



Les contaminants chez les grands dauphins (*Tursiops truncatus*) du golfe normand-breton
Analyses et résultats obtenus à partir d'individus échoués en 2014

Cyrielle ZANUTTINI
Janvier 2015

Etude réalisée avec le concours financier de l'Agence de l'Eau Seine Normandie

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

Sommaire

Sommaire.....	i
Liste des tableaux	i
Listes des figures.....	ii
Liste des abréviations.....	iv
1 Introduction	1
2 Matériels et méthodes.....	3
2.1 Echantillonnage des grands dauphins échoués.....	3
2.2 Analyse des concentrations en polluants	4
3 Résultats et discussions	7
3.1 Les polluants organiques persistants.....	7
3.1.1 Les 7 PCB indicateurs	7
3.1.2 Les pesticides organochlorés.....	12
3.1.3 Les polybromodiphényléthers (PBDE)	14
3.1.4 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	17
3.2 Le Bisphénol A	22
3.3 Les phtalates.....	25
3.4 Les composés perfluorés	28
3.5 Les organoétains	30
3.6 Les éléments métalliques.....	31
4 Conclusion	36
Références bibliographiques	37

Liste des tableaux

Tableau 1 : Prélèvements effectués sur les grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton.....	3
Tableau 2 : Récapitulatif des méthode d'extraction et de mesure pour chaque contaminant analysé.....	4
Tableau 3 : Teneurs en lipides et concentration en PCB indicateurs ($\mu\text{g/g}$ lipide) dans le lard des grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton.	8
Tableau 4 : Concentrations ($\mu\text{g/g}$ poids frais) dans les tissus des grands dauphins du golfe normand breton	32

Listes des figures

Figure 1 : localisation géographique du golfe normand-breton	3
Figure 2 : logarithme de la concentration totale en PCB indicateur dans le lard des grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton ($\mu\text{g/g}$ lipide)	9
Figure 3 : Logarithme de la concentration des 7 PCB indicateurs ($\mu\text{g/g}$ lipide) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton	9
Figure 4 : Pourcentage des 7 PCB indicateurs regroupés selon leur degré de chloration dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton	10
Figure 5 : Pourcentage des 7 PCB indicateurs regroupés selon leur degré de chloration dans le lard, le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02	11
Figure 6 : Concentration en pesticides organochlorés ($\mu\text{g/g}$ lipide) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton	12
Figure 7 : Concentration totale en PBDE ($\mu\text{g/g}$ lipide) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton	14
Figure 8 : Profil de concentration en PBDE ($\mu\text{g/g}$ lipide) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton	15
Figure 9 : Pourcentage des PBDE regroupés selon leur degré de bromation, dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton	16
Figure 10 : Concentration totale en ΣHAP ($\mu\text{g/g}$ lipide) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton	18
Figure 11 : Profil de concentration en HAP ($\mu\text{g/g}$ lipide) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton	19
Figure 12 : Contribution en pourcentage de chaque HAP, regroupés selon le nombre de noyaux aromatiques, par rapport à la concentration totale en ΣHAP , dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton	19
Figure 13 : Concentration totale en ΣHAP dans différents tissus chez l'individu GDE02	20
Figure 14 : Profil de concentration en HAP ($\mu\text{g/g}$ lipide) dans différents tissus chez l'individu GDE02	21
Figure 15 : Contribution en pourcentage de chaque HAP, regroupés selon le nombre de noyaux aromatiques, par rapport à la concentration totale en ΣHAP dans différents tissus chez l'individu GDE02	21
Figure 16 : Concentration en Bisphénol A ($\mu\text{g/kg}$ poids frais) dans le lard (+peau) des grands dauphins du golfe normand-breton	23
Figure 17 : Concentrations moyennes en BPA ($\mu\text{g/kg}$ poids frais) dans la chair de différentes espèces de poissons du golfe normand-breton (vieille, dorade, surmulet et sardine) en comparaison des concentrations ($\mu\text{g/kg}$ poids frais) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton	24
Figure 18 : Concentration en Bisphénol A ($\mu\text{g/kg}$ frais) dans le lard (+peau), le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02	24
Figure 19 : Concentration en phtalates ($\mu\text{g/kg}$ poids frais) dans le lard (+peau) des grands dauphins du golfe normand-breton	26
Figure 20 : Concentrations moyennes en DEHP, DBP, DIBP ($\mu\text{g/kg}$ poids frais) dans la chair de différentes espèces de poissons du golfe normand-breton (vieille, dorade, surmulet et sardine) en comparaison des concentrations ($\mu\text{g/kg}$ poids frais) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton	27

Figure 21 : Concentration en DEHP ($\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais) dans le lard (+peau), le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02.	27
Figure 22 : Concentration en PFOS ($\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais) dans le lard (+peau) des grands dauphins du golfe normand-breton.	29
Figure 23 : Concentration en PFOS ($\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais) dans le lard (+peau), le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02.	30
Figure 24 : Concentration en Hg ($\mu\text{g}/\text{g}$ de poids frais) dans le lard+peau des grands dauphins du golfe normand-breton.	33
Figure 25 : Concentration en Hg ($\mu\text{g}/\text{g}$ de poids frais) dans le lard (+peau), le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02.	34
Figure 26 : Concentration en éléments métalliques ($\mu\text{g}/\text{g}$ de poids frais) dans le foie de l'individu GDE02.	34

Ce document doit être cité de la façon suivante :

ZANUTTINI, C., 2015. 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.

Liste des abréviations

Ag	Argent
BPA	Bisphénol A
Cd	Cadmium
Cu	Cuivre
DBP	Dibutylphtalate
DBT	Dibutylétain
DDD	Dichlorodiphényldichloroéthane
DDE	Dichlorodiphényldichloroéthylène
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DEHP	Diéthylhexylphtalate
DIBP	Diisobutylphtalate
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/MS CInégative	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation chimique négative
GC/ECD	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons
GFAAS :	Spectrométrie d'absorption atomique à four de graphite
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HCB	Hexachlorobenzène
HCH	Hexachlorocyclohexane
Hg	Mercure
ICPMS	Couplage plasma induit par haute fréquence couplée à la spectrométrie de masse
MBT	Monobutylétain
Ni	Nickel
Pb	Plomb
PBDE	Polybromodiphényléthers
PCB	Polychlorobiphényles
Penta-BDE	Pentabromodiphényléthers
PFC	Composés perfluorés
PFOA	Acide perfluorooctanoïque
PFOS	Perfluorooctane sulfonate
POP	Polluants Organiques Persistants
TBT	Tributylétain
TPhT	Triphénylétain

1 Introduction

Notre siècle est fortement marqué par une accélération de l'industrialisation dans le monde, ce qui entraîne de fortes pressions anthropiques pour les écosystèmes marins. Ces pressions peuvent prendre différentes formes : 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 derniers sont présents dans le milieu marin à de faibles concentrations (les micropolluants) avec des toxicités variables et difficiles à évaluer (Ramade, 2007).

D'une manière générale, tous les mammifères marins sont exposés dans leur milieu à des composés chimiques et/ou à des métaux lourds. Ces substances entrent 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 qui peuvent, par biomagnification, accumuler de grandes quantités de polluants en consommant des proies elles-mêmes contaminées. Ces dernières années, de nombreux auteurs ont démontré que ces substances sont présentes dans les tissus des mammifères marins à travers le monde. De fait, ces espèces semblent être particulièrement sensibles aux polluants et c'est pourquoi elles sont considérées comme des sentinelles de la contamination du milieu marin. Mais les mammifères marins sont également des sentinelles pour la santé de l'homme en raison de leurs nombreuses similitudes physiologiques (système de reproduction, de métabolisation ou encore immunitaire) et de leur place au sein du réseau trophique (prédateurs de bout de chaîne) (Bossart, 2006, 2011).

L'une des plus importantes populations de grands dauphins (*Tursiops truncatus*) d'Europe occupe les eaux du golfe normand-breton. Il s'agit d'une population côtière et sédentaire estimée entre 300 et 400 individus. 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 la population de grand dauphin, mais également pour l'écosystème local. Par conséquent, la population des grands dauphins du golfe normand-breton représente un sujet d'étude exceptionnel et essentiel pour comprendre le fonctionnement du milieu marin et pour prévenir des impacts potentiels capables d'affecter cette population.

Le Groupe d'Etude des Cétacés du Cotentin (GECC) a pour objectif l'étude et la conservation de la population des grands dauphins du golfe normand-breton. Dans ce contexte, le GECC a mené de nombreuses campagnes en mer au cours desquelles il a collecté des biopsies qui ont permis de réaliser des travaux sur le sexage, la génétique ou encore le régime alimentaire de ces animaux. Plus récemment, le GECC, en collaboration avec l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (AESN), a initié une étude ayant pour but d'évaluer l'impact de la contamination chimique sur la santé de cette population. Il s'agit de 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. L'état de santé de la population des grands dauphins reflète également l'état de santé des niveaux trophiques inférieurs et de l'écosystème local. Les grands dauphins du golfe normand-breton peuvent donc être considérés comme une espèce sentinelle de la contamination en mer de la Manche.

Dans le cadre de cette étude sur les contaminants, le GECC dispose de 65 biopsies de lard de grands dauphins issus de cette population, ainsi que des prélèvements de tissus réalisés sur des animaux échoués susceptibles d'en faire partie. Les prélèvements issus des individus échoués sont essentiels car ils rendent possible l'analyse de divers organes (lard, foie, rein et muscle), ainsi que d'une quantité importante de tissus et donc de contaminants, ce qui n'est pas réalisable avec les biopsies.

Le rapport présenté ici porte sur les analyses de trois grands dauphins échoués durant l'été 2014, un nouveau-né et deux adultes. Il détaille les concentrations de différentes familles de polluants mesurées dans ces échantillons, à savoir : les polluants organiques persistants (PCB, pesticides organochlorés, PBDE), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), le Bisphénol A (BPA), les phtalates, les composés perfluorés (PFC), les organoétains et les métaux lourds.

2 Matériels et méthodes

2.1 Echantillonnage des grands dauphins échoués

Les prélèvements de tissus biologiques ont été réalisés sur trois grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton (de la baie de Seine à la baie de Saint-Brieuc) durant l'été 2014 (figure 1). Le poids, la taille, le sexe et le niveau de décomposition de chaque animal ont été déterminés. Les caractéristiques des trois individus sont détaillées dans le tableau 1. Ces échantillonnages ont été obtenus en collaboration avec le Réseau National Echouages (Observatoire PELAGIS-Centre de Recherche sur les Mammifères Marins). Les prélèvements ont ensuite été emballés dans du papier aluminium puis stockés à -20°C en attendant leur analyse en laboratoire. L'analyse des échantillons a été réalisée par le laboratoire Alpa Chimies situé à Rouen (accréditation COFRAC).

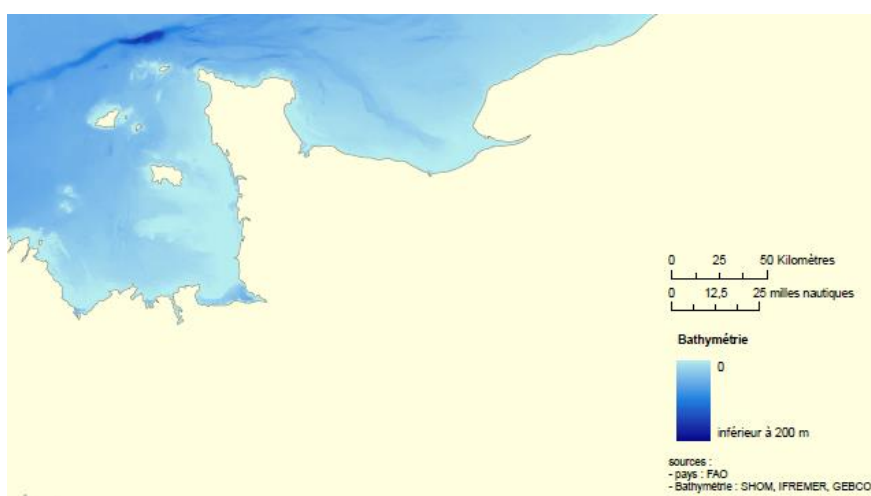


Figure 1 : localisation géographique du golfe normand-breton

Tableau 1 : Prélèvements effectués sur les grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton

Numéro d'échantillon	Aileron identifié	Date	Localisation	Etat de décomposition	Classe d'âge	Sexe	Tissus prélevés	Tissus analysés
GDE01	Non	29/07/14	Agon-Coutainville	Putréfié	Nouveauté	F	Lard	Lard
GDE02	Non	23/08/14	Annoville	Frais	Adulte	M	Lard	Lard
							Foie	Foie
							Rein	Rein
							Muscle	Muscle
GDE03	Non	31/08/14	Agon-Coutainville	Putréfié	Adulte (âgé a priori)	M	Lard	Lard

2.2 Analyse des concentrations en polluants

Le tableau 2 résume les différentes techniques d'extraction et de mesure des polluants réalisées par le laboratoire Alpa Chimies sur les prélèvements de grands dauphins.

Tableau 2 : Récapitulatif des méthodes d'extraction et de mesure pour chaque contaminant analysé.

Substances	Analyses	Méthodes d'extraction	Méthodes de mesure
Métaux	Argent	Publication IFREMER : dosage de certains métaux traces dans les organismes marins par absorption atomique	NF en ISO 11885 (ICP-MS ou GFAAS)
	Cadmium		NF en ISO 5961 (GFAAS ou ICPMS)
	Cuivre		NF en ISO 11885 (ICP ou ICPMS)
	Mercure	Minéralisation sous reflux par acide nitrique à chaud, reprise en milieu Bromure/Bromates	NF en ISO 17852 (Vapeurs froides - Fluorescence atomique)
	Nickel	Publication IFREMER : dosage de certains métaux traces dans les organismes marins par absorption atomique	GFAAS ou ICPMS
	Plomb		
Divers organiques	Bisphenol A	Extraction ASE 200 CH ₂ Cl ₂ /Acétone puis par NaOH	GC/MS
	Hexabromocyclododecane (HBCDDs) (somme des 3)	Extraction ASE 200 CH ₂ Cl ₂ /Acétone puis par NaOH	GC/MS- CInégative
Composés perfluorés	Acide perfluoro-octanoïque (PFOA)	Extraction par un mélange Eau/Méthanol (1/2) puis purification sur cartouche SPE	LC/MS/MS
	Sulfonate de perfluorooctane (PFOS)		LC/MS/MS
Polybromodiphényl éthers (PBDE)	Pentabromodiphényléther	Extraction ASE 200 Hexane/Acétone puis purification florisil/silice	GC/MS- CInégative
	Octabromodiphényléther		GC/MS- CInégative
	Décabromodiphényléther		GC/MS- CInégative
	BDE 47		GC/MS- CInégative
	BDE 77		GC/MS- CInégative
	BDE 99		GC/MS- CInégative
	BDE 100		GC/MS- CInégative
	BDE 153		GC/MS- CInégative
	BDE 181		GC/MS- CInégative

	BDE 209		GC/MS- CInégative
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	Naphtalène	Extraction ASE 200 Hexane/Acétone puis purification sur gel de silice	GC/MS
	Acénaphthylène		GC/MS
	Acénaphène		GC/MS
	Fluorène		GC/MS
	Phénanthrène		GC/MS
	Anthracène		GC/MS
	Fluoranthène		GC/MS
	Pyrène		GC/MS
	Benzo (a) anthracène		GC/MS
	Chrysène		GC/MS
	Benzo (b) fluoranthène		GC/MS
	Benzo (k) fluoranthène		GC/MS
	Benzo (a) pyrène		GC/MS
	Indéno (1,2,3-cd) pyrène		GC/MS
	Dibenzo (a,h) anthracène		GC/MS
Benzo (g,h,i) périlène	GC/MS		
Organoétains	Monobutylétain (MBT)	En présence de tropolone ethylation en milieu acide à NaBet4	GC/MS
	Dibutylétain (DBT)		GC/MS
	Tributylétain (TBT)		GC/MS
	Triphénylétain (TPhT)		GC/MS
Phtalates	Diisobutylphtalate	Extraction ASE 200 Hexane/Acétone puis purification sur alumine	GC/MS
	Diméthylphtalate		GC/MS
	Diéthylphtalate		GC/MS
	Dipropylphtalate		GC/MS
	Dibutylphtalate		GC/MS
	Dipentylphtalate		GC/MS
	Dihexylphtalate		GC/MS
	Diheptylphtalate		GC/MS
	Diéthylhexylphtalate		GC/MS
Organochlorés	Dioxines, furanes et PCB type dioxines	Extraction Soxhlet	GC/HRMS
	PCB 28	Extraction ASE Purification Florisil/Alumine - GC/ECD	GC/ECD
	PCB 52		GC/ECD
	PCB 101		GC/ECD
	PCB 118		GC/ECD
	PCB 153		GC/ECD
	PCB 138		GC/ECD
	PCB 180		GC/ECD
Pesticides Organochlorés	Endosulfan	Extraction ASE Purification Florisil/Alumine - GC/ECD	GC/MS
	Lindane		GC/MS
	Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT)		GC/MS
	Hexachlorobenzène (HCB)		GC/MS
	Chlordane		GC/MS

	Dieldrine		GC/MS
	Teneur en lipides		Blight and Dyer
	Matière sèche		Lyophilisation

3 Résultats et discussions

3.1 *Les polluants organiques persistants*

Les 7 PCB indicateurs mesurés dans les échantillons sont les composés majoritairement retrouvés. Leurs concentrations sont largement supérieures à celles des Σ PBDE, DDT, HCH et HCB (tableau 3). Les concentrations en PCB indicateurs, Σ PBDE, Σ DDT, Σ HCH et HCB sont relativement variables entre les individus. Ces variations interindividuelles peuvent être expliquées par les paramètres biologiques des individus comme l'âge, le sexe et l'état de santé. On constate, chez les mammifères marins, que les concentrations de certains polluants (dont les POP) 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 avec la gestation et la lactation. En effet, il y a un transfert des polluants du lard de la mère vers son nouveau-né pendant la gestation et la lactation. Ainsi, les organismes des nouveau-nés peuvent contenir des fortes concentrations de contaminants et, en conséquence, se voir exposés à une toxicité importante. L'état de santé d'un animal est aussi un paramètre à prendre en considération car les quantités de contaminants stockés dépendent des teneurs en lipides. Les individus en mauvaise santé consomment généralement une partie importante de leurs réserves en graisse, ce qui entraîne en même temps une remobilisation et une réexposition aux polluants.

Les différences de concentrations entre les trois individus peuvent également témoigner de l'influence de la zone géographique. Les POP sont universellement disséminés et peuvent atteindre des concentrations très importantes chez certains individus selon leur proximité avec la source de pollution. Des concentrations très importantes en POP peuvent ainsi indiquer une source locale de pollution, souvent proches des espaces à fortes activités industrielles, agricoles ou encore urbaines. Les individus analysés dans cette étude, bien qu'échoués dans le golfe normand-breton, n'ont pas pu être identifiés comme faisant partie de la population du golfe normand-breton. Leur zone d'occupation reste donc inconnue.

