau 6).

Tableau 6 : Résumé des concentrations moyennes en mercure total (T-Hg) dans les biopsies de lard issues des grands dauphins du golfe normand-breton. Les concentrations en T-Hg sont exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec. Les données sont présentées sous la forme de moyenne (mediane) \pm écart-type (valeur minimum-maximum) et n = nombre d'échantillons. La différence entre mâles et femelles est mise en évidence par la p-value du test non-paramétrique de Mann-Whitney ($p < 0,05$).

Composés	Mâles	Femelles	p-values (Mann-Whitney)
	$\mu\text{g.kg}^{-1}\text{PS}$	$\mu\text{g.kg}^{-1}\text{PS}$	
T-Hg	9 419 (9 319) \pm 3 533 (2 452 - 17 441) n=49	11 159 (9 236) \pm 5 690 (3 034 - 21 293) n=20	0,4422

3.5.1 Influence du sexe

La Figure 32 expose les concentrations moyennes obtenues dans les biopsies de peau en fonction des mâles et des femelles. Le test de Mann-Whitney ne met aucune différence significative entre les quantités en T-Hg des mâles et celles des femelles ($p=0,442$). Cependant, les femelles montrent une tendance non significative à accumuler des concentrations plus fortes en T-Hg par rapport aux mâles (Tableau 6).

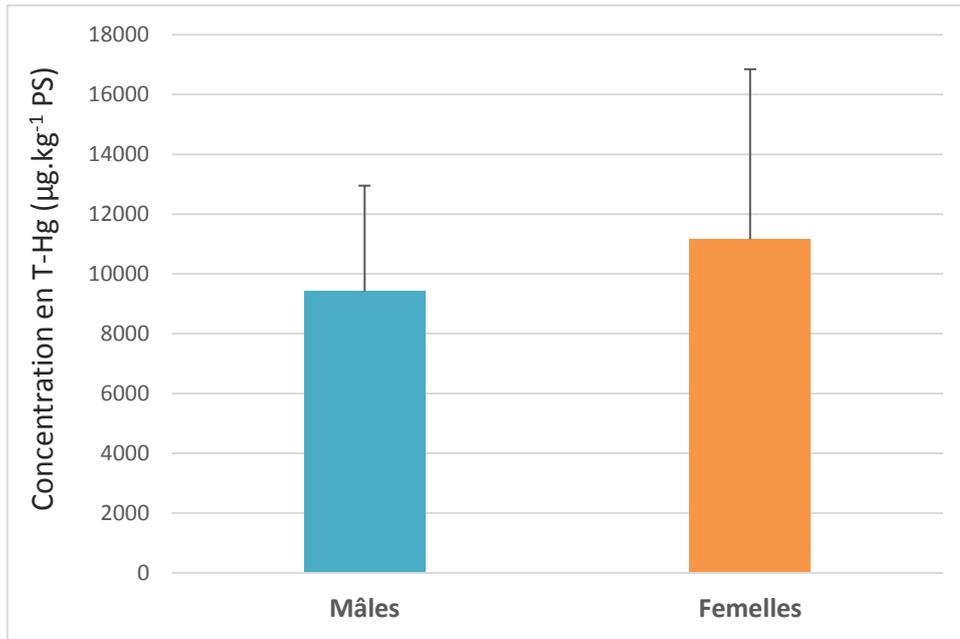


Figure 32 : Concentrations moyennes en T-Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) dans les biopsies de peau des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe des individus. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

3.5.2 Influence du statut

La Figure 33 illustre les différences de concentration en T-Hg en fonction du statut et du sexe des individus échantillonnés. Aucune des catégories de sexe et de statut n'a présenté de différence significative dans les teneurs en T-Hg. Les concentrations chez les femelles adultes et chez les femelles sub-adultes semblent tout de même plus importantes que chez les mâles adultes et les mâles sub-adultes.

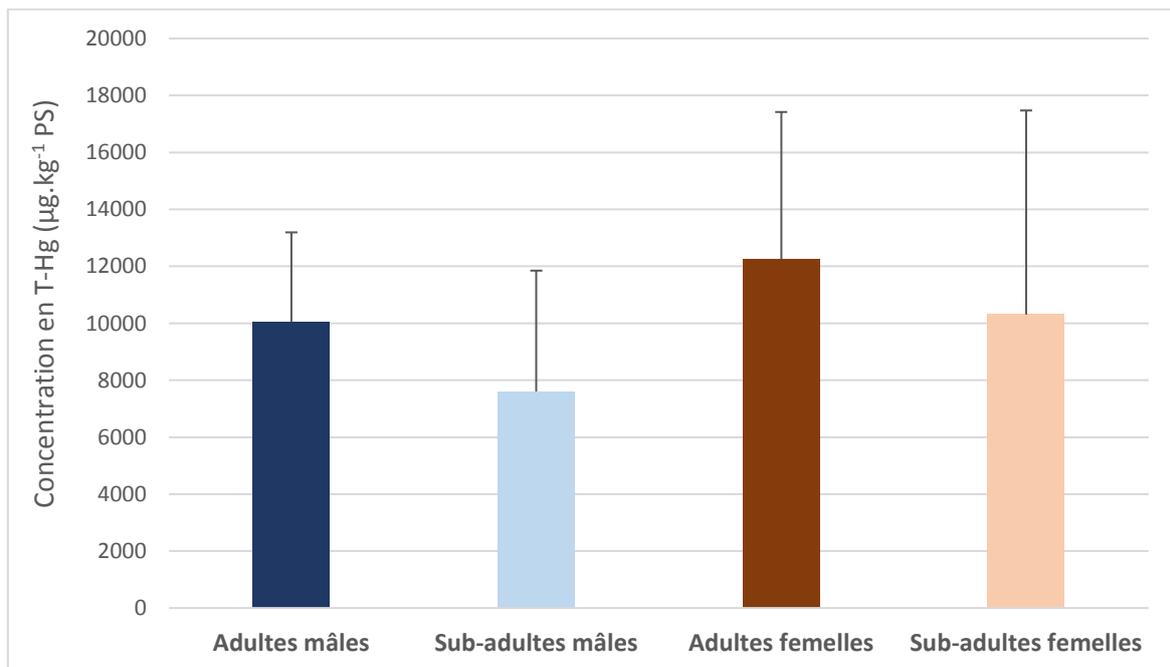


Figure 33 : Concentrations moyennes en T-Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) dans les biopsies de peau issues des grands dauphins du golfe normand-breton en fonction du sexe et du statut des individus (adultes mâles, sub-adultes mâles, adultes femelles et sub-adultes femelles). Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

3.5.3 Influence du niveau de marquage

Les concentrations en T-Hg retrouvées dans les peaux des mâles grands dauphins du golfe normand-breton sont significativement plus fortes chez les individus marqués M4 que chez les animaux marqués M1 (ANOVA à un facteur, $p=0,015$) (Figure 34). Les individus marqués M4 ($11700 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) sont environ deux fois plus contaminés en T-Hg que les M1 ($6700 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) ce qui tend à prouver l'augmentation des concentrations en T-Hg avec l'âge.

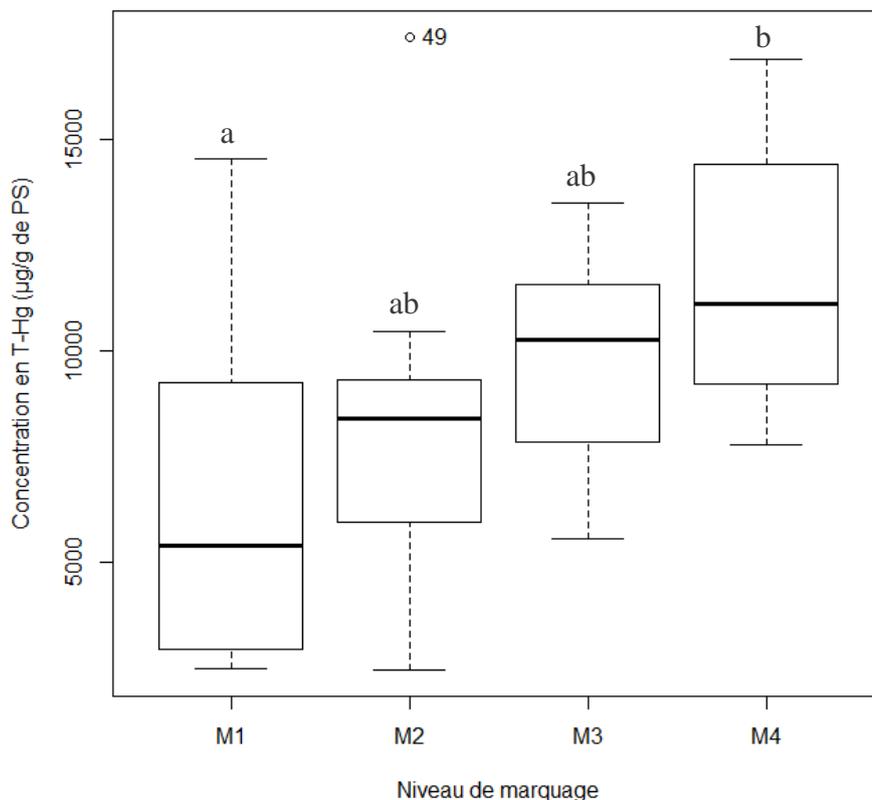


Figure 34 : Concentrations moyennes T-Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) dans les biopsies de peau des grands dauphins mâles du golfe normand-breton en fonction du niveau de marquage des individus (M1, M2, M3 et M4), (Kruskal-Wallis, post-hoc *kruskalmc*, les lettres représentent les groupes homogènes, a et b significativement différents et ab non significatif). Le bas et le haut de la boîte à moustache représentent le premier et le troisième quartile, la ligne en gras indique la médiane, et enfin les lignes verticales sont les valeurs minimums et maximums de la distribution.

3.5.4 Influence des isotopes stables

La Figure 35 met en relation les concentrations T-Hg avec les isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) dans l'ensemble des biopsies issues des grands dauphins du golfe normand-breton (mâles et femelles confondus). Le test de corrélation de Pearson montre une corrélation positive significative entre les quantités en T-Hg et $\delta^{13}\text{C}$ ($p < 0,0001$, $r^2 = 0,63$) et $\delta^{15}\text{N}$ ($p < 0,0001$, $r^2 = 0,48$). Ces résultats révèlent l'existence d'une relation entre les concentrations en T-Hg et les isotopes stables, c'est-à-dire que l'augmentation des valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ dans les tissus traduit une élévation des teneurs en T-Hg.

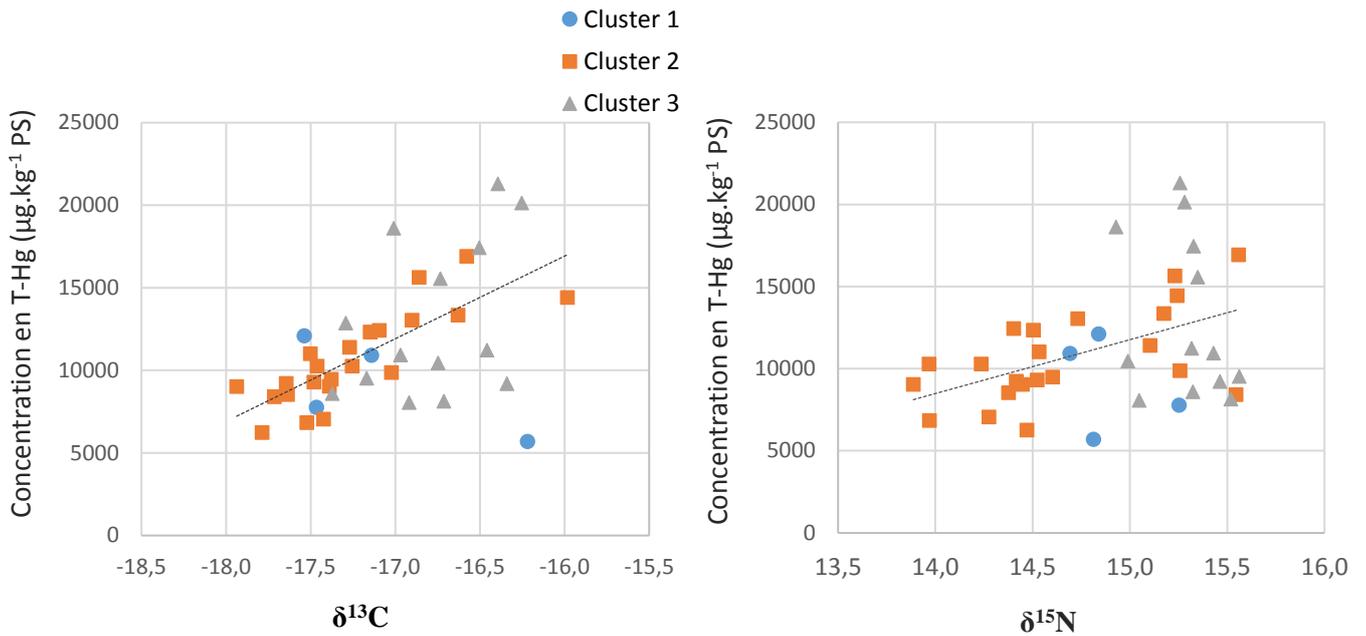


Figure 35 : Relation entre les isotopes stables du carbone, $\delta^{13}\text{C}$ (‰), et de l'azote, $\delta^{15}\text{N}$ (‰), et les concentrations en T-Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) chez les grands dauphins du golfe normand-breton.

3.5.5 Influence de la structure sociale

Les concentrations en T-Hg ne semblent pas être influencées par les clusters mis en évidence par la structure sociale (Figure 36). En effet, aucune différence significative de concentration n'a été montrée entre les clusters, et ce, pour aucune catégorie de sexe et de niveau de marquage (ANOVA trois facteurs, $p > 0,05$). Néanmoins, le cluster 3 présente, bien que non significativement, des teneurs en T-Hg légèrement plus élevées que les deux autres clusters.

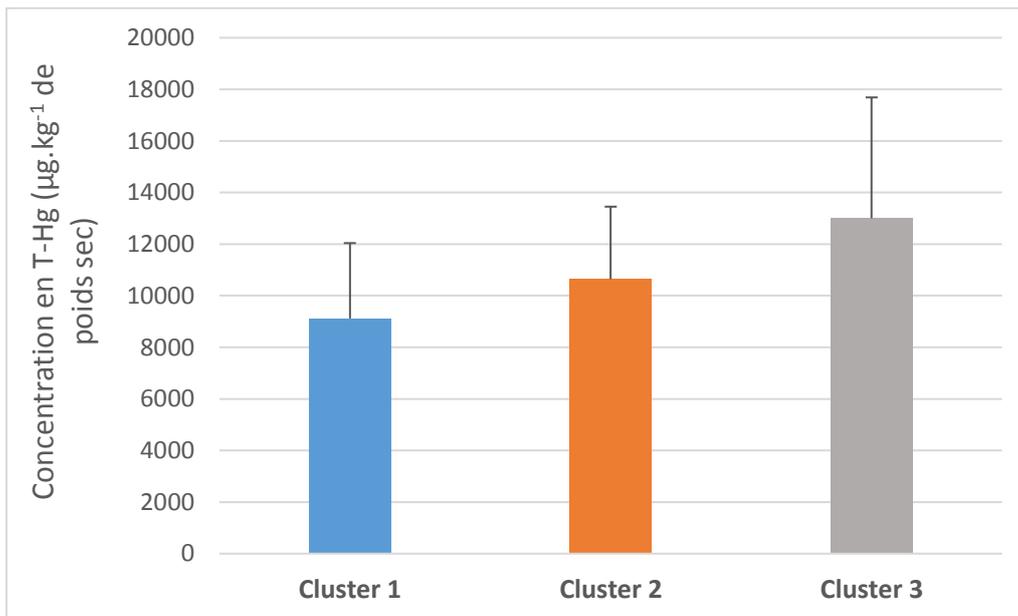


Figure 36 : Concentrations en T-Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) dans les biopsies de peau des grands dauphins mâles et femelles du golfe normand-breton en fonction des clusters 1, 2 et 3. Les barres d'erreur représentent les écarts standards.

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 sur la contamination chimique des grands dauphins du golfe normand-breton, il nous paraît important de rappeler ici quelques choix méthodologiques incontournables.

Premièrement, cette étude repose sur des biopsies collectées au cours de nombreuses campagnes en mer réalisées par le GECC. Le prélèvement de biopsies est une méthode de plus en plus plébiscitée car elle est non-destructive et permet de récolter des échantillons chez les mammifères marins vivants dans leur milieu naturel. Ce sont des petits morceaux (~200 mg) de l'épiderme et du tissu graisseux supérieur, prélevés à l'aide d'un trépan et d'une arbalète. Cette procédure permet d'obtenir un grand nombre d'échantillons de meilleure qualité que les échantillons issus d'un échouage, ces derniers étant soumis à des dégradations physiques et biologiques.

Néanmoins, les biopsies présentent aussi des limites. En effet, il est difficile d'obtenir un prélèvement avec toutes les différentes couches de lard. La structure et la composition des lipides peuvent donc différer entre la couche supérieure et inférieure du lard et, ainsi, influencer les concentrations en contaminants. A la différence des biopsies, les échantillons issus d'échouages permettent de collecter toutes les couches de lard. Dans la littérature scientifique, les prélèvements effectués sur des animaux échoués sont plus couramment étudiés. Il convient donc de garder à l'esprit qu'au moment de comparer nos résultats avec d'autres travaux, la méthode d'échantillonnage diffère et que cette différence peut constituer un biais dans l'interprétation des résultats.

Deuxièmement, ce travail s'appuie sur une collaboration avec le laboratoire d'océanologie de l'Université de Liège (LMS/LEA – CART, ULg). Cette structure, spécialisée dans le domaine de l'écotoxicologie, possède une longue expérience dans l'analyse de polluants dans les tissus des mammifères marins. Cette collaboration nous a permis d'utiliser leurs protocoles et leur matériel analytique afin d'obtenir des résultats fiables pour les polluants organiques persistants et le mercure. Néanmoins, certaines molécules sont très difficiles à extraire, à purifier et à analyser sans interférence. Nous avons rencontré, dans le cadre de cette étude, une difficulté de ce genre avec l'endosulfan- α . Cette molécule, qui se dégrade facilement, a coélué au moment de la purification avec une molécule interférente. A la spectrométrie de masse, il ne nous a pas été possible d'améliorer l'analyse et de séparer ces deux molécules car elles possèdent des ions similaires et des temps de rétention très proches. Cet exemple montre à quel point il est délicat de mettre en place des procédés analytiques pour certains composés.

A cela s'ajoute le fait que les procédures analytiques pour la mesure des contaminants varient d'un laboratoire à l'autre, de même que la sensibilité de l'analyseur. Ces divergences peuvent influencer les concentrations en polluants et introduire un biais au moment de la comparaison des résultats avec d'autres publications.

Troisièmement, il a fallu limiter le nombre d'analyses de contaminants pour des raisons financières. Rappelons, en effet, que l'étude de la contamination chimique représente un coût très important et que certaines analyses peuvent s'avérer particulièrement onéreuses. C'est

pourquoi, dans le cadre de cette étude, les analyses en composés de type dioxine ont été limitées à un nombre restreint de biopsies (12).

4.2 Résumé des résultats

Les résultats obtenus montrent de manière évidente que les grands dauphins du golfe normand-breton sont non seulement exposés aux contaminants, mais aussi qu'ils les accumulent également dans leurs tissus et certains en grandes quantités, à l'exemple des polluants organiques persistants et des éléments métalliques.

Parmi les polluants organiques persistants, on constate que ce sont les PCBs qui sont majoritairement présents dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton. Viennent ensuite, avec des niveaux 12 fois plus faibles par rapport aux PCBs, les DDTs puis par ordre décroissant, les PBDEs > Dieldrine > Endosulfan > HCHs > HCB > Chlordane > Furanes et, enfin, les Dioxines (Tableau 3, 4 et 7).

Concernant les éléments métalliques, les quantités de mercure dans les biopsies de peau s'avèrent également très élevées. Cette étude montre également que les teneurs des différents composés sont très variables d'un individu à l'autre. Ces variations interindividuelles chez les grands dauphins du golfe normand-breton peuvent être expliquées par de nombreux facteurs, tels que les caractéristiques de leur habitat, leur régime alimentaire, leur sexe, leur âge ou encore leur état de santé.

Tableau 7 : Résumé des analyses en polluants organiques persistants dans lard et du mercure total dans la peau des grands dauphins du golfe normand-breton.

