



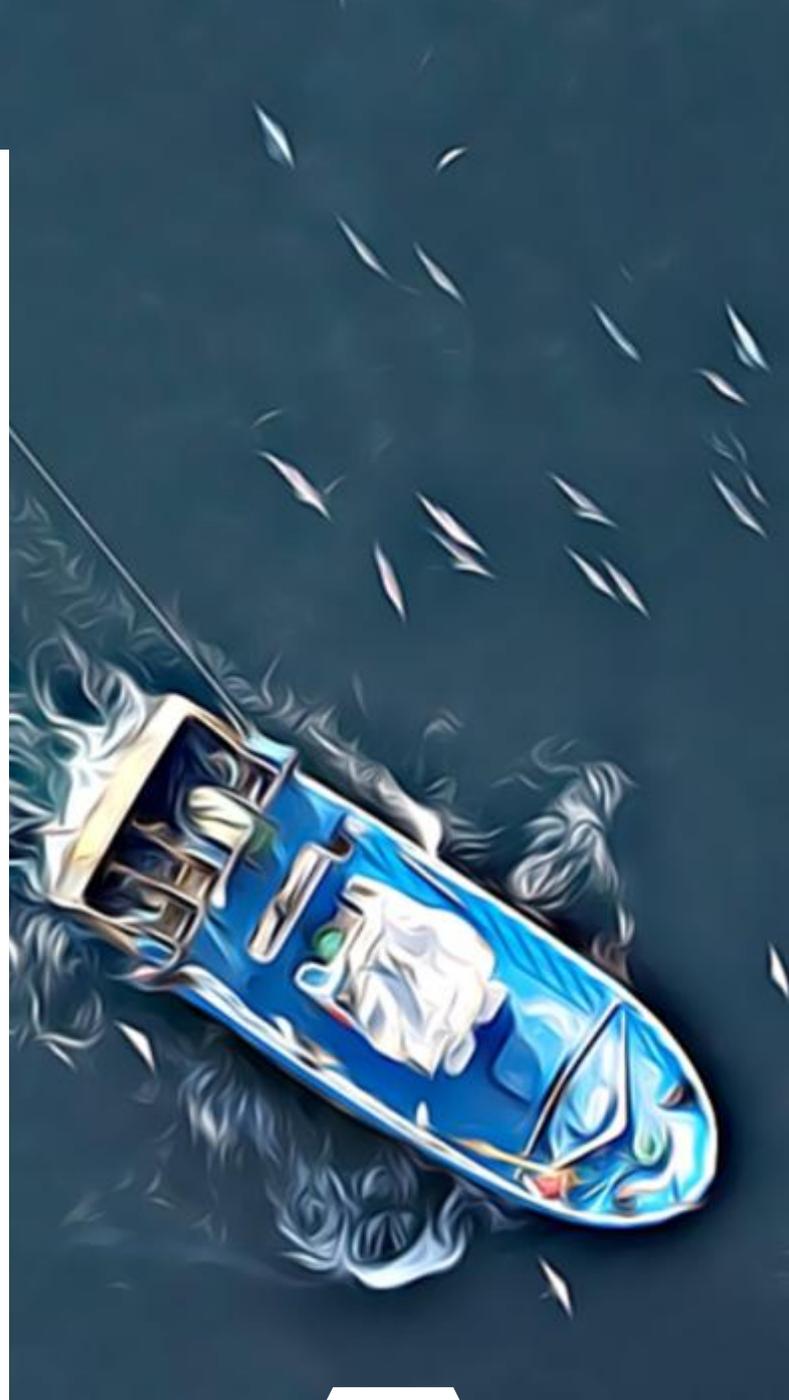
# DELphinus MOuvements GESTion

---

Mars 2025

---

Rapport de synthèse sur la  
contamination chimique  
historique et émergente des  
dauphins communs capturés





**Durée du projet** : 3 ans

**Date de lancement** : 01/03/2022

**Date de fin** : 30/06/2025

**Coordinateurs de projet** : Clara Ulrich, Pierre Petitgas, Jérôme Spitz, Marion Pillet.

**Site web** : <https://delmoges.recherche.univ-lr.fr>

## Livrable

**WP concerné** : WP1

**Responsables du WP** : Chouvelon Tiphaine (Observatoire Pelagis, La Rochelle Université), Viricel-Pante Amélia (LEMAR, Université de Bretagne Occidentale)

**Livrable L.1.2.2**

**Date de production** : 20 mars 2025

**Titre** : Rapport de synthèse sur la contamination chimique historique et émergente des dauphins communs capturés

**Auteurs** : Catherine Munsch<sup>1</sup>, Yann Aminot<sup>1</sup>, Nicolas Briant<sup>1</sup>, Florence Caurant<sup>2,3</sup>, Paula Méndez-Fernandez<sup>2</sup>, Tiphaine Mille<sup>2</sup>, Jérôme Spitz<sup>2,3</sup>, Nadège Bely<sup>1</sup>, Maud Brault-Favrou<sup>4</sup>, Sandrine Bruzac<sup>1</sup>, Carine Churlaud<sup>4</sup>, Willy Dabin<sup>2</sup>, Fabien Demaret<sup>2</sup>, Charlotte Dumortier<sup>2</sup>, Karine Héas-Moisan<sup>1</sup>, Philippe Marchand<sup>5</sup>, Audrey Mauchamp<sup>2</sup>, Nathalie Olivier<sup>1</sup>, Charles Pollono<sup>1</sup>, Teddy Sireau<sup>1</sup>, Anaïs Venisseau<sup>5</sup>, Tiphaine Chouvelon<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ifremer, CCEM Contamination Chimique des Écosystèmes Marins, F-44000 Nantes, France

<sup>2</sup> Observatoire Pelagis, UAR 3462 La Rochelle Université/CNRS, 17000 La Rochelle, France

<sup>3</sup> CEBC (Centre d'Etudes Biologiques de Chizé), UMR 7372 La Rochelle Université/CNRS, 79360 Villiers-en-Bois, France

<sup>4</sup> LIENSs (Littoral Environnement et Sociétés), UMR 7266 La Rochelle Université/CNRS, 17000 La Rochelle, France

<sup>5</sup> LABERCA (LABoratoire d'Etude des Résidus et Contaminants dans les Aliments), ONIRIS, 44307 Nantes, France

## Résumé

Depuis les années 1990, la France connaît régulièrement des épisodes de mortalités importantes de dauphins, qui entraînent des pics d'échouages sur le littoral Atlantique en hiver. Depuis 2016, les échouages de petits cétacés dans le golfe de Gascogne présentant des traces de capture, atteignent des niveaux inédits. Si les données scientifiques actuelles permettent d'évaluer globalement le risque induit par ces captures accidentelles pour la conservation de la population de dauphins communs, elles sont toutefois trop lacunaires pour comprendre les déterminants écosystémiques et halieutiques à l'origine de ces captures. En concertation avec l'Office français de la biodiversité, les professionnels de la pêche et l'Etat, la Rochelle Université-CNRS et l'Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (Ifremer) ont construit le projet Delmoges (Delphinus Mouvements Gestion). Il vise, dans un premier temps, à combler ces lacunes en allant chercher des nouvelles données sur les habitats des dauphins communs, sur leurs interactions trophiques dans l'écosystème et leurs interactions techniques avec les engins de pêche. Ensuite, le projet propose d'intégrer les connaissances sur l'ensemble du socio-écosystème pour envisager une diversité de scénarios de diminution des captures accidentelles incluant des solutions technologiques et, enfin, d'en évaluer les conséquences biologiques et socio-économiques.

Ce livrable constitue une synthèse de l'ensemble des résultats acquis sur la contamination chimique des dauphins du golfe de Gascogne, dans le cadre de la tâche T1.2 du WP1 de Delmoges. Les contaminants chimiques considérés comprennent i) des contaminants dits "historiques" (c'est-à-dire des éléments chimiques ou molécules dont l'utilisation et/ou la production sont aujourd'hui réglementées) que sont les éléments traces métalliques (ETM) incluant le mercure (Hg) ou encore le plomb (Pb), et plusieurs molécules appartenant à la famille des polluants organiques persistants (POPs) ; ii) des contaminants d'intérêt émergent (CECs), incluant des composés halogénés chlorés et/ou bromés tels que des retardateurs de flammes alternatifs (aFR) ou des carbazoles polyhalogénés (PHCZ), des composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS), ou encore des éléments chimiques de la famille des terres rares (ETR). La tâche 1.2 avait notamment pour objectifs de répondre aux questions suivantes : i) Les dauphins communs présentant des marques évidentes de capture présentent-ils des niveaux et profils de contamination différents du reste des individus retrouvés échoués sans marques de capture ? ; ii) Parmi les dauphins communs présentant des marques évidentes de capture, les individus échoués ces dernières années (i.e. après l'augmentation significative des échouages liés à des captures depuis 2016) présentent-ils des niveaux et profils de contamination différents de ceux échoués il y a une à deux décennies ?

Dans l'ensemble, en réponse à ces questions, les résultats indiquent que les niveaux de contamination en contaminants recherchés chez le dauphin commun du golfe de Gascogne ne constituent pas un paramètre déterminant impliqué dans les captures de dauphins. D'une manière générale, des niveaux de contamination plus faibles (POPs dans le lard et ETM dans le foie et le rein, à l'exception de l'As et du Fe, deux éléments essentiels au bon fonctionnement des organismes) ou similaires (CEC chlorés et/ou bromés et PFAS dans le lard, ETR dans le foie) sont en effet déterminés chez les dauphins morts de capture accidentelle. Aussi, les niveaux les plus élevés en certains contaminants chimiques historiques dont la toxicité est avérée, ainsi que des taux de lipides plus faibles dans le lard, sont déterminés chez les individus morts de causes autres que la capture accidentelle, suggérant un état nutritionnel moindre et/ou de santé dégradé par rapport à ceux morts suite à une capture accidentelle. L'examen des tendances temporelles des niveaux de contamination fait apparaître une diminution significative au cours des deux dernières décennies pour la majorité des POPs, des PFAS et le méthyltriclosan. Les CEC chlorés et/ou bromés (déchloranes et carbazoles polyhalogénés) et les ETR montrent une stabilité de leurs concentrations. Ces résultats suggèrent que l'augmentation des captures accidentelles depuis 2016 ne peut être expliquée par une augmentation des concentrations en contaminants chimiques mesurés chez les dauphins communs, et notamment chez les capturés.