3.1.1 Les 7 PCB indicateurs

Les 7 PCB indicateurs (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) sont les polluants organiques persistants que l'on retrouve majoritairement dans le lard pour les trois grands dauphins. Les PCB indicateurs représentent 91,9%, 95,8% et 99,7% de l'ensemble des POP dans le lard chez GDE01, GDE02 et GDE03 respectivement. Le lard est le tissu présentant les plus fortes concentrations en PCB en comparaison du foie, du rein et du muscle (tableau 3). Ces résultats sont cohérents avec la littérature scientifique puisque les PCB sont très persistants dans l'environnement et sont lipophiles, c'est-à-dire qu'ils tendent à se bioaccumuler dans les lipides.

Tableau 3 : Teneurs en lipides et concentration en PCB indicateurs ($\mu\text{g/g}$ lipide) dans le lard des grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton.

Numéro échantillon	Tissus analysés	Matières grasses (%)	ΣPCB ($\mu\text{g/g}$ lipide)
GDE01	Lard+peau	28,5	0,86
GDE02	Lard+peau	52	23,40
	Foie	26,2	3,54
	Rein	9,2	14,59
	Muscle	7,5	5,10
GDE03	Lard+peau	19,1	1263,19

La figure 2 montre la bioaccumulation des PCB dans le lard des trois individus analysés. Cette bioaccumulation est particulièrement importante pour le grand dauphin mâle plus âgé (GDE03), avec une concentration allant jusqu'à $1263,19 \mu\text{g/g}$ de lipides. Cette teneur peut témoigner de l'influence de l'âge et du sexe sur la contamination par les PCB. Certaines études montrent que les teneurs en PCB tendent à augmenter avec l'âge lors de la phase juvénile, pour les mâles et les femelles car les quantités de polluants absorbées excèdent les mécanismes de métabolisation et d'excrétion (Aguilar, 1989). Cette bioaccumulation se poursuit chez les mâles adultes tout au long de leur vie et les concentrations mesurées en PCB sont généralement très élevées (Corsolini *et al.*, 1995). En revanche, les femelles parvenues à l'âge adulte transfèrent une partie de leur charge en PCB vers leur nouveau-né durant la gestation et, plus spécifiquement, durant la lactation (Aguilar et Borrell, 1988; Reijnders *et al.*, 2009). Les femelles de grands dauphins réduisent ainsi progressivement leur concentration en PCB avec l'âge. Pour cette étude aucune femelle adulte n'a pu être analysée ce qui ne permet pas de mettre en évidence l'influence du sexe sur la bioaccumulation des PCB. En revanche, la concentration mesurée dans le lard du nouveau-né (GDE01) est relativement élevée et témoigne bien d'un transfert des PCB de la mère vers son petit via la gestation et la lactation.

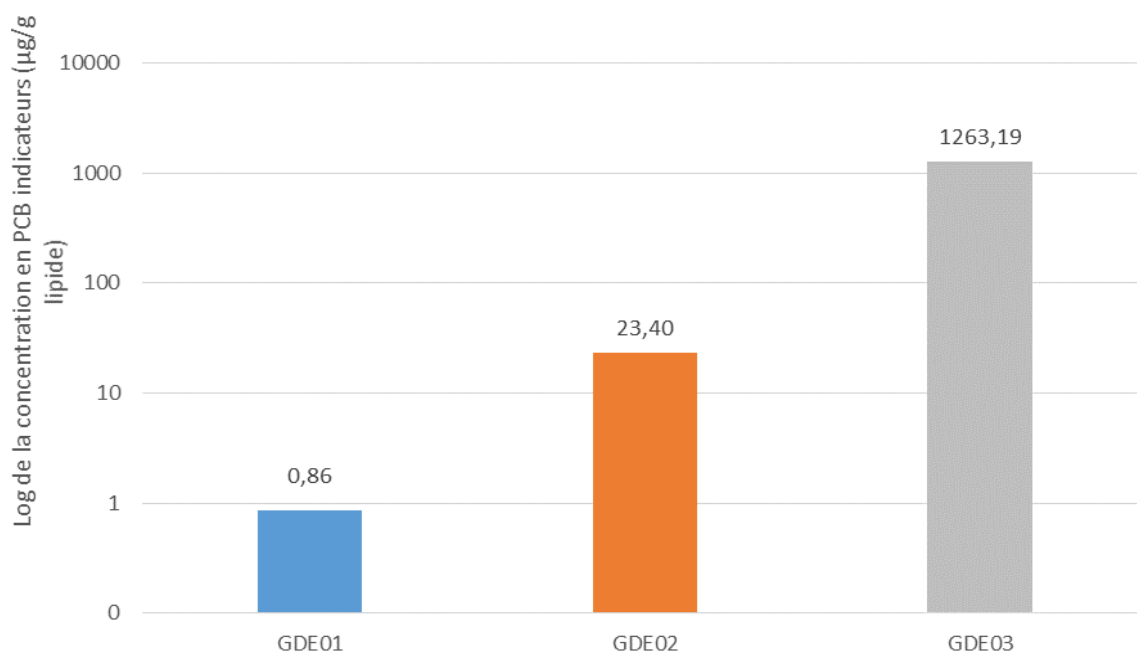


Figure 2 : logarithme de la concentration totale en PCB indicateur dans le lard des grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton (µg/g lipide)

Le PCB 153 est le congénère le plus présent dans le lard des 3 individus analysés. Il représente à lui seul 40,9%, 48,8% et 48,1% des concentrations de l'ensemble des 7 PCB indicateurs mesurés respectivement chez GDE01, GDE02 et GDE03 (Figure 3). Ces valeurs sont cohérentes avec les analyses du biote marin de la manche où le PCB 153 représente en général 30-50% des concentrations en PCB indicateurs. Nos résultats confirment la grande persistance du PCB 153 dans l'environnement et dans les tissus vivants.

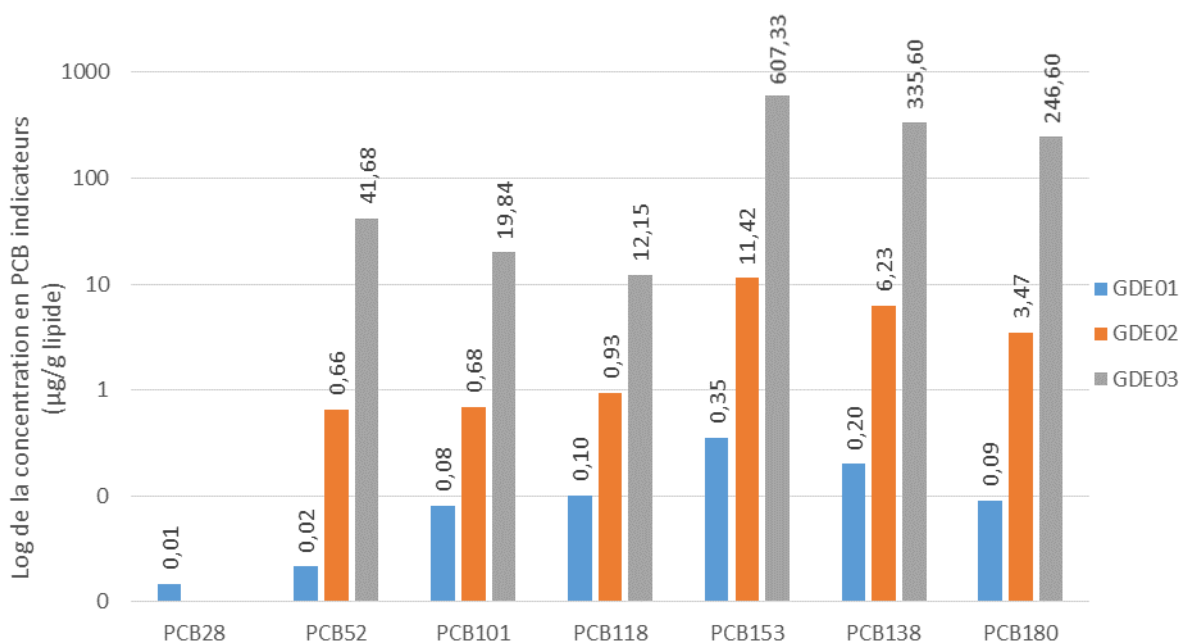


Figure 3 : Logarithme de la concentration des 7 PCB indicateurs (µg/g lipide) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton

La figure 4 représente le profil des 7 PCB indicateurs regroupés selon leur degré de chloration dans le lard des trois individus analysés. D'après ce profil, les hexachlorés semblent être la famille la plus représentée chez les trois individus. D'une manière générale, les concentrations en PCB avec un nombre important d'atomes de chlore sont plus élevées dans les tissus graisseux, ce qui prouve leur faible dégradation et leur persistance dans les organismes (Tanabe, 1984). Il est intéressant de noter que le pourcentage en heptachlorés et hexachlorés est plus faible chez le nouveau-né (GDE01) que chez les deux adultes. C'est également le seul individu présentant des concentrations en trichlorés. En effet, les PCB ne sont pas transférés à des taux identiques via la gestation et la lactation, et les congénères ayant plus d'atomes de chlore substitués sont moins facilement transmis vers le fœtus ou le nouveau-né (Tanabe, 1984).

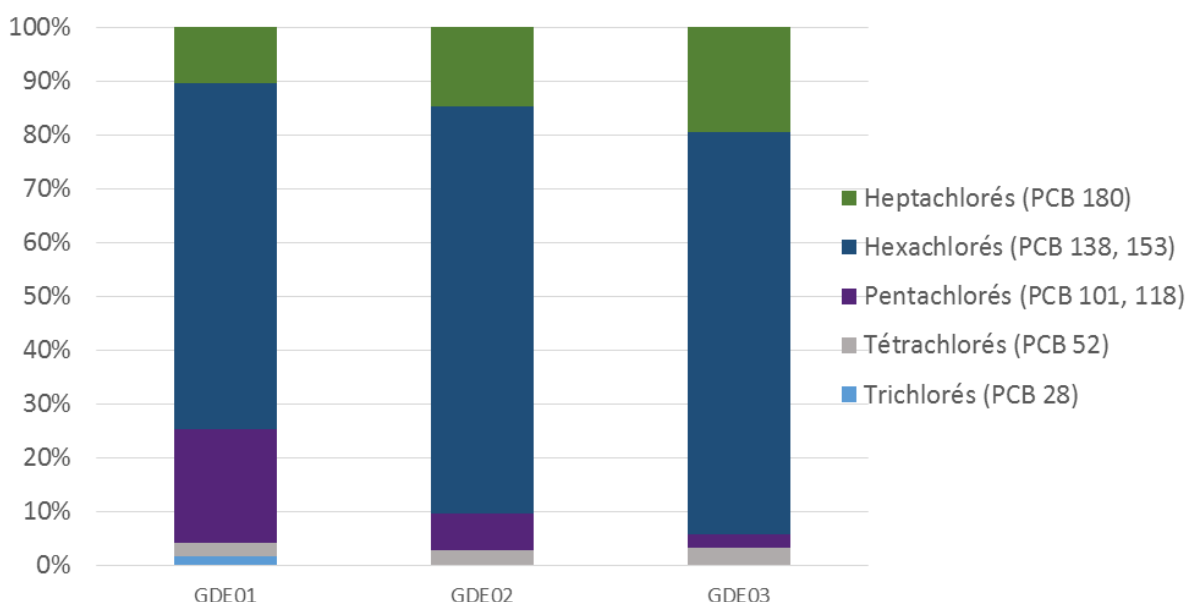


Figure 4 : Pourcentage des 7 PCB indicateurs regroupés selon leur degré de chloration dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton

La figure 5 indique la contribution de chaque PCB indicateur (regroupé selon le degré de chloration) sur la concentration totale en Σ PCB dans le lard, le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02. Les profils en PCB des quatre organes sont identiques à l'exception du foie où les tétrachlorés (PCB 52) ne sont pas détectés.

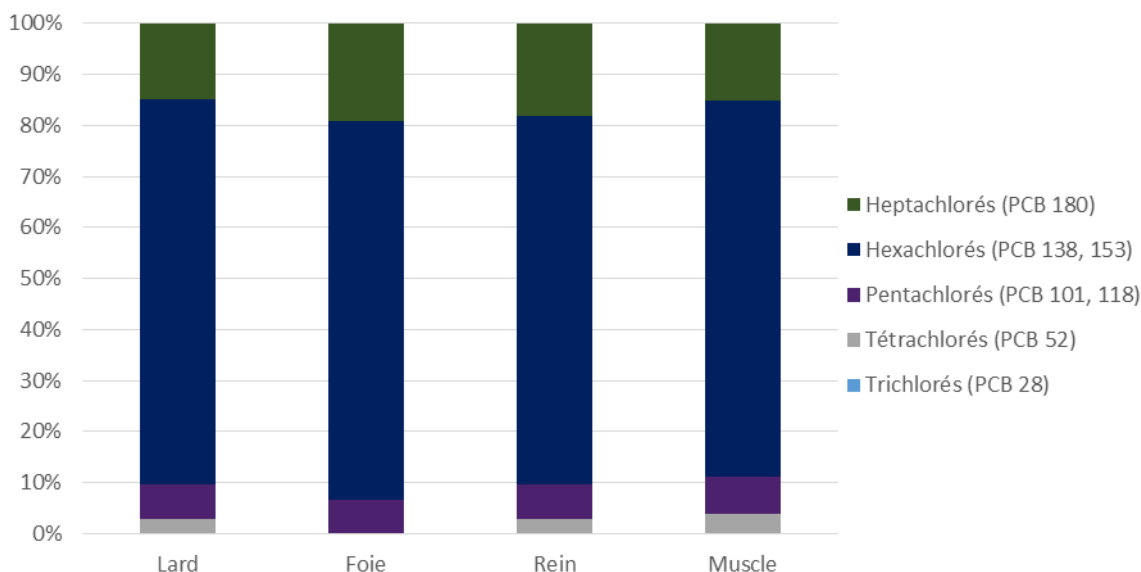


Figure 5 : Pourcentage des 7 PCB indicateurs regroupés selon leur degré de chloration dans le lard, le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02.

Toxicité des PCB

L'ensemble de ces résultats montrent une contamination par les PCB importante dans les tissus des trois individus analysés, et en particulier chez les deux adultes mâles (GDE02 et GDE03). En effet, les deux adultes mâles présentent des concentrations supérieures au seuil critique de $17\mu\text{g/g}$ lipide à partir duquel il y a des effets sur la santé des mammifères marins (immunodépression et altération de la reproduction) (Kannan *et al.*, 2000). A ce jour, aucune information n'existe sur la contamination des grands dauphins par les PCB sur la côte Atlantique française, ce qui ne permet pas la comparaison de nos résultats. D'après la littérature scientifique, les grands dauphins de la mer Méditerranée semblent être les plus contaminés par les PCB, avec des teneurs allant jusqu'à $1192\mu\text{g/g}$ de lipide (Corsolini *et al.*, 1995). La concentration en PCB mesurée dans notre étude chez le mâle plus âgé (GDE03), soit $1263,19\mu\text{g/g}$ de lipides, dépasse les concentrations retrouvées chez les grands dauphins de la mer Méditerranée. Cette valeur très élevée paraît donc préoccupante pour la santé de la population de grand dauphin du golfe normand-breton. Malgré leur interdiction depuis de nombreuses années, les PCB semblent toujours présents dans l'environnement et à des doses suffisamment importantes pour altérer la santé de cette population. Il est important de noter que la très faible représentativité de nos résultats, avec seulement trois individus analysés, ne permet en aucun cas de conclure sur le danger réel des PCB sur cette population. En effet, la concentration mesurée chez le mâle adulte âgé peut être une valeur extrême non représentative de cette population. La raison de la mort de l'animal reste inconnue et les processus physiologiques peuvent avoir été altérés provoquant alors des taux anormaux de métabolisation des polluants. De plus, l'état de décomposition du mâle adulte âgé était relativement avancé ce qui a pu entraîner des variations dans les concentrations en contaminants. Des analyses complémentaires sur la population de grands dauphins du golfe normand-breton semblent donc impératives. L'analyse prochaine des biopsies et des échantillons du RNE, permettra d'améliorer la représentativité de nos résultats.

3.1.2 Les pesticides organochlorés

Les pesticides organochlorés détectés dans le lard des trois individus sont le DDT pp', le chlordane, l'endosulfan béta, le dieldrine et le HCB (figure 6). Les concentrations mesurées en pesticides organochlorés sont très largement inférieures aux concentrations en PCB. Cela peut s'expliquer par une plus faible utilisation des pesticides organochlorés dans cette zone et/ou de leur plus faible persistance dans l'environnement. L'individu mâle âgé (GDE03) présente la teneur totale en pesticides la plus forte (9,5 µg/g lipide), suivi par le mâle GDE02 (0,9 µg/g lipide) puis le nouveau-né GDE01 (0,06 µg/g lipide). Ces résultats mettent donc en évidence l'augmentation des quantités en pesticides avec l'âge de l'animal ainsi que le transfert de ces contaminants de la mère vers son nouveau-né via la gestation et la lactation.

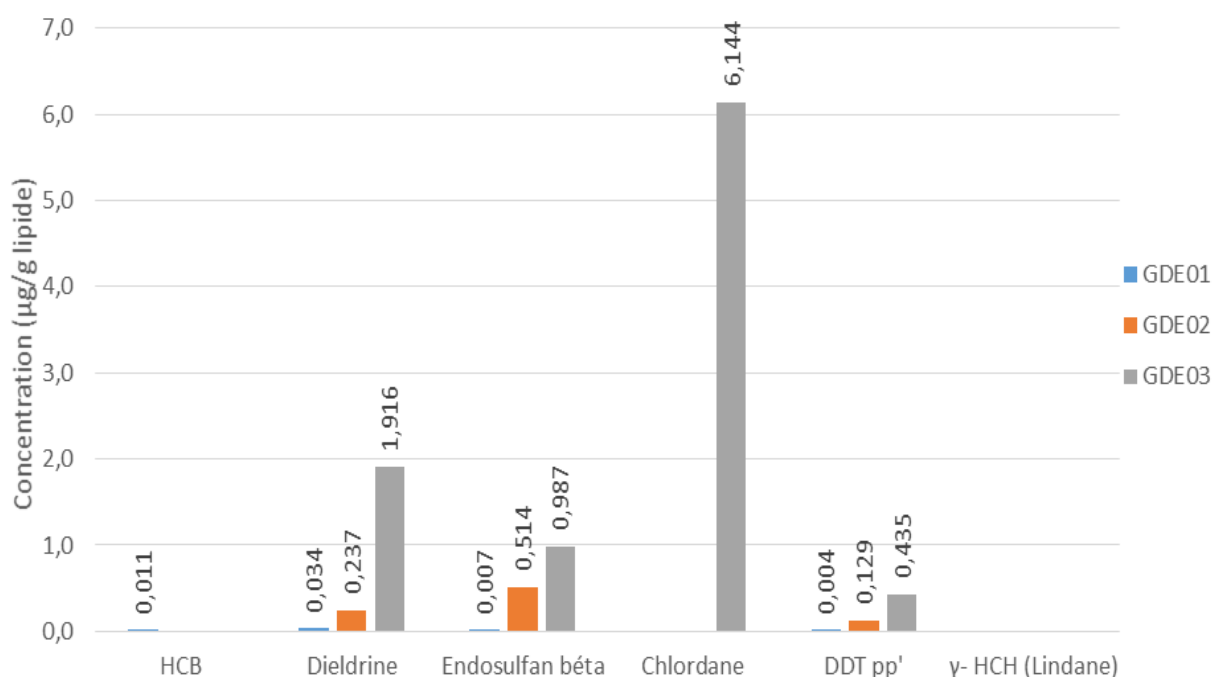


Figure 6 : Concentration en pesticides organochlorés (µg/g lipide) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton

A ce jour, il n'existe aucune mesure des concentrations en pesticides organochlorés chez le grand dauphin sur la côte atlantique française ce qui ne permet pas de comparer les résultats obtenus dans cette étude.