Composés	Mâles	Femelles
	ng.g ⁻¹ de lipides	ng.g ⁻¹ de lipides
Σ6PCBs	132 940 (114 005) ± 78 899 (17 518 - 393 044) n=47	64 504 (51 436) ± 74 087 (4 455 - 270 055) n=11
ΣPBDEs	1 946 (1 784) ± 1 070 (194,8 - 3 872) n=47	638,5 (213,5) ± 685,8 (51,3 - 2 143) n=11
ΣDDTs	11 080 (8 386) ± 10 846 (1 644 - 74 333) n=47	4 668 (4 331) ± 4 009 (361,9 - 15 443) n=11
ΣHCHs	46,5 (33,7) ± 41,2 (7,4 - 228,7) n=47	60,1 (27,8) ± 73,5 (12,3 - 257,9) n=11
HCB	85,6 (80,7) ± 43,6 (17,9 - 271,4) n=47	51,6 (50) ± 42,2 (6,5 - 119,6) n=11
ΣChlordane	24,4 (15,4) ± 27,7 (3,93 - 99) n=18	0,97 (1,04) ± 0,2 (0,74 - 1,12) n=3
Dieldrine	1 859 (1 621) ± 1 225 (614,8 - 5 377) n=18	180,1 (136,8) ± 147,3 (59,2 - 344,2) n=3
ΣEndosulfan	405,1 (349,9) ± 214 (180,8 - 872,7) n=18	62,4 (76,7) ± 44,3 (12,7 - 97,8) n=3
PCDD/F et DL-PCBs (pg.g⁻¹ de lipides)	8 056 350 (7 610 202) ± 940 701 (7 231 372 - 9 656 518)	2 616 620 (1 645 027) ± 2 164 692 (1 107 950 - 5 096 883)
T-Hg (µg.kg⁻¹)	9 419 (9 319) ± 3 533 (2 452 - 17 441) n=49	11 159 (9 236) ± 5 690 (3 034 - 21 293) n=20

4.3 Les facteurs de variation écologiques et physiologiques

4.3.1 Influence de la zone géographique

a. Les PCBs

A partir de 1930, les PCBs ont été massivement utilisés dans l'industrie (transformateurs électriques, condensateurs, matières plastiques, lubrifiants...) sous forme de mélanges techniques tels que l'Aroclor et le Phénochlor (INERIS, 2012). Le succès des PCBs s'explique par leur grande stabilité thermique et chimique ainsi que par leurs propriétés diélectriques. La quantité totale de PCBs produite dans le monde a été estimée à 1,5 million de tonnes, dont 97 % employés dans l'hémisphère nord (Li et al., 2007 ; Tanabe et al., 1988). Les PCBs forment une famille de 209 congénères et se répartissent selon deux catégories : les PCBs de type dioxine (PCB-DL) et les autres PCBs (PCB-NDL) incluant les 6 PCBs indicateurs ($\Sigma 6$ PCBs). Les PCB-DL ont une structure et un comportement très similaires aux dioxines, c'est pourquoi nous avons choisi dans cette étude de les classer avec les composés de type dioxine (voir 4.3.1.b).

En France, la vente et l'acquisition de PCBs, ou d'appareils contenant des PCBs, sont interdites depuis 1987. Mais déjà depuis 1960, le nombre des publications scientifiques relatives à l'accumulation des PCBs chez les mammifères marins n'a cessé d'augmenter. Holden et Marsden (1967) ont démontré que les PCBs et d'autres polluants anthropiques étaient présents dans les tissus de tous les mammifères marins, même ceux des régions non habitées comme l'Antarctique. En effet, les PCBs sont très persistants dans l'environnement et sont lipophiles, c'est-à-dire qu'ils tendent à se bioaccumuler dans les tissus. Cela explique leur distribution et leur transport dans les écosystèmes, ainsi que leur accumulation dans les tissus graisseux riches en lipides des mammifères marins.

Il n'existe, dans la littérature scientifique, aucune étude sur la contamination des grands dauphins par les PCBs sur la côte Atlantique et Manche française. Le travail présenté ici traite donc pour la première fois de la contamination des grands dauphins en mer de la Manche. Il met en évidence des taux en PCBs moyens très importants de 64 504 ng.g⁻¹ de lipides chez les femelles et de 132 940 ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles, soit le double. Les teneurs s'étendent de 17 518 à 393 044 ng.g⁻¹ de lipides.

Les résultats obtenus en PCBs concordent avec les concentrations retrouvées dans la littérature pour d'autres zones géographiques. Une étude récente de Jepson et al. (2016) présente les concentrations en PCBs chez le grand dauphin dans plusieurs régions d'Europe. Ces auteurs retrouvent des teneurs moyennes en PCBs de 91 810 ng.g⁻¹ de lipides, 176 940 ng.g⁻¹ de lipides, 96 610 ng.g⁻¹ de lipides et 46 870 ng.g⁻¹ de lipides chez les grands dauphins mâles échoués respectivement au pays de Galles, en Angleterre (côte atlantique), en Ecosse et en Irlande. Nos résultats sont donc assez proches de ceux de Jepson et al. (2016) sur les côtes atlantiques anglaises. Une autre étude, de Berrow et al. (2002), basée sur des biopsies, indique des concentrations en PCBs de 29 500 ng.g⁻¹ de lipides chez les grands dauphins mâles issus de la population sédentaire de l'estuaire du Shannon en Irlande. Au regard de ces résultats, la population des grands dauphins du golfe normand-breton semble donc beaucoup plus contaminée que celle de l'estuaire du Shannon, mais aussi du Pays de Galles, de l'Ecosse et d'Irlande.

Certains auteurs ont également mesuré les quantités de PCBs chez les grands dauphins mâles échoués dans le nord-ouest de la péninsule ibérique. On constate alors que les concentrations en PCBs sont globalement plus faibles que chez les grands dauphins mâles du golfe normand-breton, à savoir $62\,100\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides en Galice et au nord du Portugal (Mendez-Fernandez et al., 2014), $85\,730\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides sur l'ensemble de la côte portugaise et $118\,920\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides au nord-ouest de l'Espagne (Jepson et al., 2016). Dans les îles Canaries, Garcia-Alvarez et al. (2014) mettent en avant des teneurs de $103\,822\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides dans des biopsies de grands dauphins (mâles et femelles confondus). En mer Méditerranée, les teneurs en PCBs sont très variables selon les études. Par exemple, Borrell et al., (2006) obtiennent des concentrations chez les grands dauphins échoués (mâles et femelles confondus) de $161\,230\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides sur les côtes Catalanes et de $117\,340\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides aux îles Baléares, alors que Corsolini et al. (1995) font état de teneurs moyennes extrêmes de $1\,000\,000\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez cinq grands dauphins mâles échoués sur les côtes italiennes.

Enfin, les concentrations mesurées chez les grands dauphins d'autres continents sont, d'une manière générale, beaucoup plus faibles que celles retrouvées en Europe. Ainsi, des biopsies réalisées sur des grands dauphins mâles en Caroline du Sud aux Etats-Unis présentent des teneurs moyennes de $94\,000\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides (Fair et al., 2010). Des grands dauphins mâles échoués révèlent, quant à eux, des concentrations de $5\,910\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides à Sao Paulo au Brésil (Yogui et al., 2010), de $16\,063\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides au Queensland en Australie (Vetter et al., 2001), de $12\,830\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides en Mer de Chine (Parsons et Chan, 2001), de $1\,200\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides dans le Golfe du Bengale en Inde (Tanabe et al., 1993), et de $2\,600\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides en Afrique du Sud (côte Atlantique) (de Kock et al., 1994).

A notre connaissance, seuls les travaux de Pierce et al. (2008) traitent de la contamination en PCBs chez les cétacés échoués sur la côte Atlantique et Manche française. Cette étude, toutefois, ne porte que sur les femelles de dauphin commun et de marsouin commun avec respectivement des concentrations de $13\,700\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides et de $13\,800\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides. A titre de comparaison, on constate que les quantités en PCBs mesurées chez les grands dauphins femelles de notre étude ($64\,504\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides) sont très supérieures. Cela s'explique à la fois par des divergences inter-espèces et par une utilisation de l'habitat différente. En effet, les grands dauphins du golfe normand-breton sont côtiers et sédentaires. Au contraire des dauphins communs et des marsouins, ils vivent tout au long de l'année dans un espace à forte activité industrielle, agricole, urbaine et proche de l'estuaire de la Seine, ce qui entraîne une accumulation importante des polluants dans leurs tissus. Comme le montrent plusieurs études, tels que le réseau international Pellet watch (IPW : <http://www.pelletwatch.org>), le suivi de la contamination de l'AESN (AESN, 2008), ou encore l'étude de Minier et al. (2006) sur les moules zébrées, la Seine est un des fleuves les plus contaminés au monde en PCBs. Notons également que l'Ifremer a mis en place, au niveau national, un réseau de veille de la contamination des moules et des huîtres sur le littoral français (ROCCH) qui met en lumière l'extrême pollution de l'estuaire de la Seine et de ses environs (<http://www.ifremer.fr>). A l'inverse, toujours d'après le réseau ROCCH, les moules prélevées dans l'Ouest Cotentin présentent des concentrations faibles en PCBs, ce qui semble donc confirmer l'implication de l'estuaire de la Seine comme source principale de contamination pour les grands dauphins du golfe normand-breton.

Si certains travaux tendent à prouver que le panache de la Seine remonte au Nord-Ouest vers la mer du Nord (Avoine et Crevel, 1985), la pollution chimique, toutefois, ne semble pas suivre ce courant. En effet, de nombreux processus, autres que les courants, peuvent influencer le transport et la dissémination des contaminants dans l'environnement. Les grands dauphins du golfe normand-breton sont des espèces mobiles qui fréquentent et se nourrissent dans la baie de Seine. Il paraît donc fort probable que les concentrations très importantes en PCBs mesurées chez les grands dauphins du golfe normand-breton résultent du déversement important de ces composés dans la mer de la Manche via l'estuaire de la Seine. Pour l'instant, cependant, aucune étude ne le confirme.

Au regard de ces résultats, les grands dauphins du golfe normand-breton apparaissent comme une des populations de grands dauphins, et de cétacés en général, les plus contaminées en PCBs du monde. Comme le montre la Figure 37, les concentrations en PCBs sont particulièrement élevées chez les mâles adultes marqués M4 de la population du golfe normand-breton. Toutefois, cette réalité doit être nuancée car la comparaison avec les autres populations de cétacés du globe reste difficile et inégale. En effet, la contamination n'est pas un sujet fréquemment étudié chez ces animaux, en raison principalement des coûts des analyses et de la difficulté de l'échantillonnage.

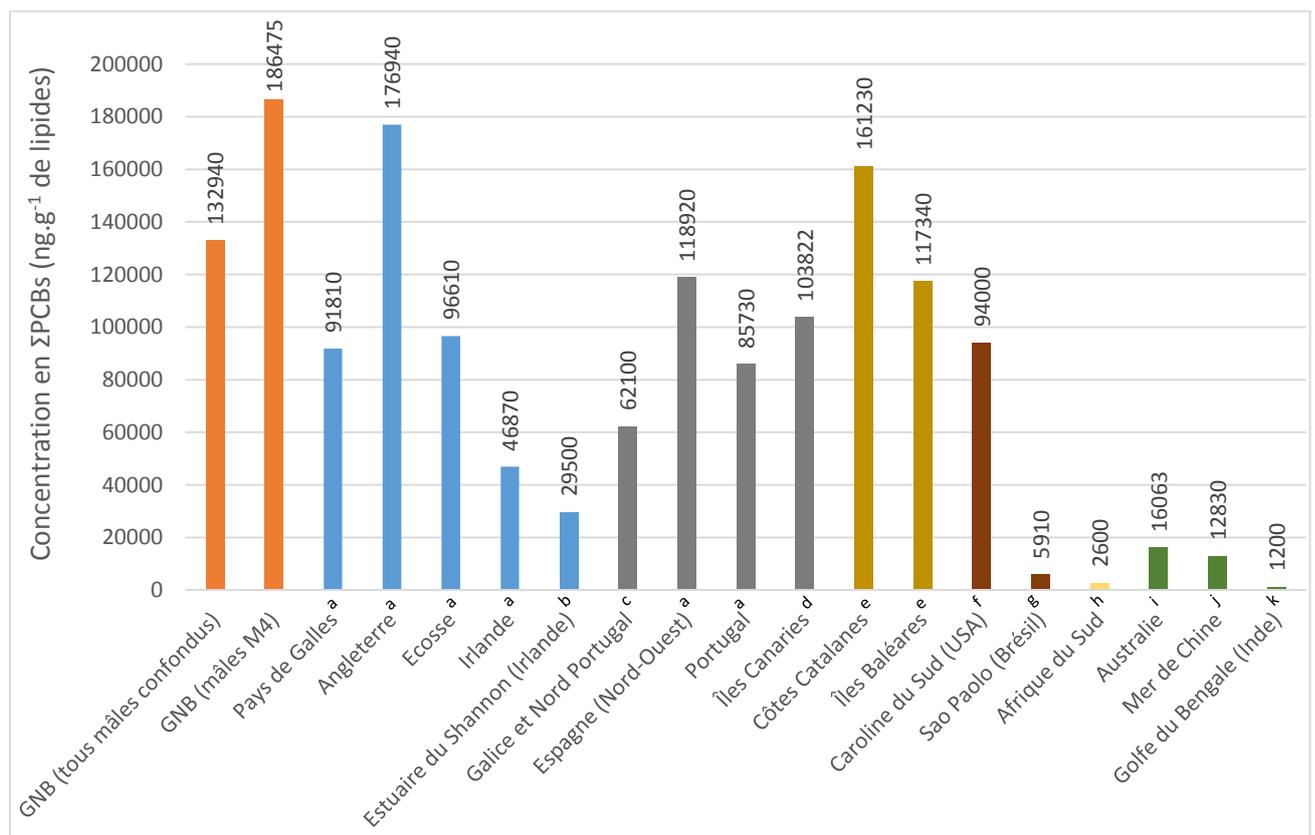


Figure 37 : Concentrations moyennes en PCBs (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles (tous les mâles confondus : n=47 ; mâles marqués M4 : n=12) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aJepson et al., 2016 (Pays de Galles : n=4 ; 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) ; ^fFair et al., 2010 (n=36) ; ^gYogui et al., 2010 (n=1) ; ^hde Kock et al., 1994 (n=5) ; ⁱVetter et al., 2001 (n=2) ; ^jParsons et chan, 2001 (n=1) ; ^kTanabe et al., 1993 (n=2).

b. Les composés de type dioxine

Les PCDDs (dioxines) et les PCDFs (furanes) sont des sous-produits formés involontairement lors de nombreux procédés industriels (incinérateurs municipaux, échappement de véhicules automobiles, industries métallurgiques et chimiques). L'origine des PCDD/Fs et des PCB-DL est donc très différente puisque ces derniers sont introduits volontairement dans les mêmes mélanges industriels que les PCB-NDL (voir 4.2.1.a). Les PCDDs, PCDFs et PCB-DL ont des comportements et des mécanismes de toxicité similaires, c'est pourquoi ils sont regroupés ensemble dans cette étude.

Les composés de type dioxine (PCDDs, PCDFs et PCB-DL) sont extrêmement lipophiles, toxiques et résistants à la biodégradation. Les concentrations en PCDDs, PCDFs et PCB-DL, mesurées dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles du golfe normand-breton sont respectivement de 60,3 pg.g⁻¹ de lipides, 281,8 pg.g⁻¹ de lipides et de 8 056 007 pg.g⁻¹ de lipides.

La littérature scientifique portant sur les composés de type dioxine chez les mammifères marins est très limitée (Figure 38 et 39). A notre connaissance, une seule étude de Damseaux et al. (2014) reporte les concentrations moyennes en composés de type dioxine dans le lard des grands dauphins. Les analyses ont été réalisées sur des biopsies de lard des grands dauphins mâles résidents dans le Key-West en Floride (Etats-Unis) et les teneurs sont de 135 pg.g⁻¹ de lipides pour les PCDD/Fs et de 739 001 pg.g⁻¹ de lipides pour les PCB-DL (Damseaux et al., 2014). Il apparaît, au regard de ces résultats, que les grands dauphins du golfe normand-breton sont donc beaucoup plus contaminés pour ces composés, avec des mesures plus de deux fois supérieures pour les PCDD/Fs et 10 fois supérieures pour les PCB-DL, par rapport aux grands dauphins de Floride. Une autre étude de Garcia-Alvarez et al. (2014) traite des concentrations en PCB-DL chez des grands dauphins biopsiés dans les îles Canaries (mâles et femelles confondus) de 4 597 000 pg.g⁻¹ de lipides. Ces teneurs sont donc légèrement plus faibles que celles retrouvées chez les grands dauphins du golfe normand-breton.

Les études concernant d'autres espèces de mammifères marins échoués révèlent d'une manière générale des niveaux en composés de type dioxine plus faibles (Figure 38 et 39). A titre d'exemple, les concentrations sont de 18 pg.g⁻¹ de lipides en PCDD/Fs et de 1 085 000 pg.g⁻¹ de lipides en PCB-DL chez les marsouins communs mâles en mer Baltique (Berggren et al., 1999), de 216 pg.g⁻¹ de lipides en PCDD/Fs chez les phoques communs en Colombie-Britannique (Ross et al., 2004), de 40 pg.g⁻¹ de lipides en PCDD/F et de 29 000 pg.g⁻¹ de lipides en PCB-DL chez les cachalots en Tasmanie (Gaus et al., 2005), et, enfin, de 139 pg.g⁻¹ de lipides en PCDD/Fs et de 1 816 000 pg.g⁻¹ de lipides en PCB-DL chez les globicéphales noirs biopsiés en mer Méditerranée (Pinzone et al., 2015)

Dorneles et al. (2013) ont étudié les concentrations en composés de type dioxine chez une autre espèce de dauphins côtiers, le dauphin de Guyane, dans la baie de Guanabara à Rio de Janeiro au Brésil. Cette population de dauphin de Guyane est considérée à ce jour comme l'une des plus contaminée en PCB-DL avec des concentrations chez les mâles de 13 080 000 pg.g⁻¹ de lipides (Figure 39). Ces concentrations, bien que plus importantes, demeurent très proches de celles observées chez les grands dauphins du golfe normand-breton ce qui paraît préoccupant pour la santé de la population.

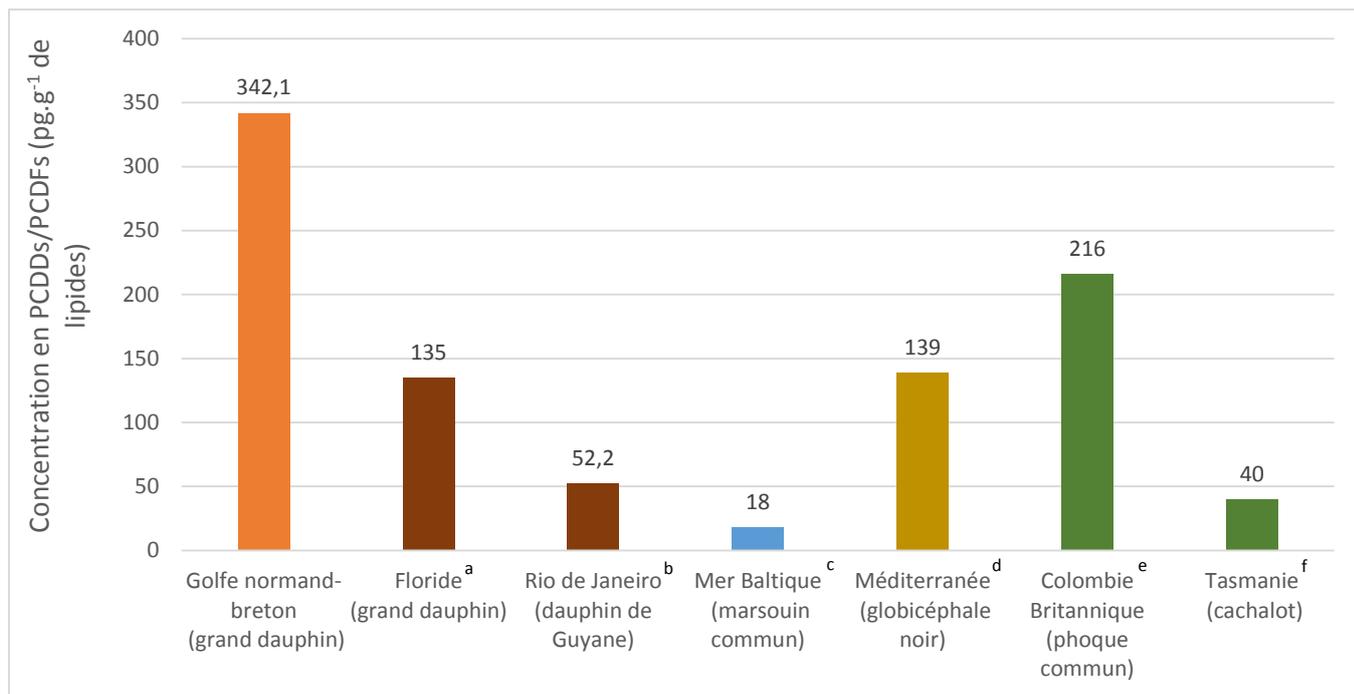


Figure 38 : Concentrations moyennes en PCDDs/PCDFs (pg.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles du golfe normand-breton (n=9) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aDamseaux et al., 2014 (n=6) ; ^bDorneles et al., 2013 (n=7) ; ^cBerggren et al., 1999 (n=47) ; ^dPinzone et al., 2015 (n=15) ; ^eRoss et al., 2004 (n=22) ; ^fGaus et al., 2005 (n=7).