## Dissémination

**Type de livrable :** rapport

**Public :** Oui, mais embargo jusqu'à la publication définitive des données et manuscrits associés à ce livrable

**Lieux de stockage :** site web de l'observatoire Pelagis, site web Delmoges une fois l'embargo levé

# Consortium scientifique



La Rochelle Université  
23 avenue Albert Einstein  
BP 33060  
17031 La Rochelle

<https://www.univ-larochelle.fr/>



Centre national de la recherche scientifique (CNRS)  
3, rue Michel-Ange  
75794 Paris cedex 16

<https://www.cnrs.fr/fr>



Institut Français de recherche pour l'Exploitation de la Mer (Ifremer)  
1625 route de Sainte-Anne - CS 10070  
29280 Plouzané

[www.ifremer.fr/](http://www.ifremer.fr/)



Université  
de Bretagne  
Occidentale

Université de Bretagne Occidentale (UBO)  
3 rue des Archives  
CS93837  
29238 Brest cedex 3

<https://nouveau.univ-brest.fr/>



COMITÉ NATIONAL  
DES PÊCHES MARITIMES  
ET DES ÉLEVAGES MARINS

Comité National des Pêches Maritimes et des Elevages Marins (CNP MEM)  
134 avenue de Malakoff  
75116 Paris

<https://www.comite-peches.fr/>

# Table des matières

1	CONTEXTE	7
1.1	Contexte environnemental et scientifique	7
1.2	Rôle du livrable	8
1.3	Structure du document	8
1.4	Acronymes et abréviations	9
2	CONTAMINATION DES DAUPHINS PAR DES CONTAMINANTS DITS « HISTORIQUES » (ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS REGLEMENTES)	11
2.1	Introduction	11
2.2	Matériels et Méthodes	11
2.3	Résultats et discussion	13
2.3.1	Contamination des individus présentant des marques de capture évidentes par rapport à ceux sans marques de captures (autres causes de mortalité)	13
2.3.2	Tendances temporelles	21
2.4	Conclusions majeures	31
2.5	Références	31
3	CONTAMINATION DES DAUPHINS COMMUNS PAR DES CONTAMINANTS ORGANOHALOGENES D'INTERET EMERGENT	34
3.1	AVANT-PROPOS	34
3.2	Résumé succinct en Français	34
4	CONTAMINATION DES DAUPHINS COMMUNS PAR DES SUBSTANCES PER- ET POLYFLUOROALKYLEES (PFAS)	36
4.1	AVANT-PROPOS	36
4.2.	Résumé succinct en francais	36
5	CONTAMINATION DES DAUPHINS COMMUNS PAR LES ELEMENTS DE LA FAMILLE DES TERRES RARES (METAUX D'INTERET EMERGENT)	37

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>37</b>
<b>5.2</b>	<b>Matériels et Méthodes</b>	<b>38</b>
<b>5.3</b>	<b>Résultats et Discussion</b>	<b>39</b>
<b>5.4</b>	<b>Conclusions majeures</b>	<b>42</b>
<b>5.5</b>	<b>Références</b>	<b>43</b>
<b>6</b>	<b>SYNTHESE ET PERSPECTIVES</b>	<b>44</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>47</b>
<b>8</b>	<b>ANNEXES</b>	<b>48</b>

# 1 Contexte

## 1.1 CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL ET SCIENTIFIQUE

La connaissance de l'état de santé des dauphins affectés par le phénomène des captures est indispensable pour comprendre plus globalement les menaces pesant sur les dauphins communs, et les risques cumulatifs de différentes pressions sur l'espèce. Une première évaluation de cet état de santé peut ainsi être appréhendée par l'analyse des niveaux de contamination chimique mesurés dans les tissus biologiques, cette contamination pouvant fragiliser et modifier l'état de santé et par conséquent le comportement des individus, et ainsi constituer un risque accru de captures. En tant qu'espèces longévives et de haut niveau trophique, les mammifères marins sont en effet susceptibles d'accumuler d'importantes concentrations de contaminants, notamment les contaminants lipophiles (s'accumulant dans la graisse sous cutanée, dénommée le lard dans la suite du document) et/ou ceux ayant une forte capacité de bioamplification (augmentation des concentrations avec le niveau trophique des espèces)). Si les niveaux de contamination atteignent rarement des niveaux létaux (susceptibles de provoquer directement la mort des animaux), les contaminants chimiques en général sont bien documentés pour induire des effets néfastes sur de nombreuses fonctions biologiques, même à des niveaux faibles pour certains contaminants et même chez les mammifères marins (Desforges et al. 2016, Hall et al. 2006, Jepson et al. 2005, Sonne et al. 2020). Par ailleurs, les apports de contaminants sont continus et de plus en plus diversifiés, en constante évolution, justifiant un diagnostic actuel de la contamination (notamment en termes de contaminations émergentes) des dauphins communs capturés ces dernières années (>2016), par rapport à ceux capturés il y a une ou deux décennies et par rapport à ceux issus d'autres causes de mortalités.

Parmi les contaminants chimiques, deux grandes familles sont généralement distinguées : i) les contaminants « organiques », généralement des molécules carbonées synthétisées par l'Homme pour des usages industriels, agricoles ou domestiques, auxquelles sont ajoutées des atomes d'éléments chimiques comme le chlore, le brome ou encore le fluor pour différents usages (e.g. pesticides, retardateurs de flamme, revêtements antiadhésifs, etc.), et dont le caractère toxique pour le vivant est avéré, supposé ou encore inconnu selon les molécules ; ii) les contaminants « inorganiques », englobant les éléments traces métalliques (ETM) naturellement présents sur Terre et depuis longtemps extraits et émis par l'Homme pour leurs différentes propriétés physico-chimiques. Certains ont un rôle biologique connu (éléments essentiels, ou oligoéléments, e.g. cuivre (Cu), fer (Fe), zinc (Zn),...), mais ceci dans une certaine gamme de concentrations en dehors de laquelle ils provoquent des effets de carence ou de toxicité selon que leurs concentrations sont faibles ou trop élevées par rapport à cette gamme. D'autres n'ont aucun rôle avéré (éléments non-essentiels, e.g. cadmium (Cd), mercure (Hg),...) et peuvent présenter des effets néfastes pour le vivant qui les bioaccumule, même à de faibles concentrations. Parmi les contaminants (organiques et inorganiques), on distingue aussi généralement les contaminants dits « historiques », utilisés depuis plusieurs décennies, bien documentés et souvent désormais réglementés, de ceux « d'intérêt émergent », encore très peu documentés et non réglementés. L'ensemble des contaminants organiques étudiés dans ce projet, historiques ou d'intérêt émergent, présentent des propriétés physico-chimiques leur conférant une persistance environnementale très élevée (certains composés interdits depuis plusieurs décennies sont toujours retrouvés à des concentrations élevées dans les écosystèmes marins), une propension à la bioaccumulation dans les organismes et les réseaux

trophiques, et une distribution globale dans l'environnement en raison de leur transport sur de longues distances (Cousins et al., 2019).

Enfin, pour les cétacés, la voie trophique représente la voie majeure d'exposition à la plupart des contaminants. Lors de l'interprétation de données, les différences potentielles d'écologie alimentaire entre groupes de dauphins comparés doivent donc être considérées, par exemple, notamment au travers de traceurs trophiques tels que les isotopes stables du carbone, de l'azote et du soufre mesurés dans les tissus biologiques et apportant des informations intégrées sur la zone d'alimentation et/ou le niveau trophique des individus (voir section 2, et aussi livrable L142 Delmoges). Les paramètres biologiques tels que l'âge ou le sexe doivent également être pris en compte. Certains contaminants s'accumulent en effet avec l'âge, notamment les ETM non-essentiels (sans fonction biologique avérée (e.g. Hg, Cd) ou encore les molécules de POPs non ou peu métabolisées. D'autre part, certains contaminants (organiques en particulier, e.g. PCBs) sont connus pour être en partie transférés au fœtus durant la gestation ou au petit durant l'allaitement chez les femelles. Pour la tâche 1.2 de Delmoges relative à la contamination des dauphins faisant l'objet de ce livrable, seuls des mâles ont donc été considérés. Aussi, une première sélection des individus a été faite sur la taille afin de disposer au maximum d'individus mâles adultes. Dans la mesure du possible, l'âge de chaque individu analysé pour des contaminants a enfin été estimé à partir des dents par deux lecteurs indépendants comme décrit dans Méndez-Fernandez et al. (2022). Tous les échantillons utilisés sont issus de la banque de l'observatoire Pelagis, et proviennent de dauphins retrouvés échoués morts sur la façade Atlantique française et/ou capturés à bord de bateaux sur le plateau continental du golfe de Gascogne (par exemple lors de programmes d'observation comme PETRACET au début des années 2000).

## 1.2 RÔLE DU LIVRABLE

Ce livrable constitue une synthèse de l'ensemble des résultats acquis sur la contamination chimique des dauphins communs du golfe de Gascogne, dans le cadre de la tâche T1.2 du WP1 de Delmoges. Les contaminants chimiques considérés comprennent i) les contaminants historiques que sont les ETM incluant le Hg, le Cd ou encore le plomb (Pb), et plusieurs molécules appartenant à la famille de polluants organiques persistants (POPs) (section 2) ; ii) des contaminants d'intérêt émergent, incluant des organohalogénés chlorés et/ou bromés tels que des retardateurs de flammes alternatifs, des composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS), ou encore des éléments de la famille des terres rares (sections 3, 4, 5 respectivement). La tâche 1.2 avait notamment pour objectifs de répondre aux questions suivantes : i) Les dauphins communs présentant des marques évidentes de capture présentent-ils des niveaux et profils de contamination différents du reste des individus retrouvés échoués sans marques de captures ? ; ii) Parmi les dauphins communs présentant des marques évidentes de capture, les individus échoués ces dernières années présentent-ils des niveaux et profils de contamination différents de ceux échoués il y a une à deux décennies ?

## 1.3 STRUCTURE DU DOCUMENT

Ce document est construit de la façon suivante : une section est dédiée à chaque type (ou famille) de contaminants ayant été analysé et/ou traité par des partenaires différents ou des spécialistes de chaque type (ou famille) de contaminants. La section 2 traite ainsi de l'ensemble des contaminants historiques considérés (ETM et POPs), la section 3 des

contaminants organohalogénés chlorés et/ou bromés d'intérêt émergent, la section 4 des PFAS, et la section 5 des éléments de la famille des Terres Rares. Pour les sections 3 et 4 dont les résultats sont les plus aboutis et déjà sous la forme d'un manuscrit de publication scientifique à venir (cela est alors précisé dans un « Avant-Propos »), le format est de type « IMRED » (Introduction/Matériel & Méthodes/Résultats/Discussion + Conclusion Majeures) avec du texte en anglais, néanmoins un résumé succinct en Français est donné à la fin de ce document. Pour les sections 2 et 5 qui ne font pas encore l'objet d'un manuscrit de type publication en anglais, la même structure IMRED a été adoptée pour faciliter la lecture, avec du texte en Français directement. En fin de livrable, la section 6 propose finalement une synthèse des résultats majeurs des sections 2 à 5 pour l'ensemble des contaminants considérés, ainsi que des perspectives. Il est à noter que chaque section comporte sa propre bibliographie dédiée au type (ou famille) de contaminants considérés dans la section. En section 7 (Bibliographie) de ce livrable, seules les références communes à toutes les sections et citées dans les sections 1 et 6 en particulier sont données.