Le Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT)

Le DDT est généralement le pesticide organochloré majoritairement retrouvé dans le lard des mammifères marins. Cependant, les concentrations en DDT mesurées dans les trois individus sont largement inférieures à celles retrouvées chez les grands dauphins de la mer Méditerranée (399,6 µg/g lipide, Corsolini *et al.*, 1995), en Ecosse (8,91 µg/g lipide, Wells *et al.*, 1994) ou encore en Caroline du Sud (Fair *et al.*, 2010). La valeur maximum en DDT est observée chez le mâle plus âgé (GDE03) reflétant ainsi l'accumulation du DDT avec l'âge (0,44 µg/g lipide). La quantité en DDT mesurée chez le nouveau-né (GDE01) résulte du transfert de contaminants via la lactation et la gestation.

Wageman et Muir (1984), ont estimé une valeur seuil pour le DDT de 50 µg/g (poids frais) dans le lard, au-delà de laquelle des effets délétères pour la reproduction et le système immunitaire sont observés chez les cétacés. Les concentrations en DDT chez les trois individus de cette étude sont bien au-dessous de cette valeur seuil. Il est important de souligner que les teneurs en DDT détectées peuvent refléter une contamination récente. En effet, le DDT dans l'organisme se biotransforme en dichlorodiphényldichloroéthylène (DDE) ou en dichlorodiphényldichloroéthane (DDD). Ces deux composés sont à la fois issus de la préparation commerciale du DDT ainsi que des produits de dégradation du DDT lors de la biotransformation. Le DDD est plus soluble dans l'eau et moins toxique pour l'environnement que le DDT. En revanche, le DDE est lipophile et persistant : il présente une menace importante car il s'accumule le long de la chaîne alimentaire. Le DDE est considéré comme moins toxique que le DDT (Kutz *et al.*, 1991 dans Obbard *et al.*, 2007). D'une manière générale le DDE est toujours le composé majoritaire dans les différents tissus analysés des grands dauphins, le DDT et le DDD étant présents, mais en plus faibles proportions (Fair *et al.*, 2010). Il a été démontré que le DDE est un produit final de la dégradation du DDT et c'est pourquoi le ratio DDE/DDTtotal (DDTtotal : DDT + DDE + DDD) représente l'état de dégradation du DDT. Ce ratio permet d'estimer l'ancienneté de la contamination par ces composés : plus le ratio augmente plus la pollution est ancienne (Wafo *et al.*, 2012). Il serait donc intéressant de mesurer les produits de dégradation du DDT dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton, d'une part pour évaluer leur concentration, et d'autre part pour estimer l'ancienneté de la contamination.

Les autres pesticides organochlorés

Le pesticide ayant la plus forte concentration dans le lard de l'individu GDE03 est le chlordane (6,1 µg/g lipide) qui s'accumule facilement le long de la chaîne trophique par biomagnification. Des teneurs similaires ont été évaluées dans le lard des mâles grands dauphins de Caroline du Sud (10,9 µg/g lipide) et de Floride (7,7 µg/g lipide) (Fair *et al.*, 2010). En revanche, le chlordane n'est pas détecté dans le lard de GDE01 et GDE02. L'interdiction du chlordane date de 1992 et l'accumulation de cette substance chez GDE03 pourrait ainsi refléter une contamination ancienne. Le chlordane est plus dégradé et moins persistant que d'autres pesticides organochlorés ce qui pourrait expliquer l'absence de ce composé dans le lard des individus plus jeunes. Toutefois, une faible quantité en chlordane (0,13 µg/g lipide) est mesurée dans le foie de GDE02 ce qui témoignerait plutôt d'une contamination récente.

La dieldrine est détectée dans le lard des trois individus (figure 6). En France, l'emploi de la dieldrine a été interdit en agriculture en 1972 puis complètement banni en 1992. Nos résultats montrent une grande persistance de cette substance dans les tissus des grands dauphins.

Enfin, les trois individus de grand dauphin présentent des concentrations en endosulfan bêta, insecticide largement utilisé en Europe et interdit en France depuis 2007. L'endosulfan est relativement moins persistant dans l'environnement que les autres pesticides organochlorés (temps de demi-vies inférieur à 1 an). Les teneurs retrouvées dans le lard des grands dauphins peuvent s'expliquer par l'interdiction récente de cette substance.

Les effets de ces pesticides chez les mammifères marins ne sont pas étudiés dans la littérature scientifique, en raison des faibles concentrations mesurées dans leurs tissus. Leur toxicité chez les mammifères marins est associée à la présence d'autres contaminants, comme les PCB et le DDT, qui sont présents généralement en quantités largement supérieures dans les tissus.

3.1.3 Les polybromodiphényléthers (PBDE)

La figure 7 met en évidence la bioaccumulation des Σ PBDE dans le lard des trois individus analysés. Cette bioaccumulation est plus importante pour le grand dauphin mâle plus âgé (GDE03), avec une concentration de 0,4 $\mu\text{g/g}$ de lipides. Les teneurs en PBDE dans nos échantillons sont faibles (inférieures à 1 $\mu\text{g/g}$ lipide) par rapport aux PCB.

Nos résultats semblent montrer une augmentation des concentrations en PBDE avec l'âge. Cependant, d'après la littérature scientifique les concentrations en PBDE ne sont pas influencées par l'âge, au contraire des PCB (Kannan *et al.*, 2005 ; Fair *et al.*, 2007). Cela peut s'expliquer par l'introduction relativement récente du PBDE dans l'environnement ou par une différence de métabolisation et d'élimination par rapport aux autres POP.

En revanche, de nombreux auteurs confirment l'influence du sexe sur les quantités de PBDE retrouvés dans les tissus, avec les mâles plus contaminés que les femelles. En effet, les femelles réduisent leur concentration en PBDE via la gestation et la lactation (Kannan *et al.*, 2005, Fair *et al.*, 2010, Yogui *et al.*, 2011). La concentration mesurée dans le lard du nouveau-né (GDE01) témoigne donc du transfert de PBDE de la mère vers son petit.

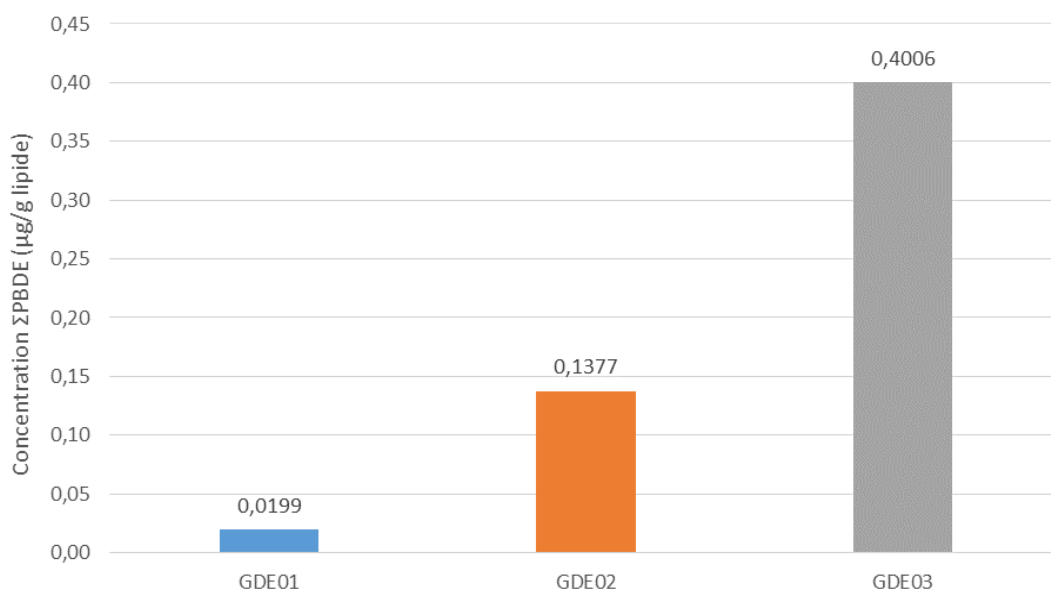


Figure 7 : Concentration totale en PBDE ($\mu\text{g/g}$ lipide) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton.

La figure 8 représente le profil des PBDE mesuré dans le lard des trois individus analysés, à savoir les congénères BDE 47, BDE 77, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 181, BDE 209 et penta-BDE. Seul le congénère BDE 209 n'a pas été détecté dans les échantillons. Le BDE 77 est le congénère avec les concentrations les plus fortes pour GDE01 et GDE02. Le BDE 153 est le congénère avec les quantités les plus importantes pour GDE03. Pour ce dernier, la mixture commerciale penta-BDE est également détectée.

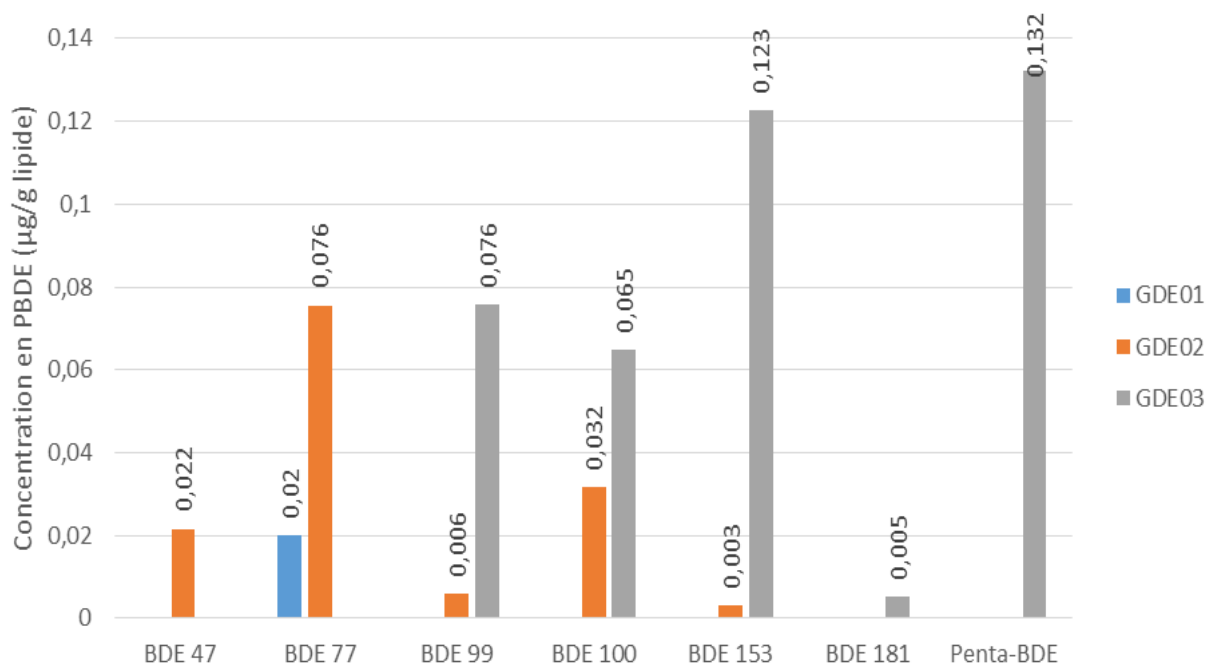


Figure 8 : Profil de concentration en PBDE (µg/g lipide) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton.

La figure 9 représente le profil des PBDE regroupés selon leur degré de bromation dans le lard des trois individus analysés. Les profils obtenus pour les trois individus sont très variables et il est difficile de déceler une tendance. En effet, le nouveau-né (GDE01) semble être uniquement contaminé par les tétra-BDE (BDE 77), alors que GDE02 montre des concentrations en tétra-BDE, penta-BDE et hexa-BDE. Enfin, le profil de GDE03 révèle des teneurs en penta-BDE et hexa-BDE. Cette hétérogénéité des profils peut s'expliquer par une influence de l'âge, une variabilité dans la capacité de métabolisation, ou encore par une zone d'habitat différente entre les individus.

La forte présence de tétra-BDE dans le lard de GDE01 et GDE02 n'est pas surprenante car les congénères faiblement bromés (tétra, penta et hexaBDE) persistent dans l'organisme et sont stockés dans les graisse en raison de leur caractère lipophile.

Dans la littérature scientifique, le BDE 47 est en général le congénère le plus souvent retrouvé dans les études sur les grands dauphins et les mammifères marins (Ikonomou *et al.*, 2002 dans Fair *et al.* 2007) et il est étonnant que seul GDE02 présente des concentrations en BDE 47. Les congénères BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153 sont généralement contenus dans la mixture commerciale penta-BDE ce qui explique leur forte présence dans l'environnement et dans les tissus des mammifères marins. Des études suggèrent également que certains congénères résultent de la débromation dans l'environnement de congénères fortement bromés (Fair *et al.*, 2007, INERIS, 2013). En effet, il existe des processus naturels de débromation des PBDE comme la photolyse ou encore la biodégradation par les microorganismes. Ainsi, les penta-BDE, comme le BDE 77, pourraient être un sous-produit de dégradation d'autres polyBDE (tels que les hexa-BDE, hepta-BDE et décaBDE) ce qui explique la forte concentration en BDE 77 chez GDE01 et GDE02.

L'hétérogénéité de nos résultats met en lumière la nécessité de réaliser des analyses supplémentaires.

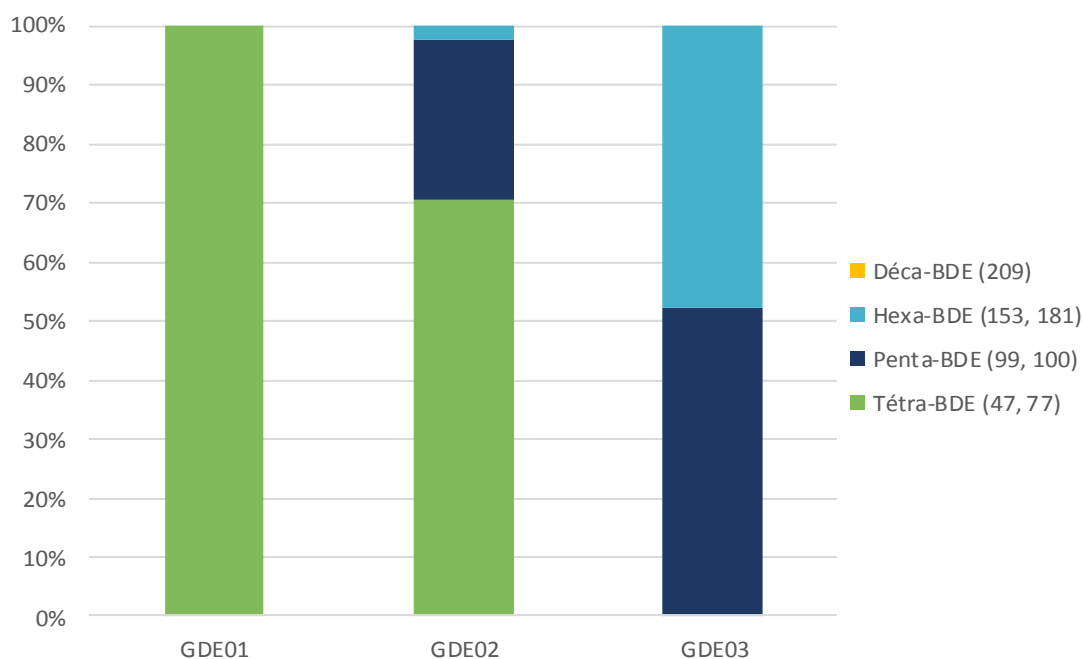


Figure 9 : Pourcentage des PBDE regroupés selon leur degré de bromation, dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton.

Une seule étude de Pierce *et al.* (2008) met en évidence les concentrations de PBDE chez les mammifères marins femelles sur la côte atlantique française. Pierce *et al.* (2008) mesurent les quantités de PBDE dans le lard du dauphin commun et du marsouin commun avec 0,61 µg/g lipide et 1,4 µg/g lipide respectivement. Les teneurs retrouvées chez le dauphin commun semblent être relativement similaires à nos résultats. Cependant, l'étude de Pierce *et al.* (2008) ne considère que les femelles. Les mâles pourraient donc présenter des concentrations plus importantes. Aux Etats-Unis, Fair *et al.* (2010) reportent, chez les mâles grands dauphins, une teneur moyenne de 5,9 µg/g lipide en Caroline du Sud. La problématique des PBDE paraît donc moins préoccupante dans le golfe normand-breton où les concentrations sont 10 à 40 fois plus faibles que celles observées aux Etats-Unis.

Toxicité du PBDE

En l'état actuel de la recherche, il n'y a pas d'information sur une valeur seuil de toxicité pour le PBDE sur les mammifères marins. Cependant, des expositions expérimentales chez des mammifères ont montré que les PBDE induisent une grande variété d'altération (cancer, toxicité sur le développement et la reproduction, perturbations du système endocrinien et nerveux) (ATSDR, 2004). Birnbaum et Cohen Hubal (2006) proposent un intervalle de toxicité compris entre 0,8 et 8,0 µg/g en se basant sur des études toxicologiques concernant la souris. Les concentrations en PBDE mesurées dans notre étude semblent être relativement faibles et inférieures à l'intervalle de toxicité. Cependant, il est important de noter que les cétacés, comme les grands dauphins, ont des faibles capacités enzymatiques et donc de détoxification ce qui peut les rendre plus vulnérables aux effets des contaminants (Tanabe, 1988).