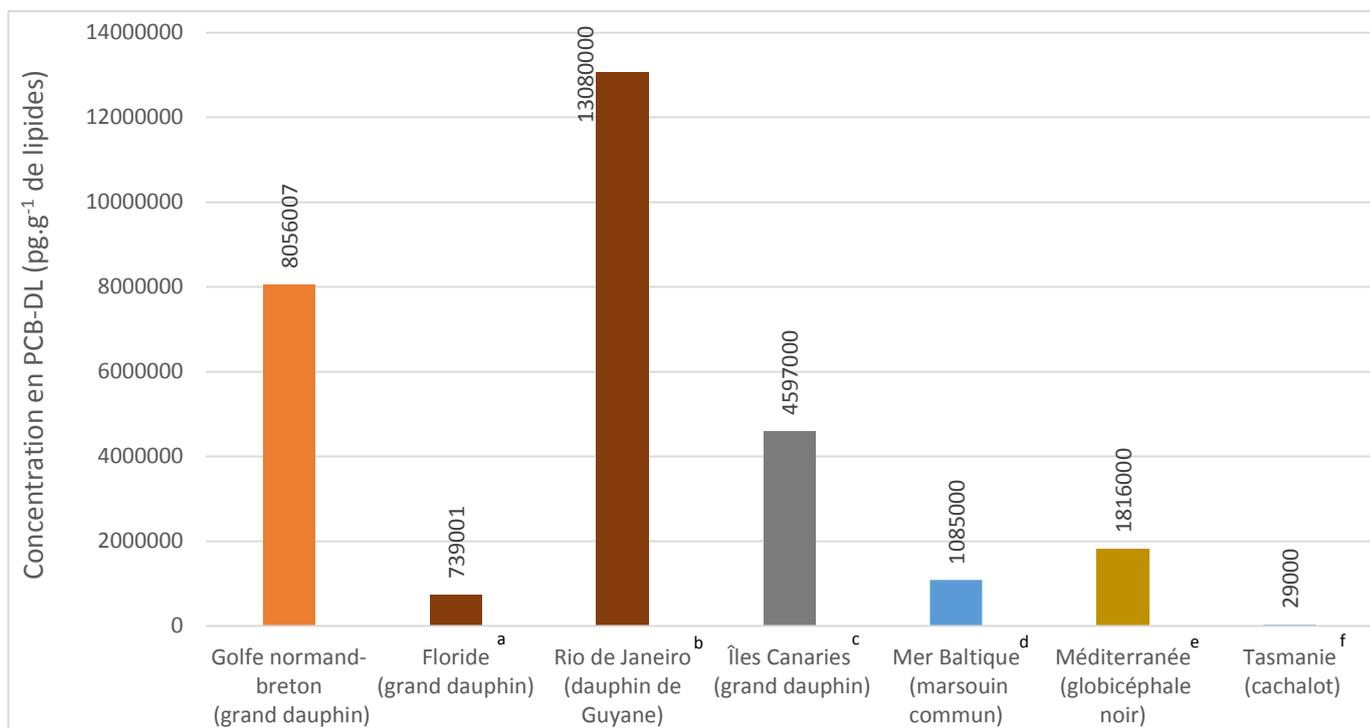


Figure 39 : Concentrations moyennes en PCB-DL (pg.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles du golfe normand-breton (n=9) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aDamseaux et al., 2014 (n=6) ; ^bDorneles et al., 2013 (n=7) ; ^cGarcia-Alvarez et al., 2014 (n=64) ; ^dBerggren et al., 1999 (n=47) ; ^ePinzone et al., 2015 (n=15) ; ^fGaus et al., 2005 (n=7).

c. Les DDTs

Depuis 1942, le DDT a été largement utilisé à travers le monde comme insecticide en agriculture, ainsi que pour lutter contre la malaria et le typhus (Kannan et al., 1995). La quantité totale de DDT produite dans le monde entre 1950 et 1993 est estimée à 2,6 million de tonnes (Voldner and Li, 1995). Le DDT est complètement interdit en Europe depuis 1986 mais il est encore utilisé dans certains pays comme l'Inde (UNEP, 2008). Le DDT se disperse dans l'environnement par volatilisation à partir du sol ou des océans et peut être transporté via l'atmosphère sur de longues distances (Bard, 1999). Les propriétés lipophiles et persistantes du DDT, DDE et DDD entraînent une importante bioaccumulation de ces composés chez les mammifères marins. Le DDT et ses produits de dégradation sont, parmi tous les pesticides organochlorés, ceux généralement mesurés en plus grande quantité chez ces animaux.

A ce jour, aucune information n'est disponible sur les teneurs en DDTs chez les grands dauphins de la mer de la Manche ce qui rend la comparaison de nos résultats difficile (Figure 40). Toutefois, les concentrations en \sum DDTs moyennes (11 080 ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles et 4 668 ng.g⁻¹ de lipides chez les femelles) retrouvées dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton semblent être plus faibles que celles obtenues dans la littérature pour d'autre région du monde. Ainsi, Berrow et al. (2002) obtiennent des concentrations en p,p'-DDE de 20 100 ng.g⁻¹ de lipides dans des biopsies issues des grands dauphins mâles de l'estuaire du Shannon en Irlande, soit des teneurs deux fois supérieures à celles de notre étude. Même constat dans les travaux de Wells et al. (1994) qui révèlent des concentrations de 8 910 ng.g⁻¹ de lipides chez des femelles grands dauphins échoués dans le Moray Firth en Ecosse.

Les analyses réalisées en Méditerranée sur des grands dauphins échoués montrent également des teneurs beaucoup plus fortes par rapport à la mer de la Manche, à savoir de 15 000 ng.g⁻¹ de lipides sur la côte Est italienne (Marsili et Focardi, 1997), de 52 820 ng.g⁻¹ de lipides sur les côtes Catalanes (Borrell et al., 2006), de 64 630 ng.g⁻¹ de lipides aux îles Baléares (Borrell et al., 2006) et de 330 000 sur les côtes italiennes de la mer Adriatique (Corsolini et al., 1995). Enfin, les mesures en \sum DDTs effectuées dans des biopsies de grands dauphins mâles en Floride (18 600 ng.g⁻¹ de lipides), Caroline du Sud (33 102 ng.g⁻¹ de lipides) et Georgie (28 550 ng.g⁻¹ de lipides) sont aussi plus importantes que celles déterminées chez les grands dauphins du golfe normand-breton (Fair et al., 2010 ; Hansen et al., 2004 ; Balmer et al., 2011). Ce constat n'est pas étonnant car le DDT a été beaucoup plus utilisé, pour l'agriculture et la lutte antimoustiques, 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. De plus, 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 un déclin dans le temps des concentrations en DDTs entre 1979 et 2007.

Les concentrations obtenues chez le grand dauphin du golfe normand-breton, bien que plus faibles que celle d'autres régions dans le monde, demeurent néanmoins plus importantes que les études menées chez les marsouins communs sur les côtes anglaises (6 840 ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles) et en mer du Nord (6 350 ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles et les femelles confondus) (Law, 1994 ; Vetter et al., 1996). Comme le montrent les réseaux Pellet watch

(<http://www.pelletwatch.org>) et ROCCH (<http://www.ifremer.fr>), l'estuaire de la Seine demeure une source importante de pollution aux DDTs.

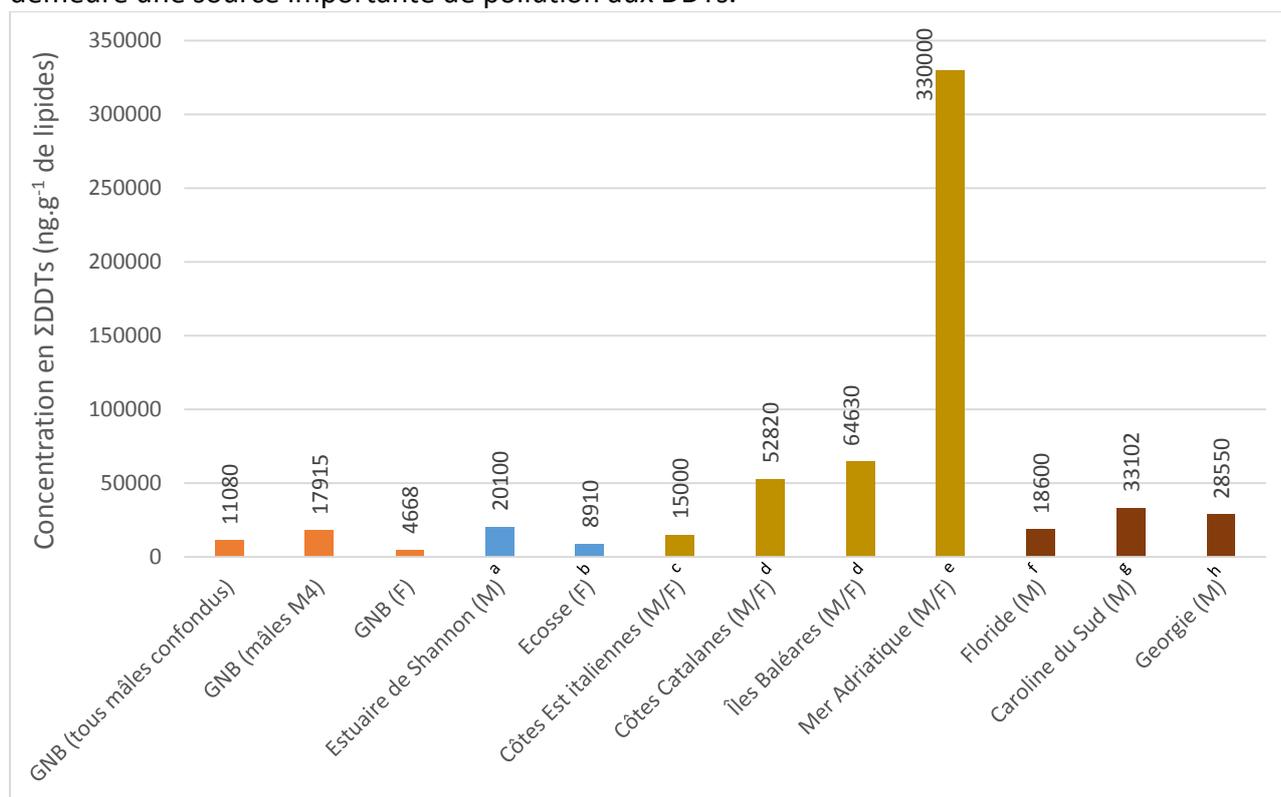


Figure 40 : Concentrations moyennes en DDTs (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins (tous mâles confondus : n=47 ; mâles marqués M4 : n=12 ; femelles : n=11) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aBerrow et al., 2002 (n=6) ; ^bWells 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).

d. L'endosulfan

L'endosulfan est un insecticide organochloré largement utilisé en Europe et interdit en France depuis 2007 (INERIS, 2006). Il est moins persistant dans l'environnement que les autres pesticides organochlorés (temps de demi-vie inférieur à 1 an) (Macdonald et al., 2000). Les concentrations moyennes en Σ endosulfan sont de 405 ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles et de 62 ng.g⁻¹ de lipides chez les femelles de la population du golfe normand-breton.

A notre connaissance, aucune publication scientifique ne rend compte des teneurs en endosulfan chez les grands dauphins, aussi bien en mer de la Manche qu'en Europe, à l'exception des îles Canaries où les concentrations de ces composés sont inférieures à la limite de détection (Garcia-Alvarez et al., 2014).

Aux Etats-Unis, certains travaux font état de quantités en Σ endosulfan, chez les grands dauphins mâles, de 2,1 ng.g⁻¹ de lipides dans la lagune de l'Indian River en Floride (Fair et al., 2010), de 2,5 ng.g⁻¹ de lipides à Charleston en Caroline du Sud (Fair et al., 2010) et inférieures à la limite de détection à Beaufort en Caroline du Nord (Hansen et al., 2004). Leonel et al. (2010), quant à eux, retrouvent des teneurs en Σ endosulfan inférieures à la limite de détection chez les dauphins Franciscains échoués au Brésil.

Au vu de ces résultats, il apparaît que les grands dauphins du golfe normand-breton sont plus contaminés en endosulfan que les autres populations de cétacés dans le monde. Toutefois, reconnaissons que cette constatation n'est pas d'une grande fiabilité au regard du manque de publications sur le thème chez les mammifères marins. Néanmoins, les concentrations en endosulfan observées chez les grands dauphins du golfe normand-breton sont plus faibles que celles des PCBs ou des DDTs. Cela s'explique par le fait que ces substances, interdites il y a peu (2007), ont une bien plus faible persistance dans le milieu marin que les PCBs et les DDTs.

e. Le chlordane

Le chlordane, interdit en France depuis 1992, est un insecticide utilisé pendant plus de 35 ans qui s'accumule facilement le long de la chaîne trophique par biomagnification (INERIS, 2011a). Les concentrations de chlordane (cis- et trans-chlordane) déterminées dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton sont de 24,4 ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles et de 0,97 ng.g⁻¹ de lipides chez les femelles.

Une étude de Wells et al. (1994) montre des concentrations en chlordane (cis- et trans-chlordane) plus élevées, avec des teneurs de 2 449 ng.g⁻¹ de lipides chez les grands dauphins mâles échoués dans le Moray Firth en Ecosse (Figure 41). Cette dernière étude met également en évidence de fortes concentrations en trans-nonachlore (3 674 ng.g⁻¹ de lipides), un autre composé du chlordane qui n'a pas été analysé dans le cadre de notre étude. Berrow et al. (2002) observent, dans des biopsies de lard issues des grands dauphins mâles de l'estuaire du Shannon (Irlande), des teneurs en trans-chlordane similaires à celles du golfe normand-breton (27,7 ng.g⁻¹ de lipides). En outre, ils mesurent aussi des concentrations de trans-nonachlore de 4 210 ng.g⁻¹ de lipides. Au vue de ces valeurs importantes, il serait donc intéressant d'évaluer le trans-nonachlore dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton.

D'une manière générale, les résultats obtenus pour les chlordanes dans cette étude sont plus faibles que ceux trouvés lors d'autres études dans le monde (Figure 41). Ainsi, les concentrations en chlordanes sont de 2 750 ng.g⁻¹ de lipides chez les dauphins de sotalie mâles à Hong Kong (Ramu et al., 2005) et de 3 017 ng.g⁻¹ de lipides chez les grands dauphins des îles Canaries (Garcia-Alvarez, 2014). Aux Etats-Unis, les concentrations en chlordanes sont de 31 400 ng.g⁻¹ de lipides dans la baie de Sarasota en Floride (Yordy et al., 2010), de 16 600 ng.g⁻¹ de lipides dans la baie de Tampa (Kucklick et al., 2011) ou encore de 10 900 ng.g⁻¹ de lipides à Charleston en Caroline du Sud (Fair et al., 2010). Il est important de préciser que ces dernières études menées aux États-Unis prennent en compte les concentrations du trans-nonachlore.

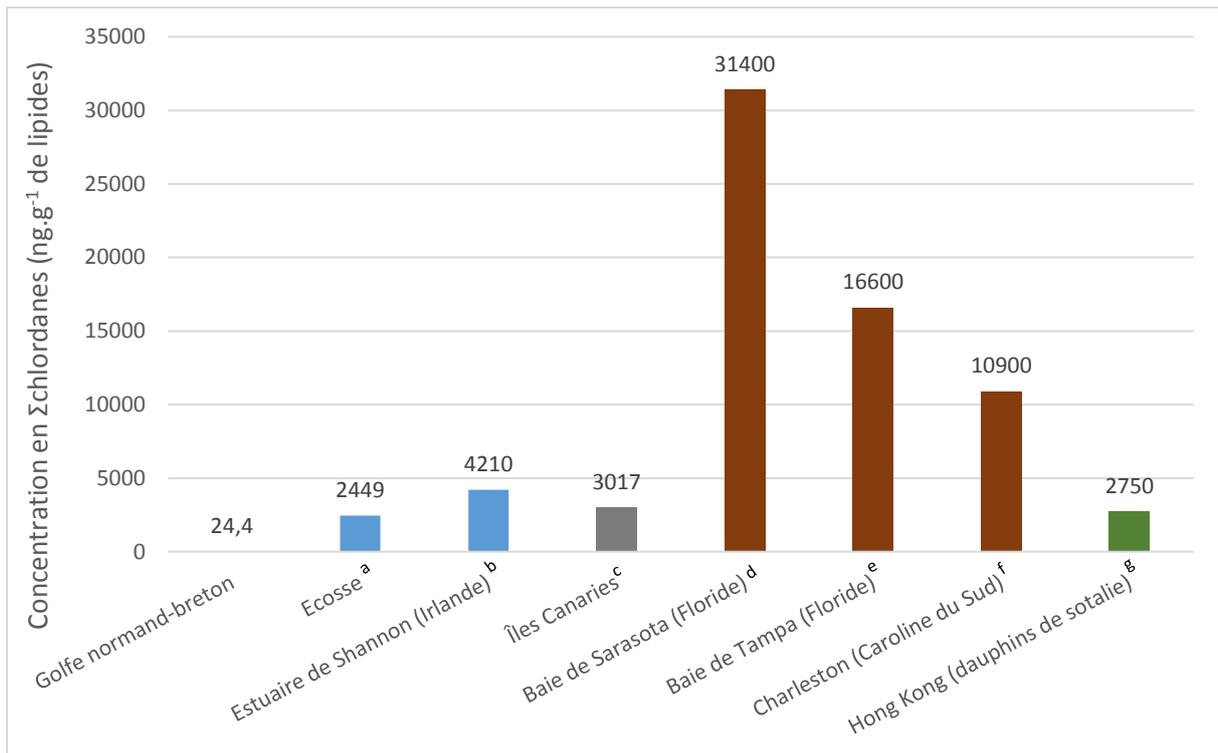


Figure 41 : Concentrations moyennes en chlordanes (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles (n=18) du golfe normand-breton en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aWells et al., 1994 (n=4) ; ^bBerrow et al., 2002 (n=6) ; ^cGarcia-Alvarez., 2014 (n=64) ; ^dYordy et al., 2010 (n=16) ; ^eKucklick et al., 2011 (n=5) ; ^fFair et al., 2010 (n=36) ; ^gRamu et al., 2005 (n=2).

f. La dieldrine

La dieldrine est un pesticide très largement répandu dans le monde à partir des années 1950. Elle est interdite en France depuis 1994 (INERIS, 2011b). Les concentrations moyennes en dieldrine dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton sont de 1 859 ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles et de 180 ng.g⁻¹ de lipides chez les femelles.

A notre connaissance, très peu d'études portent sur les taux de dieldrine chez les mammifères marins en Europe et celles-ci sont inexistantes pour la mer de la Manche. Une étude de Morris et al. (1989), basée sur une seule femelle de grand dauphin échouée dans la baie de Cardigan (Pays de Galles), montre une concentration extrême en dieldrine de 194 700 ng.g⁻¹ de lipides. Cependant, Law et al. (1994) retrouvent des teneurs en dieldrine beaucoup plus faibles chez les dauphins communs mâles échoués au Royaume-Uni, avec 2 264 ng.g⁻¹ de lipides. Les travaux de McKenzie et al. (1997) mettent en évidence des quantités en dieldrine de 4 160 ng.g⁻¹ de lipides chez des lagénorhynques à flancs blancs mâles échoués en Irlande. Enfin, en Ecosse, Wells et al. (1994) mesurent des concentrations en dieldrine de 5 149 ng.g⁻¹ de lipides et de 1 615 ng.g⁻¹ de lipides chez les grands dauphins mâles et femelles. Les résultats obtenus en dieldrine chez les grands dauphins du golfe normand-breton sont plus faibles que ces dernières études qui, rappelons-le, datent des années 90, ce qui tend à suggérer une atténuation des concentrations en dieldrine dans le milieu marin en Europe.

En revanche, ces teneurs restent plus fortes que celles observées chez des grands dauphins mâles échoués dans d'autres parties du monde (Figure 42). Elles sont, par exemple, de 400 ng.g⁻¹ de lipides en Afrique du Sud (Cockroft, 1989), de 56,8 ng.g⁻¹ de lipides au Brésil (Leonel et al., 2010), inférieures à la limite de détection aux îles Canaries (Garcia-Alvarez et al., 2014), de 160 ng.g⁻¹ de lipides en Géorgie (Balmer et al., 2011), de 991 ng.g⁻¹ de lipides en Caroline du Nord (Hansen et al., 2004), de 1 270 ng.g⁻¹ de lipides en Floride (Kucklick et al., 2011) et de 356 ng.g⁻¹ de lipides en Caroline du Sud (Fair et al., 2010). Ainsi, les populations de grands dauphins d'Europe, dont la population du golfe normand-breton, apparaissent comme les populations les plus contaminées en dieldrine du monde.

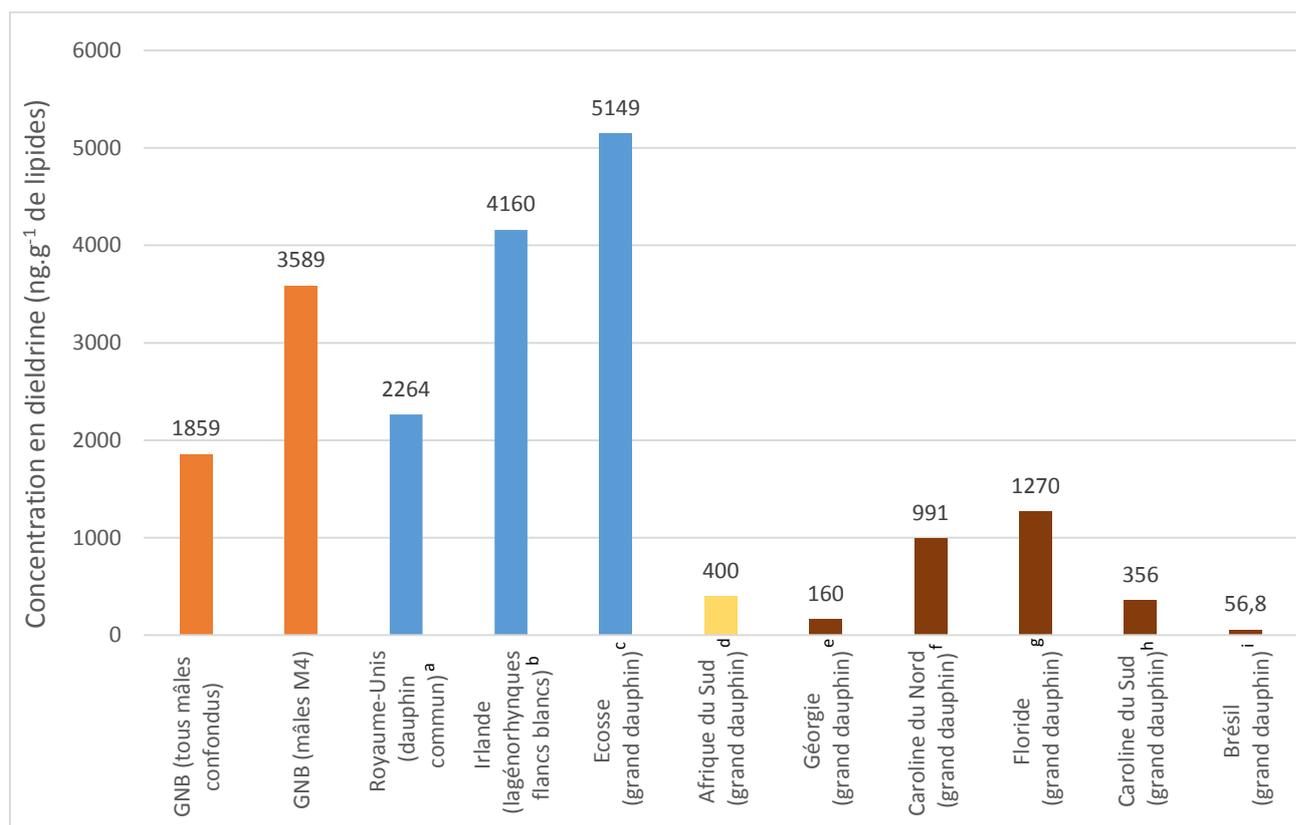


Figure 42 : Concentrations moyennes en dieldrine (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles (tous les mâles confondus : n=18, les mâles marqués M4 : n=3) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aLaw et al., 1994 (n=7) ; ^bMcKenzie et al., 1997 (n=12) ; ^cWells et al., 1994 (n=6) ; ^dCockroft, 1989 dans Wells et al., 1994 (n=17) ; ^eBalmer et al., 2011 (n=24) ; ^fHansen et al., 2004 (n=5) ; ^gKucklick et al., 2011 (n=33) ; ^hFair et al., 2010 (n=33) ; ⁱLeonel et al., 2010 (n=20).

g. HCHs et HCB

Les HCHs et le HCB sont interdits dans la communauté européenne respectivement depuis 1992 et 1981. L'utilisation dans le monde, pendant de nombreuses années, des HCHs et du HCB a occasionné une dispersion universelle de ces composés dans l'environnement. Cependant, les concentrations en HCHs et HCB dans le lard des mammifères marins sont souvent plus faibles au regard d'autres composés organochlorés (PCBs, DDTs) car ils sont moins lipophiles et plus biodégradables (McKenzie et al., 1998). De fait, les concentrations en HCHs et HCB mesurées dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton sont relativement réduites avec, chez les mâles, 46,5 ng.g⁻¹ de lipides en ΣHCHs et 85,6 ng.g⁻¹ de lipides en HCB.