## 1.4 ACRONYMES ET ABREVIATIONS

Terme	Explication
aBFRs	Alternative brominated flame retardants
aFRs	Alternative flame retardants
AMAP	Arctic Monitoring and Assessment Programme
BoB	Bay of Biscay
BPs	Bromophenols
BTBPE	1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane
CECs	Contaminants of emerging concern
DBDPE	Decabromodiphenylethane
DBE-DBCH	4-(1,2-dibromoethyl)1,2-dibromocyclohexane
DBP	Dibromophenol
DCM	Dichloromethane
DECs	Dechlorane-related products
DEC-602	Dechlorane 602 or
DEC-603	Dechlorane 603 or
DP	Dechlorane Plus
ETM	Eléments traces métalliques
ETR	Eléments terres rares
FASAs	Perfluoroalkane sulfonamides
FOSA	Perfluorooctane sulfonamide (précurseur du PFOS)
FTCAs	Fluorotelomer carboxylic acids
FTS	Fluorotelomer sulfonic acids
HBCDD	Hexabromocyclododecane
HNPs	Halogenated natural products
HPLC	High performance liquid chromatography
LOD	Limite de détection
LOQ	Limit of quantification
Me-TCS	Methyl-triclosan
PBDEs	Polybrominated diphenyl ethers

PCBs	Polychlorinated biphenyls
PBEB	Pentabromoethylbenzene
PFAS	Per- and polyfluoroalkyl substances
PFCAs	Perfluorocarboxylates
PFOS	Perfluorooctane sulfonate
PFSAs	Perfluoroalkane sulfonates
PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid
PHCZs	Polyhalogenated carbazoles
POPs / POP	Persistent organic pollutants / Polluants organiques persistants
QA/QC	Quality assurance / quality control
REACH	Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals
TBA	Tribromoanisole
TBP	Tribromophenol
TCS	Triclosan
TLC	Total lipid content

**ETM et ETR**

Ag	Argent
As	Arsenic
Cd	Cadmium
Co	Cobalt
Cu	Cuivre
Fe	Fer
Hg	Mercure
La	Lanthane
Mn	Manganèse
Pb	Plomb
Se	Selenium
Zn	Zinc

## 2 Contamination des dauphins par des contaminants dits « historiques » (éléments traces métalliques et Polluants Organiques Persistants réglementés)

Contacts : Tiphaine Mille, Paula Méndez-Fernandez, Florence Caurant, Tiphaine Chouvelon

### 2.1 INTRODUCTION

Cette section s'intéresse aux niveaux et profils en contaminants historiques et réglementés que représentent nombre d'ETM (e.g., mercure et convention de Minamata de 2013 : <https://minamataconvention.org/fr>), qu'ils soient essentiels ou non-essentiels (voir ci-dessus), ainsi que des POPs inclus dans la Convention de Stockholm. Cette Convention a été adoptée le 22 mai 2001, dans l'objectif principal de protéger la santé humaine et l'environnement vis-à-vis des POPs. Pour ce faire, les parties prenantes de la convention évaluent (entre autres) des listes de molécules chimiques considérées comme POPs, qui doivent être interdites à la production ou à l'utilisation. Les listes de molécules déjà réglementées ou en cours d'évaluation sont publiquement disponibles sur le site de la convention (<https://www.pops.int/>).

Néanmoins, le caractère bioaccumulable et persistant de la plupart d'entre eux dans l'environnement engendre des concentrations en ces contaminants qui peuvent être parfois encore élevées chez les organismes marins, notamment ceux qui sont à des niveaux élevés dans les réseaux trophiques comme les mammifères marins, alors que leur production et/ou utilisation ont été bannies depuis parfois plusieurs décennies (e.g. Jepson et al. 2016, Williams et al. 2020).

Dans la suite de cette section, les niveaux et profils de ces contaminants historiques ont donc tout d'abord été comparés entre individus échoués présentant des marques évidentes de capture et/ou capturés de façon certaine sur le plateau continental du golfe de Gascogne (notamment lors de programmes d'observation), et individus retrouvés échoués sans marques de captures évidentes le long des côtes du Golfe de Gascogne, pour la période récente (2017-2023). Puis, pour les dauphins présentant des marques évidentes de capture uniquement, les tendances temporelles entre 2000 et 2023 sont étudiées.

### 2.2 MATERIELS ET METHODES

#### Tissus échantillonnés et paramètres biologiques mesurés

Chaque individu a été mesuré et sexé par observation externe des cavités génitales. Une nécropsie a ensuite été réalisée lors de laquelle des échantillons de muscle, foie, rein et lard ont été prélevés pour les différentes analyses ou contaminants ciblés (i.e. tissu(s) de stockage majoritaire et/ou tissu généralement considéré pour ce type d'analyse). La détermination de

la cause probable de mortalité de l'animal a également été effectuée, *a minima* selon les deux grandes catégories ici traitées : i.e., animaux avec marques de capture évidentes, ci-après dénommés « Bycatch », *versus* animaux sans marques de capture évidentes et *a priori* morts d'une autre cause (parfois avérée telle que « Pathologique », mais parfois restant « Indéterminée »), ci-après regroupés en « Other ». Tous les individus considérés étaient de sexe mâle et dans la mesure du possible, l'âge de chaque individu a été estimé à partir de l'histologie des dents par deux lecteurs expérimentés et indépendants, comme décrit dans Méndez-Fernandez et al. (2022) (voir section 1).

Il est à noter que cette méthodologie de constitution des groupes de dauphins « Bycatch » et « Other », ainsi que l'acquisition des données d'âge s'applique à l'ensemble des familles de contaminants étudiés (sections 2 à 5).

### Analyses chimiques (isotopie et contaminants historiques – ETM et POPs)

Tous les détails techniques (préparation des échantillons avant analyses) et analytiques (e.g. instrumentation) correspondant à ces analyses sont donnés et consultables dans le livrable L113 Delmoges (« Jeu de données « Traceurs écologiques ») livré en octobre 2024, ainsi que les données elles-mêmes (Mille et al. 2024, data.Indores).

Les concentrations en 11 éléments chimiques (contaminants inorganiques), incluant quatre éléments non-essentiels et potentiellement toxiques même à faibles concentrations : l'argent (Ag), le cadmium (Cd), le mercure (Hg) et le plomb (Pb), et sept éléments essentiels : l'arsenic (As), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le sélénium (Se) et le Zinc (Zn), ont ainsi été mesurées dans les échantillons de foie et de rein (excepté le Hg, uniquement mesuré dans le foie) et exprimées en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec (p.s.). De plus, le risque d'effets néfastes sur la santé liés à l'exposition au Hg et au Cd a été évalué grâce aux ratios molaires [Se]/ [Hg] mesurés dans le foie, et/ou [Se]/ [Cd] et [Zn]/ [Cd] mesurés dans le rein. Ces ratios peuvent en effet être utilisés comme indicateurs de l'efficacité des mécanismes de détoxification du Hg dans le foie (déméthylation du Hg par sa liaison au Se et séquestration sous une forme non toxique du Hg dans le foie ; Martoja and Berry 1980, Caurant et al. 1996, Kershaw et Hall 2019), et du Cd dans les reins (le Se et le Zn pouvant être impliqués dans la détoxification de cet élément ; Das et al. 2006). Un individu présentant un ratio  $> 1$  présente un excès en Se ou Zn et ainsi un risque théorique moindre de toxicité du Hg et du Cd. A l'inverse, un individu présentant un ratio  $< 1$  présente un excès en Hg ou Cd et donc un risque potentiel plus élevé de toxicité du Hg et du Cd.

Quatre familles de polluants organiques persistants (POPs) ont été analysées dans le lard : les polybromodiphényléthers (PBDE, 6 congénères), les polychlorobiphényles (PCB, 48 congénères), les dioxines et furanes (17 congénères) et les pesticides organochlorés (OCP) incluant le DDT (son principal métabolite le *p,p'*-DDE), l'hexabromocyclododécane (HBCDD), le beta-hexachlorocyclohexane ( $\beta$ -HCH), l'hexachlorobenzène (HCB), le pentachlorobenzène (PeCBz) et le mirex. Leurs concentrations sont exprimées en  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids lipidique (p.l.) et seuls les congénères bien quantifiés pour la très grande majorité des échantillons analysés ( $> 90\%$ ) ont finalement été considérés.

Enfin, les ratios d'isotopes stables du carbone, de l'azote et du soufre ont été mesurés dans le muscle, en tant que traceurs trophiques de la zone d'alimentation et/ou du niveau trophique pour apporter des éléments d'interprétation éventuels sur certains résultats, au même titre que les données d'âge et/ou de longueur totale de l'animal (utilisée comme proxy

de l'âge en cas de données d'âge manquantes trop nombreuses à ce jour pour certaines analyses statistiques ; e.g. cas des tendances temporelles).

#### Analyses statistiques des comparaisons Bycatch versus Other

Pour ces comparaisons de moyennes entre deux groupes, le test de Student (paramétrique) été utilisé lorsque les données respectaient les conditions requises de normalité et d'homogénéité des variances ; dans le cas contraire, le test non-paramétrique de Wilcoxon a été utilisé.

#### Modèles linéaires dynamiques pour les tendances temporelles

Pour étudier les tendances temporelles des ETM (contaminants inorganiques) et POP (contaminants organiques) en tenant compte des variables qui ont un effet important sur l'accumulation de ces contaminants chez les organismes, comme la longueur (proxy de l'âge des animaux), des modèles linéaires dynamiques ou DLMs ont été utilisés. Ces modèles ont été construits en utilisant uniquement les individus pour lesquels des données pour toutes les variables explicatives étaient disponibles, à savoir l'année d'échouage et la taille, en plus des concentrations en éléments et molécules analysés. Par conséquent le nombre d'individus représentés dans chaque modèle (un modèle par élément, molécule ou famille de molécules) peut être différent.

Les détails concernant le traitement de données et la construction des modèles DLMs peuvent être consultés dans la publication de Méndez-Fernandez et al. (2022).

## **2.3 RESULTATS ET DISCUSSION**

### **2.3.1 Contamination des individus présentant des marques de capture évidentes par rapport à ceux sans marques de captures (autres causes de mortalité)**

#### Paramètres biologiques et écologiques des deux groupes

La Figure 2.1 suivante présente les longueurs et âges des individus analysés et séparés en deux groupes : les individus capturés (en orange) et ceux morts d'une autre cause (en bleu). Il est à noter que le losange noir correspond à chaque fois à la moyenne, le trait du milieu à la médiane et le boîtes aux différents quartiles.

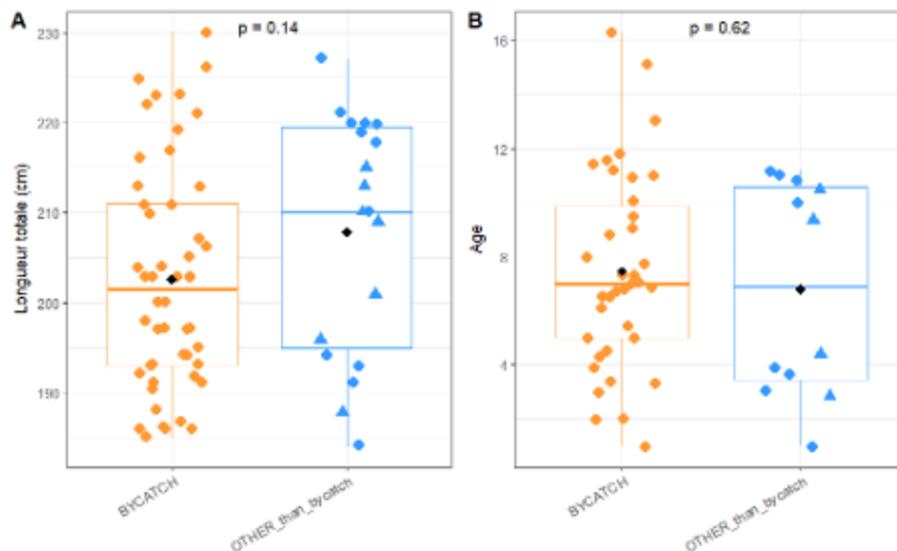


Figure 2.1 : Distribution des longueurs totales (A) et âges (B) déterminés chez les dauphins communs étudiés pour les contaminants dits « historiques » (51 individus « Bycatch » et 19 individus « Other »). Les individus représentés par un triangle sont des animaux « Other » dont la cause de mortalité a été factuellement identifiée comme « pathologique » lors de la nécropsie. Pour chaque paramètre biologique, la P-value ( $p$ ) du test de Student (test paramétrique) est indiquée et renseigne si les valeurs moyennes des deux groupes diffèrent significativement l'une de l'autre (au seuil  $p < 0.05$ ).