3.1.4 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont disséminés universellement dans l'air, l'eau et les sols et sont transportés avec le temps vers les océans. Les études réalisées sur la biomagnification de ces composés dans la chaîne alimentaire montrent des concentrations en HAP relativement faibles chez les organismes supérieurs en comparaison aux concentrations des organismes inférieurs (Wan *et al.*, 2007 ; Kayal et Connel, 1995 ; Takeuchi *et al.*, 2009). Ainsi, la concentration en HAP diminue avec les niveaux supérieurs du réseau trophique. La grande capacité des organismes de niveau supérieur à métaboliser ces composés ne permet pas la biomagnification mais seulement la bioaccumulation le long de la chaîne trophique (Neff, 1979 dans Varanasi, 1989). Effectivement, les résultats obtenus dans le lard des trois grands dauphins échantillonnés dans le golfe normand-breton montrent des quantités en HAP faibles en comparaison des teneurs en PCB (figure 10). Ces individus semblent donc capables de prendre en charge les HAP et de les éliminer. D'après Tanabe (1989), les cétacés à dents, comme le grand dauphin, possèdent des enzymes de détoxification du cytochrome P450 qui permettent la biotransformation des HAP et leur élimination.

Le nouveau-né (GDE01) et l'adulte mâle plus âgé (GDE03) présentent des concentrations en ΣHAP similaires avec un ordre de grandeur de plus que l'individu GDE02. La plus forte teneur en HAP retrouvées chez le nouveau-né, en comparaison à celle de l'adulte GDE02, peut s'expliquer par une plus faible capacité du nouveau-né à métaboliser les HAP. En effet, Watanabe *et al.* (1989) mettent en évidence une activité plus faible des enzymes du cytochrome P450 dans le foie des fœtus de globicéphale tropical (*Globicephala macrorhynchus*) par rapport aux adultes. En l'état actuel de nos connaissances, aucune information n'est disponible pour les nouveau-nés grands dauphins, mais on peut supposer que ceux-ci ont également une activité réduite du cytochrome P450 ce qui ne permet pas la même efficacité d'élimination des HAP que chez les adultes.

La concentration observée en HAP chez l'adulte plus âgé GDE03 est plus importante que l'adulte GDE02 ce qui suggère une augmentation des quantités en HAP avec l'âge, à l'instar des PCB ou des pesticides organochlorés. Cependant, d'après la littérature scientifique, les concentrations en HAP chez les mammifères marins ne semblent pas être influencées par l'âge et le sexe de l'individu analysé (Law and Whinnett., 1992 ; Holsbeek *et al.*, 1999 ; Fair *et al.*, 2010 ; Formigaro *et al.*, 2014). De fait, la teneur en HAP de GDE03 pourrait alors refléter une contamination plus importante en HAP ou encore une plus faible capacité de métabolisation de l'individu.

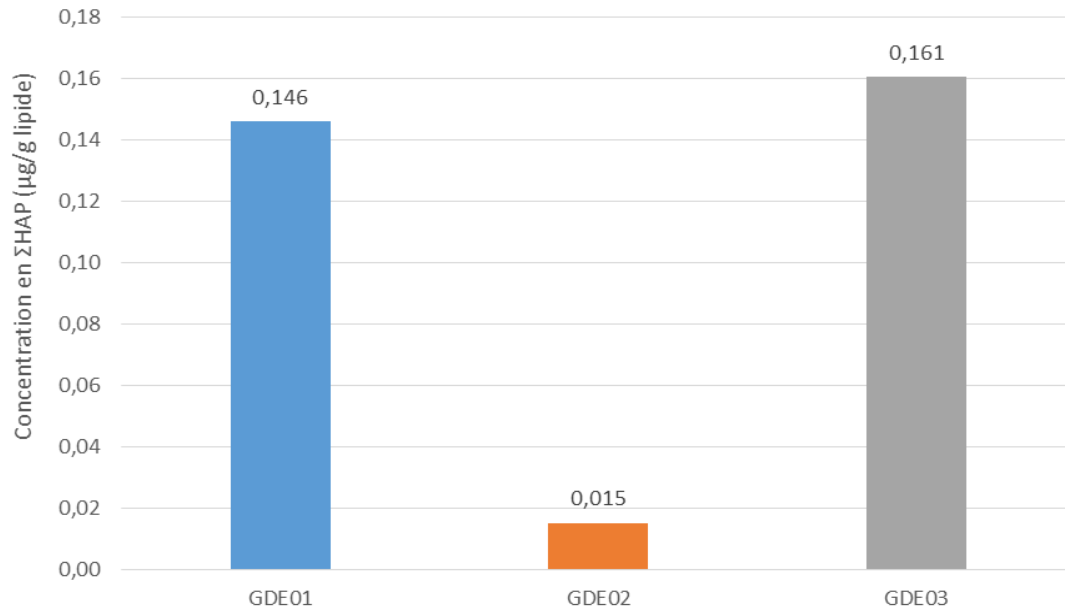


Figure 10 : Concentration totale en ΣHAP (µg/g lipide) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton

La figure 11 représente le profil des HAP détectés dans le lard des trois individus analysés, à savoir le naphthalène, l'acénaphthène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le benzo (a) anthracène, le pyrène, le chrysène, le benzo (b) fluoranthène, le benzo (a) pyrène et le benzo (g,h,i) périlène. L'acénaphthylène, le fluoranthène, le benzo (k) fluoranthène, l'indéno (1,2,3-cd) pyrène et le dibenzo (a,h) anthracène n'ont pas été détecté dans les échantillons.

Le naphthalène est le HAP avec les concentrations les plus fortes pour GDE01 et GDE02, avec 85,5% et 37,9% respectivement, suivi par l'acénaphthène pour GDE01 (14,5%) et le phénanthrène pour GDE02 (29%). En revanche, le benzo (g,h,i) périlène est le HAP avec les teneurs les plus importantes pour GDE03, avec 35,5%, suivi par le naphthalène (22,6%).

Dans la littérature scientifique, de nombreux auteurs mettent en évidence la prédominance du naphthalène dans les tissus des mammifères marins, suivi par le phénanthrène (Fair *et al.*, 2010, Kannan et Perrotta., 2008; Moon *et al.*, 2011; Law et Whinnett., 1992; Marsili *et al.*, 2001). La prolifération des HAP à faible poids moléculaire (2-4 noyaux aromatiques), tels que le naphthalène et le phénanthrène, s'explique par le fait que ces derniers sont plus hydrosolubles et donc plus biodisponibles pour les organismes que les HAP à fort poids moléculaire (4-6 noyaux aromatiques), tels que le benzo[a]pyrène ou le benzo (g,h,i) périlène (Marsili *et al.*, 2001).

Les résultats obtenus pour GDE01 et GDE02 reflètent donc cette prévalence des HAP à faible poids moléculaire, avec notamment des concentrations importantes en naphthalène (Figure 12). A l'opposé, GDE03 montre une dominance des HAP à fort poids moléculaire, tels que le benzo (g,h,i) périlène et le benzo (a) pyrène. Les concentrations retrouvées en HAP à fort poids moléculaire chez GDE03 témoignent d'une exposition importante à ces substances que ne semble pas montrer GDE01 et GDE02. Cette divergence d'exposition peut résulter d'une différence de régime alimentaire, d'habitat, d'état de santé ou encore de capacité de métabolisation entre les individus.

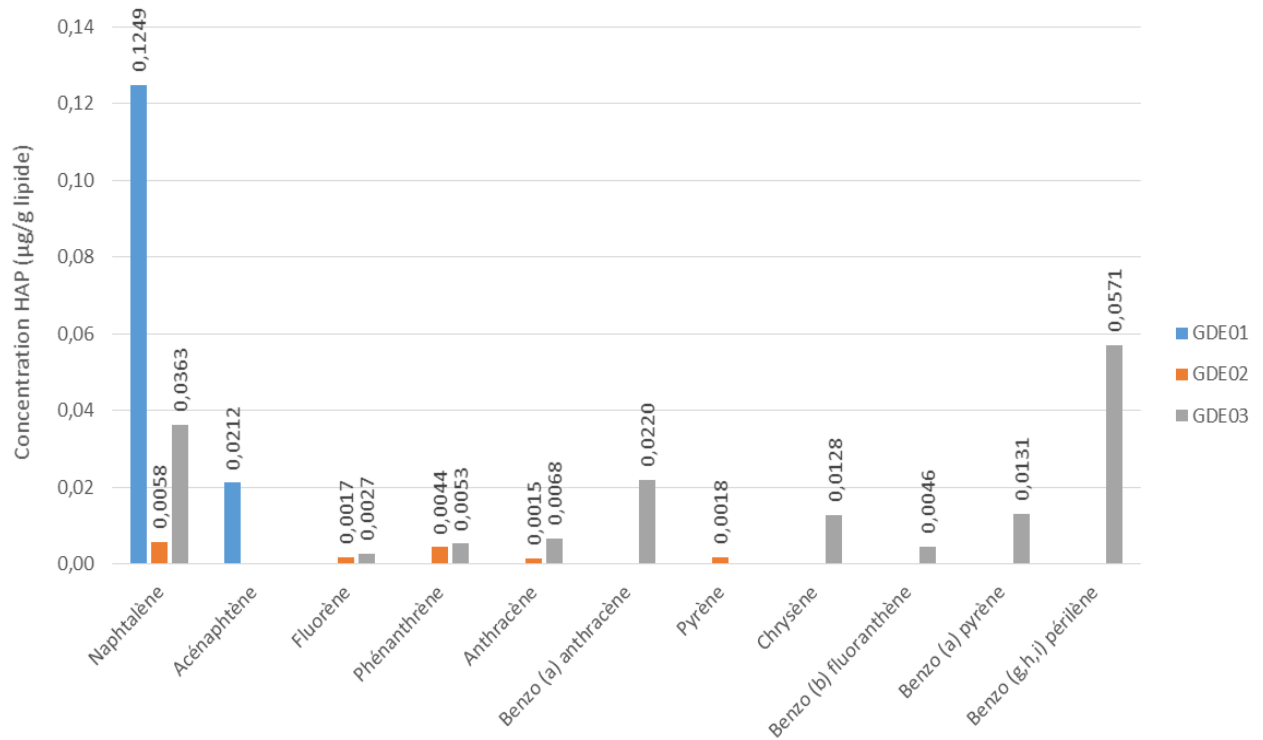


Figure 11 : Profil de concentration en HAP (µg/g lipide) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton

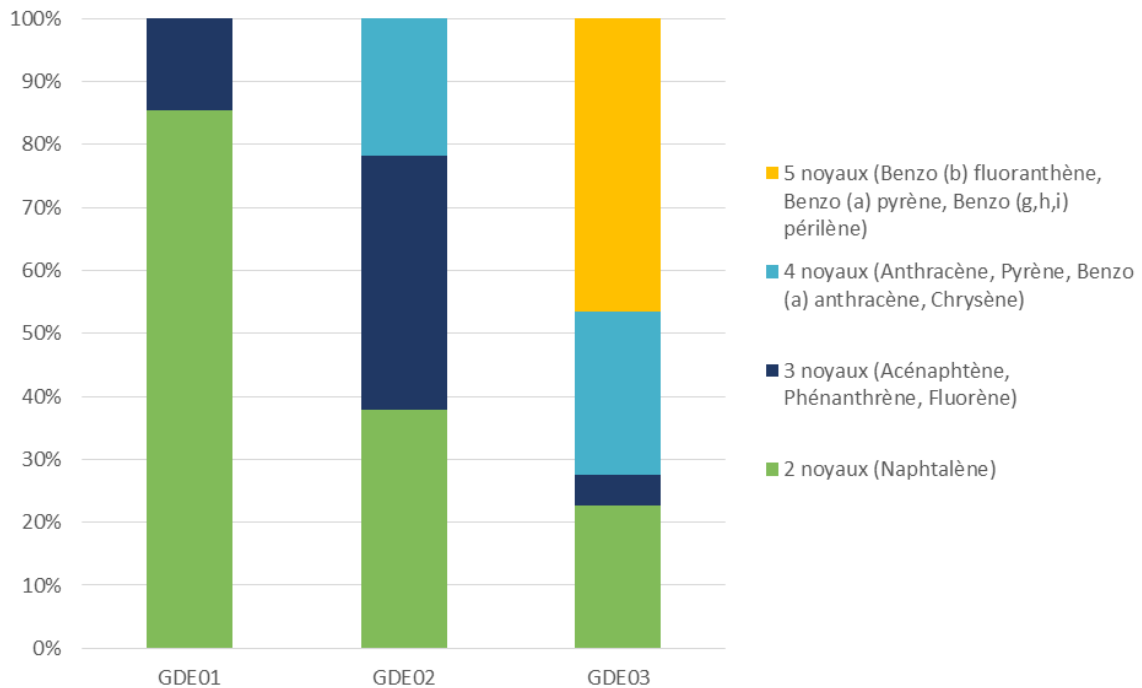


Figure 12 : Contribution en pourcentage de chaque HAP, regroupés selon le nombre de noyaux aromatiques, par rapport à la concentration totale en ΣHAP, dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton

Les études chez l'animal montrent que les HAP sont rapidement transportés de la voie d'entrée vers les organes via le sang et les vaisseaux lymphatiques. Les HAP sont détectés dans pratiquement tous les organes et un stockage se fait dans le foie, les reins et le tissu adipeux. L'analyse des HAP a pu être réalisée sur plusieurs tissus biologiques pour l'individu GDE02, à savoir le lard, le foie, le rein et le muscle (figure 13). Le rein est l'organe présentant la concentration en ΣHAP la plus importante suivi du muscle, du foie et enfin du lard. Le rein est un organe cible dans le transport des HAP dans l'organisme en raison de son rôle dans la biotransformation de ces composés ce qui explique l'abondance des HAP dans ce tissu. De plus, l'activité enzymatique impliqué dans les processus de détoxification (cytochrome P450) est importante dans le rein mais reste plus faible que dans le foie. De fait, le rein présente de plus fortes concentrations en HAP en comparaison au foie.

L'accumulation des HAP dans le muscle est plus faible que dans le rein car ce dernier n'est pas un organe cible dans le transport et la détoxification des HAP. Une étude sur le phoque annelé (*Phoca hispida*) exposé au pétrole montre que les concentrations en HAP déclinent moins rapidement dans le muscle que dans le foie, le rein ou le lard (Engelhardt *et al.*, 1977 dans Hellou *et al.*, 1990). Cela suggère que, malgré des concentrations plus faibles dans le muscle par rapport à d'autres tissus, l'analyse des HAP dans le muscle permet une plus longue intégration dans le temps de la contamination aux HAP. En d'autres termes, le foie et le rein permettent de rendre compte des processus de détoxification et d'élimination des HAP dans l'organisme à un moment donné, alors que le muscle renseigne sur une contamination plus ancienne et met en lumière les HAP qui ont « échappés » aux mécanismes de détoxification de l'organisme.

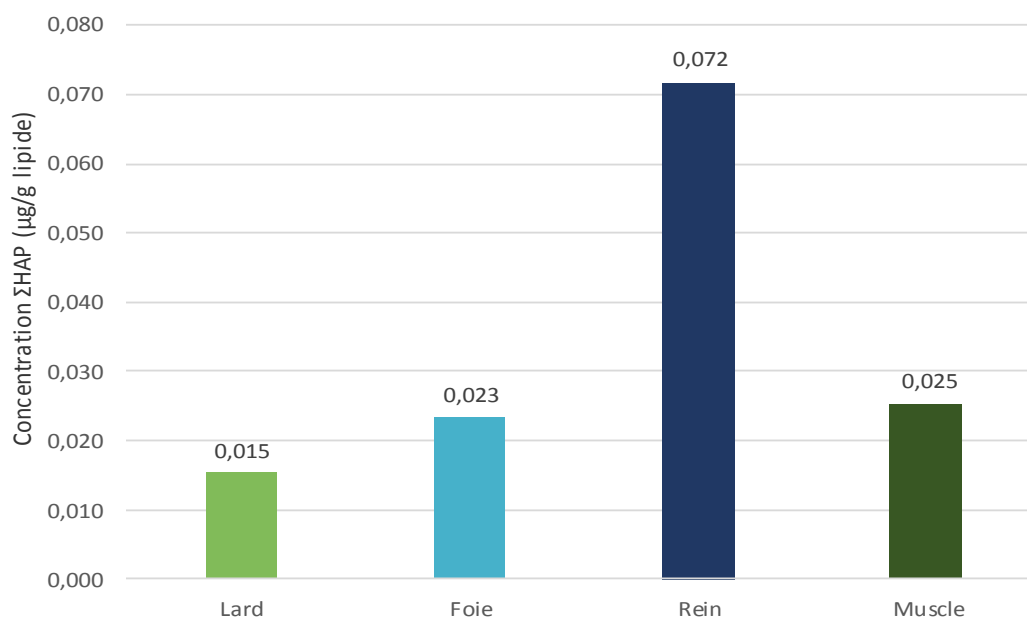


Figure 13 : Concentration totale en ΣHAP dans différents tissus chez l'individu GDE02

La figure 14 représente le profil des HAP détectés dans le lard, le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02. Le naphthalène est le HAP avec les concentrations les plus fortes dans le lard (37,9%), le foie (54,9%) et le rein (63,4%), suivi par le phénanthrène (29%, 14,9% et 16,7% respectivement). Le phénanthrène est le HAP avec les teneurs les plus importantes dans le muscle (63,4%), suivi par le fluorène (21,1%).

Le lard, le foie et le rein présentent un profil de concentration en HAP très similaire avec une prédominance de HAP à faible poids moléculaire (2 noyaux aromatiques) (Figure 15). Le muscle se distingue par l'absence totale de naphthalène dans son profil et par une proportion plus importante de HAP avec 3-4 noyaux aromatiques. L'absence de naphthalène dans le muscle peut refléter l'efficacité du système de détoxification enzymatique du foie et du rein pour éliminer ce HAP.