Aucune publication scientifique ne fait état des concentrations en HCHs ou HCB chez les mammifères marins dans la mer de la Manche. Lorsque nos résultats sont comparés avec d'autres zones géographiques, il apparaît que les quantités d'HCHs et d'HCB observées chez les grands dauphins du golfe normand-breton sont faibles (Figure 43). A titre d'exemple, l'étude de Berrow et al. (2002) a mis en évidence, dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles de l'estuaire du Shannon (Irlande), des teneurs moyennes en Σ HCHs et HCB respectivement de 425 ng.g⁻¹ de lipides et 241 ng.g⁻¹ de lipides.

Garcia-Alvarez et al. (2014) obtiennent, dans les biopsies de lard des grands dauphins aux îles Canaries (mâles et femelles confondus), des concentrations de 207 ng.g⁻¹ de lipides en Σ HCHs et de 332 ng.g⁻¹ de lipides en HCB. Une autre étude de Senthilkumar et al. (1999) montre la contamination la plus élevée en HCHs chez une espèce de dauphin dulçaquicole d'Inde, le plataniste du Gange. Les concentrations en HCHs sont de 2 135 ng.g⁻¹ de lipides ce qui témoigne de l'utilisation massive de ces composés en Inde.

Cela étant dit, on remarque que les quantités de HCHs et d'HCB chez les grands dauphins mâles du golfe normand-breton sont plus importantes que celles des grands dauphins mâles localisés aux Etats-Unis (Σ HCHs = 1,7 ng.g⁻¹ de lipides ; HCB = 26 ng.g⁻¹ de lipides ; Fair et al., 2010) ou encore au Brésil (Σ HCHs = 8 ng.g⁻¹ de lipides ; HCB = 8 ng.g⁻¹ de lipides ; Yogui et al., 2010).

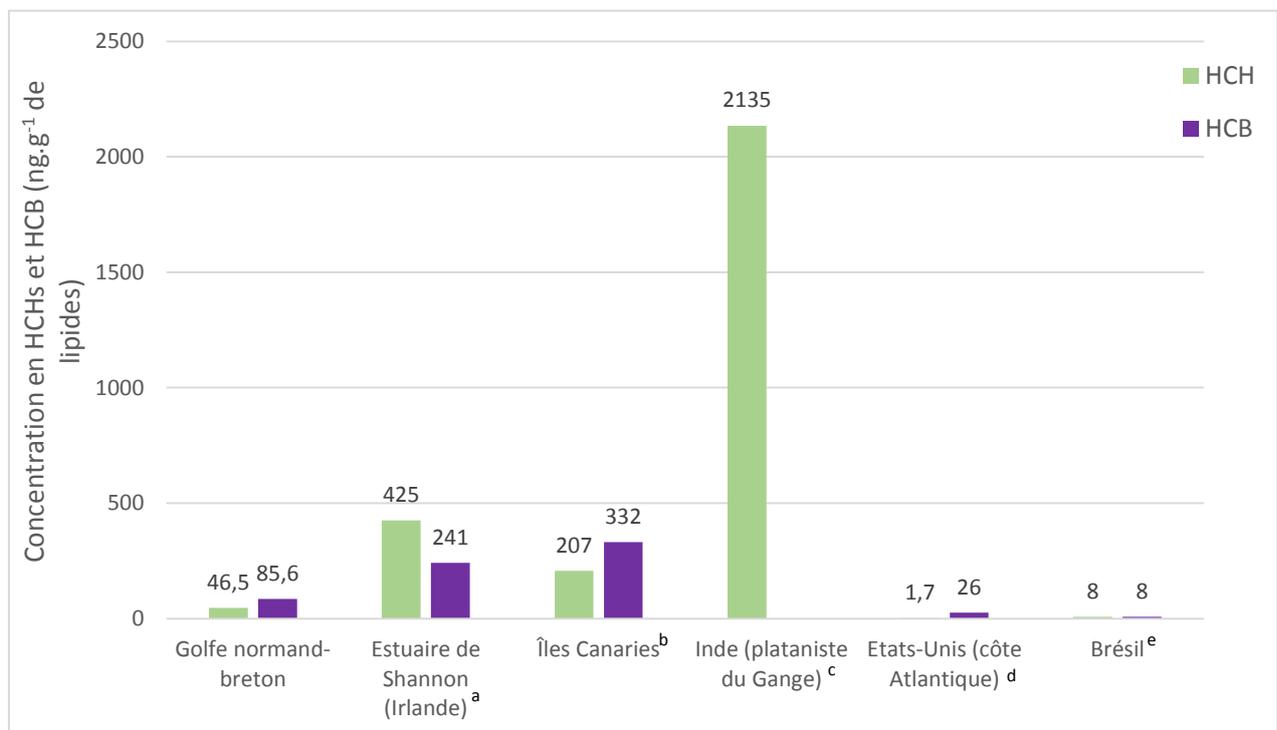


Figure 43 : Concentrations moyennes en HCHs et HCB (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins mâles (n=47) du golfe normand-breton en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aBerrow et al., 2002 (n=6) ; ^bGarcia-Alvarez et al., 2014 (n=64) ; ^cSenthilkumar et al., 1999 (n=4) ; ^dFair et al., 2010 (n=33) ; ^eYogui et al., 2010 (n=1).

h. Les PBDEs

Les PBDEs sont des retardateurs de flammes utilisés en tant qu'additifs ignifugeants dans de nombreux produits (textiles, équipements électroniques, plastiques, matériaux de construction). Il existe trois mixtures commerciales : le penta-BDE, l'octa-BDE et le deca-BDE (De Wit, 2002). Les PBDEs sont des composés lipophiles, toxiques et bioaccumulables. En dépit des restrictions d'usage de ces composés en Europe depuis 2004, ils sont présents de manière ubiquiste dans l'environnement (INERIS, 2012).

Les concentrations moyennes en Σ PBDEs retrouvées chez les grands dauphins du golfe normand-breton sont de 1 946 ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles et de 639 ng.g⁻¹ de lipides chez les femelles. Dans la littérature, peu d'études font état de la contamination des PBDEs chez le grand dauphin, et celles-ci sont inexistantes pour la mer de la Manche.

Une étude de Law et al. (2005) met en évidence les teneurs en PBDEs chez 9 grands dauphins échoués (mâles et femelles confondus) sur la côte Atlantique du Royaume-Uni. La concentration moyenne en Σ PBDEs est de 7 657 ng.g⁻¹ de lipides et varie entre 1 118 ng.g⁻¹ de lipides et 15 603 ng.g⁻¹ de lipides. Ces teneurs sont donc bien supérieures à celles mesurées dans notre étude et peuvent s'expliquer par la présence au Royaume-Uni d'une usine de production de mixtures commerciales penta-BDE et octa-BDE. Par contre, nos valeurs sont proches de celles déterminées chez les grands dauphins biopsiés dans le détroit de Gibraltar (1 184 ng.g⁻¹ de lipides) et sont plus élevées que celles retrouvées chez les grands dauphins du golfe de Cadix (813 ng.g⁻¹ de lipides) (Baron et al., 2015).

Aux États-Unis, des publications font état, chez les mâles de plusieurs populations de grands dauphins, des teneurs en PBDEs de 1 690 ng.g⁻¹ de lipides dans la lagune de l'Indian River en Floride (Fair et al., 2007), de 5 917 ng.g⁻¹ de lipides à Charleston en Caroline du Sud (Fair et al., 2010), de 3 850 ng.g⁻¹ de lipides et de 2480 ng.g⁻¹ de lipides respectivement à Brunswick et à Sapelo en Georgie (Balmer et al., 2011). Nos résultats en PBDEs sont similaires à ceux observés chez les grands dauphins de la lagune de l'Indian River en Floride mais demeurent moins élevés que les autres populations. Ces fortes concentrations en PBDEs témoignent de l'utilisation importante de ces composés en Amérique du Nord (50 % de la production mondiale) en comparaison de l'Europe (12% de la production mondiale) (Birnbaum and Staskal, 2004). En revanche, les grands dauphins du golfe normand-breton sont beaucoup plus contaminés que les grands dauphins mâles de Sao-Paulo au Brésil (64,2 ng.g⁻¹ de lipides) (Yogui et al., 2011) (Figure 44).

A ce jour, seule l'étude de Pierce et al. (2008) analyse les teneurs en PBDEs chez les dauphins communs femelles et les marsouins communs femelles échoués sur la côte Atlantique et Manche française avec respectivement 612 ng.g⁻¹ de lipides et 1 398 ng.g⁻¹ de lipides respectivement. On constate alors que les concentrations en PBDEs retrouvées chez le marsouin commun dans cette zone d'étude sont relativement similaires à nos résultats.

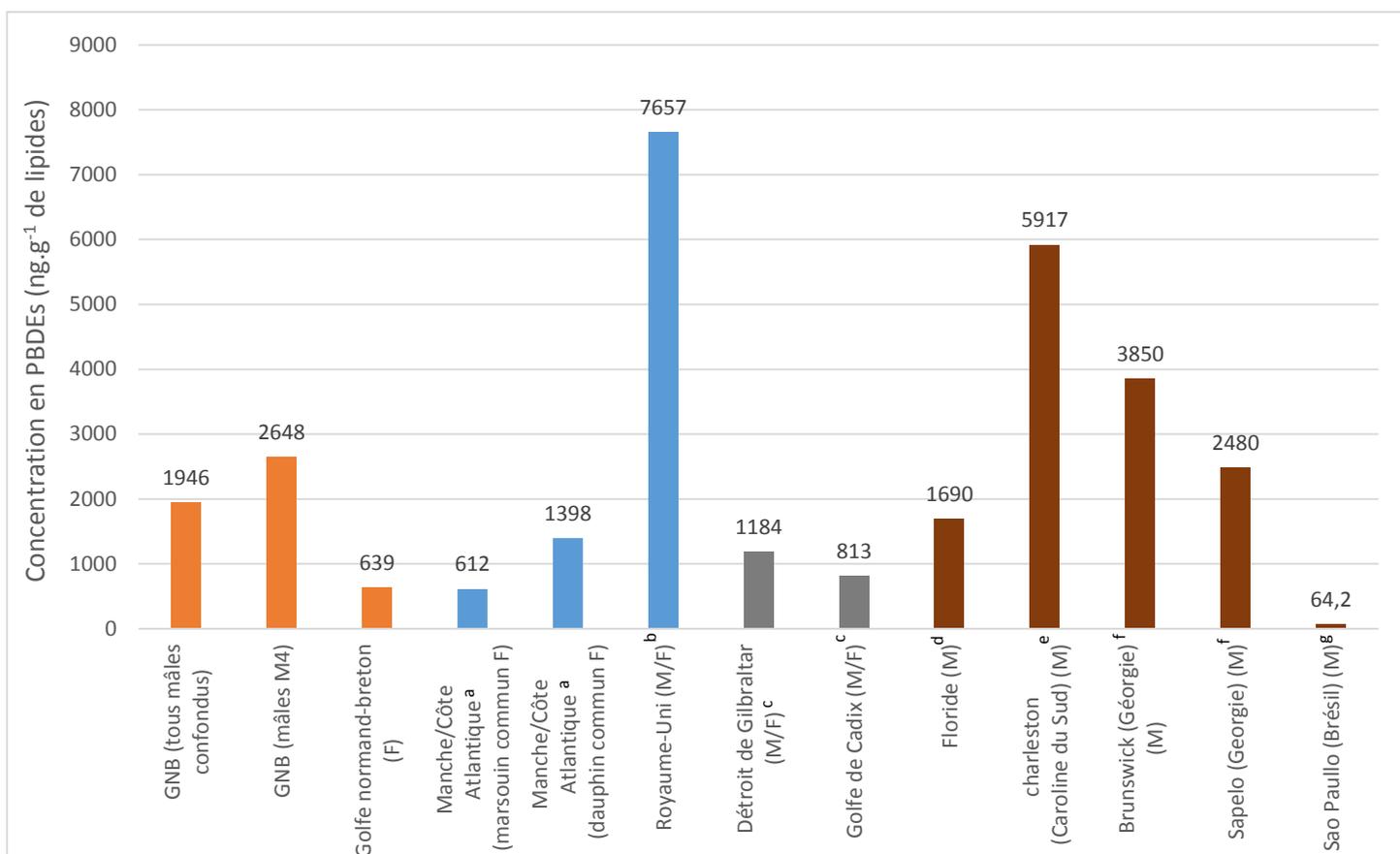


Figure 44 : Concentrations moyennes en PBDEs (ng.g⁻¹ de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins (tous les mâles confondus : n=47 ; mâles marqués M4 : n=12 ; femelles : n=11) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aPierce et al., 2008 (marsouin commun : n=2 ; dauphin commun : n=36) ; ^bLaw et al., 2005 (n=9) ; ^cBaron et al., 2015 (Déroit de Gibraltar : n=20 ; Golfe de Cadix : n=20) ; ^dFair et al., 2007 (n=25) ; ^eFair et al., 2010 (n=35) ; ^fBalmer et al., 2010 (n=32) ; ^gYogui et al., 2011 (n=1).

i. Le mercure

Les éléments métalliques peuvent être classés en deux catégories : ceux qui sont essentiels à la vie (zinc, cuivre, sélénium) et ceux qui ne le sont pas, tels que le mercure. Les éléments métalliques entrent dans la composition de nombreux produits utilisés dans divers domaines, comme la métallurgie, l'industrie chimique et énergétique, la peinture ou encore les engrais. Les concentrations normales en éléments métalliques chez les mammifères marins sont peu connues puisque tous les éléments (incluant le mercure) sont également présents naturellement dans la croûte terrestre. En conséquence, la source d'une contamination en mercure est plus complexe à identifier que pour les polluants organiques persistants qui sont forcément d'origine anthropique (Becker, 2000). Pour le mercure, l'origine anthropique est cependant considérée comme majoritaire et certains modèles montrent que 75 % du mercure dans l'atmosphère provient d'une source anthropique (Laurier, 2001). Une autre étude (Mason et al., 1994) suggère que la contamination en mercure dans les eaux de surface océaniques est 3 fois supérieure à son niveau naturel. Enfin, il est important de noter que le mercure, tout comme les autres éléments non-essentiels, est difficilement métabolisé et susceptible de se bioaccumuler et de se biomagnifier le long de la chaîne trophique (Das et al., 2003).

Les concentrations moyennes en mercure total déterminées dans les biopsies de peau des grands dauphins du golfe normand-breton sont de 9 419 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec chez les mâles et de 11 159 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec chez les femelles. A notre connaissance, aucune étude scientifique ne fait état des teneurs en mercure dans la peau des grands dauphins ou d'autres espèces de mammifères marins en mer de la Manche.

Les résultats obtenus montrent que les grands dauphins du golfe normand-breton sont plus fortement contaminés en mercure que d'autres populations de grands dauphins ailleurs dans le monde (Figure 45). Les travaux d'Aubail et al. (2013), par exemple, présentent des quantités en mercure plus faibles dans la peau des grands dauphins échoués sur la côte atlantique française, espagnole et portugaise avec des teneurs de 5 700 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec (mâles et femelles confondus). De même, Carvalho et al. (2002) obtiennent des concentrations moyennes en mercure de 8 650 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec dans la peau de deux grands dauphins mâles échoués sur la côte portugaise.

Dans l'océan Indien, Dirtu et al. (2016) observent des teneurs de 2 850 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec (mâles et femelles confondus) dans des biopsies de peau des grands dauphins de l'île de la Réunion. Enfin, aux Etats-Unis, les concentrations sont de 1 700 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec en Caroline du Sud (Stavros et al., 2007), de 7 173 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec dans la Baie de Sarasota en Floride (Bryan et al., 2007 ; Woshner et al., 2008) et de 8 570 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec dans la lagune de l'Indian River en Floride (Stavros et al., 2011).

Seule une étude de Roditi-Elasar (2003) met en évidence des concentrations plus élevées en mercure, avec 14 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec dans la peau des grands dauphins échoués sur la côte israélienne en Méditerranée. Frodello et al. (2002) confirment ce résultat chez une femelle grand dauphin échouée en Corse, avec une concentration en mercure de 15 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec.

Au vu de la littérature existante, la population de grands dauphins du golfe normand-breton semble être l'une des populations de grands dauphins les plus contaminées en mercure au monde. Ce constat n'est pas étonnant puisque les rejets de mercure dans l'atmosphère en France sont principalement situés dans la région parisienne et en Haute-Normandie (Laurier, 2001). De plus, l'estuaire de la Seine est considéré comme la zone la plus directement soumise aux rejets de mercure de source industrielle dans les eaux, avec près de 50 kg/an (Laurier, 2001). Enfin, les niveaux en mercure retrouvés dans les eaux de la Seine placent ce fleuve comme l'un des plus contaminés en mercure au monde (Cossa et al., 2002). Le réseau ROCCH qui fait état de la contamination au mercure chez les moules et les huîtres confirme l'importance de cette pollution (<http://www.ifremer.fr>).

Rappelons, toutefois, que la littérature scientifique relative à la contamination par le mercure chez les mammifères marins porte en grande majorité sur des analyses effectuées sur le foie de ces animaux, organe préférentiel pour l'accumulation de ce composé. Nos analyses, en revanche, ont été effectuées sur la peau et il apparaît que peu de travaux mettent en évidence les concentrations en mercure dans la peau des mammifères marins. En conséquence, nos résultats ne peuvent être comparés de manière judicieuse avec la littérature en vigueur. Dans ce domaine, à savoir les taux de mercure dans les peaux de biopsies des mammifères marins, la documentation fait, à l'heure actuelle, défaut.

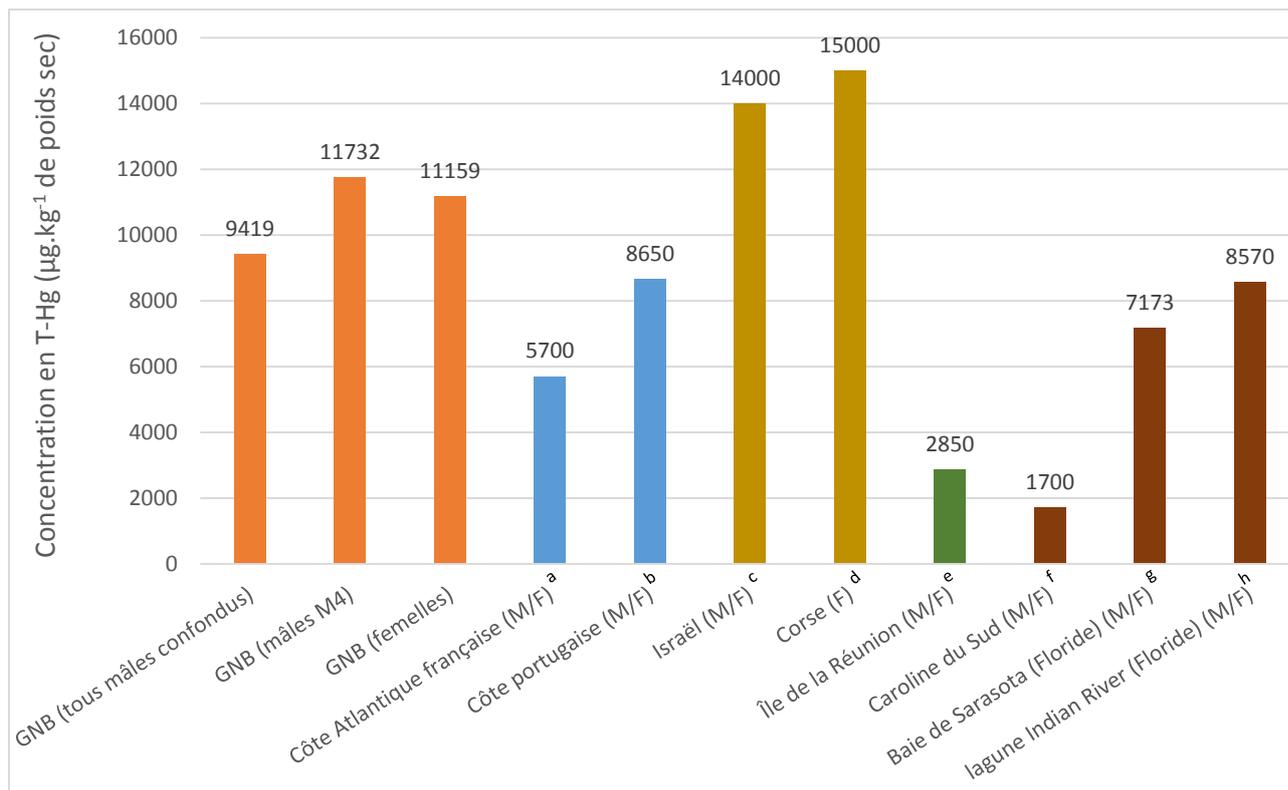


Figure 45 : Concentrations moyennes en mercure ($\mu\text{g.k.g}^{-1}$ de poids sec) dans les biopsies de peau des grands dauphins (tous les mâles confondus : $n=49$; les mâles marqués M4 : $n=10$; les femelles : $n=20$) du golfe normand-breton (GNB) en comparaison à d'autres études scientifiques : ^aAubail 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 ($n=15$).