Les distributions en taille, âge (Figure 2.1) et ratios isotopiques (Figure 2.2) des dauphins communs échantillonnés ne présentent pas de différences significatives entre les individus présentant des marques de captures et les autres (toutes  $p$ -values  $> 0.05$ ), ainsi la comparaison des niveaux et profils de contamination entre les deux catégories d'individus est facilitée, l'influence de ces paramètres ne différant pas entre les deux catégories.

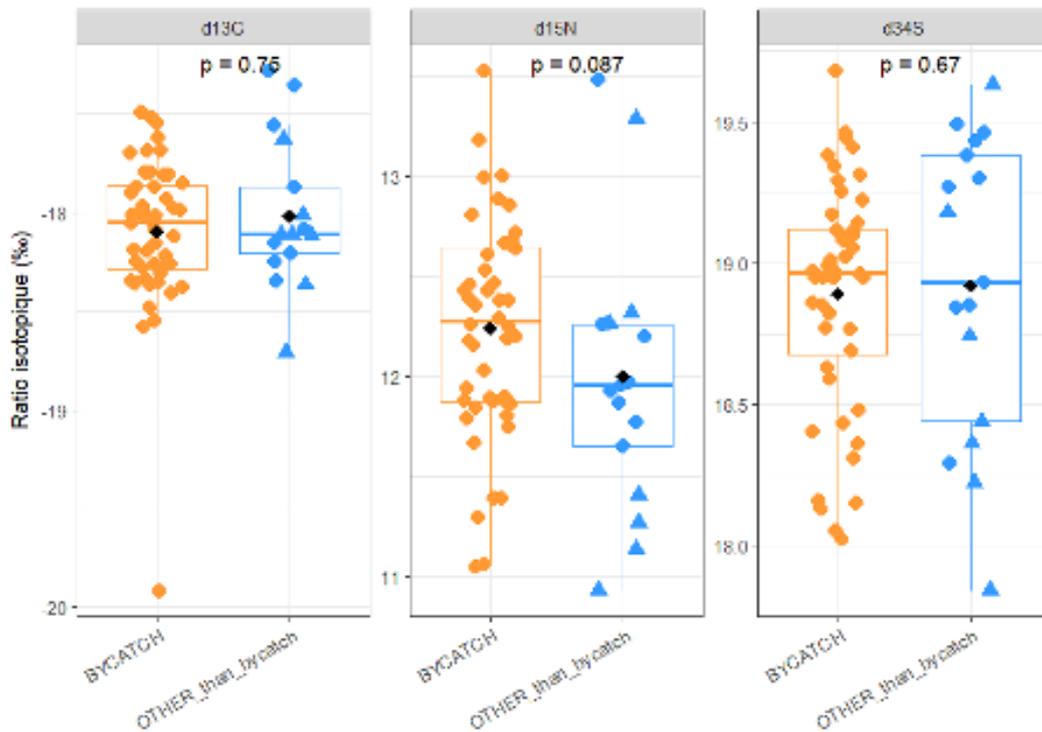


Figure 2.2 : Distribution des ratios isotopiques en carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ), azote ( $\delta^{15}\text{N}$ ), et soufre ( $\delta^{34}\text{S}$ ) mesurés dans les échantillons de muscle chez les dauphins communs ici étudiés (48 individus « Bycatch » et 17 individus « Other »). Les individus représentés par un triangle sont des animaux « Other » dont la cause de mortalité a été factuellement identifiée comme « pathologique » lors de la nécropsie. Pour chaque ratio, la P-value (p) du test de Wilcoxon (test non-paramétrique) est indiquée et renseigne si les valeurs moyennes des deux groupes diffèrent significativement l'une de l'autre ( $p < 0.05$ ).

### Niveaux et profils de contamination en ETM et POP des deux groupes

La Figure 2.3 multiple suivante présente la distribution des ETM mesurés dans le foie des individus.

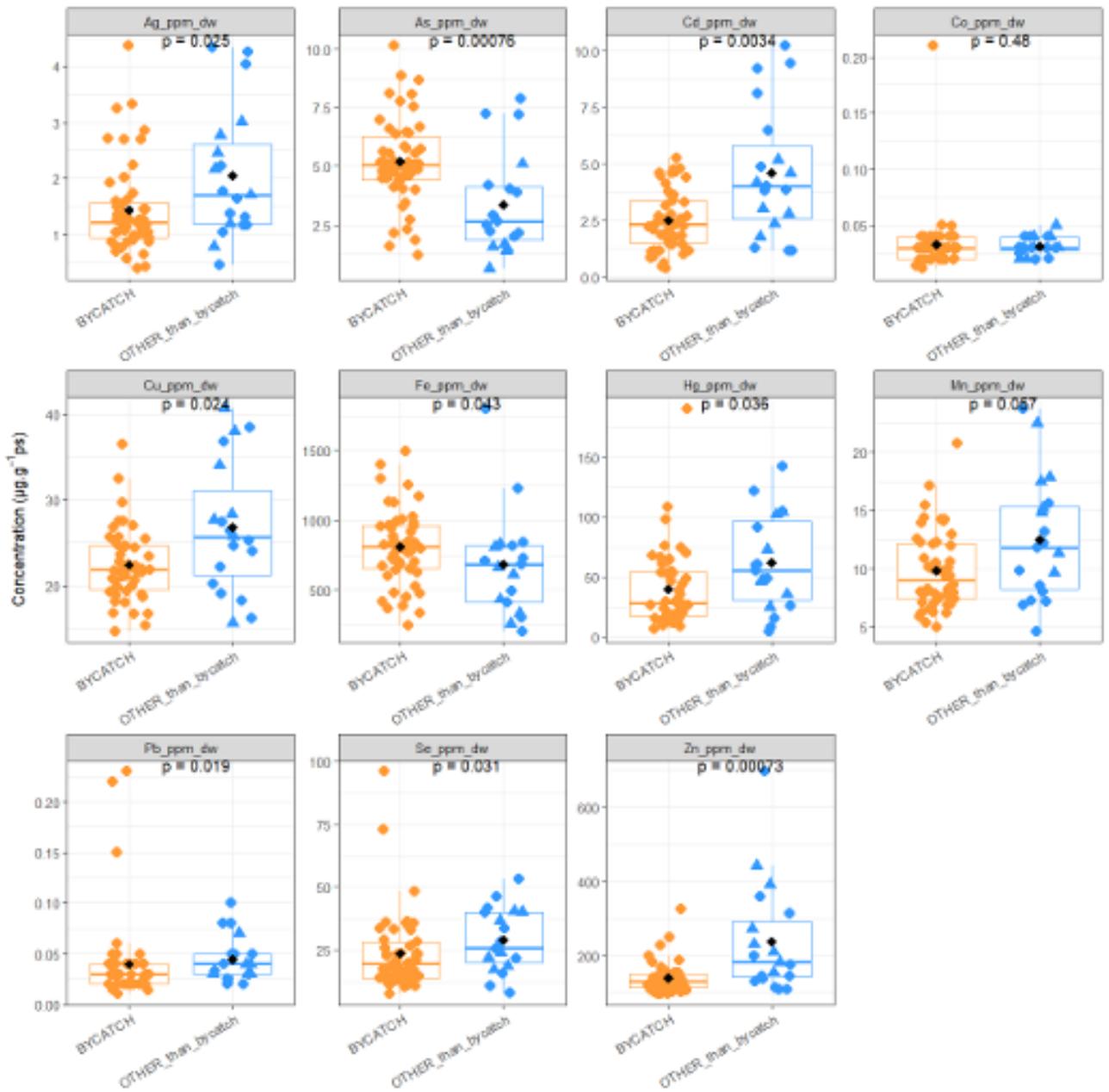


Figure 2.3 : Distribution des concentrations en contaminants inorganiques (ETM) mesurées dans les échantillons de foie chez les dauphins communs ici étudiés (50 individus « Bycatch » et 19 individus « Other »). Les individus représentés par un triangle sont des animaux « Other » dont la cause de mortalité a été factuellement identifiée comme « pathologique » lors de la nécropsie. Pour chaque élément, la P-value ( $p$ ) du test de Wilcoxon (test non-paramétrique) est indiquée et renseignée si les valeurs moyennes des deux groupes diffèrent significativement l'une de l'autre ( $p < 0.05$ ).

La Figure 2.4 multiple suivante présente la distribution des ETM mesurés dans le rein des individus.