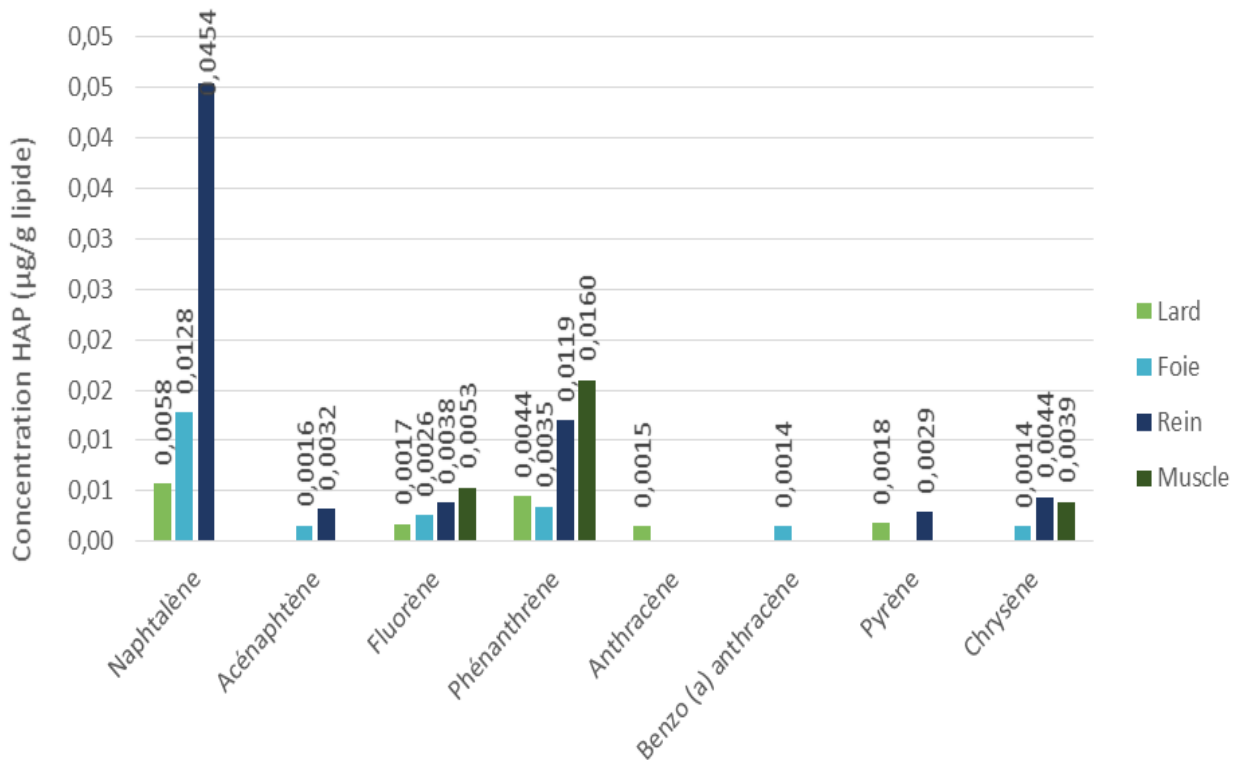


Figure 14 : Profil de concentration en HAP (µg/g lipide) dans différents tissus chez l'individu GDE02

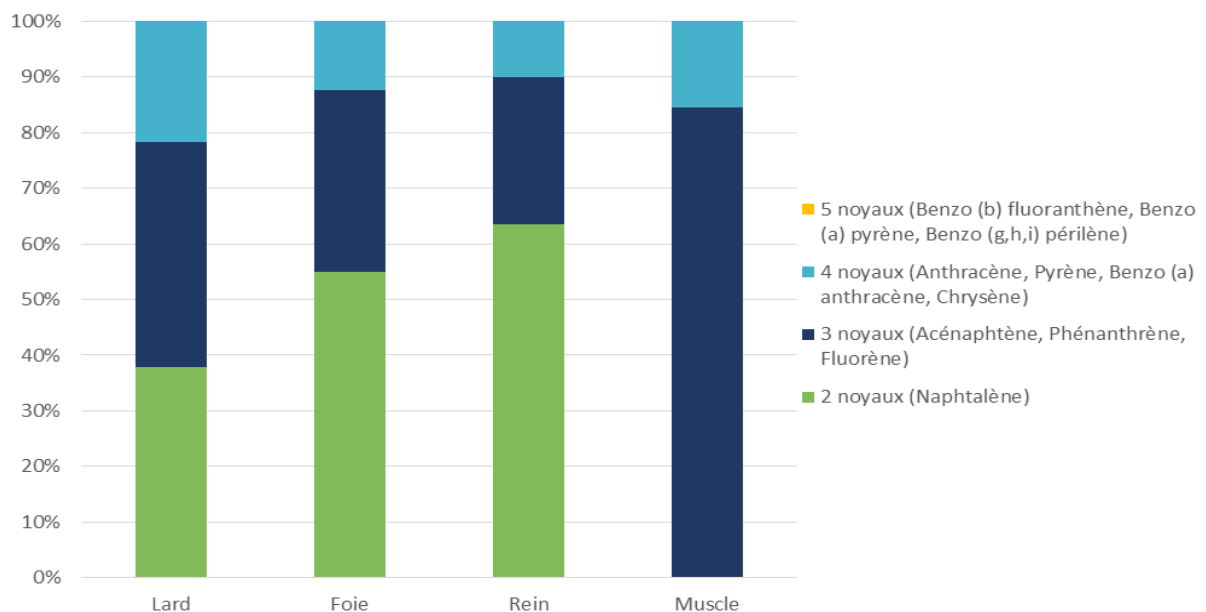


Figure 15 : Contribution en pourcentage de chaque HAP, regroupés selon le nombre de noyaux aromatiques, par rapport à la concentration totale en ΣHAP dans différents tissus chez l'individu GDE02

Toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Il n'existe pas de relation dose-réponse pour les HAP, au contraire des PCB par exemple, ce qui ne permet pas d'établir de valeur seuil en-dessous de laquelle il n'y aurait pas d'effet sur la santé des mammifères marins.

Les mammifères marins présentent un système de détoxification capable de métaboliser les HAP (Watanabe *et al.*, 1989) via les enzymes du cytochrome P450 et qui limite, ainsi, leur accumulation dans les tissus. Néanmoins, ce système de détoxification entraîne la formation de métabolites toxiques pouvant induire une toxicité. Par exemple, le benzo[a]pyrène est un HAP connu pour ses effets cancérigènes car ses métabolites peuvent former des adduits à l'ADN engendrant la formation de tumeurs. Martineau *et al.* (1988) proposent l'hypothèse de l'implication du benzo[a]pyrène dans l'apparition de cancer chez les bélugas de l'estuaire du Saint-Laurent. Ainsi, il serait intéressant de doser les métabolites des HAP dans les tissus des grands dauphins.

3.2 Le Bisphénol A

Le Bisphénol A (BPA) est une molécule massivement utilisée par l'industrie plasturgique qui est disséminé universellement dans l'environnement. Cependant, l'étude du comportement et de la toxicité du BPA dans l'environnement est récente et les connaissances actuelles sur ce sujet s'avèrent très limitées. La biodégradation du BPA, bien que rapide dans les eaux de surface (temps de demi-vie ~5 jours), est plus lente dans les eaux marines (temps de demi-vie ~30 jours) et voire absente dans les sédiments (Kang et Kondo, 2002 ; Basheer *et al.*, 2004). Les organismes marins sont donc susceptibles d'être exposés à des quantités importantes de cette substance. La capacité du BPA à se bioaccumuler dans les tissus des organismes n'est pas encore clairement établie mais elle est supposée relativement faible en raison d'une métabolisation efficace de cette substance (Lee *et al.*, 2015).

Notre étude se propose de déterminer les concentrations en BPA dans le lard des trois grands dauphins du golfe normand-breton (figure 16). Le BPA est détecté chez les trois individus avec une plus forte concentration chez le nouveau-né (GDE01) de 1155 µg/kg frais, suivi par l'adulte plus âgé (GDE03) (577,5 µg/kg frais) et enfin GDE02 (155,7 µg/kg frais). L'accumulation en BPA chez le nouveau-né peut témoigner d'un transfert de ce composé via la gestation et la lactation. Ce phénomène n'est pas démontré chez les mammifères marins mais des études sur l'Homme prouvent la capacité du BPA à traverser la barrière placentaire (Zalko *et al.*, 2003). Les concentrations particulièrement élevées de GDE01 peuvent s'expliquer par une plus faible capacité de métabolisation et donc d'élimination du BPA chez les nouveau-nés.

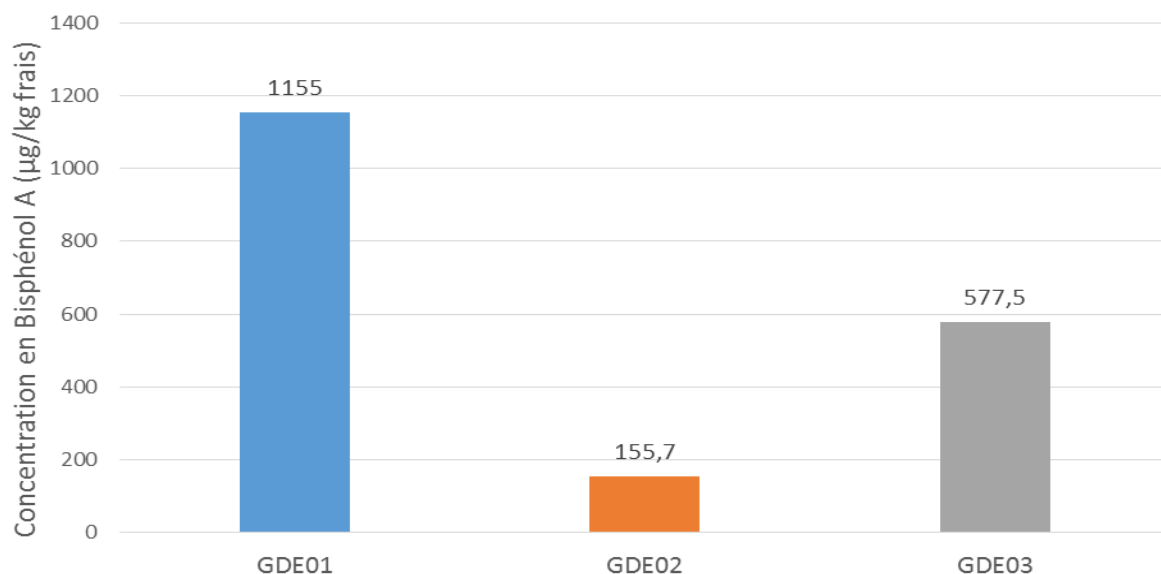


Figure 16 : Concentration en Bisphénol A (µg/kg poids frais) dans le lard (+peau) des grands dauphins du golfe normand-breton.

A ce jour, il n'existe aucune autre étude qui reporte l'accumulation en BPA chez les mammifères marins ce qui ne permet pas de comparer nos résultats. Toutefois, les quantités de BPA dans nos échantillons de lard sont très largement supérieures à celles reportées dans la littérature sur des populations de poissons aux Pays-Bas (< 0,18 – 11 µg/kg frais, Belfroid *et al.*, 2002), en Suède (< 0,24 – 4,7 µg/kg frais, WSP, 2007 dans Lee *et al.*, 2015), en Chine (0,5 – 2 µg/kg frais, Wei *et al.*, 2011) ou encore à Taïwan (25,2 µg/kg frais, Lee *et al.*, 2015). La mesure du BPA dans la chair de quatre espèces de poissons du golfe normand-breton a également été réalisée dans le cadre de nos travaux, à savoir la vieille (*Labrus bergylta*, ND – 16,6 µg/kg frais), la dorade (*Spondyliosoma cantharus*, ND – 26,9 µg/kg frais), le surmulet (*Mullus surmuletus*, ND – 20,4 µg/kg frais) et la sardine (*Sardina pilchardus*, ND – 27,2 µg/kg frais) (figure 17). L'étude de l'écologie trophique de la population de grands dauphins du golfe normand-breton montre que ces espèces constituent des proies potentielles. Les concentrations en BPA chez ces espèces de poissons sont plus faibles que celles analysées dans le lard des grands dauphins ce qui semble mettre en évidence la bioaccumulation du BPA, voire éventuellement une biomagnification (figure 17).

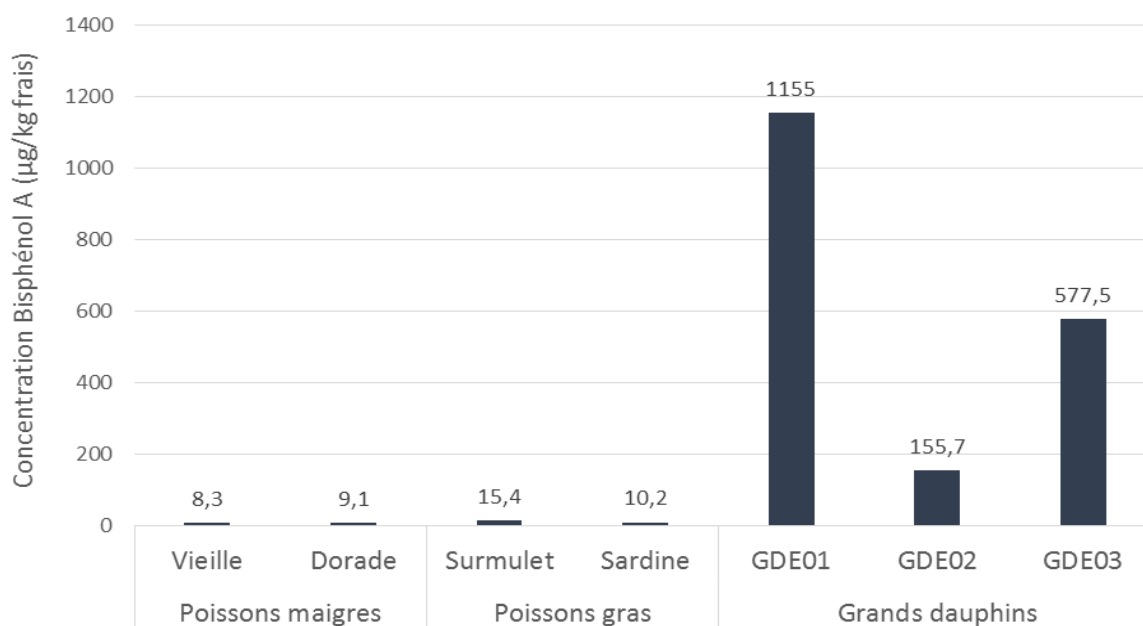


Figure 17 : Concentrations moyennes en BPA (µg/kg poids frais) dans la chair de différentes espèces de poissons du golfe normand-breton (vieille, dorade, surmulet et sardine) en comparaison des concentrations (µg/kg poids frais) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton.

La répartition des concentrations en BPA dans les différents tissus de GDE02 (figure 18) est relativement similaire entre le foie, le lard et le rein. Le BPA a une bonne affinité avec les lipides et peut donc s'accumuler dans les tissus gras. Il est également en grande quantité dans le foie et le rein ce qui peut également témoigner d'une affinité avec les protéines. Le BPA est pris en charge par les enzymes de biotransformation dans le foie et le rein afin de faciliter son élimination.

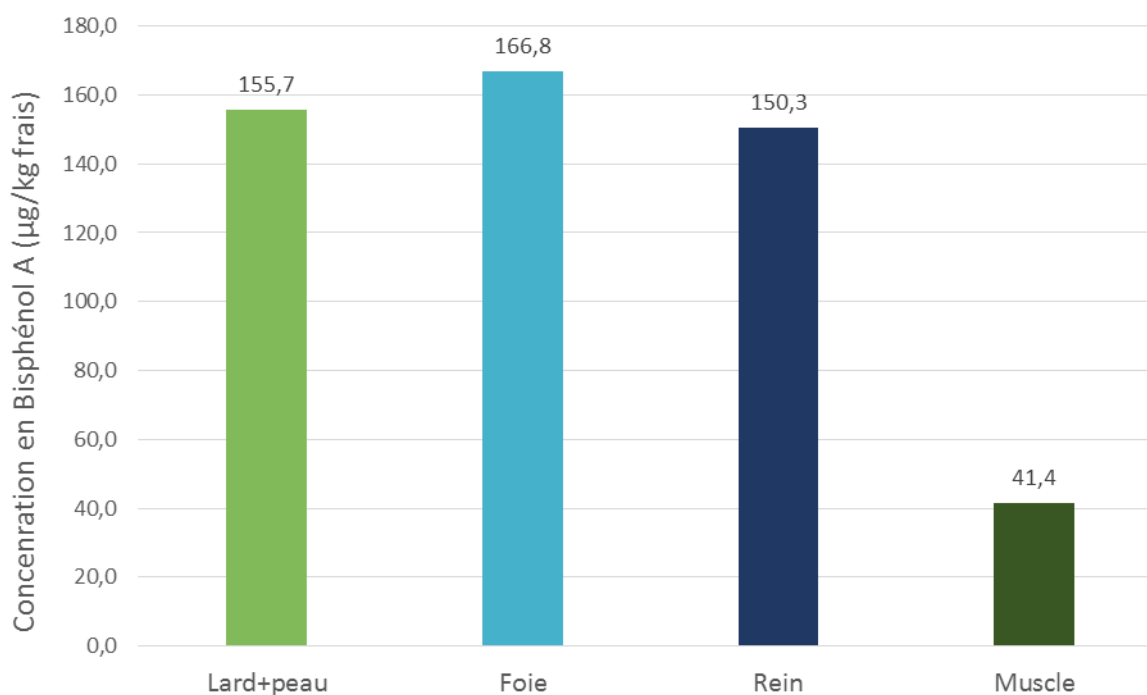


Figure 18 : Concentration en Bisphénol A (µg/kg frais) dans le lard (+peau), le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02.

Toxicité du Bisphénol A

A l'heure actuelle, la toxicité du BPA est au centre de débats scientifiques et politiques. En l'état de nos connaissances, aucune étude n'existe sur l'effet du BPA que ce soit chez les mammifères marins ou sur des populations en général dans leur milieu naturel. Les travaux réalisés sur la toxicité du BPA, et notamment son effet de perturbateur endocrinien, chez les organismes vivants sont menés dans des conditions contrôlées en laboratoire. Dans les études expérimentales, la toxicité du BPA est associée essentiellement à son activité œstrogénique. Le BPA possède une conformation chimique apparentée à l'œstradiol et peut ainsi se lier à ses récepteurs entraînant une cascade de réactions à l'origine d'une perturbation de l'équilibre hormonal. Chez les mammifères, le BPA peut entraîner une diminution du nombre de spermatozoïdes et une baisse de leur mobilité. On le suspecte aussi d'être la cause de cancer du sein chez la femme (Vivacqua *et al.*, 2003 ; Walsh *et al.*, 2005) et d'avoir des effets sur la prostate (cancer, prolifération de cellule, inhibition d'activité) (Lee *et al.*, 2003). Le BPA serait également impliqué dans la perturbation du système immunitaire et du système nerveux (Han *et al.*, 2002 ; Narita *et al.*, 2006).

Des études supplémentaires sont donc essentielles pour améliorer nos connaissances sur le comportement et le devenir du BAP dans l'environnement marin et ses possibles impacts sur les populations. Nos premiers résultats semblent montrer un fort potentiel de bioaccumulation de cette substance chez les grands dauphins et en particulier chez le nouveau-né.

3.3 Les phtalates

L'usage à très large échelle des phtalates comme plastifiants dans l'industrie des polymères entraîne leur introduction dans l'environnement. Ces composés ont été détectés dans les différents compartiments, c'est-à-dire dans l'eau, l'air, le sol et le biota, ce qui induit des sources multiples d'exposition. Tout comme le Bisphénol A, les connaissances sur le devenir des phtalates dans le milieu naturel sont encore limitées. Les phtalates sont hydrophobes et ont un fort potentiel à la bioaccumulation (K_{ow} élevé). Cependant, les études en laboratoire montrent des facteurs de bioaccumulation plus faibles que ceux attendus en raison d'une biodégradation et d'une métabolisation importante des phtalates (Gobas *et al.*, 2003). Ces composés ne sont pas particulièrement persistants dans l'environnement et ne semblent pas se biomagnifier le long de la chaîne trophique (Godas *et al.*, 2003).