4.3.2 Influence du sexe et de l'âge

Chez les mammifères marins, la bibliographie atteste que le sexe et l'âge des animaux sont des facteurs qui influencent les profils de contamination. Concernant la population du golfe normand-breton, le sexe des individus biopsiés est connu puisqu'il a été effectué par sexage moléculaire (Louis et al., 2014).

L'âge, en revanche, pose plus de problèmes. En effet, les méthodes usuellement pratiquées pour déterminer ce facteur chez les mammifères marins se basent sur le prélèvement de dents (décompte des couches de croissance qui se forment sur les dents), la longueur du corps, les os, ou encore sur les bouchons d'oreille (Hartman et al., 2013). Toutes ces méthodes sont très invasives et impliquent un dérangement important pour les animaux. Dans le contexte de cette étude, de tels prélèvements n'ont pas été envisagés. Toutefois, pour obtenir des informations relatives à l'âge des individus du golfe normand-breton, nous avons choisi de nous baser sur le niveau de marquage de la dorsale des animaux (voir 2.3). Cette méthode non invasive et novatrice n'a pas encore été validée, à notre connaissance, par la littérature scientifique. En effet, aucune étude précédente ne met en relation le niveau de marquage avec la contamination en polluants. De même, le lien entre le niveau de marquage et l'âge des individus ne semble pas être clairement établi. Seuls quelques auteurs mentionnent l'augmentation des encoches et des griffures avec l'âge de l'animal mais sans réellement approfondir le sujet (Dufault et Whitehead, 1995 ; Ryan et al., 2011 ; Hartman et al., 2013).

Cette méthode présente malgré tout le mérite d'apporter des éléments concrets quant à l'âge des grands dauphins étudiés.

a. Les PCBs

Dans notre étude, les mâles apparaissent très clairement plus contaminés en PCBs que les femelles. Ce constat est cohérent avec l'ensemble de la littérature scientifique. En effet, plusieurs travaux montrent que les teneurs en PCBs tendent à augmenter avec l'âge lors de la phase juvénile, pour les mâles comme pour les femelles, car les quantités de polluants absorbées excèdent les mécanismes de métabolisation et d'excrétion (Wagemann et Muir, 1984). Cette bioaccumulation se poursuit chez les mâles adultes tout au long de leur vie. Les concentrations mesurées en PCBs sont alors généralement très élevées (Corsolini et al., 1995). En revanche, les femelles arrivées à l'âge adulte transfèrent une partie de leur charge en PCBs vers leur nouveau-né durant la gestation et, plus spécifiquement, durant la lactation (Aguilar et Borrell, 1988; Reijnders et al., 2009). Les femelles grands dauphins réduisent ainsi progressivement leur concentration en PCBs avec l'âge.

Concernant le facteur de l'âge, nous l'avons dit, ce dernier demeure un facteur inconnu chez les grands dauphins du golfe normand-breton. Néanmoins, l'utilisation pour les mâles du niveau de marquage des ailerons (M1, M2, M3 et M4) montre une forte corrélation avec les concentrations en PCBs. En effet, les individus marqués M4 trois fois plus contaminés que ceux marqués M1. Ainsi, plus l'aileron des grands dauphins est marqué, plus les teneurs en PCBs sont importantes. De plus, les mâles adultes présentent des concentrations beaucoup plus élevées que les mâles sub-adultes ou les femelles sub-adultes. Cette constatation corrobore donc les résultats obtenus pour le niveau de marquage. En définitive, les grands dauphins mâles du golfe normand-breton semblent accumuler les PCBs avec l'âge.

Ajoutons à cela que le profil de contamination en $\sum 6$ PCBs met en évidence une accumulation des PCBs différente selon le niveau de marquage des individus mâles. En effet, plus les individus sont marqués plus les proportions en PCBs avec un nombre important d'atomes de chlores augmentent, tels que le PCB 138, le PCB 153 et le PCB 180. Inversement, les proportions en PCBs avec un nombre plus faible d'atomes de chlores (PCB 28, PCB 52 et PCB 101) diminuent avec le niveau de marquage. Tanabe et al (1988) montrent que les profils d'accumulation des PCBs chez les mâles sont influencés par leur capacité de biotransformation, ce qui entraîne un changement avec l'âge vers de plus fortes proportions en PCBs non-métabolisables. Ce phénomène s'illustre dans notre étude par des proportions plus importantes des PCBs non-métabolisables 138, 153 et 180 chez les individus très marqués (M3 et M4) en comparaison aux individus moins marqués (M1 et M2). De plus, les PCBs 138, 153 et 180 sont les PCBs majoritairement retrouvés dans les tissus des grands dauphins du golfe normand-breton. A eux trois, ils représentent plus de 90% des $\sum 6$ PCBs analysés dans cette étude.

Ces résultats mettent donc en lumière non seulement la grande persistance des PCB 138, 153 et 180 dans l'environnement, mais également la faible capacité des grands dauphins à les métaboliser ce qui a pour conséquence leur accumulation avec l'âge. Dans la littérature, ces PCBs sont généralement désignés comme les congénères les plus abondants dans les tissus des mammifères marins (Law et al., 1994 ; Storelli et Marcotrigiano, 2000 ; Fair et al., 2010,

Yordy et al., 2010a). Ils sont extrêmement persistants et récalcitrants à la biotransformation (Boon et al., 1997) et représentent les polluants prédominants dans les tissus des mammifères marins à travers le monde.

Chez les femelles grands dauphins du golfe normand-breton, les concentrations en PCBs sont plus faibles que chez les mâles en raison d'un transfert de leur charge en contaminant vers leurs petits. Nos analyses indiquent également que les femelles ont des proportions en PCB 52 et 101 plus faibles que les adultes mâles et les sub-adultes. Inversement, elles présentent une plus forte proportion en PCB 180 que les mâles adultes ou les sub-adultes, suggérant que ce composé n'est pas transféré à leur progéniture dans les mêmes taux que les autres PCBs. Ces résultats tendent à montrer un transfert sélectif des PCBs avec les PCB 52 et 101 plus facilement transmis aux petits que le PCB 180. D'autres études ont observé ce même schéma (Fair et al., 2010, Peterson et al., 2014). Ainsi, Tanabe et al. (1984) ont mis en évidence que les PCBs ne sont pas transférés à des taux identiques. En effet, les congénères ayant plus d'atomes de chlore substitués sont moins facilement transmis vers le fœtus ou le nouveau-né. Les femelles adultes possèdent donc de plus fortes proportions en PCBs fortement chlorés, alors que les nouveau-nés et les juvéniles ont de plus fortes proportions en PCBs faiblement chlorés.

Pour conclure, nous pouvons dire que les concentrations en PCBs sont plus faibles chez les femelles adultes reproductrices que chez les mâles adultes. On peut en déduire que les mâles sont plus vulnérables que les femelles. Il n'en demeure pas moins que les concentrations en contaminants chez les femelles, et leur transfert vers le fœtus ou le nouveau-né, sont préoccupantes pour la santé non seulement de l'individu, mais de la population dans son ensemble. En effet, la dose initiale de contaminants transférée au nouveau-né peut avoir de lourdes conséquences sur sa survie et entraîner une baisse des naissances au sein de la population (Fair et Becker, 2000). Ce transfert entre la mère et son petit suggère donc une contamination continue sur le long terme qui se transmet entre les générations (Tanabe et al., 1994).

b. Les composés de type dioxine

Les grands dauphins du golfe normand-breton présentent des concentrations en \sum PCDFs et \sum ortho PCBs (PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 et 189) plus élevées chez les mâles que chez les femelles, ce qui donne à penser qu'il existe un transfert de ces composés de la mère vers son petit. En revanche, les teneurs en \sum PCDDs et \sum non-ortho PCBs (PCB 77, 81, 126 et 169) sont relativement similaires entre les mâles et les femelles. La littérature scientifique concernant l'influence des facteurs confondants (âge, sexe) sur les niveaux en composés de type dioxine chez les mammifères marins est relativement limitée. Néanmoins, une étude chez les ours polaires met en évidence le transfert des composés de type dioxine via la lactation avec un passage facilité pour les \sum non-ortho PCBs (Oehme et al., 1995). Nos analyses montrent l'inverse puisque les femelles ont des concentrations en \sum non-ortho PCBs relativement identiques à celles des mâles. Cette divergence de résultats peut s'expliquer par des différences de transfert inter-espèces entre les ours polaires et les grands dauphins. Elle peut également être attribuée, dans notre étude, au faible échantillonnage des femelles pour la mesure des composés de type dioxine (seulement 3 femelles analysées) et donc à la faible représentativité de ces résultats à l'échelle de la population du golfe normand-breton.

Les analyses en composés de type dioxine chez les grands dauphins du golfe normand-breton mettent en lumière la forte prévalence des Σ ortho PCBs suivis par les Σ non-ortho PCBs, les Σ PCDFs puis les Σ PCDDs. D'une manière générale, l'ensemble des études scientifiques chez les mammifères marins suivent le même ordre avec les concentrations les plus élevées en Σ ortho PCBs et les plus faibles en Σ PCDDs (Berggren et al., 1999 ; Jimenez et al., 2000 ; Dorneles et al., 2013 ; Pinzone et al., 2015). Nos résultats soulignent également l'accumulation importante des composés de type dioxine ayant un fort degré de chloration. En effet, les composés tétrachlorés semblent être plus facilement métabolisés par les grands dauphins que les composés penta, hexa, hepta et octachlorés.

L'influence de l'âge sur les concentrations en composés de type dioxine, par l'utilisation des niveaux de marquage des grands dauphins mâles du golfe normand-breton, n'a pas été testée en raison du jeu de données trop petit pour ces molécules (seulement 9 mâles analysés et tous marqués M3 ou M4). Néanmoins, les concentrations en composés de type dioxine sont supposées, à l'instar des autres POPs, augmenter chez les mâles avec l'âge (Dorneles et al., 2013).

c. Les DDTs

Les DDTs mesurés dans les biopsies des grands dauphins du golfe normand-breton se comportent de manière similaire aux PCBs. En effet, les mâles présentent des niveaux en DDTs plus de deux fois supérieurs à ceux des femelles. Cette différence est généralement retrouvée dans la bibliographie relative aux les mammifères marins et s'explique par un transfert de ces composés de la mère à son petit durant la gestation et la lactation (Aguilar et Borrel, 1988 ; McKenzie et al., 1997 ; Aguilar et al., 2002 ; Fair et al., 2010). Nos résultats montrent que les DDTs sont plus facilement transmis aux petits que les PCBs puisque les sub-adultes possèdent des teneurs en DDTs pratiquement identiques à celles des femelles adultes (4 492 ng.g⁻¹ de lipides chez les sub-adultes et 5 680 ng.g⁻¹ de lipides chez les femelles adultes). Dans la littérature, certains auteurs mettent en évidence chez les femelles un transfert sélectif, avec le p,p'-DDE plus facilement transmis à leur progéniture (Aguilar et Borrel, 1988 ; McKenzie et al., 1997 ; Aguilar et al., 2002 ; Fair et al., 2010). Nos analyses, cependant, diffèrent sur ce point, puisque les rapports p,p'-DDE/ Σ DDT entre les mâles et les femelles sont similaires, ce qui suggère que le DDEs, DDDs et DDTs sont tous transférés aux petits dans les mêmes taux.

Concernant le facteur de l'âge, l'utilisation du niveau de marquage met en lumière l'accumulation chez les mâles des DDTs avec l'âge. Nos résultats indiquent également que plus les individus sont marqués plus les proportions en p,p'-DDE augmentent. Rappelons que le p,p'-DDE est un produit de dégradation lors de la métabolisation du DDT par dehydrochlorination. Ce mécanisme de dehydrochlorination est réalisé dans les milieux abiotiques et par les organismes vivants ce qui entraîne une abondance dans le temps et dans la chaîne trophique du p,p'-DDE (Aguilar et Borrel, 1988). De nombreuses études observent la prédominance de ce composé chez les mammifères marins (O'Shea et Tanabe, 2003 ; Fair et al., 2010). De fait, le p,p'-DDE est le composé prédominant parmi tous les DDTs présents dans les tissus des individus de la population du golfe normand-breton, avec des ratios p,p'-DDE/ Σ DDT supérieurs à 90 %. Or, des ratios dépassant 60 % signifient généralement l'absence d'un apport récent en DDTs dans l'écosystème (Aguilar, 1987). Dans notre étude,

les ratios des mâles, des femelles et des sub-adultes excèdent les 60 %. Cela suggère que la contamination en DDTs n'est pas récente. Nos résultats mettent donc en évidence que le p,p'-DDE est extrêmement persistant dans l'environnement et récalcitrant à la biotransformation chez les grands dauphins ce qui a pour conséquence sa bioaccumulation continue dans les tissus graisseux.

d. Autres pesticides organochlorés

Les concentrations observées en dieldrine, HCB, chlordane et endosulfan dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton sont significativement plus élevées chez les mâles que chez les femelles. Les faibles teneurs de ces composés chez les femelles témoignent de leur transfert vers la progéniture via la gestation et la lactation (Wells et al., 1994 ; Fair et al., 2010). A ce titre, notre étude montre que la dieldrine est transférée vers le petit dans des proportions particulièrement importantes puisque les femelles sont 10 fois moins contaminées que les mâles.

Les grands dauphins du golfe normand-breton ne présentent pas de différence de contamination en \sum HCHs entre les mâles et les femelles. Cette absence de variation entre les sexes peut vraisemblablement être attribuée aux très faibles valeurs en \sum HCHs retrouvées dans nos échantillons.

e. Les PBDEs

Les analyses en PBDEs réalisées dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton montrent une différence très marquée entre les mâles et les femelles adultes. Les mâles adultes présentent des concentrations (2 148 ng.g⁻¹ de lipides) plus de 17 fois supérieures aux femelles (120,8 ng.g⁻¹ de lipides). Quant aux sub-adultes, ils possèdent des teneurs (813,6 ng.g⁻¹ de lipides) 7 fois plus élevées que les femelles adultes. Ces résultats sont cohérents avec la littérature scientifique et s'expliquent, de la même manière que pour les autres polluants organiques persistants, par le transfert des PBDEs des femelles vers leur petit via la gestation et plus spécifiquement la lactation (Lindstrom et al., 1999 ; Fair et al., 2007 ; Fair et al., 2010 ; Yordy et al., 2010a ; Balmer et al., 2011). Ces mêmes études observent également des concentrations en PBDEs plus fortes chez les sub-adultes que chez les femelles, ce qui souligne l'importance du transfert de ces composés de la mère vers son petit.

Les profils de contamination des femelles mettent en évidence un transfert sélectif des différents congénères en PBDEs via la gestation et la lactation. En effet, les congénères faiblement bromés, tels que le BDE 47, sont présents avec de plus faibles proportions chez les femelles adultes que chez les mâles adultes et les sub-adultes. A l'inverse, les proportions des congénères fortement bromés, tels que le PBDEs 153 et 154, sont plus élevées chez les femelles que chez les mâles adultes et les sub-adultes. Yordy et al. (2010a) calculent chez les femelles un coefficient de partage entre le lard et le lait plus faible pour le BDE 47 que pour le BDE 153 et 154, ce qui suggère effectivement un taux de transfert plus important pour le BDE 47 que pour les PBDEs plus fortement bromés.

Nos résultats révèlent une augmentation des concentrations en PBDEs avec le niveau de marquage, ce qui suppose l'accumulation des PBDEs avec l'âge des animaux. Toutefois, la relation entre l'âge et la contamination en PBDEs n'est pas clairement établie dans la littérature. En effet, certaines études montrent que les concentrations en PBDEs ne sont pas influencées par l'âge et les juvéniles présentent généralement des teneurs en PBDEs similaires aux mâles adultes (Fair et al., 2007 ; Yordy et al., 2010a, Kannan et al., 2005). Ces auteurs justifient l'absence de relation entre l'âge et l'augmentation des quantités de PBDEs par l'introduction relativement récente de ces composés dans l'environnement à la différence, par exemple, des PCBs. Il semblerait que notre étude soit la première à mettre cette relation en évidence.

Enfin, le BDE47 est le congénère majoritairement retrouvé dans les biopsies des grands dauphins du golfe normand-breton, aussi bien chez les mâles adultes que les femelles adultes ou les sub-adultes. 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., 2010a ; Balmer et al., 2011). Fair et al. (2007) expliquent l'abondance du BDE 47 chez les mammifères marin d'une part par son utilisation dans la mixture commerciale penta-BDE ce qui entraîne sa dissémination dans l'environnement et, d'autre part, par la débromation des PBDEs 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. Enfin, le BDE 47 est un composé très récalcitrant à la biodégradation et à la métabolisation ce qui provoque son accumulation dans la chaîne trophique (Tapie, 2006).

La rémanence des congénères BDE 47, 100, 154, 153 et 99 dans les biopsies des grands dauphins du golfe normand-breton suggère une source commune de contamination résultant de l'utilisation importante en Europe de la mixture commerciale penta-BDE (INERIS, 2012).

f. Le mercure

Les concentrations retrouvées en mercure total (T-Hg) dans les biopsies de peau des grands dauphins du golfe normand-breton ne montrent pas de différence significative entre les mâles et les femelles. Toutefois, les teneurs en T-Hg des femelles adultes (12246 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PS) semblent légèrement plus importantes que celles des mâles adultes (10059 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PS). Cette tendance s'oppose donc à la description des résultats pour les polluants organiques persistants, tels que les PCBs, où les femelles sont beaucoup moins contaminées que les mâles.

D'une manière générale, les auteurs scientifiques font également état, chez les mammifères marins, de quantités en T-Hg similaires ou supérieures chez les femelles par rapport aux mâles (André et al., 1990 ; Caurant et al., 1994 ; Meador et al., 1999 ; Bryan et al., 2007 ; Stavros et al., 2007, 2011 ; Woshner et al. 2008 ; Aubail et al., 2013 ; Schaefer et al., 2015 ; Dirtu et al ; 2016). Certaines études mettent également en évidence l'existence d'un transfert du mercure de la mère vers le petit via la gestation (Storelli et Marcotrigiano, 2000) et la lactation (Frodello et al., 2002, Endo et al., 2006). Les taux de transfert du mercure des femelles semblent être néanmoins beaucoup plus faibles que ceux des polluants organiques persistants (Frodello et al., 2002 ; Endo et al., 2006 ; Lahaye et al., 2007). Il n'en demeure pas moins que les femelles

présentent des concentrations en T-Hg vraisemblablement plus importantes que les mâles et les raisons restent 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 T-Hg 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 T-Hg (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 montrent une influence de l'âge sur les concentrations de mercure dans les biopsies de peau des grands dauphins du golfe normand-breton. En effet, l'utilisation du niveau de marquage chez les mâles met en lumière une augmentation des teneurs en T-Hg avec l'âge. De nombreux auteurs retrouvent cette même relation entre l'âge et l'augmentation des quantités de 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., 2014). L'âge est le facteur majeur qui influence les concentrations en mercure dans les tissus des mammifères marins. Les niveaux de mercure augmentent avec l'âge en raison de la persistance du mercure dans l'organisme (~10 ans), d'un fort taux d'absorption et/ou d'un faible taux d'excrétion de ce composé (André et al., 1990 ; Caurant et al., 1994).

4.3.3 Influence du régime alimentaire et de la structure sociale

a. Le mercure

Les mammifères marins peuvent être exposés au mercure par l'absorption via l'atmosphère, la peau, le placenta avant la naissance, la lactation ou encore le régime alimentaire. Toutefois, c'est cette dernière voie qui semble être la principale source de contamination du mercure (Das et al., 2003). Nos résultats montrent que le T-Hg dans les peaux des grands dauphins du golfe normand-breton est influencé par les isotopes stables du carbone et de l'azote. Ainsi, les individus avec des fortes valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ présentent des concentrations plus élevées en T-Hg. Le $\delta^{13}\text{C}$ permet de mettre en évidence les préférences alimentaires caractéristiques de la zone côtière et/ou benthique et celles de la zone océanique et/ou pélagique (Hobson et al., 1994). Le $\delta^{15}\text{N}$, quant à lui, détermine le niveau trophique d'un organisme au sein de la chaîne alimentaire (Hobson et Welch, 1992). La relation observée dans notre étude entre les isotopes stables et le mercure tend à montrer que les grands dauphins qui se nourrissent dans les zones côtières et/ou de proies au mode de vie benthiques sont plus contaminés en mercure que ceux qui s'alimentent dans des zones plus éloignées de la côte et/ou de proies pélagiques. De même, les individus qui se nourrissent à des niveaux trophiques plus hauts semblent être plus pollués en mercure que ceux qui s'alimentent dans des niveaux trophiques plus bas. Ces résultats paraissent cohérents puisque les proies côtières et/ou avec un mode de vie benthique occupent des zones plus proches des sources de contamination et sont donc plus exposées au mercure. De plus, le mercure se bio-concentre le long de la chaîne alimentaire (coefficient de bio-amplification élevé). Ainsi, plus le niveau trophique d'une proie

est élevé, plus elle est susceptible d'avoir une forte concentration en mercure. Le travail de Chouvelon et al (2012) sur le réseau trophique du le golfe de Gascogne met en lumière les mêmes relations entre le mercure et la position trophique de l'animal, sa zone d'alimentation et d'habitat.