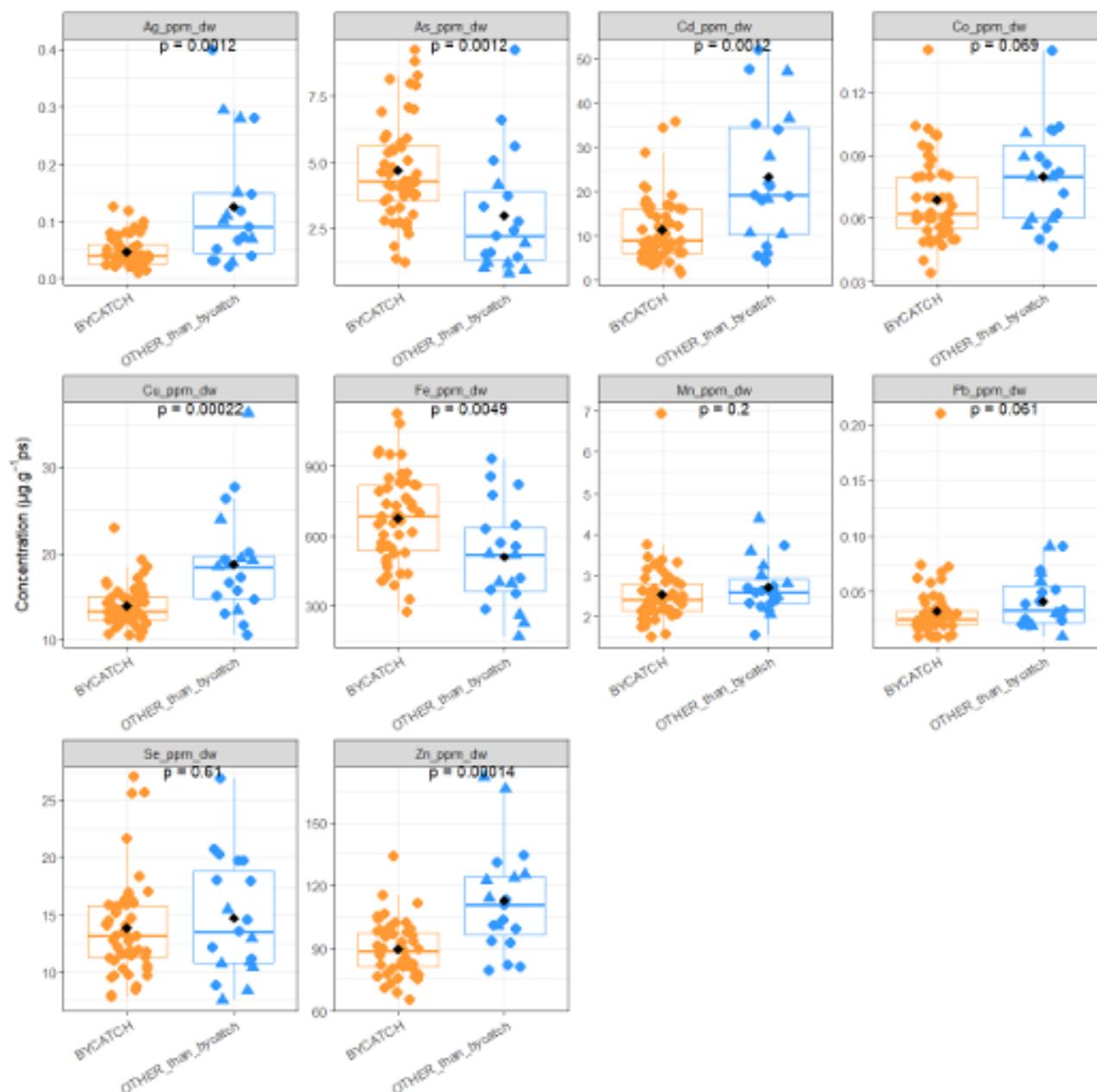


Figure 2.4 : Distribution des concentrations en contaminants inorganiques (ETM) mesurées dans les échantillons de rein chez les dauphins communs ici étudiés (51 individus « Bycatch » et 19 individus « Other »). Les individus représentés par un triangle sont des animaux « Other » dont la cause de mortalité a été factuellement identifiée comme « pathologique » lors de la nécropsie. Pour chaque élément, la P-value ( $p$ ) du test de Wilcoxon (test non-paramétrique) est indiquée et renseignée si les valeurs moyennes des deux groupes diffèrent significativement l'une de l'autre ( $p < 0.05$ ).

La Figure 2.5 multiple suivante présente les ratios atomiques [Se]/[Hg] dans le foie des individus et les ratios atomiques [Se]/[Cd] et [Zn]/[Cd] dans le rein de ces mêmes individus.

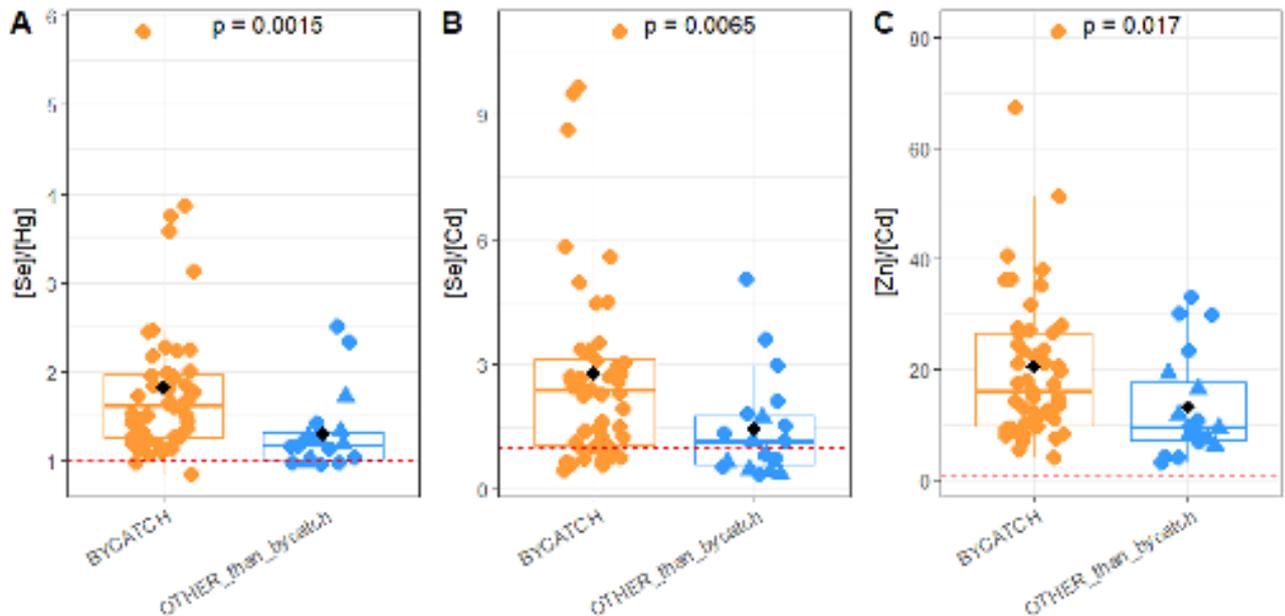


Figure 2.5 : Distribution des ratios atomiques [Se]/[Hg] (A) mesurés dans les échantillons de *foie* (organe d'accumulation principal pour le Hg) et des ratios atomiques [Se]/[Cd] (B) et [Zn]/[Cd] (C) mesurés dans les échantillons de *rein* (organe d'accumulation principal pour le Cd) chez les dauphins communs ici étudiés (50 individus « Bycatch » et 19 individus « Other »). Les individus représentés par un triangle sont des animaux « Other » dont la cause de mortalité a été factuellement identifiée comme « pathologique » lors de la nécropsie. Pour chaque ratio, la P-value ( $p$ ) du test de Wilcoxon (test non-paramétrique) est indiquée et renseigne si les valeurs moyennes des deux groupes diffèrent significativement l'une de l'autre ( $p < 0.05$ ).

Parmi les 11 éléments chimiques mesurés, neuf présentent des niveaux de contamination dans le foie plus élevés chez les individus qualifiés de « Other » (sans marque évidente de capture), dont sept de manière significative (Ag, Cd, Cu, Hg, Pb, Se et Zn) (Figure 2.3). Seules les concentrations en As et en Fe présentent des concentrations significativement plus élevées dans les foies des individus qualifiés de « Bycatch » (animaux morts présentant des marques évidentes de capture). Ce résultat est également observé dans le rein où les concentrations sont plus élevées chez les individus qualifiés de « Other » pour huit éléments sur dix mesurés, dont quatre de manière significative (Ag, Cd, Cu et Zn) (Figure 2.4). Comme observé dans le foie, ce sont les concentrations en As et en Fe qui sont significativement plus élevées dans les reins des individus qualifiés de « Bycatch ». De plus, les ratios atomiques utilisés comme indicateurs potentiels de l'efficacité des mécanismes de détoxification du Hg et du Cd présentent des niveaux significativement plus faibles chez les individus qualifiés de « Other » (Figure 2.5), c'est-à-dire un plus grand nombre de valeurs plus proches ou inférieures à 1 indiquant une plus grande proportion des atomes toxiques (Hg et Cd) par rapport aux atomes participant à la détoxification (Se et Cd), suggérant un risque de toxicité plus élevé vis-à-vis du Hg et du Cd chez ces individus.

La Figure 2.6 multiple suivante présente la distribution des concentrations en POP mesurées dans le lard des individus.

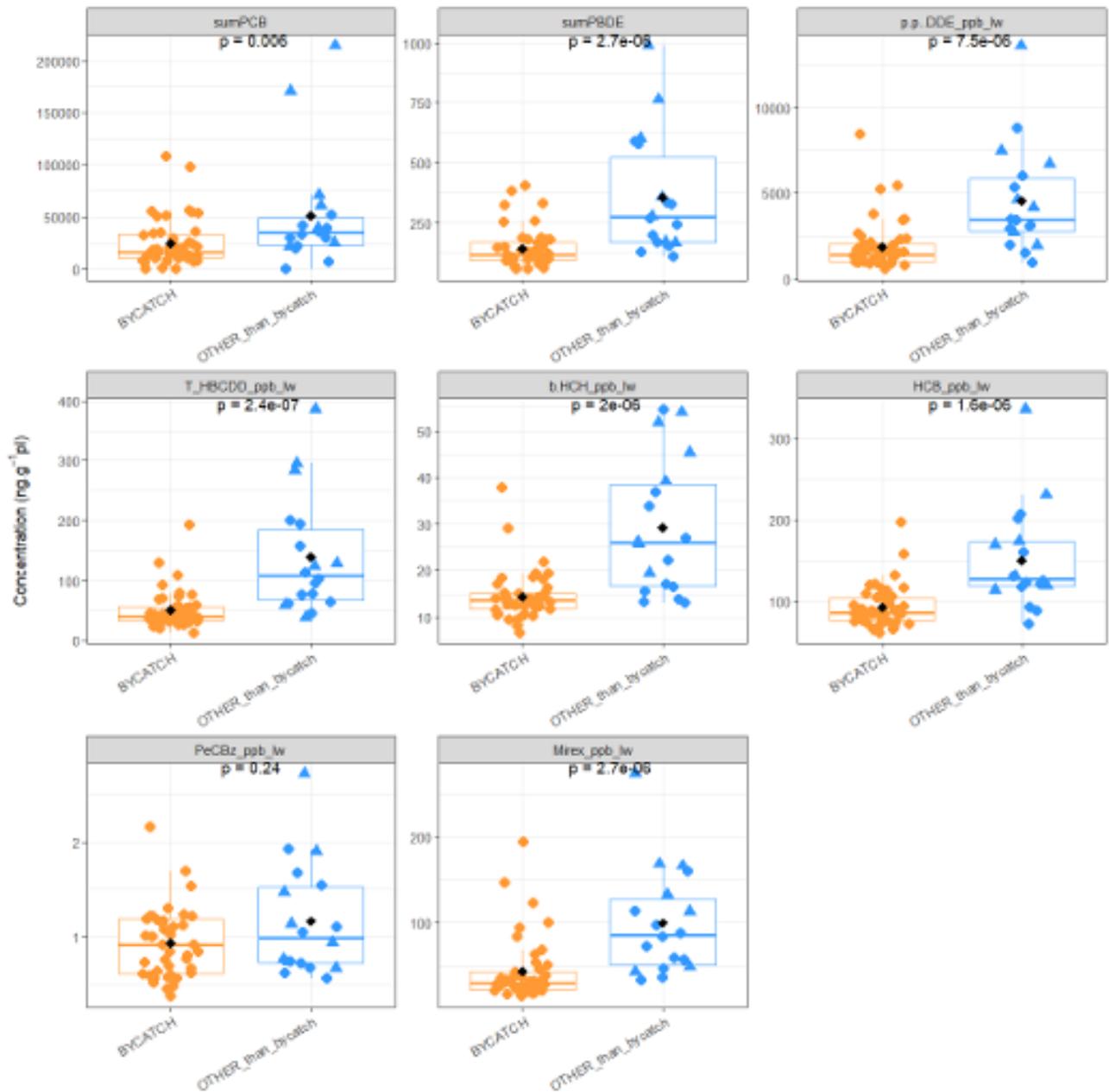


Figure 2.6 : Distribution des concentrations en POPs ( $\text{ng g}^{-1} \text{pl}$ ) mesurées dans les échantillons de **lard** chez les dauphins communs étudiés (44 « Bycatch » et 18 « Other »). Les individus représentés par un triangle sont des animaux « Other » dont la cause de mortalité a été factuellement identifiée comme « pathologique » lors de la nécropsie. Pour chaque molécule, la P-value ( $p$ ) du test de Wilcoxon (test non-paramétrique) est indiquée et renseigne si les valeurs moyennes des deux groupes diffèrent significativement l'une de l'autre ( $p < 0.05$ ).