Dans notre étude, différents type de phtalates ont été recherchés dans le lard des grands dauphins, à savoir le diéthylhexylphtalate (DEHP), le dibutylphtalate (DBP), le diisobutylphtalate (DIBP), le diméthylphtalate, le diéthylphtalate, le dipropylphtalate, le dipentylphtalate, le dihexylphtalate, le diheptylphtalate. Seul le DEHP, le DBP et le DIBP sont détectés dans nos échantillons (figure 19). GDE01 ne présente aucune accumulation en phtalates. Certains auteurs mettent en évidence chez l'homme le passage des phtalates à travers la barrière placentaire (Muczynski, 2011). L'absence de phtalate dans le lard de GDE01 ne permet pas d'appuyer cette tendance chez les mammifères marins.

En revanche, des concentrations en DEHP sont observées chez GDE02 et GDE03, ainsi que des quantités de DBP et DIBP chez GDE03 (figure 19). Le DEHP est globalement retrouvé en concentration importante dans l'environnement car c'est un phtalate à fort poids moléculaire et donc plus résistant à la biodégradation et à la métabolisation.

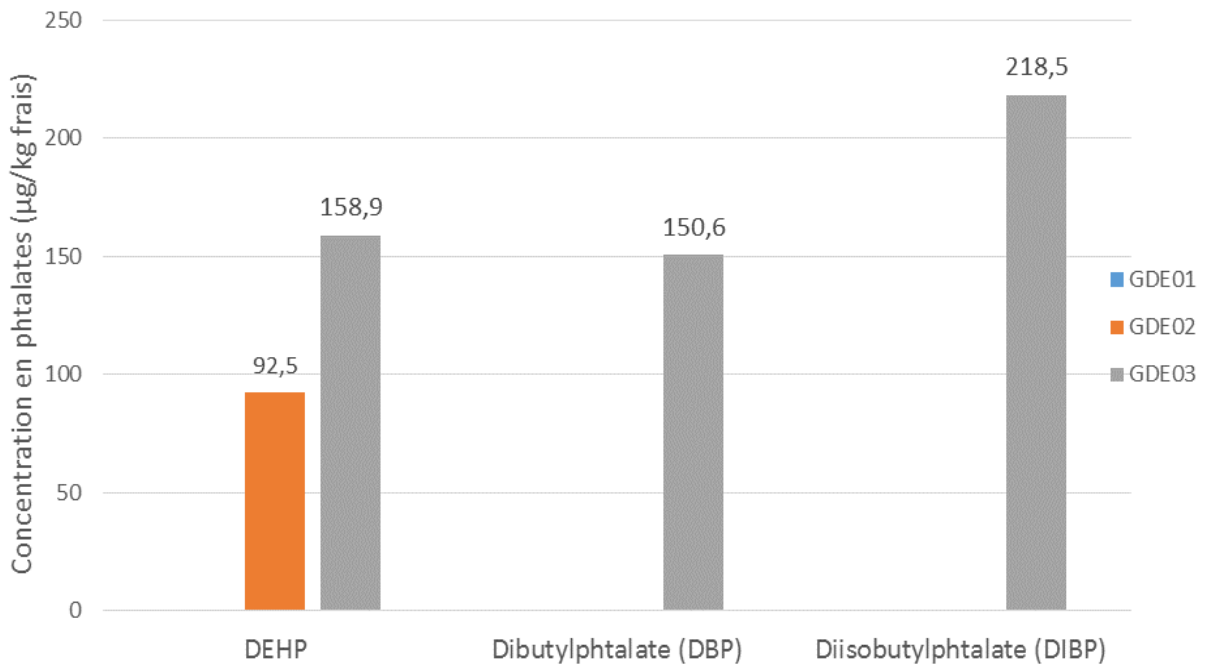


Figure 19 : Concentration en phtalates ($\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais) dans le lard (+peau) des grands dauphins du golfe normand-breton.

En l'état de nos connaissances, aucune autre étude n'a analysé les phtalates dans les tissus des mammifères marins, ce qui rend la comparaison de nos résultats difficiles. Aux Pays-Bas, Vethaak *et al.* (2005) ont mesuré des teneurs en DEHP dans des muscles de poisson dulcicole (*Abramis brama*) et de poisson salmonicole (*Platichthys flesus*) variant de 70 à 1503 $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais et de < 2,2 à 144 $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais, respectivement. Les teneurs en DEHP chez GDE02 (92,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais) et GDE03 (158,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais) sont relativement similaires à celles retrouvées chez ces poissons. Dans les quatre espèces de poissons du golfe normand-breton (vieille, dorade, surmulet et sardines), les concentrations en DEHP sont légèrement inférieures à celles des grands dauphins, variant de 28,1 à 34,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais, de 33,2 à 38 $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais, de ND à 74,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais et de 42,3 à 55,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais, respectivement (figure 20). Nos résultats semblent montrer une plus faible bioaccumulation des phtalates le long de la chaîne trophique en comparaison au Bisphénol A.

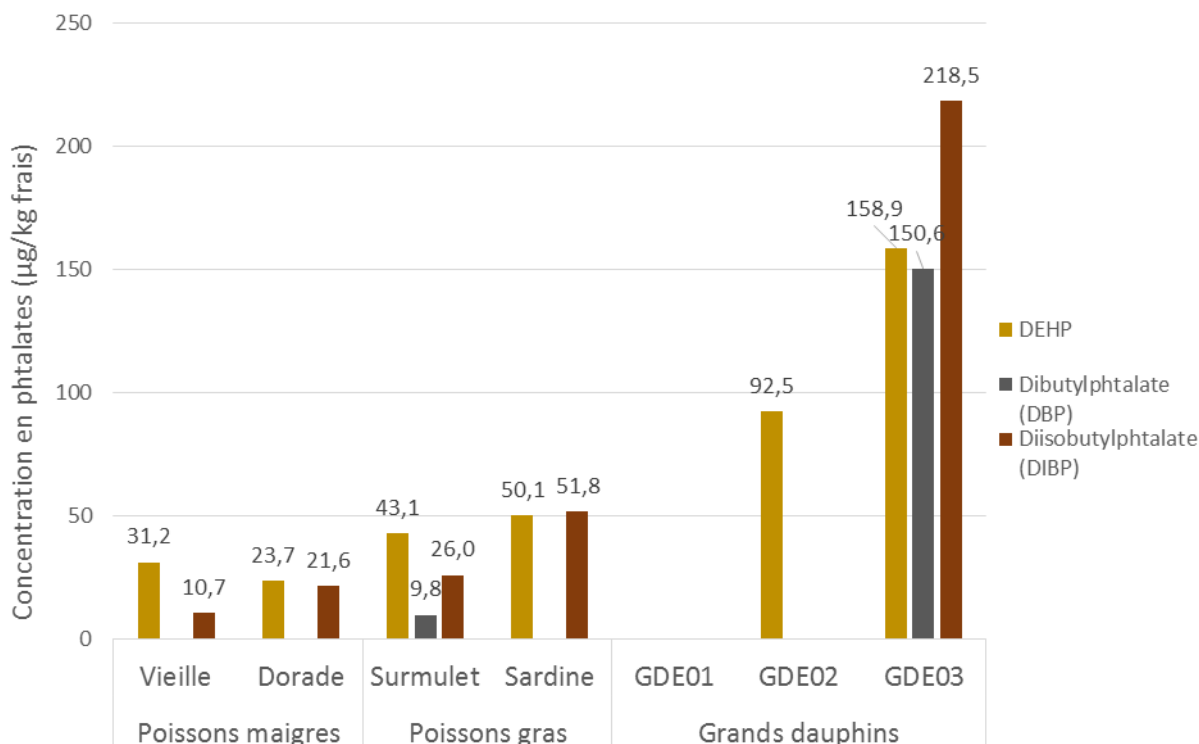


Figure 20 : Concentrations moyennes en DEHP, DBP, DIBP (µg/kg poids frais) dans la chair de différentes espèces de poissons du golfe normand-breton (vieille, dorade, surmulet et sardine) en comparaison aux concentrations (µg/kg poids frais) dans le lard des grands dauphins du golfe normand-breton.

Les plus fortes concentrations en DEHP chez l'individu GDE02 sont mesurées dans le muscle, suivi du rein, du lard et enfin du foie (figure 21). La faible teneur en DEHP dans le foie peut témoigner d'une activité de biotransformation efficace ce qui permet l'élimination de ce composé de l'organe.

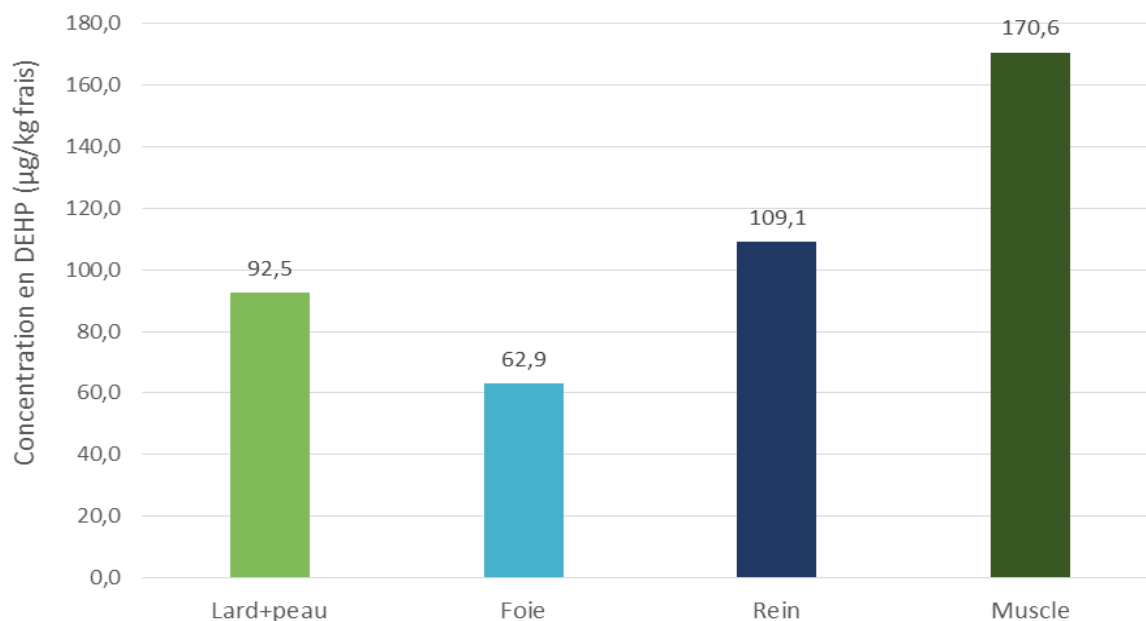


Figure 21 : Concentration en DEHP (µg/kg poids frais) dans le lard (+peau), le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02.

Toxicité des phtalates

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

Le nombre d'échantillons analysés dans cette étude est trop réduit pour révéler des tendances. A l'instar du Bisphénol A, il est indispensable d'approfondir les connaissances sur le comportement, le devenir et les effets des phtalates dans l'écosystème marin.

3.4 Les composés perfluorés

Des études mettent en évidence la présence des PFC dans les organismes marins partout dans le monde, même dans les régions éloignées des sources de rejet (Sturm et Ahrens, 2010). Les PFC sont persistants dans l'environnement et sont susceptibles de se biomagnifier dans la chaîne alimentaire. Deux PFC sont principalement étudiés en raison de leur forte persistance dans l'environnement, à savoir le perfluorooctane sulfonate (PFOS) et l'acide perfluorooctanoïque (PFOA).

Dans notre étude, les concentrations en PFOS et le PFOA sont mesurées dans le lard des trois grands dauphins échantillonnés dans le golfe normand-breton (figure 22). Seul le PFOS est détecté dans le lard avec un maximum de concentration pour le nouveau-né, GDE01 (37,28 µg/kg poids frais). Dans la littérature scientifique, très peu d'études recherchent les PFC dans le lard des mammifères marins. Fair *et al.* (2010) mesurent le PFOS dans le lard des grands dauphins adultes mâles en Caroline du Sud et Floride avec respectivement des teneurs de 229 µg/kg poids frais et 356 µg/kg poids frais. Les résultats obtenus pour le PFOS chez les deux mâles adultes GDE02 et GDE03 sont donc à des taux plus faibles, avec respectivement 20,03 µg/kg poids frais et 15,57 µg/kg poids frais. L'influence du sexe et de l'âge sur les concentrations en PFC n'a pas encore été clairement établie chez les mammifères marins. Chez les humains, l'influence du sexe est supposée avec une contamination en PFC généralement plus importante chez les hommes que chez les femmes (Stahl *et al.*, 2011). En effet, certaines études sur l'homme mettent en évidence que les PFC traversent la barrière placentaire et contaminent le fœtus. Les PFC sont également détectés dans le lait maternel entraînant l'exposition des nouveau-nés (Stahl *et al.*, 2011). Chez les mammifères marins, les PFC sont suspectés de se transmettre de la mère vers son nouveau-né via la lactation et la gestation (Kannan *et al.*, 2002). Nos résultats semblent appuyer ce phénomène puisque des quantités en PFOS sont retrouvées dans le lard du nouveau-né.

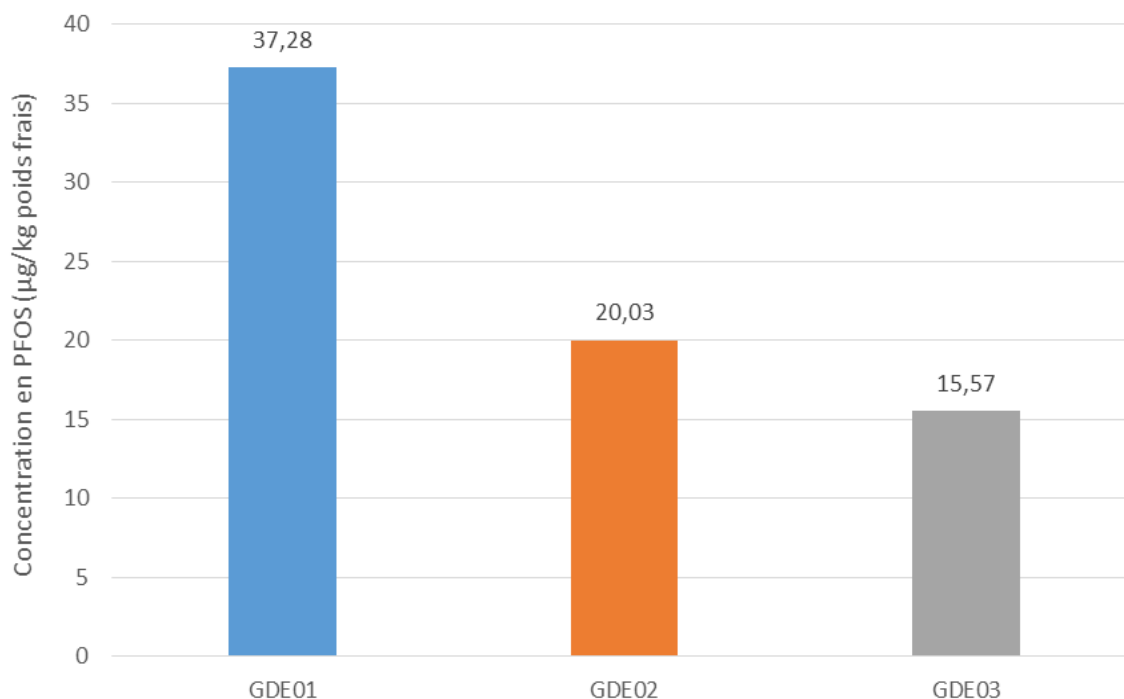


Figure 22 : Concentration en PFOS (µg/kg poids frais) dans le lard (+peau) des grands dauphins du golfe normand-breton.

Une analyse du PFOS et PFOA a été réalisée dans divers tissus biologiques de l'individu GDE02, à savoir le lard, le foie, le rein et le muscle (figure 23). Le PFOA n'a été détecté dans aucun des organes. En revanche, le PFOS a été détecté dans tous les tissus avec les plus fortes concentrations dans le foie, suivi du rein, du muscle et enfin du lard. Les concentrations en PFOS mesurées dans le foie (195,3 µg/kg de poids frais) sont dans le même ordre de grandeur que les teneurs retrouvées dans le foie des grands dauphins de la mer Méditerranée (54 ± 35 µg/kg poids frais, Kannan *et al.*, 2002) et des phoques gris mâles (*Halichoerus grypus*) en mer Baltique, avec une valeur moyenne de 243 µg/kg poids frais (Kannan *et al.*, 2002).

D'une manière générale, les PFC s'accumulent principalement dans le foie puis dans le sang et les reins. En effet, les PFC ont des propriétés amphiphiles et ne sont donc pas séquestrés dans les tissus lipidiques comme d'autres polluants organiques tels que les PCB. Les PFC se lient préférentiellement aux protéines et par conséquent ils s'accumulent dans les tissus riches en protéines tels que le foie (Fair *et al.*, 2010). En l'état des connaissances actuelles, les mammifères ne sont pas capables de métaboliser le PFOS et le PFOA et donc l'excrétion est la seule possibilité pour éliminer ces composés de l'organisme. La durée de demi-vie des PFC n'est pas disponible chez les mammifères marins, mais chez l'homme elle est de 5,4 ans pour le PFOS et de 3,8 ans pour le PFOA (Stahl *et al.*, 2011). De fait, la capacité à excréter les PFC semble très faible ce qui facilite leur bioaccumulation dans l'organisme.