Dans son étude, Bussy (2014) a mesuré les isotopes stables des proies potentielles des grands dauphins du golfe normand-breton. Ce travail a montré des signatures isotopiques extrêmement variables, aussi bien entre les espèces qu'au sein d'une même espèce. Il n'a donc pas permis de caractériser précisément le réseau trophique dans le golfe normand-breton. Quelques proies préférentielles des grands dauphins du golfe normand-breton ont été sélectionnées pour l'analyse en mercure de leurs tissus (Figure 46). La Figure 46 illustre la biomagnification du mercure entre deux maillons de la chaîne alimentaire, à savoir les grands dauphins du golfe normand-breton et leurs proies préférentielles. Les concentrations en mercure sont entre 22 à 65 fois supérieures chez les grands dauphins du golfe normand-breton par rapport aux six espèces de poissons présentées ici.

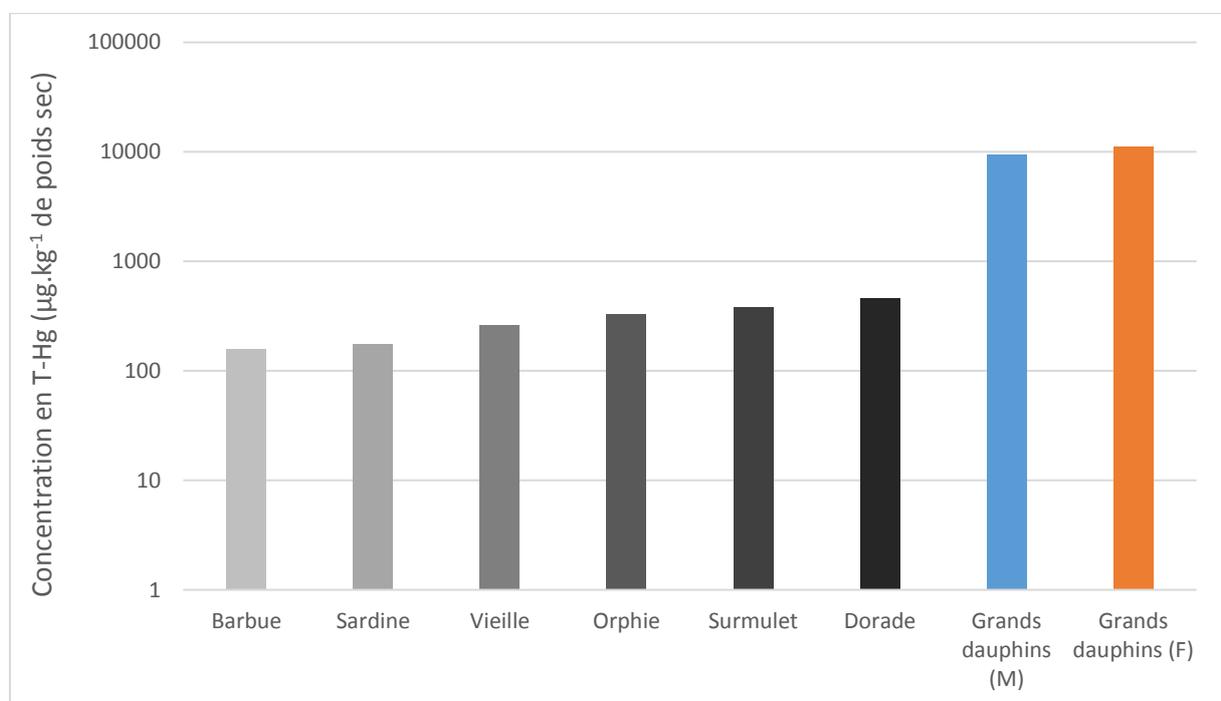


Figure 46 : Concentrations en mercure total dans le muscle de différentes espèces de poissons prélevées dans le golfe normand-breton ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec) et dans les biopsies de peau des grands dauphins du golfe normand-breton mâles (M) et femelles (F) (échelle logarithmique).

Comme nous l'avons dit plus haut, la population du golfe normand-breton est structurée socialement en trois clusters qui illustrent une utilisation préférentielle de certaines zones du golfe, ainsi que des régimes alimentaires différents (voir 2.4). Or nos résultats démontrent que les concentrations en mercure dans les peaux des grands dauphins du golfe normand-breton sont influencées par le régime alimentaire. En conséquence, nous avons voulu vérifier si les trois clusters possédaient, eux aussi, des profils de contamination différents.

Au final, il apparaît que l'analyse du mercure en fonction de la structure sociale de la population du golfe normand-breton ne montre pas de différences significatives entre les trois différents clusters. Le cluster Nord (cluster 3) présente tout de même des concentrations en mercure légèrement plus élevées que les clusters des Minquiers (cluster 2) et de la baie

(cluster 1). Cette configuration confirme les résultats obtenus pour les isotopes stables, le cluster Nord se caractérisant par des signatures isotopiques du carbone et de l'azote relativement fortes au regard des autres clusters. Le travail de Bussy (2014) a montré que les grands dauphins appartenant au cluster des Minquier s'alimenteraient préférentiellement d'espèces au mode de vie pélagique alors que ceux du cluster Nord cibleraient des espèces benthiques. Les individus du cluster Nord s'alimentent donc en proies benthiques avec des niveaux trophiques élevés, ce qui entraîne des fortes valeurs de mercure dans leurs tissus.

b. Les polluants organiques persistants (POPs)

Le régime alimentaire est la voie d'exposition principale des polluants organiques persistants (PCBs, PBDEs et pesticides organochlorés) 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 POPs 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). C'est le cas dans notre étude où les concentrations de l'ensemble des POPs des grands dauphins sont beaucoup plus importantes que celles de leurs proies potentielles. A titre d'exemple, la Figure 47 présente les concentrations en $\Sigma 6\text{PCBs}$ chez 7 espèces de poissons et les compare à celles des grands dauphins. Ainsi, les teneurs en $\Sigma 6\text{PCBs}$ chez les grands dauphins mâles du golfe normand-breton sont de 70 à 6500 fois supérieures à celles de leurs proies, ce qui reflète de manière évidente la biomagnification de ces composés dans le réseau trophique.

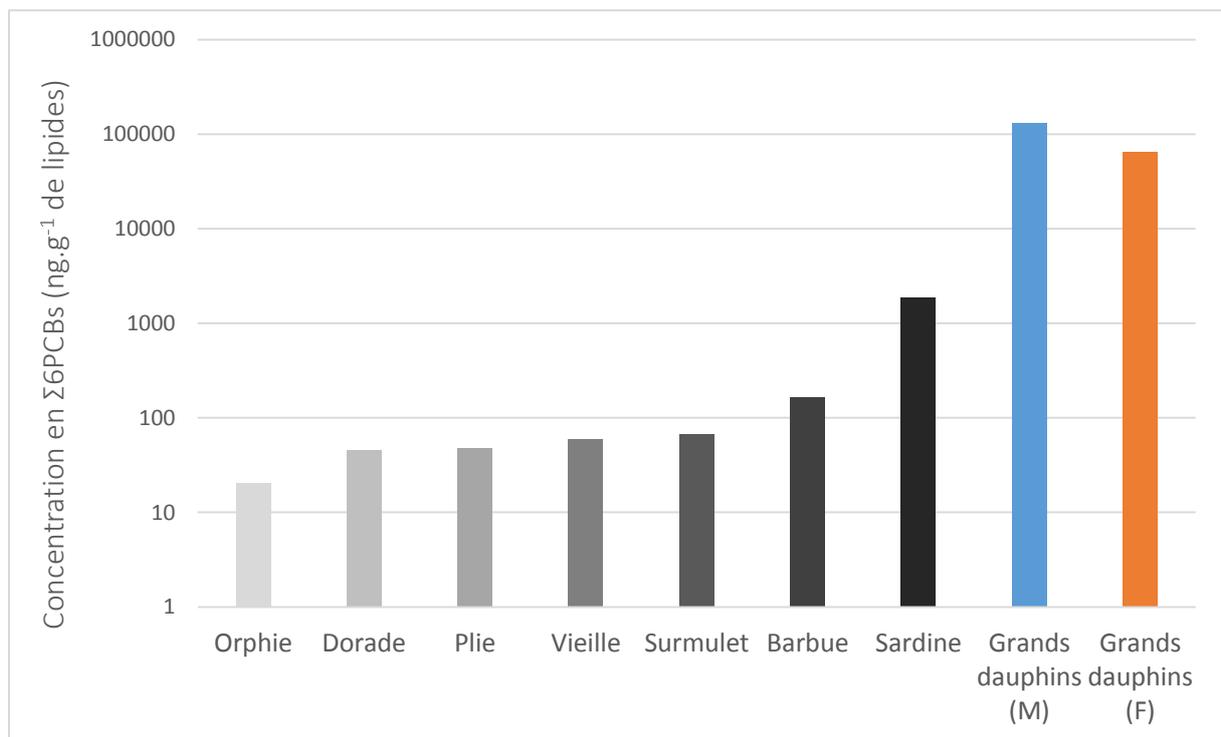


Figure 47 : Concentrations en $\Sigma 6\text{PCBs}$ dans le muscle de différentes espèces de poissons prélevées dans le golfe normand-breton (ng.g⁻¹ de lipides) et dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton mâles (M) et femelles (F) (échelle logarithmique).

Plusieurs études mettent en évidence chez les mammifères marins une relation positive entre de fortes concentrations en POPs et des valeurs élevées en $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (Cabana et Rasmussen,

1994 ; Muir et al., 1995 ; Fisk et al., 2001 ; Newsome et al., 2010). Précisons, toutefois, que ces travaux comparent plusieurs espèces de mammifères marins entre elles (marsouin commun, dauphin commun, orque) mais n'étudient pas les individus d'une même espèce ou d'une même population.

Concernant nos résultats, ils ne semblent pas montrer de corrélation significative entre les concentrations en POPs et en $\delta^{15}\text{N}$ chez les grands dauphins du golfe normand-breton. Cela peut s'expliquer d'une part par une alimentation très variées des grands dauphins et, d'autre part, par les mécanismes physiologiques inhérents à chaque espèce proie. Par exemple, certains poissons gras, tels que la sardine, accumulent de fortes quantités en POPs sans pour autant avoir un $\delta^{15}\text{N}$ plus élevé que les poissons maigres comme la dorade (Figure 47). Le $\delta^{13}\text{C}$, quant à lui, est corrélé positivement avec les ΣPBDEs et Σ6PCBs , ce qui suggère que les individus s'alimentant à proximité de la côte et/ou de proies benthiques sont plus contaminés que ceux qui se nourrissent dans des zones plus océaniques et/ou de proies pélagiques.

L'analyse des POPs en fonction des trois clusters sociaux de la population de grands dauphins du golfe normand-breton ne révèle aucune différence. Pourtant, les trois clusters possèdent des signatures isotopiques distinctes ce qui laissait supposer que les profils de contaminations devraient être, eux aussi, différents. Nos résultats soulignent donc la grande difficulté à mettre en relation, au sein d'une même population, les isotopes stables avec les concentrations en POPs. En effet, d'autres facteurs influencent la concentration d'un polluant dans un tissu particulier, tels que le sexe, l'âge, la composition lipidique, les capacités de métabolisation ou encore l'état de santé des grands dauphins.

4.4 La toxicité

L'évaluation de la toxicité des contaminants chez les mammifères marins demeure encore aujourd'hui un enjeu majeur. En effet, très peu d'études parviennent à établir un lien de cause à effet entre l'exposition à des contaminants et la toxicité qui en résulte pour ces animaux. Ce lien est particulièrement compliqué à mettre en évidence à la fois pour des raisons éthiques et logistiques (difficulté d'obtenir des échantillons, absence d'expérience en laboratoire et d'accessibilité pour étudier les mammifères marins dans leur milieu), mais aussi en raison de la complexité des interactions du milieu (facteurs physico-chimiques, exposition à des stress multiples, infections, parasitisme, saisonnalité, limitation périodique de la nourriture). Toutefois, les autopsies post-mortem des mammifères marins échoués, les expériences in-vitro, les modèles d'évaluation des risques et les tests issus d'autres espèces de mammifères peuvent fournir des éléments de réponse concernant la toxicité des polluants chez les mammifères marins.

4.4.1 Les PCBs

Les PCBs, bien qu'interdits depuis plusieurs décennies, sont toujours présents dans le milieu marin à des doses suffisamment importantes pour mettre en danger les populations de mammifères marins et de grands dauphins. Ils ont des effets multiples susceptibles d'altérer, notamment, le système immunitaire, reproducteur, endocrinien ou encore nerveux, ce qui a pour conséquence d'entraîner des changements dans la croissance, la reproduction, le développement neuronal, la différenciation sexuelle, le comportement, ou encore, dans la sensibilité aux infections et aux maladies (Fair et Becker, 2000).

a. Les valeurs seuils en PCBs

Plusieurs études ont déterminé pour les PCBs des valeurs seuils de toxicité au-dessus desquelles on note des effets sur la santé des mammifères marins. Le seuil de toxicité le plus faible pour les Σ PCBs est de $9\,000\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides pour la manifestation d'effets physiologiques chez les mammifères marins. Le seuil de toxicité le plus élevé dans la littérature, établi à $41\,000\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides, est associé à de sévères altérations de la reproduction chez les phoques annelés en mer baltique (Helle et al., 1976 dans Jepson et al., 2016). Schwacke et al. (2002) ont également établi un seuil de toxicité pour les PCBs à partir d'études expérimentales sur le vison (*Neovison vison*) adaptées au grand dauphin. Ce seuil de toxicité est de $14\,800\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides et correspond au seuil au-dessus duquel il existe un risque d'échec de la reproduction pour les grands dauphins.

Enfin, la valeur seuil de toxicité la plus couramment utilisée pour les mammifères marins est celle calculée sur la base des valeurs de NOAEL (no observable adverse effect) et LOAEL (lowest observed adverse effect) par Kannan et al. (2000). Ces derniers estiment une concentration seuil en Σ PCBs de $17\,000\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides dans le lard au-dessus de laquelle on constate des effets sur le système immunitaire et sur la reproduction chez les mammifères marins.

Dans notre étude, les teneurs en Σ PCBs de tous les individus (à l'exception d'une seule femelle) dépassent le seuil de $17\,000\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides (Figure 48). En effet, les grands dauphins du golfe normand-breton présentent des concentrations moyennes en Σ PCBs de $132\,940\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les mâles et de $64\,504\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides chez les femelles, soit respectivement plus de 7,5 fois et 3,5 fois ce seuil de toxicité. Certains individus possèdent d'importants niveaux de Σ PCBs ce qui est très préoccupant. Ainsi, 19 grands dauphins montrent des concentrations en Σ PCBs entre $100\,000$ et $200\,000\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides, 7 grands dauphins révèlent des concentrations entre $200\,000$ et $300\,000\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides et, enfin, 2 grands dauphins ont des concentrations supérieures à $300\,000\text{ ng.g}^{-1}$ de lipides.

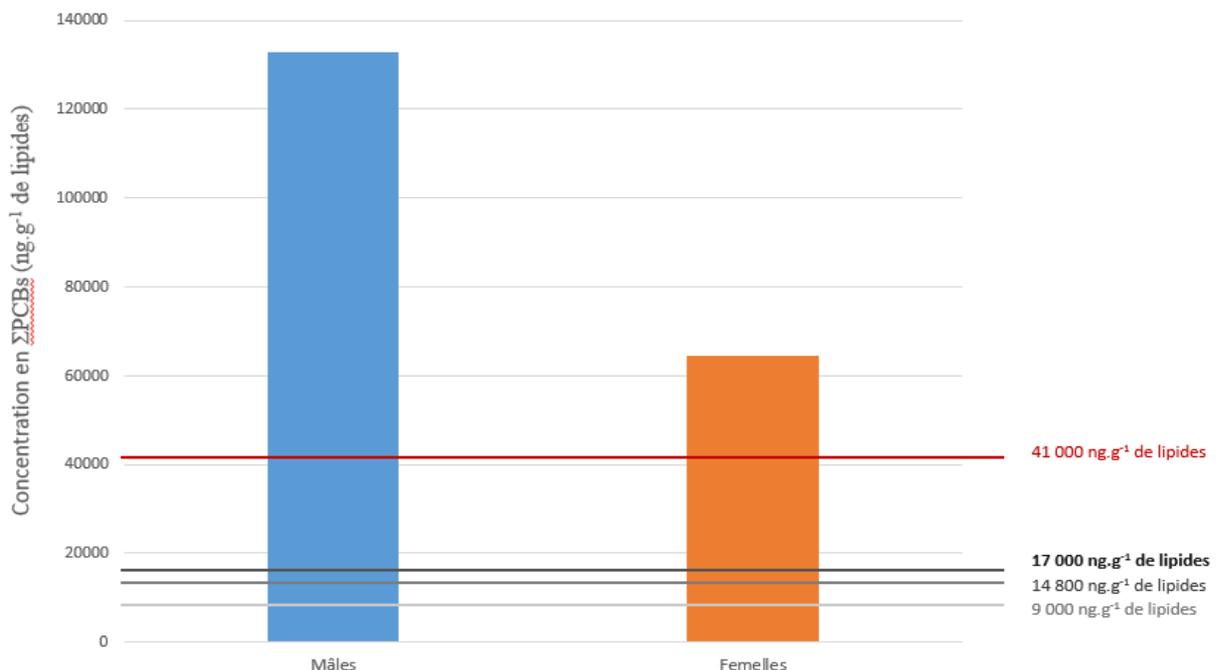


Figure 48 : Concentrations moyennes en Σ PCBs (ng.g^{-1} de lipides) dans les biopsies de lard des grands dauphins du golfe normand-breton (mâles : $n=47$; femelles : $n=11$) en fonction des différentes valeurs seuils de toxicité établies dans la littérature.

b. Les effets des PCBs chez les mammifères marins

Chez les mammifères marins, le lien direct entre toxicité des PCBs et altérations physiologiques reste difficile à démontrer de manière empirique. Toutefois, certaines études scientifiques s'y sont employées. Citons, par exemple, les travaux de Swart et Ross effectués sur les phoques veaux-marins en captivité. Ces animaux ont été divisés en deux groupes. Le premier groupe a été nourri avec des poissons contaminés en PCBs et le deuxième a été nourri avec des poissons non contaminés. Les résultats obtenus ont montré l'existence d'une immunosuppression chez les individus du premier groupe, immunosuppression inexistante dans le second groupe. Ces altérations du système immunitaire (diminution des globules rouges, suppression de l'activité des lymphocytes NK, perturbation de la vitamine A) chez les phoques veaux-marins se manifestent à des concentrations en Σ PCBs de 16 500 ng.g⁻¹ de lipides (Swart et al., 1994 ; Ross et al., 1995 ; Ross et al., 1998).

D'autres travaux scientifiques émettent l'hypothèse d'une relation de cause à effet entre les PCBs et certaines épidémies ou infections à l'origine d'échouages massifs (Aguilar et Borrel, 1994; Geraci, 1989 dans EPA/230/R-92/011, 1992; Duignan et al., 1995; Jepson, 1999). Ainsi, Jepson et al. (1999) ont mesuré des quantités en Σ PCBs significativement plus importantes chez les marsouins communs morts d'une maladie infectieuse (31 100 ng.g⁻¹ de lipides) que chez des marsouins communs morts d'un traumatisme physique (13 600 ng.g⁻¹ de lipides). Les mécanismes impliqués ne sont pas encore bien connus mais il semblerait que les PCBs soient à l'origine d'une immunosuppression rendant les animaux plus sensibles aux infections, virus et parasites.

Une étude d'Ylitalo et al. (2005) met en relation l'apparition de carcinome chez le lion de mer de Californie avec des concentrations en Σ PCBs chez les mâles de 77 000 ng.g⁻¹ de lipides. Leonards et al. (1998) ont observé, quant à eux, une diminution de la portée chez le vison (*Mustela lutreola*) et une baisse de la survie des petits à des teneurs en Σ PCBs respectivement de 40 000-60 000 ng.g⁻¹ de lipides et de 80 000-120 000 ng.g⁻¹ de lipides.

Les PCBs sont également des perturbateurs endocriniens car ils possèdent une structure similaire aux hormones thyroïdiennes et entrent en compétition pour se lier aux récepteurs et transporteurs thyroïdiens. Ils sont donc susceptibles d'interférer sur la synthèse, le transport, ou l'excrétion des hormones (Fair et al., 2010). Certains auteurs ont corrélié l'exposition aux PCBs avec des changements histologiques de la glande thyroïdienne chez les cétacés (Das et al., 2006 ; De Guise et al., 1995). D'autres chercheurs ont mis en exergue l'apparition d'une diminution des hormones thyroïdiennes chez les cétacés, comme la thyroxine, à des concentrations en Σ PCBs dans le sérum de 14 000 ng.g⁻¹ de lipides (Debiec et al., 2005). A notre connaissance, il n'existe pas encore de valeur seuil de toxicité pour la perturbation du système endocrinien chez les mammifères marins.