Les profils moyens d'accumulation des congénères de PBDE et de PCB groupés en fonction du nombre d'atome de chlore mesurés dans les échantillons de lard chez les dauphins communs étudiés sont présentés dans la Figure 2.7 suivante.

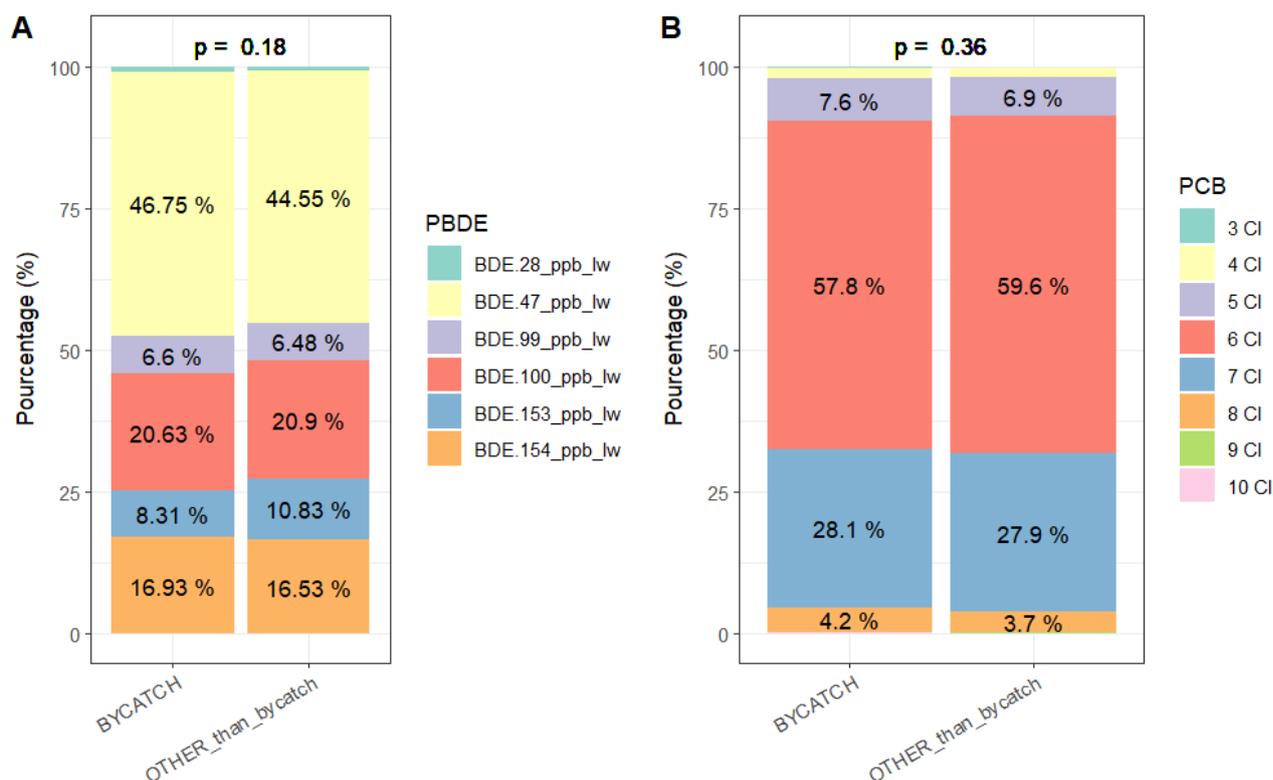


Figure 2.7 : Profils moyens d'accumulation en congénères de PBDE (A) et en congénères de PCB groupés en fonction du nombre d'atome de chlore (B) mesurés dans les échantillons de lard chez les dauphins communs étudiés (44 individus « Bycatch » et 18 individus « Other »). Les P-values ( $p$ ) des PERMANOVA (test multivarié non-paramétrique) sont indiquées en haut de chacune des figures et renseignent si les valeurs moyennes des deux groupes diffèrent significativement l'une de l'autre ( $p < 0.05$ ).

En ce qui concerne les contaminants organiques, les concentrations de toutes les molécules étudiées sont significativement plus élevées dans le lard des individus qualifiés de « Other » (Figure 2.6). Cependant, les profils des congénères de PBDE et PCB (regroupés selon le nombre d'atome de chlore) ne présentent pas de différences significatives entre les individus « Bycatch » et « Other » (Figure 2.7).

Dans l'ensemble, dans le golfe de Gascogne, les dauphins communs échoués présentant des marques évidentes de capture ont ainsi des niveaux de contamination en ETM et en POP significativement plus faibles que ceux des individus retrouvés échoués sans marques de captures, sauf pour l'As et le Fe. Bien que tous les animaux « Other » ne soient pas qualifiés de « pathologiques » (du fait de l'absence factuelle de preuve d'une pathologie lors de la nécropsie), ces résultats vont dans le sens de notre hypothèse de travail qui est que les « Other » sont susceptibles de présenter des niveaux en contaminants plus élevés, notamment pour les contaminants s'accumulant tout au long de la vie dans un tissu donné (e.g. Hg dans le foie, certains POPs dans le lard). Si les niveaux de contamination atteignent en effet rarement des niveaux létaux (susceptibles de provoquer directement la mort des animaux), les contaminants chimiques sont bien documentés pour être immunosuppresseurs et induire des effets néfastes sur de nombreuses fonctions biologiques et ce même à des niveaux faibles pour certains contaminants (Desforges et al. 2016, Hall et al. 2006, Jepson et al. 2005, Sonne et al. 2020). Pour exemple, Jepson et al. (2005) ont montré que les niveaux de contamination

en PCB étaient significativement plus élevés chez des individus échoués dont la mort de maladie infectieuse est avérée, par rapport à ceux dont la mort est qualifiée de traumatique (cas des captures accidentelles). De même Hall et al. (2006) ont montré que le risque de mort par pathologie infectieuse était augmenté chez les marsouins plus fortement exposés aux PCB. Ce résultat est en partie observé dans cette étude puisque les deux individus présentant les concentrations en PCB les plus élevées sont deux individus dont la mort est avérée pathologique, et parmi les individus du groupe « Other », quatre individus sur sept « pathologiques » présentent les concentrations en PCB plus élevées que la médiane de ce groupe.

Concernant les éléments traces métalliques, les ratios considérés indiquent un risque de toxicité au Hg et au Cd potentiellement plus élevé chez les individus « Other », et les concentrations des quatre éléments non-essentiels que sont l'Ag, Hg, Cd et Pb, bien que faibles, sont aussi significativement plus élevées pour ce groupe. Cela va également dans le sens de notre hypothèse et de résultats similaires obtenus chez d'autres petits cétacés, comme les marsouins communs des eaux européennes, par exemple (Bennet et al. 2001, Das et al. 2004). De plus, les éléments essentiels montrent également des concentrations significativement plus élevées chez les « Other » pour tous les éléments sauf pour l'As et le Fe. Ainsi, les concentrations en Zn ont été historiquement, et encore récemment, rapportées comme étant significativement plus élevées chez les petits cétacés morts de maladie infectieuse avérée, par rapport à ceux dont la mort est qualifiée de traumatique (incluant les captures accidentelles ; e.g., Bennet et al. 2001, Das et al. 2004, Gosnell et al. 2024). Ceci serait attribué à la redistribution du Zn dans les tissus à la suite d'une infection, comme cela a été observé chez l'homme, avec des concentrations en Zn qui augmentent dans le foie du fait de la synthèse de protéines en phase aiguë (Bennet et al. 2001 et références associées). Ainsi, des concentrations en Zn élevées seraient indicatrices d'un certain état de santé dégradé chez les petits cétacés tels que le dauphin commun (Gosnell et al. 2024). Comme c'était le cas ci-dessus pour les PCB, les individus présentant les concentrations en Zn les plus élevées sont d'ailleurs des « Other » avérés pour être des animaux « pathologiques » et plus globalement, la plupart des « Other » (i.e. 100% pour la limite basse) présentent des concentrations en Zn dépassant la limite suggérée de contrôle homéostatique pour les mammifères marins (20-100 mg/kg poids frais, Law 1996, correspondant à environ 70-360 mg/kg poids sec si l'on considère un pourcentage d'humidité moyen de 72% dans le foie). Récemment, Gosnell et al. (2024) a également rapporté des concentrations plus élevées en Cu pour les individus présentant un état nutritionnel moindre. Enfin, pour les éléments essentiels montrant une tendance inverse tel que le Fe, avec des concentrations significativement plus faibles observées chez les « Other », le rôle de cet élément et notamment de sa carence dans les phénomènes d'anémie, d'immunodéficience et de susceptibilité aux infections est bien documenté, notamment chez l'Homme (Beard 2001, Jonker et Boele van Hensbroek 2014, de Pontual 2017), bien que les processus puissent être différents selon les pathogènes impliqués.

### 2.3.2 Tendances temporelles

Les tendances temporelles des contaminants inorganiques et organiques inclus dans cette étude concernent uniquement des dauphins communs mâles adultes dont la cause de mort était une mort traumatique par capture accidentelle (i.e. marques évidentes de capture à

l'examen externe et interne). Aussi nous avons étudié ces tendances temporelles pour les mêmes contaminants que ceux considérés dans la section précédente. Il s'agit donc de contaminants dits historiques et réglementés pour la plupart depuis plusieurs décennies. Le jeu de données disponible s'étend de 2000 à 2023.

Il a été largement démontré dans la littérature que la plupart de ces contaminants se bioaccumulent tout au long de la vie des animaux ; en conséquence, il est attendu que les individus plus âgés présentent des concentrations plus importantes. Pour cette raison et pour tenir compte de cette variable dans les tendances regardées, la taille des animaux a été utilisée comme proxy de l'âge dans les DLM (l'âge n'étant à ce jour pas disponible/déterminé pour l'ensemble des individus avec des données de contaminants).

Les DLM pour les ETM analysés dans le foie montrent des tendances statistiquement stables pour tous les éléments analysés (Figure 2.8, Tableau 2.1). Cependant, il est intéressant de noter que le Pb présente une probabilité d'avoir une tendance négative à près de 92% (Tableau 2.1), bien que cette tendance soit non significative au seuil fixé ( $p = 0,05$ ). Cette tendance à la diminution pour le Pb n'est pas surprenante et est cohérente avec la baisse généralisée des teneurs en Pb mesurées dans les matrices environnementales après l'interdiction de l'essence plombée sur le marché de l'Union européenne (le 1<sup>er</sup> janvier 2000), qui a en effet également été observée dans plusieurs études menées sur d'autres espèces de cétacés (García-Garin et al. 2021), d'autres organismes marins (Couture et al. 2010, Briant et al. 2024) ou encore chez des espèces animales et végétales terrestres (García-Fernandez et al. 2005, Harmens et al. 2010).