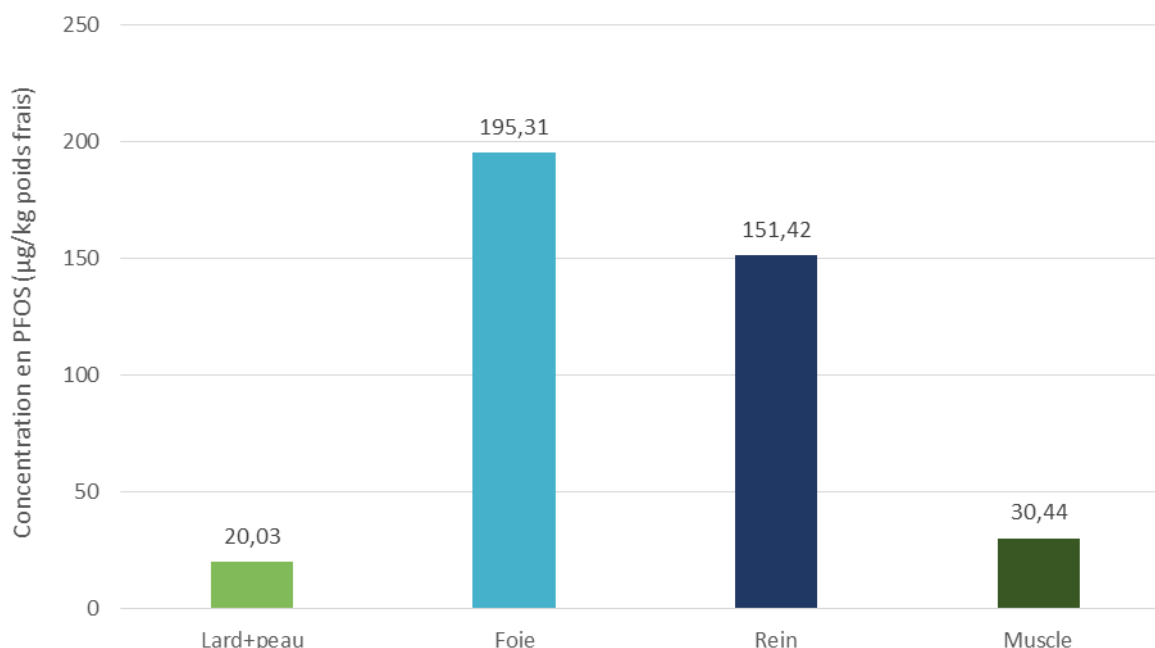


Figure 23 : Concentration en PFOS (µg/kg poids frais) dans le lard (+peau), le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02

Toxicité des composés perfluorés

Les effets toxiques de ces composés sur les mammifères marins sont encore inconnus mais des études en laboratoire sur des rats et des singes ont montré des hépatotoxicités (altérations du système de métabolisation du foie) et des perturbations du système endocrinien (Kratzer *et al.*, 2011). Concernant la loutre de mer, Kannan *et al.* (2006) ont retrouvé des concentrations plus importantes en PFOS et en PFOA chez les individus morts d'une infection que chez les individus morts d'une cause accidentelle. Les PFC pourraient donc avoir aussi un effet d'immunosuppression, à l'instar des PCB. Une étude *in vitro* sur les phoques de Sibérie a permis de déterminer la plus petite concentration à laquelle un effet est observé (LOEC), à savoir 64 µg/g pour le PFOS et 58 µg/g pour le PFOA (Ishibashi *et al.*, 2008). Les résultats observés dans notre étude semblent largement plus faibles que ces LOEC. Cependant, ces LOEC ne rendent pas compte de la complexité du milieu naturel où les mammifères marins sont exposés à une multitude de substances chimiques différentes.

3.5 Les organoétains

Les mammifères marins bioaccumulent les organoétains et plus particulièrement le tributylétain (TBT), le dibutylétain (DBT), le monobutylétain (MBT) et le triphénylétain (TPhT), en raison du caractère lipophile et persistant de ces composés. Dans notre étude, ces quatre organoétains ont été analysés dans le lard (+peau) des grands dauphins du golfe normand-breton, mais aucune de ces substances n'a été détectée. Les organoétains ont également été mesurés dans le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02. Seul le DBT a été retrouvé dans le foie avec une concentration de 4,6 µg/kg poids frais. Ce résultat n'est pas surprenant car les concentrations en organoétains sont globalement plus importantes dans le foie que dans les autres tissus. En effet, ces substances ont une plus grande affinité avec les

protéines qu'avec les lipides (Strand et Jacobsen, 2005a). De plus, le DBT est généralement le composé dont les concentrations sont les plus importantes dans le foie des mammifères marins car il est le lieu de la biotransformation du TBT en DBT (Strand et Jacobsen, 2005). En l'état actuel de nos connaissances, aucune donnée n'existe sur les teneurs en organoétains dans les tissus des mammifères marins dans la Manche. Kannan *et al.* (1996) ont mesuré une concentration moyenne en DBT de 1600 µg/kg poids frais, dans le foie des grands dauphins en mer Adriatique. En mer du Nord, Berge *et al.* (2004) et Stand *et al.* (2005) ont détecté dans le foie du marsouin commun (*Phocoena phoceana*) des concentrations en DBT de 121,8 µg/kg poids frais et de 732 µg/kg poids frais respectivement. Les quantités de DBT évaluées dans le foie de GDE02 sont donc beaucoup plus faibles que celles observées dans l'ensemble de la littérature.

Toxicité des organoétains

Certains auteurs associent les forts taux en organoétains avec certaines épidémies à l'origine d'échouage massifs de mammifères marins (Kannan *et al.*, 1997 ; Iwata *et al.*, 1994, Ciesilski *et al.*, 2004). Une étude de Kannan *et al.* (1998) sur la côte Est de la Californie a montré que les loutres de mer (*Enhydra lutris nereis*) atteintes de maladies infectieuses accumulent de plus fortes concentrations en organoétains en comparaison aux loutres de mer mortes par accident. Le TBT et le DBT sont connus pour leur immunotoxicité chez les poissons et les mammifères (Seinen et Penninks 1979). Ainsi, ils sont suspectés d'augmenter la sensibilité des mammifères aux maladies, telles que les infections. Une expérience de Nakata *et al.* (2002), sur des échantillons sanguins de marsouins (*Phocoenoides dalli*), met en évidence une diminution significative de la prolifération des lymphocytes à 300 nM pour le TBT et à 330 nM pour le DBT. Ces auteurs proposent un seuil de cytotoxicité pour les lymphocytes dans le foie des marsouins, approximativement à 100 µg/kg pour le TBT et DBT. La concentration détectée en DBT dans le foie de GDE02 (4,6 µg/kg poids frais) est très inférieure au seuil de 100 µg/kg. Au vu de nos résultats, les grands dauphins du golfe normand-breton semblent peu exposés aux organoétains mais des analyses complémentaires sont nécessaires pour valider cette conclusion.

3.6 Les éléments métalliques

Les métaux peuvent être classés en deux catégories : ceux qui sont essentiels à la vie, comme le Nickel (Ni) et le cuivre (Cu), et ceux qui ne le sont pas, tels que le cadmium (Cd), le mercure (Hg), l'argent (Ag) ou encore le plomb (Pb). Les éléments métalliques sont d'origine naturelle et anthropique. Les concentrations normales en éléments métalliques pour les mammifères marins sont peu connues puisque tous les éléments (incluant les éléments potentiellement toxiques) sont présents naturellement dans la croûte terrestre. En conséquence, de fortes concentrations dans les tissus des mammifères marins peuvent refléter les processus géochimiques et biologiques naturels du milieu. L'identification et la source d'une contamination est plus difficile avec les métaux lourds que pour les POP qui sont, quant à eux, forcément d'origine anthropique (Becker, 2000).

Les éléments essentiels sont d'une manière générale bien régulés car ils sont naturellement pris en charge par le métabolisme. Cependant, si les concentrations en éléments essentiels, comme le nickel et le cuivre, sont en déficit ou en excès, cela peut témoigner d'une pathologie (Mertz, 1986 dans Meador, 1999). Les éléments non-essentiels comme le Hg et Cd sont plus difficilement métabolisés et sont susceptibles de bioaccumuler et de biomagnifier, ce qui peut provoquer des effets toxiques.

Dans notre étude, les concentrations en Ni, Cu, Cd, Hg, Ag et Pb ont été mesurées dans le lard (+peau) des trois grands dauphins échoués dans le golfe normand-breton (tableau 4). Parmi ces éléments métalliques, seul le Hg a été détecté dans les trois échantillons de lard (+peau). Le Cu a été détecté dans le lard (+peau) de GDE02 et GDE03, et enfin le Ni a été faiblement retrouvé dans le lard (+peau) de GDE02. L'Ag, le Cd et le Pb n'ont été détectés dans aucun des échantillons de lard (+peau). Les teneurs mesurées en Cu pour GDE02 et GDE03, et en Ni pour GDE02, sont dans le même ordre de grandeur que celles reportées pour le lard des grands dauphins par Morris *et al.* (1989) en Angleterre, baie de cardigan, et par Carvalho *et al.* (2002) au Portugal.

Tableau 4 : Concentrations ($\mu\text{g/g}$ poids frais) dans les tissus des grands dauphins du golfe normand breton

Numéro d'échantillon	Tissu analysé	<i>Mercure</i>	<i>Argent</i>	<i>Cadmium</i>	<i>Cuivre</i>	<i>Nickel</i>	<i>Plomb</i>
GDE01	Lard+peau	0,40					
GDE02	Lard+peau	0,94			0,38	0,06	
	Foie	85,76	3,00	0,06	8,86		0,03
	Rein	3,89		0,24	3,22		
	Muscle	2,35			0,99		
GDE03	Lard+peau	1,65			0,42		

La figure 24 présente les concentrations en Hg dans le lard (+peau) des trois grands dauphins du golfe normand-breton. La concentration la plus faible est observée chez le nouveau-né (GDE01) et la concentration la plus forte chez l'adulte mâle plus âgé (GDE03). Ces résultats semblent montrer l'influence de l'âge des individus sur l'accumulation du Hg dans les tissus. De nombreux auteurs mettent en évidence chez les mammifères marins l'augmentation des teneurs en Hg avec l'âge en raison d'un taux d'excrétion du Hg très lent (Das *et al.*, 2003a). Les quantités en Hg mesurées dans les tissus du nouveau-né (GDE01) témoignent d'un transfert de cet élément via la gestation et la lactation.

Les concentrations en Hg retrouvé chez les trois individus sont similaires à celles rencontrées dans le lard des grands dauphins d'Angleterre, en baie de cardigan (0,13 $\mu\text{g/g}$ poids frais), et au Portugal (1,28 $\mu\text{g/g}$ poids frais) (Morris *et al.*, 1989 ; Carvalho *et al.*, 2002).

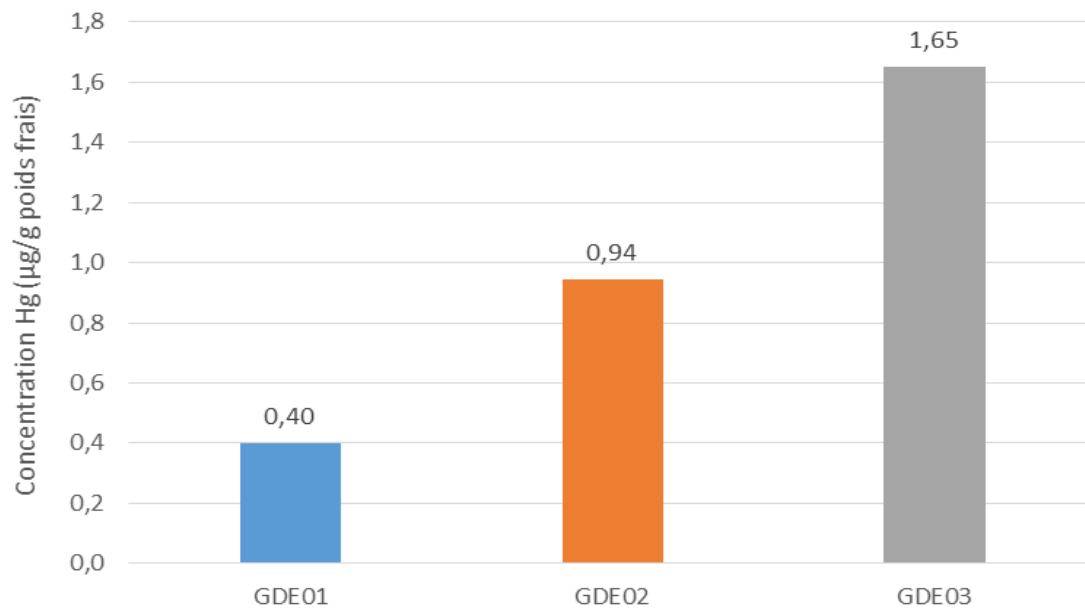


Figure 24 : Concentration en Hg (µg/g de poids frais) dans le lard+peau des grands dauphins du golfe normand-breton

Il est important de noter que les analyses en éléments métalliques comme le Hg sont usuellement mesurées dans le foie en raison de l'abondance en protéines de ce tissu. La figure 25 met en évidence la forte accumulation du Hg dans le foie (85,76 µg/g poids frais), en comparaison aux autres organes, pour l'individu GDE02. Lahaye *et al.* (2006) détectent des concentrations moyennes plus faibles dans le foie des grands dauphins échoués dans le golfe de Gascogne (38 µg/g poids frais), tandis que Holsbeek *et al.* (1998) font apparaître des quantités moyennes légèrement plus fortes dans le foie des grands dauphins échoués dans le golfe de Gascogne (118 µg/g poids frais). En l'état de nos connaissances, il existe aucune mesure de concentration des éléments métalliques chez le grand dauphin en Manche. En revanche, Das *et al.* (2003b) présentent les teneurs en Hg dans le foie du dauphin commun (*Delphinus delphis*), du dauphin bleu et blanc (*Stenella coeruleoalba*) et du marsouin commun (*Phocoena phocoena*) en Manche, avec respectivement 35,9 µg/g poids frais, 10,7 µg/g poids frais et 2,6 µg/g poids frais. La quantité en Hg observée dans le foie du grand dauphin GDE02 est donc supérieure à celle des autres espèces. Ceci peut s'expliquer, soit par un régime alimentaire différent, soit par une efficacité du système de métabolisation différente pour bloquer le Hg chez le grand dauphin.

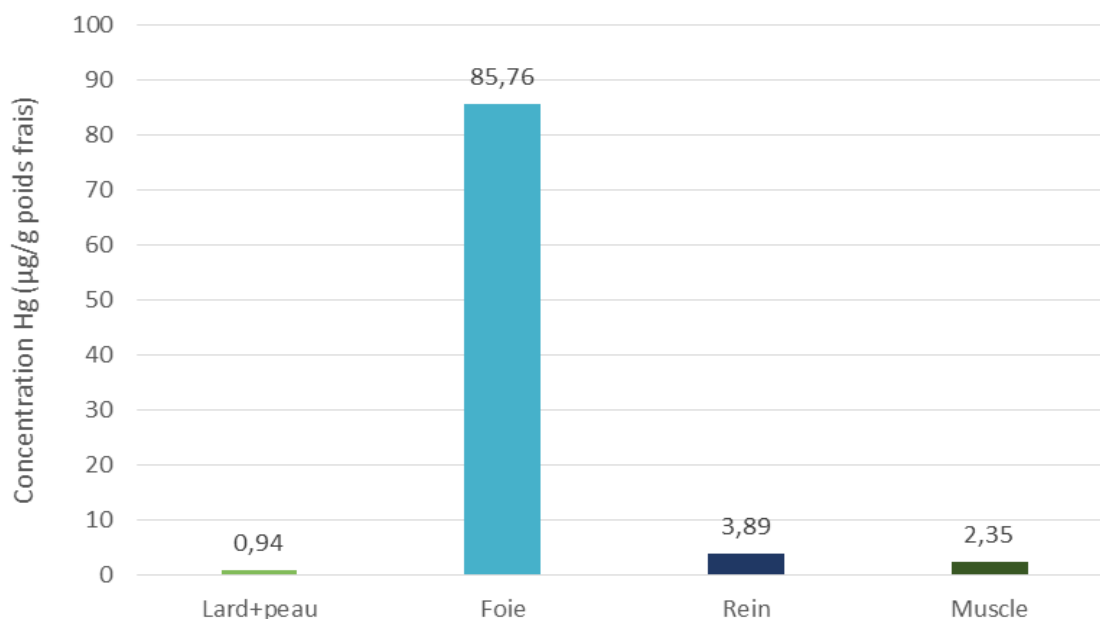


Figure 25 : Concentration en Hg (µg/g de poids frais) dans le lard (+peau), le foie, le rein et le muscle de l'individu GDE02.

Le Hg est l'élément métallique le plus abondant dans le foie de l'individu GDE02 (figure 26). Les autres éléments non-essentiels sont en moindre quantité dans le foie, tels que l'Ag, voire à l'état de trace pour le Cd et le Pb. Les concentrations en Cd sont moins importantes dans le foie que dans le rein, organe cible du Cd. Les teneurs en Cd dans le rein pour l'individu GDE02 est de 0,24 µg/g poids frais ce qui est en dessous des quantités usuellement reportées dans la littérature scientifique pour le grand dauphin (Holsbeek *et al.*, 1998 ; Lahaye *et al.*, 2006 ; Mendez-Fernandez *et al.*, 2014). Le Cd et le Pb semblent donc peu bioaccumuler chez les grands dauphins du golfe normand-breton.

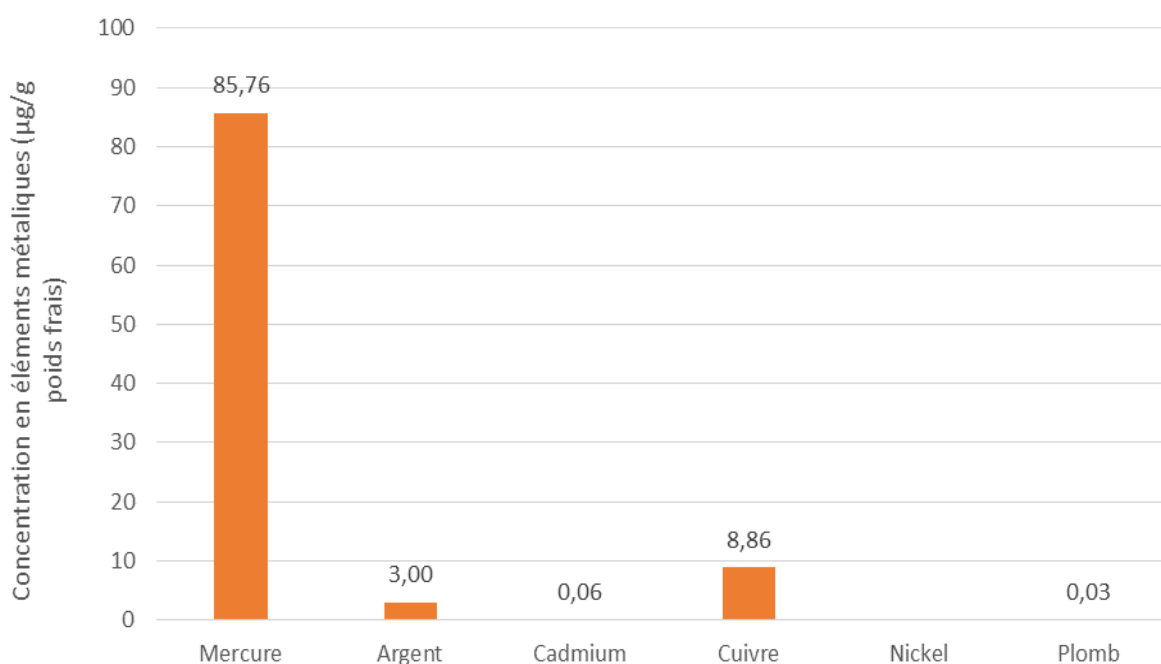


Figure 26 : Concentration en éléments métalliques (µg/g de poids frais) dans le foie de l'individu GDE02

Toxicité du mercure

Wagemann et Muir (1984) proposent un intervalle de tolérance du Hg dans le foie entre 100-400 µg/g poids frais. Les métaux lourds peuvent provoquer une toxicité car ils ont une grande affinité pour les protéines et les enzymes, ce qui provoque des perturbations de l'homéostasie cellulaire (Davies, 1978 dans Shahidul Islam et Tanaka, 2004). Les effets directs des métaux lourds chez les mammifères marins sont difficiles à mettre en évidence. Les processus de détoxification impliqués dans la régulation des éléments métalliques ne permettent pas de déterminer une relation dose-réponse entre la concentration et les effets. Toutefois, il est probable que les métaux lourds agissent indirectement sur le système immunitaire et sur les fonctions métaboliques. Par exemple, ils peuvent être des cofacteurs en entraînant une synergie avec d'autres substances et en augmentant leurs effets. Le méthylmercure est un composé connu pour ces effets neurotoxiques et peut provoquer des troubles de l'orientation chez les mammifères marins (Cardellicchio, 1995).