Il est important de noter que toutes ces études se basent essentiellement sur des expériences et des extrapolations à partir de différentes espèces de mammifères marins ou terrestres. Ces extrapolations doivent donc être prises avec précaution car chaque espèce possède des systèmes physiologiques qui lui sont propres. A ce titre, Tanabe et al (1988) montrent que les petits cétacés, comme le grand dauphin, ont une capacité réduite pour la dégradation des polluants organiques persistants (dont les PCBs) en raison d'une activité plus faible du

cytochrome P-450 par rapport aux mammifères terrestres et aux pinnipèdes (Kim et al., 1998). C'est pourquoi, les grands dauphins sont considérés comme plus sensibles à la contamination chimique.

c. Le risque des PCBs pour la population du golfe normand-breton

Les teneurs en PCBs 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. D'après ces seuils, la population du golfe normand-breton présente des risques importants d'altération de la reproduction ainsi que d'immunosuppression. Ces altérations n'ont pas été examinées dans le cadre de notre étude. Toutefois, il est évident qu'une charge en PCBs aussi élevée et permanente dans les tissus des grands dauphins ne peut être sans conséquence, aussi bien au niveau des individus qu'au niveau de la population dans son ensemble.

Nos résultats mettent en évidence un transfert important des femelles vers leurs petits ce qui semble également préoccupant pour la santé de la population des grands dauphins du golfe normand-breton. 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). Une étude de Wells (2005) dans la baie de Sarasota en Floride montre que 50% des grands dauphins nés d'une première gestation sont morts au cours de leur première année, contre 30% pour les dauphins nés non pas d'une première, mais d'une seconde, voire d'une troisième gestation. L'auteur observe aussi des concentrations plus importantes en Σ PCBs pour les nouveau-nés issus d'une première gestation ce qui peut expliquer leur plus forte mortalité. De plus, la période de lactation influence fortement la proportion de PCBs transférés vers le nouveau-né. Reijnders et al. (2009) ont estimé que cette proportion est d'environ 80% pour le grand dauphin contre seulement 3% à 27% pour le rorqual commun. Chez les grands dauphins, le transfert de PCBs via la lactation est donc particulièrement important.

Une étude sur le suivi des naissances des grands dauphins du golfe normand-breton a mis en lumière un taux de natalité faible (entre 3 et 6 %) et un taux de mortalité des nouveau-nés importants avec seulement 34 % des naissances qui survivent au-delà de l'âge de trois ans (Lebrun, 2014). Au vu des niveaux de contamination en PCBs des grands dauphins du golfe normand-breton, il est certain que les fœtus et les nouveau-nés sont exposés, pour ces composés, à de fortes concentrations. Cela pourrait expliquer en partie les faibles taux de natalité (mortalité du fœtus ou/et altération de la reproduction des femelles) et de survie des jeunes dans la population du golfe normand-breton.

4.4.2 Les composés de type dioxine

a. Les effets des composés de type dioxine et les valeurs seuils

Les composés de type dioxine, tels que les dioxines (PCDDs), les furanes (PCDFs) et les PCB-DL (ortho PCBs et non-ortho-PCBs), constituent un groupe de molécules qui possèdent des similarités dans leur structure, leur comportement et leur toxicité. En effet, ces composés se lient aux récepteurs aryl-hydrocarbonés (AhR) induisant la transcription des monooxygénases

à cytochrome P-450 (CYP1A1, CYP1A2, CYP1B1 et autres enzymes). Ainsi, les dioxines stimulent l'expression de certains gènes codant pour les enzymes de biotransformation de phase I et II, entraînant ainsi un déséquilibre dans la régulation de ces enzymes. Le système de détoxification des contaminants est alors altéré et peut déclencher un stress oxydant. L'interaction de ces composés de type dioxine avec les récepteurs AhR peut également entraîner une immunosuppression, une perturbation du système endocrinien, une altération de la reproduction et, enfin, déclencher la prolifération cellulaire hépatique et donc provoquer un effet cancérogène (Safe, 1986 ; Van den Berg et al., 2006).

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). La toxicité des autres composés est alors déterminée par comparaison de leur capacité d'induction enzymatique avec celle de la TCDD. L'utilisation de la TEQ permet donc d'estimer la contribution de chaque composé de type dioxine en terme de toxicité pour l'organisme (Van den Berg et al., 2006).

Ross et al., 1995 ont observé une immunosuppression chez des phoques veaux-marins nourris avec des poissons contaminés. Les concentrations en composés de type dioxine mesurées dans le lard des phoques étaient de 209 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides. Sur la base de cette étude, une valeur seuil d'immunotoxicité pour les cétacés a été déterminée à 255 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides (Ross et al., 2000). A notre connaissance, cette valeur seuil d'immunotoxicité est la seule existante pour les mammifères marins. D'autres études sur les mammifères ont montré des altérations de la reproduction et des perturbations du système endocrinien. A titre d'exemple, Leonards et al., 1998 ont mis en évidence des échecs de la reproduction chez le vison à des teneurs en composés de type dioxine de 169 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides. Chez les humains, des inhibitions des hormones thyroïdiennes ont été observées à des concentrations de 30,75 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides (Koopman-Esseboom et al., 1994).

b. Le risque pour la population du golfe normand-breton

Les grands dauphins mâles du golfe normand-breton présentent des concentrations en ΣPCDDs de 1 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides, en ΣPCDFs de 26 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides, en Σnon-ortho PCBs de 183 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides, et en Σortho PCBs de 242 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides (Tableau 4). La TEQ totale des composés en type dioxine est de 451 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides avec certains individus possédant des valeurs extrêmes allant jusqu'à 668 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides. Les mâles grands dauphins dépassent donc largement le seuil de toxicité de 255 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides. Ce résultat apparaît comme très préoccupant pour la santé de la population. Chez les femelles grands dauphins du golfe normand-breton, la TEQ totale des composés en type dioxine est de 171 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides ; cette dernière ne dépasse donc pas le seuil de toxicité. Toutefois, il est important de noter que ces résultats se basent sur les analyses de 3 femelles grands dauphins seulement, dont l'une d'entre elles fait état d'une TEQ totale de 270 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides, soit une valeur supérieure au seuil de toxicité.

Les concentrations en composés de type dioxine chez les grands dauphins du golfe normand-breton montrent que les PCDFs représentent moins de 6 % de la TEQ totale et que les PCDDs contribuent à seulement 0,2 % de la TEQ totale. Les PCBs-DL, quant à eux, révèlent des

proportions de 94 % par rapport à la TEQ totale. Au regard de ces résultats, les PCB-DL contribuent très majoritairement à la toxicité des composés de type dioxine. Parmi les PCB-DL, le PCB 126 et le PCB 118 sont les congénères prédominants chez les mâles (PCB 126 : 172 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides ; PCB 118 : 135 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides) et chez les femelles (PCB 126 : 74 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides ; PCB 118 : 45 pg WHO-TEQ.g⁻¹ de lipides).

A l'instar des PCBs, les composés de type dioxine sont transférés de la mère vers le fœtus ou le nouveau-né. La toxicité dépasse alors l'échelle du seul individu et peut compromettre la survie d'une population. D'après les résultats obtenus pour les PCBs et les PCB-DL, il apparaît clairement que ces composés demeurent encore une problématique très inquiétante aussi bien pour la santé de la population des grands dauphins du golfe normand-breton que pour la santé du milieu marin en général. Tout porte à penser que les régulations européennes pour réduire la pollution en PCBs ne sont pas suffisantes pour protéger les mammifères marins dans la Manche.

4.4.3 Les DDTs et autres pesticides organochlorés

Les effets chez les mammifères marins de la dieldrine, du HCB, des HCHs, du chlordane et de l'endosulfan ne sont pas étudiés dans la littérature scientifique en raison de leurs plus faibles concentrations dans les tissus par rapport aux PCBs et DDTs. La toxicité de ces pesticides organochlorés chez les mammifères marins est donc assimilée à la toxicité des DDTs. Par conséquent, nous ne traiterons que de la toxicité des DDTs dans ce chapitre.

Les DDTs peuvent provoquer de nombreux effets délétères sur la santé des mammifères marins, tels qu'une immunosuppression (Lahvis et al., 1995), une baisse des niveaux de testostérone chez les mâles (Subramanian et al., 1987) ou encore une altération des hormones thyroïdiennes (Debiez et al., 2005). Les effets des DDTs sont d'une manière générale associés à ceux des PCBs 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). Plus récemment, des expériences *in-vitro* sur le béluga ont démontré des altérations du système immunitaire à des concentrations de 5 ppm, mais aucune valeur seuil de toxicité n'a été établie pour ces animaux (De Guise et al., 1995). Lahvis et al. (1995), quant à eux, ont mis en évidence une corrélation entre la diminution des lymphocytes et les concentrations en DDTs dans le sang des grands dauphins.

Les grands dauphins du golfe normand-breton présentent des niveaux moyens en ΣDDTs de 11 080 ng.g⁻¹ de lipides chez les mâles et de 4 668 ng.g⁻¹ de lipides chez les femelles. Ces teneurs sont donc bien plus faibles que la valeur seuil de toxicité de 50 000 ng.g⁻¹ de lipides estimée par Wageman et Muir, 1984. Un seul mâle, présumé âgé (niveau de marquage M4), excède ce seuil avec une concentration ΣDDTs de 74 333 ng.g⁻¹ de lipides. Le rapport ΣDDEs/ΣDDTs chez les grands dauphins du golfe normand-breton est supérieur à 90 % ce qui témoigne d'une pollution ancienne en DDTs et de l'absence d'un apport récent en DDTs. Au vu des résultats, la contamination en DDTs chez les grands dauphins du golfe normand-breton semble être moins préoccupante que celle en PCBs. Notons cependant que le manque d'information en mer de la Manche sur ce sujet ne permet pas de savoir si ces composés sont

véritablement en déclin dans cette zone. Il n'en demeure pas moins que les concentrations en Σ DDTs et autres pesticides organochlorés sont relativement importantes et que la toxicité associée chez les mammifères marins est encore mal connue, sans compter les effets cumulatifs ou synergiques de tous ces composés.

4.4.4 Les PBDEs

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 du système 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 effets toxiques associés au PBDEs demeurent très mal connus, particulièrement en ce qui concerne les mammifères marins. En outre, les cétacés possèdent de faibles capacités enzymatiques et donc de détoxification ce qui peut les rendre plus vulnérables aux effets des PBDEs (Tanabe, 1988).

Les grands dauphins du golfe normand-breton présentent des concentrations en Σ PBDEs de 1 946 ng.g^{-1} de lipides (soit 200 ng.g^{-1} de poids frais) chez les mâles et de 639 ng.g^{-1} de lipides (soit 76 ng.g^{-1} de poids frais) chez les femelles. Ces teneurs sont plus faibles que l'intervalle de toxicité compris entre 800 et 8 000 ng.g^{-1} de poids frais mais sont supérieures au seuil de toxicité associé à des perturbations du système endocrinien (170 – 410 ng.g^{-1} de lipides). L'absence d'informations sur la toxicité des PBDEs chez les mammifères marins ne permet pas de connaître le danger de ces composés chez les grands dauphins du golfe normand-breton.

4.4.5 Le mercure

La toxicité du mercure a commencé à être observée et documentée après l'accident tragique de la baie de Minamata au Japon en 1949 où des milliers d'habitants ont été intoxiqués suite à l'installation d'une usine pétrochimique. La consommation de poissons contaminés au mercure a provoqué, entre autres, des perturbations du système nerveux (altération de l'audition, de la parole et du champ visuel, trouble mentaux, tremblements et convulsions) et des malformations chez les nouveau-nés. Cet accident a soulevé de nombreuses inquiétudes concernant la bioaccumulation et la toxicité du mercure dans l'environnement et chez les prédateurs supérieurs, tels que les mammifères marins (O'Shea et Tanabe, 2003).

a. Les mécanismes de protection contre le mercure

L'évaluation de la toxicité du mercure chez les mammifères marins est particulièrement difficile à mettre en œuvre car le mercure peut se présenter, comme nous l'avons dit, sous différentes formes dans l'environnement. Il apparaît que les mammifères marins sont exposés principalement au méthylmercure (MeHg), la forme organique du mercure, via leurs proies,

particulièrement les poissons. Le MeHg est un composé lipophile extrêmement toxique et peut être transféré de la mère vers son petit via la gestation et la lactation (Cardellicchio, 1995, Stavros et al., 2007). D'une manière générale, le MeHg contribue pour 70 % à 100 % à la teneur en T-Hg selon le tissu considéré (Das et al., 2003). Cependant, les mammifères marins possèdent des mécanismes spécifiques de protection contre le MeHg. Ils sont capables de le détoxifier par fixation aux métallothionéines (protéines impliquées dans la séquestration des métaux toxiques), ou encore par liaison avec le sélénium. Ce dernier processus permet la déméthylation du MeHg par le sélénium en formant un complexe, Hg-Se, sous forme de granule de tiemannite. Cette fossilisation du mercure et du sélénium engendre l'accumulation du Hg dans le foie sous sa forme inorganique (*a priori* non-toxique) et protège les tissus des effets toxiques du MeHg (Wagemann and Muir, 1984 ; O'Shea, 1999; Storelli et Marcotrigiano, 2000). Notons que ces processus se déroulent principalement dans le foie et qu'ils peuvent être saturés si le MeHg excède une certaine concentration. La toxicité du mercure chez les mammifères marins ne présente donc pas une relation dose-réponse, comme les polluants organiques persistants, mais dépend plutôt de l'activité de ces mécanismes de protection (Das et al., 2003).

b. Les effets du mercure et les valeurs seuils

Les effets nocifs du mercure, à savoir une neurotoxicité, une altération de la croissance et du développement, une diminution du taux de natalité, des dommages au niveau hépatique et rénal, et une immunotoxicité, ont été observés chez les poissons, les oiseaux et les mammifères (ASTDR, 1999). En revanche, chez les mammifères marins, les différents mécanismes de protection et de toxicité du mercure ne sont pas encore bien connus. Toutefois, certains auteurs scientifiques proposent des valeurs seuils de toxicité.

Ainsi, Wagemann et Muir (1984) estiment une limite de tolérance du T-Hg dans le foie entre 100 000 et 400 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids frais (soit $\sim 300\,000\text{-}1\,200\,000$ $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec), au-dessus de laquelle on constate des altérations au niveau hépatique chez les mammifères marins. Une autre étude de Rawson et al. (1993) met en relation des anomalies hépatiques chez les grands dauphins avec des concentrations en T-Hg dans le foie de 61 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids frais (soit $\sim 183\,000$ $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec). Une expérience *in-vitro* sur des cellules du grand dauphin a permis d'estimer un seuil de toxicité pour des effets immunotoxiques (diminution de l'activité fonctionnelle des leucocytes) à des concentrations en T-Hg de 30 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec (Cámara Pellissó et al., 2008). Une autre étude *in-vitro* sur des fibroblastes prélevés sur la peau des belugas a montré des dommages à l'ADN (augmentation du nombre de micronoyaux) à des concentrations en T-Hg de 1 500 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec (Gauthier et al., 1998). Les teneurs en mercure et l'apparition des dommages à l'ADN qui en résultent, seraient donc en partie responsables du taux élevé de cancer observé dans la population de belugas de l'estuaire du Saint Laurent (Gauthier et al., 1998). Enfin, Basu et al. (2009) ont constaté des altérations du système nerveux (diminution des récepteurs NMDA) dans le cerveau des ours polaires à des niveaux en T-Hg de 100 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec.

Au final, il apparaît que les mammifères marins manifestent de nombreux effets délétères associés au mercure, tels qu'une hépatotoxicité, immunotoxicité, genotoxicité et neurotoxicité.

c. *Le risque pour la population du golfe normand-breton*

Les analyses effectuées révèlent la présence, chez les grands dauphins du golfe normand-breton, de concentrations en T-Hg dans la peau de 9 419 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec chez les mâles et de 11 159 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec chez les femelles. Dans le cadre de cette étude, les teneurs en T-Hg dans le foie n'ont pas été recherchées. Elles ne sont donc pas connues. Il est cependant possible de les évaluer si on se base sur une estimation des rapports de concentrations entre la peau et le foie ($\text{T-Hg}_{\text{foie}}/\text{T-Hg}_{\text{peau}} = 29,2$) 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 est d'environ 275 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec chez les mâles et d'environ 326 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec chez les femelles. Ces extrapolations doivent bien entendues être prises avec beaucoup de précautions car ce rapport $\text{T-Hg}_{\text{foie}}/\text{T-Hg}_{\text{peau}}$ 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 font état chez les femelles des teneurs supérieures au seuil de toxicité pour les dommages hépatiques (300 000-1 200 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec) (Wagemann et Muir, 1984). Les mâles, quant à eux, montrent 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 (30 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec). 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 (1 500 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec). 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 sans doute considérablement le seuil de toxicité fixé pour des altérations neurologiques (100 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec).

Comme pour les PCBs, plusieurs auteurs ont mis en évidence le transfert du mercure de la femelle vers son fœtus ou son nouveau-né (Frodello et al., 2002 ; Endo et al., 2006 ; Lahaye et al., 2007). A la vue des concentrations importantes mesurées chez les femelles grands dauphins du golfe normand-breton, l'état de santé des jeunes grands dauphins paraît donc alarmant. Il faut dire, en effet, que les nouveau-nés sont plus sensibles aux polluants que les adultes, en raison de leur capacité de détoxification plus faible (Frodello et al., 2002). De plus, ils absorbent des quantités de mercure à chaque allaitement. Il est donc fort probable que cet apport élevé et continu en mercure suscite des troubles du développement chez ces individus ce qui peut avoir de lourdes conséquences à l'échelle de la population.

Pour conclure, on note que les grands dauphins du golfe normand-breton excèdent tous les seuils de toxicité établis pour le mercure dans la littérature. Il serait intéressant de déterminer les concentrations en méthylmercure et en sélénium, afin de pouvoir évaluer l'efficacité des mécanismes de détoxification. Toutefois, même si les mammifères marins possèdent des mécanismes de défense pour lutter contre la toxicité des métaux, les taux de mercure retrouvés dans leur organisme sont préoccupants. Rappelons qu'à cela s'ajoute la toxicité d'un grand nombre d'autres polluants accumulés au fil du temps.

5 Conclusion

Cette étude livre un état des lieux, le premier en son genre, des niveaux de contamination en PCBs et PCB-DL, en DDTs, en HCHs, en HCB, en chlordane, en dieldrine, en endosulfan, en PBDEs, en dioxines, en furanes et en mercure chez les grands dauphins du golfe normand-breton.

En guise de premier constat, nous pouvons dire qu'elle dessine un tableau assez alarmant de la contamination en PCBs et PCB-DL, ainsi qu'en mercure au sein de cette population.

Rappelons, en effet, que les teneurs retrouvées en PCBs et PCB-DL chez les grands dauphins du golfe normand-breton excèdent considérablement tous les seuils de toxicité établis dans la littérature. Bien que l'on ne puisse, à l'heure actuelle, prouver formellement l'existence d'un lien de cause à effet entre les PCBs et un éventuel impact sur la santé de ces animaux, il reste néanmoins difficile d'imaginer que de tels taux de contamination n'engendrent pas d'effets délétères significatifs, aussi bien à l'échelle des individus qu'à l'échelle de la population.

De même, les concentrations en mercure total retrouvées dans les biopsies de peau des grands dauphins du golfe normand-breton se révèlent très élevées et dépassent les valeurs seuils de toxicité. Les implications toxiques de cette contamination ne sont pas encore clairement identifiées dans la littérature scientifique en raison de l'existence, chez les mammifères marins, de mécanismes de détoxification spécifiques au mercure. Toutefois, ces concentrations demeurent inquiétantes pour les grands dauphins du golfe normand-breton, en particulier pour les plus jeunes dont les capacités de détoxification sont plus faibles que les adultes.

Ces résultats montrent de manière très évidente que les polluants historiques, hérités des anciennes pratiques agricoles et industrielles et, pour certains, interdits depuis plus de quarante ans (PCBs et PCB-DL), demeurent malgré tout la principale source de contamination chez les grands dauphins du golfe normand-breton. Ils livrent un état des lieux préoccupant de la contamination en mer de la Manche.

Deuxième constat de ce travail – et presque une bonne nouvelle ! – : les quantités mesurées en pesticides organochlorés chez les grands dauphins apparaissent moins préoccupantes que celles en PCBs ou en mercure. Ainsi, les concentrations retrouvées en DDTs témoignent d'une pollution ancienne et de l'absence d'un apport récent en DDTs. Le réseau ROCCH montre même un déclin des concentrations en DDTs dans les moules prélevés entre 1979 et 2007 dans la mer de la Manche (<http://www.lfremer.fr>). Ce résultat reste cependant difficile à interpréter au regard du manque d'information sur ce sujet. Il en va de même pour les concentrations en PBDEs relativement faibles au regard de celles des PCBs. Mais là encore, le manque de littérature sur la toxicité des PBDEs ne permet pas d'estimer le danger de ces composés pour la santé des grands dauphins du golfe normand-breton.

Ajoutons encore que tous ces contaminants (PCBs, pesticides organochlorés, PBDEs, métaux lourds) sont présents simultanément dans l'environnement. On parle alors de « cocktail de polluants ». Un tel mélange peut entraîner des effets synergiques ou additifs qui risquent d'exacerber la toxicité des composés.

Troisième et dernier constat de cette étude : l'influence de certains facteurs, tels que le sexe, l'âge et le régime alimentaire sur les variations des taux de contamination chez les individus de cette population. Nos analyses montrent assez clairement des différences de contamination entre un mâle et une femelle ou entre un adulte et un sub-adulte. Elles mettent également en évidence une forte relation du niveau de marquage des mâles avec la contamination chimique. L'utilisation du niveau de marquage des mâles pour estimer l'âge des individus pourrait donc être une bonne alternative pour les populations de grands dauphins étudiés sur le long terme. Cette méthode novatrice nécessiterait donc d'être développée pour établir précisément des classes d'âge en fonction du niveau de marquage. Quant au régime alimentaire, cet outil mérite encore d'être affiné pour permettre d'interpréter les taux de contamination chez les grands dauphins du golfe normand-breton (meilleure connaissance des habitudes alimentaires des grands dauphins du golfe normand-breton et des migrations de leurs proies). Néanmoins, nos résultats mettent en évidence une accumulation des polluants le long de la chaîne alimentaire, les grands dauphins du golfe normand-breton se révélant beaucoup plus contaminés que leurs proies.