Tableau 2.1. Résultats des tendances temporelles par DLM pour les éléments traces métalliques analysés dans le foie. La valeur de p-value donne des informations sur la signification statistique de ce coefficient (le seuil de significativité étant fixé à 0,05). Les probabilités de tendance renseignent sur la probabilité que la tendance soit positive ou négative et ces probabilités sont exprimés en %.

<b>Element chimique</b>	<b>Covariable</b>	<b>p-value</b>	<b>Probabilité tendance +</b>	<b>Probabilité tendance -</b>	<b>N</b>
Ag_FOI	annee*long	0,623	33,1	66,9	123
As_FOI	annee*long	0,517	79,0	21,0	124
Cd_FOI	annee*long	0,645	74,1	25,9	124
Co_FOI	annee*long	0,658	71,1	28,9	124
Cu_FOI	annee*long	0,364	83,4	16,6	148
Fe_FOI	annee*long	0,975	50,7	49,3	124
Hg_FOI	annee*long	0,747	40,4	59,6	148
Mn_FOI	annee*long	0,676	68,6	31,4	124
Pb_FOI	annee*long	0,261	8,1	91,9	124
Se_FOI	annee*long	0,974	53,0	47,0	138
Zn_FOI	annee*long	0,994	52,2	47,8	148
Se:Hg_FOI	annee*long	0,248	10,6	89,4	138

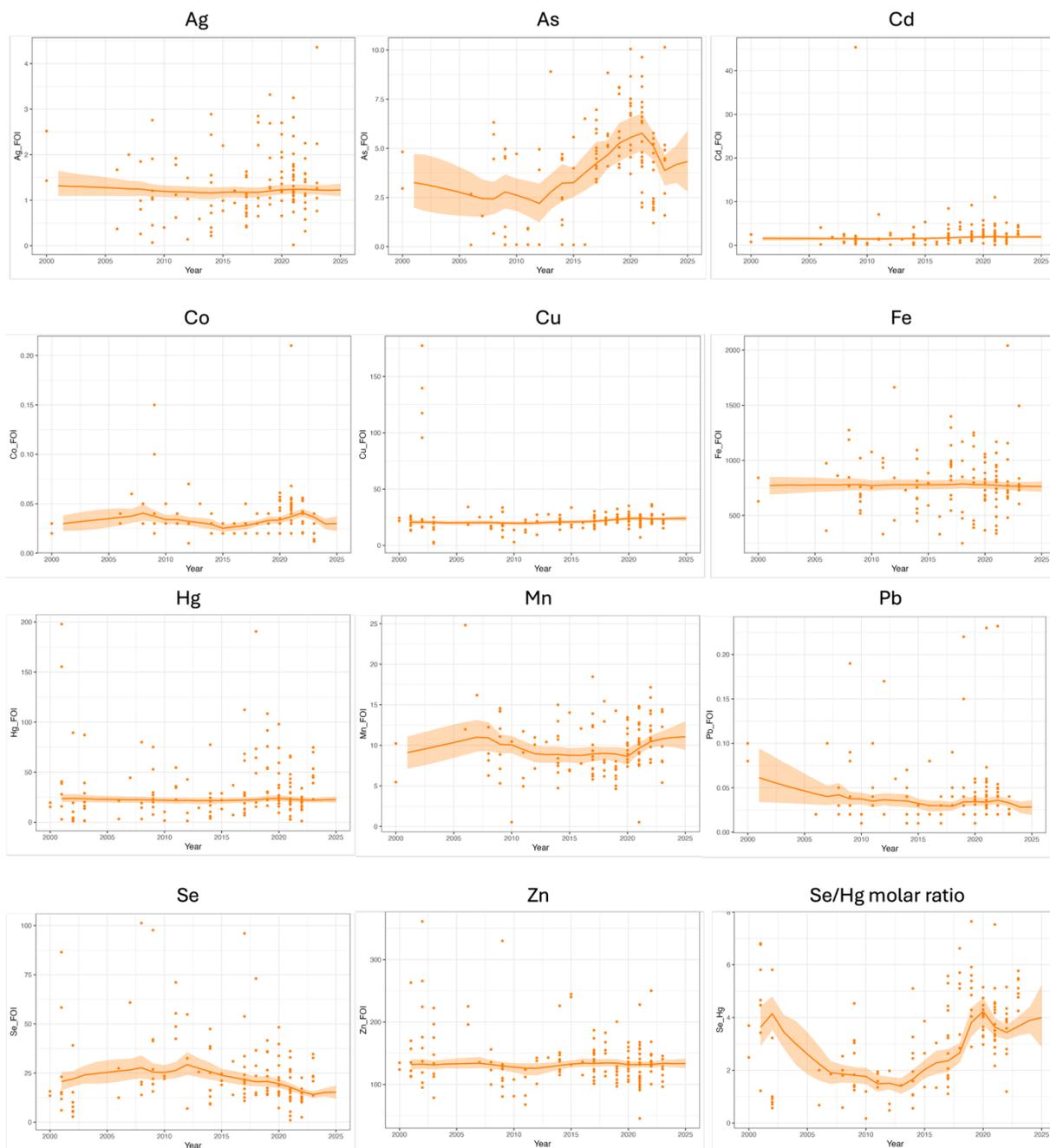


Figure 2.8. Modèles traduisant les tendances temporelles pour les éléments traces métalliques analysés dans le foie : Ag, As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Se, Zn ainsi que le rapport atomique  $[Se]/[Hg]$  pour les dauphins communs mâles échoués sur le littoral français entre 2000 et 2023 avec marques évidentes de capture. Les concentrations des éléments sont exprimées en  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de poids sec (échelle logarithmique). Les points représentent les données brutes, les zones ombrées correspondent à la trajectoire estimée par le modèle et la ligne continue à la tendance. FOI dans l'étiquette des axes d'ordonnées fait référence au tissu analysé, ici le foie.

Les DLM pour les ETM analysés dans le rein montrent également des tendances stables pour l'ensemble des éléments analysés (Figure 2.9, Tableau 2.2), à l'exception du Se qui présente une tendance significative et positive (p-value < 0,05, Tableau 2.2), avec néanmoins un pattern semblant aller à l'augmentation puis à la diminution au cours de la série temporelle (Figure 2.9). Comme dans le cas des éléments analysés dans le foie, il est intéressant de noter que le Pb montre de nouveau une tendance clairement négative (avec une probabilité de plus de 87%, Tableau 2.2), mais non significative. Parmi les éléments non-essentiels analysés, il est également intéressant de mentionner la forte probabilité (i.e plus de 90%) du Cd dans le rein à montrer une tendance positive, bien que non significative (Tableau 2.2). Enfin, le Hg n'a pas été analysé dans le rein car il est majoritairement stocké dans le foie après sa fossilisation par le Se (i.e. mécanisme de détoxification documenté du Hg dans le foie des mammifères marins ; Wagemann et al. 1998, Caurant et al. 1996).

Tableau 2.2. Résultats des tendances temporelles par DLM pour les éléments traces métalliques analysés dans le rein. La valeur de p-value donne des informations sur la signification statistique de ce coefficient (le seuil de significativité étant fixé à 0,05). Les probabilités de tendance renseignent sur la probabilité que la tendance soit positive ou négative et ces probabilités sont exprimés en %. Les éléments pour lesquels les tendances sont significatives sont en gras.

Element chimique	Covariates	p-value	Probabilité tendance +	Probabilité tendance -	N
Ag_REI	annee*long	0,953	52,4	47,6	122
As_REI	annee*long	0,738	70,0	30,0	111
Cd_REI	annee*long	0,227	90,3	9,7	146
Co_REI	annee*long	0,806	61,7	38,3	123
Cu_REI	annee*long	0,130	93,8	6,2	146
Fe_REI	annee*long	0,957	55,2	44,8	123
<b>Se_REI</b>	<b>annee*long</b>	<b>0,001</b>	<b>99,9</b>	<b>0,1</b>	<b>135</b>
Mn_REI	annee*long	0,488	76,9	23,1	123
Zn_REI	annee*long	0,911	55,6	44,4	146
Pb_REI	annee*long	0,348	12,8	87,3	116

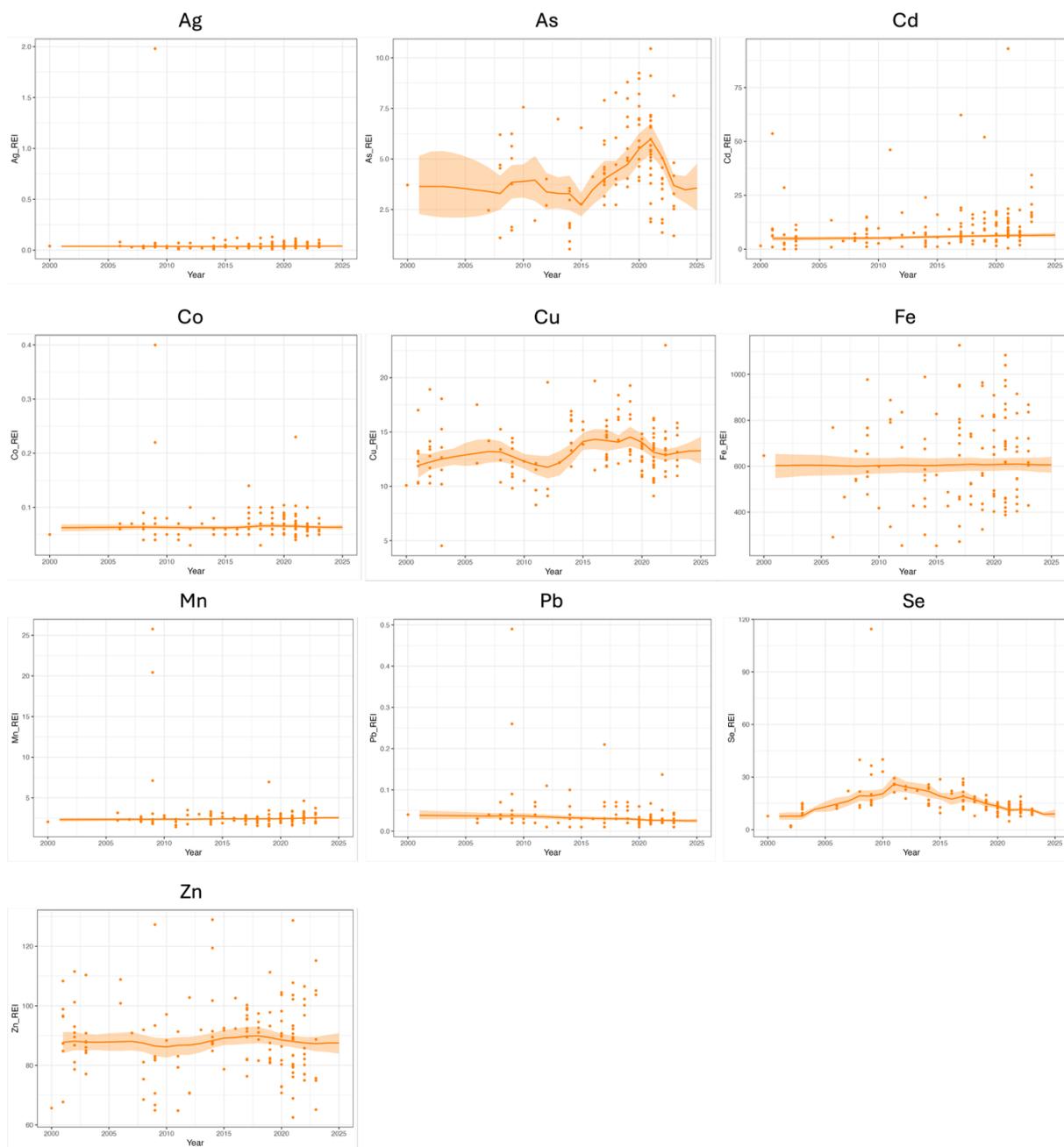


Figure 2.9. Modèles pour les éléments traces métalliques analysés dans le rein : As, Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Se et Zn pour les dauphins communs mâles échoués sur le littoral français entre 2000 et 2023 avec marques évidentes de capture. Les concentrations des éléments sont exprimées en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec (échelle logarithmique). Les points représentent les données brutes, les zones ombrées correspondent à la trajectoire estimée par le modèle et la ligne continue à la tendance. REI dans l'étiquette des axes d'ordonnées fait référence au tissu analysé, ici le rein.