Les quantités de Hg mesurées dans le foie de l'individu GDE02 ne dépassent pas l'intervalle de tolérance de 100-400 µg/g poids frais proposé par Wagemann et Muir (1984) mais s'en approche. Le foie de l'individu GDE03 n'a pas pu être analysé mais on peut penser que, au vu des concentrations de Hg mesurées dans le lard, les valeurs de Hg soient supérieures à l'intervalle de tolérance. Des analyses supplémentaires sur la population de grands dauphins permettront de confirmer ou non ces premiers résultats. Il serait également important d'évaluer les teneurs des spéciations chimiques des métaux, tels que le méthylmercure.

4 Conclusion

Ce rapport livre un premier aperçu des polluants que l'on peut retrouver dans les tissus des grands dauphins du golfe normand-breton. La mesure des teneurs de ces composés est un bon indicateur pour évaluer les doses auxquelles les grands dauphins sont exposés. Elles permettent également le suivi dans le temps et l'espace de la contamination.

Au vu des résultats obtenus, il apparaît non seulement que les individus échantillonnés sont exposés aux contaminants, mais aussi que ces substances sont bioaccumulées dans leurs tissus et certaines en grandes quantités. C'est le cas des concentrations en PCB particulièrement élevées et qui semblent préoccupantes pour la santé de la population. D'autres substances sont présentes dans les échantillons étudiés en quantités relativement importantes comme le bisphénol A, les phtalates ou encore le mercure. En revanche, les niveaux de certains polluants sont faibles et peuvent éventuellement refléter leur déclin dans l'environnement, tels que le DDT et les autres pesticides organochlorés ou encore le PBDE.

A l'heure actuelle, seuls trois individus ont été analysés ce qui ne permet pas de conclure sur le danger réel de ces contaminants. Pour améliorer nos résultats et avoir une meilleure représentativité, il est nécessaire d'augmenter le nombre d'individus échantillonnés. Le nombre d'échouage chaque année dans le golfe normand-breton est très faible et c'est pourquoi une demande d'échantillons de grands dauphins a été sollicitée auprès du Réseau National d'Echouage à la Rochelle. De plus, les biopsies réalisées sur les grands dauphins du golfe normand-breton seront analysées prochainement par le laboratoire universitaire de Liège. Ainsi, la mesure des contaminants chimiques dans l'ensemble de ces échantillons complètera nos premiers résultats.

Références bibliographiques

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2004). Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBBs and PBDEs) (Atlanta, GA: U.S: Department of Health and Human Services, Public Health Service).

Aguilar, A. (1989). Organochlorine pollutants and cetaceans: a perspective. In *European Research on Cetaceans*, (Evans PGH, Smeenk C), pp. 1–10.

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.

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

Becker, P.R., Krahn, M.M., Mackey, E.A., Demirald, 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. *Marine Fisheries Review* 62, 81–98.

Belfroid, A., van Velzen, M., van der Horst, B., and Vethaak, D. (2002). Occurrence of bisphenol A in surface water and uptake in fish: evaluation of field measurements. *Chemosphere* 49, 97–103.

Berge, J.A., Brevik, E.M., Bjorge, A., Folsvik, N., Gabrielsen, G.W., and Wolkers, H. (2004). Organotins in marine mammals and seabirds from Norwegian territory. *Journal of Environmental Monitoring* 6, 108.

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.

Bossart, G.D. (2006). Marine mammals as sentinel species for oceans and human health. *Oceanography* 19, 44–47.

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., Pereira, R., and Brito, J. (2002). Heavy metals in soft tissues of *Tursiops truncatus* and *Delphinus delphis* from west Atlantic Ocean by X-ray spectrometry. *The Science of The Total Environment* 292, 247–254.

Ciesielski, T., Wasik, A., Kuklik, I., Skóra, K., Namieśnik, J., and Szefer, P. (2004). Organotin compounds in the liver tissue of marine mammals from the Polish coast of the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1415–1420.

- 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.
- Das, K., Beans, C., Holsbeek, L., Mauger, G., Berrow, S., Rogan, E., and Bouquegneau, J.. (2003a). Marine mammals from northeast atlantic: relationship between their trophic status as determined by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measurements and their trace metal concentrations. *Marine Environmental Research* 56, 349–365.
- Das, K., Debacker, V., Pillet, S., and Bouquegneau, J.-M. (2003b). Heavy metals in marine mammals. In *Toxicology of Marine Mammals*, (Washington D.C: Vos, J.V., Bossart, G.D., Fournier, M., O'Shea, T), pp. 135–167.
- Davies, A.G. (1978). Pollution Studies with Marine Plankton. In *Advances in Marine Biology*, (Elsevier), pp. 381–508.
- Engelhardt, F.R., Geraci, J.R., and Smith, T.G. (1977). Uptake and Clearance of Petroleum Hydrocarbons in the Ringed Seal, *Phoca hispida*. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 34, 1143–1147.
- 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.
- Formigaro, C., Henríquez-Hernandez, L.A., Zaccaroni, A., Garcia-Hartmann, M., Camacho, M., Boada, L.D., Zumbado, M., and Luzardo, O.P. (2014). Assessment of current dietary intake of organochlorine contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons in killer whales (*Orcinus orca*) through direct determination in a group of whales in captivity. *Sci. Total Environ.* 472, 1044–1051.
- Gobas, F.A.P.C., Mackintosh, C.E., Webster, G., Ikonomou, M., Parkerton, T.F., and Robillard, K. (2003). Bioaccumulation of Phthalate Esters in Aquatic Food-Webs. In *Series Anthropogenic Compounds*, C.A. Staples, ed. (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg), pp. 201–225.
- Han, D., Denison, M.S., Tachibana, H., and Yamada, K. (2002). Effects of estrogenic compounds on immunoglobulin production by mouse splenocytes. *Biol. Pharm. Bull.* 25, 1263–1267.
- Hellou, J., Stenson, G., Ni, I.-H., and Payne, J.F. (1990). Polycyclic aromatic hydrocarbons in muscle tissue of marine mammals from the Northwest Atlantic. *Marine Pollution Bulletin* 21, 469–473.
- Holsbeek, L., Siebert, U., and Joiris, C.R. (1998). Heavy metals in dolphins stranded on the French Atlantic coast. *Science of The Total Environment* 217, 241–249.

Holsbeek, L., Joiris, C.R., Debacker, V., Ali, I.B., Roose, P., Nellissen, J.-P., Gobert, S., Bouquegneau, J.-M., and Bossicart, M. (1999). Heavy Metals, Organochlorines and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sperm Whales Stranded in the Southern North Sea During the 1994/1995 Winter. *Marine Pollution Bulletin* 38, 304–313.

Ikonomou, M.G., Rayne, S., and Addison, R.F. (2002). Exponential Increases of the Brominated Flame Retardants, Polybrominated Diphenyl Ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000. *Environmental Science & Technology* 36, 1886–1892.

Ishibashi, H., Iwata, H., Kim, E.-Y., Tao, L., Kannan, K., Tanabe, S., Batoev, V.B., and Petrov, E.A. (2008). Contamination and effects of perfluorochemicals in Baikal seal (*Pusa sibirica*). 2. Molecular characterization, expression level, and transcriptional activation of peroxisome proliferator-activated receptor alpha. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2302–2308.

Iwata, H., Tanabe, S., Miyazaki, N., and Tatsukawa, R. (1994). Detection of butyltin compound residues in the blubber of marine mammals. *Marine Pollution Bulletin* 28, 607–612.

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

Kannan, K., and Perrotta, E. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in livers of California sea otters. *Chemosphere* 71, 649–655.

Kannan, K., Corsolini, S., Focardi, S., Tanabe, S., and Tatsukawa, R. (1996). Accumulation pattern of butyltin compounds in dolphin, tuna, and shark collected from Italian coastal waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 31, 19–23.

Kannan, K., Senthilkumar, K., and Sinha, R.K. (1997). Sources and Accumulation of Butyltin Compounds in Ganges River Dolphin, *Platanista gangetica*. *Applied Organometallic Chemistry* 11, 223–230.

Kannan, K., Guruge, K.S., Thomas, N.J., Tanabe, S., and Giesy, J.P. (1998). Butyltin Residues in Southern Sea Otters (*Enhydra lutris nereis*) Found Dead along California Coastal Waters. *Environmental Science & Technology* 32, 1169–1175.

Kannan, K., Blankenship, A.L., Jones, P.D., and Giesy, J.P. (2000). Toxicity Reference Values for the Toxic Effects of Polychlorinated Biphenyls to Aquatic Mammals. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 6, 181–201.

Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S., and Giesy, J.P. (2002). Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3210–3216.

Kannan, K., Yun, S.H., and Evans, T.J. (2005). Chlorinated, brominated, and perfluorinated contaminants in livers of polar bears from Alaska. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9057–9063.

Kannan, K., Perrotta, E., and Thomas, N.J. (2006). Association between perfluorinated compounds and pathological conditions in southern sea otters. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4943–4948.

- Kayal, S., and Connell, D.W. (1995). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biota from the Brisbane River Estuary, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 40, 475–493.
- Kratzer, J., Ahrens, L., Roos, A., Bäcklin, B.-M., and Ebinghaus, R. (2011). Temporal trends of polyfluoroalkyl compounds (PFAs) in liver tissue of grey seals (*Halichoerus grypus*) from the Baltic Sea, 1974–2008. *Chemosphere* 84, 1592–1600.
- Kuiken, T., Bennett, P.M., Allchin, C.R., Kirkwood, J.K., Baker, J.R., Lockyer, C.H., Walton, M.J., and Sheldrick, M.C. (1994). PCBs, cause of death and body condition in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from British waters. *Aquatic Toxicology* 28, 13–28.
- Kutz, F.W., Wood, P.H., and Bottimore, D.P. (1991). Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue. *Rev Environ Contam Toxicol* 120, 1–82.
- 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. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 1219–1230.
- Law, R.J. (1994). Collaborative UK marine mammal project: summary of data produced 1988–1992 (Fisheries Research Technical Report Number 97). Ministry of Agriculture Fisheries and Food Directorate of Fisheries Research 42.
- Law, R.J., and Whinnett, J.A. (1992). Polycyclic aromatic hydrocarbons in muscle tissue of harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from UK waters. *Marine Pollution Bulletin* 24, 550–553.
- Lee, H.J. (2003). Antiandrogenic Effects of Bisphenol A and Nonylphenol on the Function of Androgen Receptor. *Toxicological Sciences* 75, 40–46.
- Lee, C.-C., Jiang, L.-Y., Kuo, Y.-L., Chen, C.-Y., Hsieh, C.-Y., Hung, C.-F., and Tien, C.-J. (2015). Characteristics of nonylphenol and bisphenol A accumulation by fish and implications for ecological and human health. *Sci. Total Environ.* 502, 417–425.
- Marsili, L., Caruso, A., Fossi, M.C., Zanardelli, M., Politi, E., and Focardi, S. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in subcutaneous biopsies of Mediterranean cetaceans. *Chemosphere* 44, 147–154.
- Martineau, D., Lagacé, A., Béland, P., Higgins, R., Armstrong, D., and Shugart, L.R. (1988). Pathology of stranded beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary, Québec, Canada. *Journal of Comparative Pathology* 98, 287–310.
- 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 II. Trace element concentrations. *Sci. Total Environ.* 484, 206–217.

- Mertz, W., and Underwood, E.J. (1986). Trace elements in human and animal nutrition. Volume 2 (Orlando: Academic Press).
- Moon, H.-B., An, Y.-R., Park, K.J., Choi, S.-G., Moon, D.-Y., Choi, M., and Choi, H.-G. (2011). Occurrence and accumulation features of polycyclic aromatic hydrocarbons and synthetic musk compounds in finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from Korean coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1963–1968.
- Morris, R., Law, R., Allchin, C., Kelly, C.A., and Fileman, C.F. (1989). Metals and organochlorines in dolphins and porpoises of Cardigan Bay, West Wales. *Marine Pollution Bulletin* 20, 512–523.
- Muczynski, V. (2011). Polluants environnementaux et développement du testicule foetal humain : effets et mécanismes des phtalates. Life Sciences. Université Paris Sud - Paris XI.
- Nakata, H., Sakakibara, A., Kanoh, M., Kudo, S., Watanabe, H., Nagai, N., Miyazaki, N., Asano, Y., and Tanabe, S. (2002). Evaluation of mitogen-induced responses in marine mammal and human lymphocytes by in-vitro exposure of butyltins and non-ortho coplanar PCBs. *Environ. Pollut.* 120, 245–253.
- Narita, M., Miyagawa, K., Mizuo, K., Yoshida, T., and Suzuki, T. (2006). Prenatal and neonatal exposure to low-dose of bisphenol-A enhance the morphine-induced hyperlocomotion and rewarding effect. *Neuroscience Letters* 402, 249–252.
- Neff, J.M. (1979). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment : Sources, Fates and Biological Effects. (London: Applied Science).
- Norrgren, L., Blom, A., Andersso, P.L., Börjesson, H., Larsson, D.G., and Olsson, P.-E. (1999). Effects of potential xenoestrogens (DEHP, nonylphenol and PCB) on sexual differentiation in juvenile Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquatic Ecosystem Health and Management* 2, 311–317.
- Obbard, J.P., Li, Q.Q., Loganath, A., Chong, Y.S., Tan, J., and Bayen, S. (2007). Chapter 16 Persistent Organic Pollutants and Adverse Health Effects in Humans in Singapore. In *Developments in Environmental Science*, (Elsevier), pp. 721–752.
- 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. *Environ. Pollut.* 153, 401–415.
- Ramade, F. (2007). Introduction à l'écotoxicologie: fondements et applications (Paris: Tec & Doc : Lavoisier).
- Reijnders, P.J.H., Aguilar, A., and Borrell, A. (2009). Pollution and Marine Mammals. In *Encyclopedia of Marine Mammals*, (Elsevier), pp. 890–898.
- Saint-Laurent, L., and Rhainds, M. (2004). Les phtalates : Etats des connaissances sur la toxicité et l'exposition de la population générale (Institut national de la santé publique Québec).

Seinen, W., and Penninks, A. (1979). Immune suppression as a consequence of a selective cytotoxic activity of certain organometallic compounds on thymus and thymus-dependant lymphocytes. *Annals of the New York Academy of Sciences* 320, 499–517.

Shahidul Islam, M., and Tanaka, M. (2004). Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. *Marine Pollution Bulletin* 48, 624–649.

Stahl, T., Mattern, D., and Brunn, H. (2011). Toxicology of perfluorinated compounds. *Environmental Sciences Europe* 23, 38.

Strand, J., and Jacobsen, J.A. (2005). Accumulation and trophic transfer of organotins in a marine food web from the Danish coastal waters. *Science of The Total Environment* 350, 72–85.

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

Takeuchi, I., Miyoshi, N., Mizukawa, K., Takada, H., Ikemoto, T., Omori, K., and Tsuchiya, K. (2009). Biomagnification profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols and polychlorinated biphenyls in Tokyo Bay elucidated by delta13C and delta15N isotope ratios as guides to trophic web structure. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 663–671.

Tanabe, S., Tanaka, H., and Tatsukawa, R. (1984). Polychlorobiphenyls, ΣDDT, and hexachlorocyclohexane isomers in the western North Pacific ecosystem. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 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.

Varanasi, U. (1989). Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment.

Vethaak, A.D., Lahr, J., Schrap, S.M., Belfroid, A.C., Rijs, G.B.J., Gerritsen, A., de Boer, J., Bulder, A.S., Grinwis, G.C.M., Kuiper, R.V., et al. (2005). An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. *Chemosphere* 59, 511–524.

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.

Vivacqua, A., Recchia, A.G., Fasanella, G., Gabriele, S., Carpino, A., Rago, V., Di Gioia, M.L., Leggio, A., Bonofiglio, D., Liguori, A., et al. (2003). The Food Contaminants Bisphenol A and 4-Nonylphenol Act as Agonists for Estrogen Receptor α in MCF7 Breast Cancer Cells. *Endocrine* 22, 275–284.

Wafo, E., Risoul, 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. Western Region, Department of Fisheries and Oceans, 107.

Walsh, D.E., Dockery, P., and Doolan, C.M. (2005). Estrogen receptor independent rapid non-genomic effects of environmental estrogens on $[Ca^{2+}]_i$ in human breast cancer cells. *Molecular and Cellular Endocrinology* 230, 23–30.

Wan, Y., Jin, X., Hu, J., and Jin, F. (2007). Trophic Dilution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a Marine Food Web from Bohai Bay, North China. *Environmental Science & Technology* 41, 3109–3114.

Watanabe, S., Shimada, T., Nakamura, S., Nishiyama, N., Yamashita, N., Tanabe, S., and Tatsukawa, R. (1989). Specific profile of liver microsomal cytochrome P-450 in Dolphin and Whales. *Marine Environmental Research* 27, 51–65.

Wei, X., Huang, Y., Wong, M.H., Giesy, J.P., and Wong, C.K.C. (2011). Assessment of risk to humans of bisphenol A in marine and freshwater fish from Pearl River Delta, China. *Chemosphere* 85, 122–128.

Wells, 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.

Van Wezel, A.P., van Vlaardingen, P., Posthumus, R., Crommentuijn, G.H., and Sijm, D.T.H.M. (2000). Environmental Risk Limits for Two Phthalates, with Special Emphasis on Endocrine Disruptive Properties. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 46, 305–321.

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

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.

Zalko, D., Soto, A.M., Dolo, L., Dorio, C., Rathahao, E., Debrauwer, L., Faure, R., and Cravedi, J.-P. (2003). Biotransformations of bisphenol A in a mammalian model: answers and new questions raised by low-dose metabolic fate studies in pregnant CD1 mice. *Environ. Health Perspect.* 111, 309–319.