Outre les résultats obtenus, cette étude a montré à quel point il est délicat de mesurer la pollution chimique chez les mammifères marins, et ce, pour plusieurs raisons.

Premièrement, le prélèvement des biopsies demeure un procédé complexe à mettre en place sur le long terme. Dans ce cas précis, trois ans de campagnes d'échantillonnage ont été nécessaires au GECC pour collecter 101 biopsies.

Deuxièmement, le choix des contaminants à analyser reste difficile à faire au regard du nombre important de substances chimiques présentes dans le milieu marin. Finalement, nos choix ont porté sur les polluants listés par les directives nationales, européennes et internationales, et pour lesquels des protocoles analytiques avaient été développés pour de très petits échantillons, tels que les biopsies.

Troisièmement, 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 de l'endosulfan- α en est la preuve très concrète (voir 4.1).

Enfin, la bibliographie relative à la contamination chimique chez les mammifères marins demeure, à ce jour, embryonnaire en raison des questions éthiques et logistiques que soulève ce sujet. C'est pourquoi, les résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont difficiles à interpréter en termes d'implication toxicologique, d'effets biologiques et d'impacts à l'échelle de la population du golfe normand-breton.

En dépit de ces difficultés, cette étude livre des niveaux de références pour la contamination chimique chez les grands dauphins en mer de la Manche. Ces mesures vont permettre le suivi dans le temps et l'espace des pollutions. Pour l'avenir, nous préconisons l'organisation d'une veille sur le long terme de la pollution chimique chez les grands dauphins du golfe normand-breton, à partir de biopsies ou d'animaux échoués, afin de suivre l'évolution des profils de contamination. Bien entendu, l'idéal serait d'initier un travail de fond sur les effets de la toxicité des polluants dans cette population de cétacés. Toutefois, ce travail nécessite d'étroites collaborations avec une ou plusieurs institutions de recherche et reste donc difficile à mettre en place par une structure de terrain telle que le GECC.

De plus, au regard de nos résultats il apparaît nécessaire de mettre en place des plans de gestion plus restrictifs pour les contaminants et en particulier pour les PCBs. En effet, tout porte à croire que les PCBs continuent d'être rejetés dans l'environnement par fuites des équipements vétustes, par lixiviation des décharges, par des déversements accidentels, ou encore par des sols et des sédiments contaminés (Finklea et Miller, 2000 ; Jepson et al., 2016). De nombreuses mesures politiques et locales existent pour réduire ces polluants dans l'environnement mais elles n'impliquent pas suffisamment les milieux industriel et agricole. C'est pourquoi, il nous semble important de continuer à travailler sur cette voie, à savoir d'oser parler des polluants, de les faire connaître, eux et leurs effets, et d'informer le grand public. En effet, la question de la pollution chimique dans le milieu marin est encore mal connue et peu abordée parce que gênante. Dans ce contexte, le GECC préconise la vulgarisation, la pédagogie et la diffusion de l'information de manière simple et facile d'accès.

6 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.

Nous adressons toute notre reconnaissance au laboratoire d'Océanologie de l'université de Liège qui nous a accueilli pour réaliser l'ensemble des analyses. 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.

Nous remercions François-Gilles Carpentier pour son aide dans le travail statistique de cette étude.

Un grand merci également à l'IRSN de Cherbourg pour le stockage et la conservation sans faille de nos inestimables échantillons !

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

Références bibliographiques

- AESN, 2008 : Guide pratique des substances toxiques dans les eaux douces et littorales du bassin Seine-Normandie, 271p.
- 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., and BORRELL, A. (1994). Reproductive transfer and variation of body load of organochlorine pollutants with age in fin whales (*Balaenoptera physalus*). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 27, 546–554.
- 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.
- ANDRE, 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.
- ATSDR (1999). Toxicological Profile: Mercury (U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES: Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry).
- 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.
- AVOINE, J., and CREVEL, L. (1985). Influence des apports fluviaux en Baie de Seine (Ifremer).
- 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.
- BARD, S.M. (1999). Global Transport of Anthropogenic Contaminants and the Consequences for the Arctic Marine Ecosystem. *Marine Pollution Bulletin* 38, 356–379.
- BARON, E., GIMENEZ, J., VERBORGH, P., GAUFFIER, P., DE STEPHANIS, R., ELJARRAT, E., BARCELO, D. (2015). Bioaccumulation and biomagnification of classical flame retardants, related halogenated natural compounds and alternative flame retardants in three delphinids from Southern European waters. *Environmental Pollution*. 203, 107-115.
- 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.

- BECKER, P.R., KRAHN, M.M., MACKEY, 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.
- BERGGREN, P., ISHAQ, R., ZEBUHR, Y., NAF, 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.
- 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 (UBO)).
- CABANA, G., and RASMUSSEN, J.B. (1994). Modelling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes. *Nature* 372, 255–257.
- 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.

- CARDELLICCHIO, N. (1995). Persistent contaminants in dolphins: An indication of chemical pollution in the Mediterranean sea. *Water Science and Technology* 32, 331–340.
- 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 delphinids *Globicephala melas* from the North Atlantic Ocean. *Marine Ecology Progress Series* 103, 207–219.
- 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.
- 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.
- COSSA, D., LAURIER, F.J.G., and FICHT, A. (2002). Mercury Contamination in the Seine Estuary, France: An Overview. In *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*, (American Chemical Society), pp. 298–320.
- CHOUVELON, T., SPITZ, J., CAURANT, F., MENDEZ-FERNANDEZ, P., AUTIER, J., LASSUS-DEBAT, A., CHAPPUIS, A., and BUSTAMANTE, P. (2012). Enhanced bioaccumulation of mercury in deep-sea fauna from the Bay of Biscay (north-east Atlantic) in relation to trophic positions identified by analysis of carbon and nitrogen stable isotopes. *Deep-Sea Research I* 65, 113-124.
- DAMSEAUX, F., DAS, K., and THOMÉ, J.P. (2014). Variations spatiales et intraspécifiques des concentrations en mercure et en polluants organiques persistants chez le grand dauphin (*Tursiops truncatus*) dans le sud de la Floride (Université de Liège).
- 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. (2003). *Heavy metals in marine mammals* (Taylor & Francis).
- DAS, K., VOSSEN, A., TOLLEY, K., VÍKINGSSON, G., THRON, K., MÜLLER, G., BAUMGÄRTNER, W., and SIEBERT, U. (2006). Interfollicular Fibrosis in the Thyroid of the Harbour Porpoise: An Endocrine Disruption? *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 51, 720–729.
- DE GUISE, S., MARTINEAU, D., BÉLAND, P., and FOURNIER, M. (1995). Possible mechanisms of action of environmental contaminants on St. Lawrence beluga whales (*Delphinapterus leucas*). *Environ Health Perspect* 103, 73–77.

DEBIER, C., YLITALO, G.M., WEISE, M., GULLAND, F., COSTA, D.P., LE BOEUF, B.J., DE TILLESSE, T., and LARONDELLE, Y. (2005). PCBs and DDT in the serum of juvenile California sea lions: associations with vitamins A and E and thyroid hormones. *Environmental Pollution* 134, 323–332.

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., 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. (2009). *Produit de la Mer du littoral Normand: Petit inventaire de l'imprégnation en micropolluants.*

DUFAULT, S., and WHITEHEAD, H. (1995). An assessment of changes with time in the marking patterns used for photo-identification of individual sperm whales, *Physeter macrocephalus*. *Marine Mammal Science* 11, 335–343.

DUIGNAN, P.J., SALIKI, J.T., ST AUBIN, D.J., EARLY, G., SADOVE, S., HOUSE, J.A., KOVACS, K., and GERACI, J.R. (1995). Epizootiology of morbillivirus infection in North American harbor seals (*Phoca vitulina*) and gray seals (*Halichoerus grypus*). *J. Wildl. Dis.* 31, 491–501.

ENDO, T., KIMURA, O., HISAMICHI, Y., MINOSHIMA, Y., HARAGUCHI, K., KAKUMOTO, C., and KOBAYASHI, M. (2006). Distribution of total mercury, methyl mercury and selenium in pod of killer whales (*Orcinus Orca*) stranded in the northern area of Japan: Comparison of mature females with calves. *Environmental Pollution* 144, 145–150.

EPA/230/R-92/011 (1992). *Biological populations as indicators of environmental change* (Washington, DC 20460: Office of policy, Planning and Evaluation US.S. Environmental Protection Agency).

FAIR, P.A., and BECKER, P.R. (2000). Review of stress in marine mammals. *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery* 7, 335–354.

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.
- FINKLEA, B., and Miller, G. (2000). Polychlorinated Biphenyl Residues in Blubber of Male Atlantic Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) That Stranded and Died at Matagorda Bay. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 64, 323–332.
- 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.
- FOX, G.A. (2001). Wildlife as sentinels of human health effects in the Great Lakes--St. Lawrence basin. *Environ Health Perspect* 109, 853–861.
- 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.
- GALLY, F. (2014). 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.
- GARCIA-ALVAREZ, N., MARTIN, V., FERNANDEZ, 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.
- GIBSON, Q.A., and MANN, J. (2008). Early social development in wild bottlenose dolphins: sex differences, individual variation and maternal influence. *Animal Behaviour* 76, 375–387.
- 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.
- 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.

HARTMAN, K.L., WITTICH, A., and AZEVEDO, J.M.N. (2013). Show me your body and I tell you how hold you are: a non-invasive method to define 6 life history-classes in Risso's dolphins (*Grampus griseus*), using an identified population in the Atlantic. European Cetacean Society Conference Workshop 69–88.

HELLE, E., OLSSON, M., and JENSEN, S. (1976). PCB Levels Correlated with Pathological Changes in Seal Uteri. *Ambio* 5, 261–262.

HOBSON, K., and WELCH, H. (1992). Determination of trophic relationships within a high Arctic marine food web using $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analysis. *Marine Ecology Progress Series* 84, 9–18.

HOBSON, K.A., PIATT, J.F., and PITOCHELLI, J. (1994). Using Stable Isotopes to Determine Seabird Trophic Relationships. *Journal of Animal Ecology* 63, 786–798.

HOLDEN, A.V., and MARSDEN, K. (1967). Organochlorine pesticides in seals and porpoises. *Nature* 216, 1274–1276.

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.

HONG, Y.S., HUNTER, S., CLAYTON, L.A., RIFKIN, E., and BOUWER, E.J. (2012). Assessment of mercury and selenium concentrations in captive bottlenose dolphin's (*Tursiops truncatus*) diet fish, blood, and tissue. *Science of The Total Environment* 414, 220–226.

IFREMER (2008-2016). Réseau d'Observation de la Contamination Chimique du littoral (ROCCH). <http://www.ifremer.fr>

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

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

INERIS (2011b). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: Dieldrine.

INERIS (2012). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Pentabromodiphenylethers.

INTERNATIONAL PELLET WATCH (2005-2013). Laboratory of Organic Geochemistry. Coordinator: Shige Takada. <http://www.pelletwatch.org/>

JEPSON, P.D., BENNETT, P.M., ALLCHIN, C.R., LAW, R.J., KUIKEN, T., BAKER, J.R., ROGAN, E., and KIRKWOOD, J.K. (1999). Investigating potential associations between chronic exposure to polychlorinated biphenyls and infectious disease mortality in harbour porpoises from England and Wales. *Science of The Total Environment* 243–244, 339–348.

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.

KANNAN, K., TANABE, S., and TATSUKAWA, R. (1995). Geographical Distribution and Accumulation Features of Organochlorine Residues in Fish in Tropical Asia and Oceania. *Environmental Science & Technology* 29, 2673–2683.

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., 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.

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.

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.

KOOPMAN-ESSEBOOM, C., MORSE, D.C., WEISGLAS-KUPERUS, N., LUTKESCHIPHOLT, I.J., VAN DER PAAUW, C.G., TUINSTRAN, L.G., BROUWER, A., and SAUER, P.J. (1994). Effects of dioxins and polychlorinated biphenyls on thyroid hormone status of pregnant women and their infants. *Pediatr. Res.* 36, 468–473.

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.

- LAHVIS, G.P., WELLS, R.S., KUEHL, D.W., STEWART, J.L., RHINEHART, H.L., and VIA, C.S. (1995). Decreased lymphocyte responses in free-ranging bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) are associated with increased concentrations of PCBs and DDT in peripheral blood. *Environ Health Perspect* 103, 67–72.
- LAURIER, F. (2001). Cycle du mercure en estuaire, baie de Seine et pays de Caux: spéciation chimique et biodisponibilité. Université Paris 7.
- 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., 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.
- LEBRUN, S. (2014). Suivi des naissances au sein de la population de grands dauphins (*Tursiops truncatus*) sédentaires du golfe normand-breton (Université de Caen).
- LEGIFRANCE (1987). Décret n°87-59 du 2 février 1987 relatif à la mise sur marché, à l'utilisation et à l'élimination des polychlorobiphényles et polychlorootherphényles. JORF (Journal Officiel de La République Française) Du 4 Février 1987 1272.
- LEONARDS, P.E., BROEKHUIZEN, S., DE VOOGT, P., VAN STRAALEN, N.M., BRINKMAN, U.A., COFINO, W.P., and VAN HATTUM, B. (1998). Studies of bioaccumulation and biotransformation of PCBs in mustelids based on concentration and congener patterns in predators and preys. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35, 654–665.
- LEONEL, J., SERICANO, J.L., FILLMANN, G., SECCHI, E., and MONTONE, R.C. (2010). Long-term trends of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in franciscana dolphin (*Pontoporia blainvillei*) from Southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 60, 412–418.
- 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.
- LOUIS, M., VIRICEL, A., LUCAS, T., PELTIER, H., ALFONSI, E., BERROW, S., BROWNLOW, A., COVELO, P., DABIN, W., DEAVILLE, R., et al. (2014). Habitat-driven population structure of bottlenose dolphins, *Tursiops truncatus*, in the North-East Atlantic. *Molecular Ecology* 23, 857–874.
- MACDONALD, R.W., BARRIE, L.A., BIDLEMAN, T.F., DIAMOND, M.L., GREGOR, D.J., SEMKIN, R.G., STRACHAN, W.M.J., LI, Y.F., WANIA, F., ALAEE, M., et al. (2000). Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Science of The Total Environment* 254, 93–234.

- 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.
- MASON, R.P., FITZGERALD, W.F., and MOREL, F.M.M. (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 3191–3198.
- 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.
- McKENZIE, C., REID, R.J., and WELLS, D.E. (1998). Chlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in marine mammals stranded on the coasts of Scotland and Ireland. (Fisheries Research Services).
- 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. (2014). 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.
- MEYER, J.H. (1979). Reflections on reflux gastritis. *Gastroenterology* 77, 1143–1145.
- MINIER, C., ABARNOU, A., JAOUEN-MADOULET, A., LE GUELLEC, A.-M., TUTUNDJIAN, R., BOCQUENÉ, G., and LÉBOULENGER, F. (2006). A pollution-monitoring pilot study involving contaminant and biomarker measurements in the Seine Estuary, France, using zebra mussels (*Dreissena polymorpha*). *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 112–119.
- 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.
- MUIR, D.C., SEGSTRO, M.D., HOBSON, K.A., FORD, C.A., STEWART, R.E., and OLPINSKI, S. (1995). Can seal eating explain elevated levels of PCBs and organochlorine pesticides in walrus blubber from eastern Hudson Bay (Canada)? *Environ. Pollut.* 90, 335–348.
- NEWSOME, S.D., CLEMENTZ, M.T., and KOCH, P.L. (2010). Using stable isotope biogeochemistry to study marine mammal ecology. *Marine Mammal Science* 509–572.
- 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. (1999). Environmental contaminants and marine mammals. In: *Biology of Marine Mammals*. Washington, D.C.: Smithsonian Institution Press 485–565.

- 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.
- PETERSON, S.H., HASSRICK, J.L., LAFONTAINE, A., THOMÉ, J.-P., CROCKER, D.E., DEBIER, C., and COSTA, D.P. (2014). Effects of Age, Adipose Percent, and Reproduction on PCB Concentrations and Profiles in an Extreme Fasting North Pacific Marine Mammal. *PLOS ONE* 9, e96191.
- 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., THOME, 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.
- RAMU, K., KAJIWARA, N., TANABE, S., LAM, P.K.S., and JEFFERSON, T.A. (2005). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in small cetaceans from Hong Kong waters: Levels, profiles and distribution. *Marine Pollution Bulletin* 51, 669–676.
- RAWSON, A.J., PATTON, G.W., HOFMANN, S., PIETRA, G.G., and JOHNS, L. (1993). Liver abnormalities associated with chronic mercury accumulation in stranded Atlantic bottlenose dolphins. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 25, 41–47.
- REIJNDERS, P.J. (1986). Reproductive failure in common seals feeding on fish from polluted coastal waters. *Nature* 324, 456–457.
- 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., DE SWART, R.L., REIJNDERS, P.J., VAN LOVEREN, H., VOS, J.G., and OSTERHAUS, A.D. (1995). Contaminant-related suppression of delayed-type hypersensitivity and antibody responses in harbor seals fed herring from the Baltic Sea. *Environ Health Perspect* 103, 162–167.
- ROSS, P.S., IKONOMOU, M.G., ADDISON, R.F., and JEFFRIES, S.J. (1998). Elevated PCB levels in puget sound Harbor Seals (*Phoca vitulina*). *Puget Sound Research* 723–729.

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.

RYAN, G.E., DOVE, V., TRUJILLO, F., and DOHERTY, P.F. (2011). Irrawaddy dolphin demography in the Mekong River: an application of mark–resight models. *Ecosphere* 2, 1–15.

SAFE, S.H. (1986). Comparative Toxicology and Mechanism of Action of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Dibenzofurans. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* 26, 371–399.

SCHAEFER, A.M., TITCOMB, E.M., FAIR, P.A., STAVROS, H.-C.W., MAZZOIL, M., BOSSART, G.D., and REIF, J.S. (2015). Mercury concentrations in Atlantic bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) inhabiting the Indian River Lagoon, Florida: Patterns of spatial and temporal distribution. *Marine Pollution Bulletin* 97, 544–547.

SCHWACKE, L.H., VOIT, E.O., HANSEN, L.J., WELLS, R.S., MITCHUM, G.B., HOHN, A.A., and FAIR, P.A. (2002). Probabilistic risk assessment of reproductive effects of polychlorinated biphenyls on bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from the Southeast United States coast. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 2752–2764.

SENTHILKUMAR, K., KANNAN, K., SINHA, R.K., TANABE, S., and GIESY, J.P. (1999). Bioaccumulation profiles of polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine pesticides in Ganges river dolphins. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 1511–1520.

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.

SUBRAMANIAN, A., TANABE, S., TATSUKAWA, R., SAITO, S., and MIYAZAKI, N. (1987). Reduction in the testosterone levels by PCBs and DDE in Dall's porpoises of northwestern North Pacific. *Marine Pollution Bulletin* 18, 643–646.

- SWART, R.L. DE, ROSS, P., ERASMUS U., VEDDER, L.J., TIMMERMAN, H.H., HEISTERKAMP, S., LOVEREN, H. VAN, VOS, J.G., REIJNDERS, P.J.H., and OSTERHAUS, A.D.M.E. (1994). Impairment of immune function in harbor seals (*Phoca vitulina*) feeding on fish from polluted waters. *Ambio* (Sweden).
- 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., WATANABE, S., KAN, H., and TATSUKAWA, R. (1988). Capacity and Mode of PCB Metabolism in Small Cetaceans. *Marine Mammal Science* *4*, 103–124.
- 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., IWATA, H., and TATSUKAWA, R. (1994). Global contamination by persistent organochlorines and their ecotoxicological impact on marine mammals. *Sci. Total Environ.* *154*, 163–177.
- TAPIE, N. (2006). Contamination des écosystèmes aquatiques par les PCB et PBDE: application à l'estuaire de la Gironde. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux I.
- THOME, 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.
- UNEP (2008). Persistent Organic Pollutants Workshop Proceedings.
- 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.
- VETTER, W., LUCKAS, B., HEIDEMANN, G., and SKÍRNISSON, K. (1996). Organochlorine residues in marine mammals from the northern hemisphere--a consideration of the composition of organochlorine residues in the blubber of marine mammals. *Sci. Total Environ.* *186*, 29–39.
- 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.
- VOLDNER, E.C., and LI, Y.-F. (1995). Global usage of selected persistent organochlorines. *Science of The Total Environment* *160-161*, 201–210.
- WAFU, 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.

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.

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.

WELLS, R., RHINEHART, H., HANSEN, L., SWEENEY, J., TOWNSEND, F., STONE, R., CASPER, D.R., SCOTT, M., HOHN, A., and ROWLES, T. (2004). Bottlenose Dolphins as Marine Ecosystem Sentinels: Developing a Health Monitoring System. *EcoHealth* 1.

WELLS, R.S., TORNERO, V., BORRELL, A., AGUILAR, A., ROWLES, T.K., RHINEHART, H.L., HOFMANN, S., JARMAN, W.M., HOHN, A.A., and SWEENEY, J.C. (2005). Integrating life-history and reproductive success data to examine potential relationships with organochlorine compounds for bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) in Sarasota Bay, Florida. *Science of The Total Environment* 349, 106–119.

WILSON, B., HAMMOND, P.S., and THOMPSON, P.M. (1999). Estimating Size and Assessing Trends in a Coastal Bottlenose Dolphin Population. *Ecological Applications* 9, 288–300.

DE WIT, C.A. (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46, 583–624.

WOSHNER, V., KNOTT, K., WELLS, R., WILLETTO, C., SWOR, R., and O’HARA, T. (2008). Mercury and Selenium in Blood and Epidermis of Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) from Sarasota Bay, FL: Interaction and Relevance to Life History and Hematologic Parameters. *EcoHealth* 5, 360–370.

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.

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., 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.