Concernant le Pb, la forte probabilité de tendance à la baisse peut s'expliquer pour les mêmes raisons que la tendance dans le foie (i.e. interdiction de l'essence plombée il ya plus de deux décennies). Concernant le Cd, dont le rein est l'organe majeur de stockage à long terme chez les cétacés, il a été montré par Lahaye et al. (2005) qu'il pouvait provenir d'un régime alimentaire riche en céphalopodes, particulièrement pour les dauphins qui se nourrissent d'espèces de céphalopodes océaniques au large. L'augmentation des teneurs en Cd dans les reins des dauphins communs ces dernières années serait donc plutôt contradictoire avec l'augmentation de la fréquentation du plateau néritique par les dauphins et le rapprochement des côtes constaté, tout du moins en hiver. En dehors de la période hivernale et notamment au printemps et en été, les observations aériennes ou encore les données d'isotopes stables du carbone et du soufre mesurées dans le muscle de dauphins échoués en hiver (moyen terme) indiquent en effet que les dauphins pourraient fréquenter et s'alimenter plus au large qu'avant à ces saisons, notamment au niveau du talus continental (i.e. augmentation des contrastes saisonniers, voir livrables L142, L131b et WP2). Seules des analyses chimiques plus poussées et notamment de l'isotopie du Cd pourraient permettre d'identifier les sources potentielles de Cd pour les dauphins (i.e. côtières ou océaniques) et de voir si ces dernières ont évolué au cours du temps, avec des sources qui pourraient être issues de contamination industrielle et/ou la conséquence de processus géochimiques (Zhong et al, 2020).

Dans les deux tissus (foie et rein), le Cu en particulier montrent également des probabilités de tendance à la hausse qui ne sont pas négligeables (i.e. supérieures à 80%), bien que non significatives. Les éléments essentiels comme le Cu montrent généralement des variations naturelles de concentrations mesurées dans les organismes, en lien avec les processus de régulation. La tendance à l'augmentation observée pourrait être en lien les concentrations de Cd. En effet, le Cd, le Cu ou encore le Zn sont trois éléments qui ont une affinité forte pour un type de protéines que sont les métallothionéines. Ces petites protéines sont impliquées dans la régulation cellulaire des métaux et sont essentiels à de nombreux processus cellulaires (Miles et al, 2000). Ces dernières ont été détectées dans le foie et le rein de nombreuses espèces de mammifères marins (Das et al, 2000, Leignel et al, 2023) et joueraient un rôle dans la protection contre la toxicité du Cd (Das et al, 2000).

Les polluants organiques persistants (POPs) ont été mesurés dans le lard des dauphins car il s'agit pour la plupart de molécules fortement lipophiles (c'est-à-dire qu'elles ont de l'affinité pour les lipides) et en conséquence, elles vont se stocker à plus ou moins long terme dans le lard, une matrice contenant en moyenne 70 à 80 % de lipides.

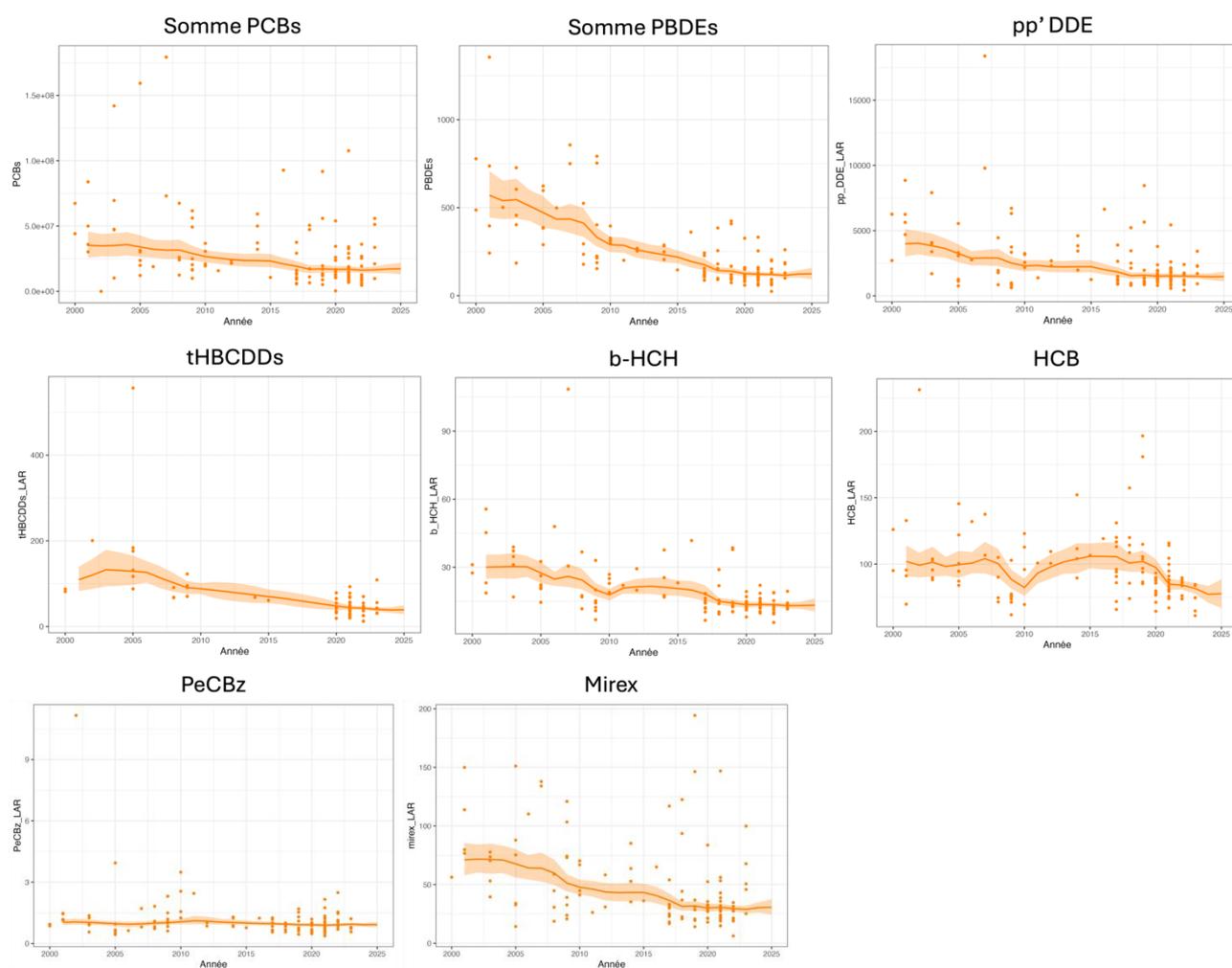


Figure 2.10. Modèles pour les polluants organiques persistants analysés dans le **lard** pour les dauphins communs mâles échoués sur le littoral français entre 2000 et 2023 avec marques évidentes de capture. Les concentrations sont exprimées en  $\text{pg.g}^{-1}$  de poids lipidique pour les PCB puis en  $\text{ng.g}^{-1}$  de poids lipidique pour toutes les autres molécules (concentrations en échelle logarithmique). Les points représentent les données brutes, les zones ombrées correspondent à la trajectoire estimée par le modèle et la ligne continue à la tendance. LAR dans l'étiquette des axes d'ordonnées fait référence au tissu analysé, ici le lard.

Tableau 2.3. Résultats des tendances temporelles par DLM pour les polluants organiques persistants analysés dans le lard, La valeur de p-value donne des informations sur la signification statistique de ce coefficient (le seuil de significativité étant fixé à 0,05). Les probabilités de tendance renseignent sur la probabilité que la tendance soit positive ou négative et ces probabilités sont exprimés en %. Les éléments pour lesquels les tendances sont significatives sont en gras.

POP	Covariable	p-value	Probabilité tendance +	Probabilité tendance -	N
PCB	annee*long	0,068	0,12	98,8	120
HCB	annee*long	0,336	16,4	83,6	120
PeCBz	annee*long	0,548	26,1	73,9	120
<b>PBDE</b>	<b>annee*long</b>	<b>0,001</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>120</b>
<b>tHBCDD</b>	<b>annee*long</b>	<b>0,048</b>	<b>0,08</b>	<b>99,2</b>	<b>68</b>
<b>mirex</b>	<b>annee*long</b>	<b>0,003</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>119</b>
<b>pp_DDE</b>	<b>annee*long</b>	<b>0,012</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>119</b>
<b>b_HCH</b>	<b>annee*long</b>	<b>0,002</b>	<b>0,01</b>	<b>99,9</b>	<b>119</b>

Les DLMs pour les POPs (Figure 2 .10) montrent une tendance significativement négative pour la plupart d'entre eux ( $p$ -value  $< 0,05$ , Tableau 2.3), à l'exception des PCB, du HCB et du PeCBz ( $p$ -value  $> 0,05$ , Tableau 2.3), bien que la  $p$ -value pour la somme des PCB en particulier ( $p = 0,068$ ) soit proche du seuil de significativité de 0,05 retenu. Ces tendances à la diminution sont cohérentes avec ce qui est attendu. En effet, les molécules de POPs analysées dans cette étude ont été en grande partie réglementées et/ou leur production a été progressivement abandonnée au niveau national comme international, de nombreuses directives interdisant leur utilisation en Europe depuis plusieurs décennies (REACH 2006, UNEP 2020). Ces mesures incluent le mirex, utilisé depuis les années 1950 comme retardateur de flammes et comme pesticide, principalement contre les fourmis envahissantes ; le pesticide DDT, principalement utilisé pour lutter contre les moustiques porteurs de maladies ou parasites agricoles, dont le métabolite  $p'p'$ -DDE est le plus fréquent dans l'environnement, les PBDE et la somme des trois isomères de HBCDD utilisés comme retardateurs de flamme dans le mobilier, l'isolation des câbles, les plastiques ou encore dans les matériaux de construction. Ainsi, la diminution significative des concentrations observées reflète l'effet de ces interdictions sur les espèces intégratrices et indicatrices de la contamination chimique présentes dans l'environnement, comme le dauphin commun. Néanmoins, malgré ces tendances observées de diminution des concentrations, les dauphins communs restent donc exposés à ces substances chimiques stables, bioaccumulables, toxiques et très persistantes dans l'environnement, pouvant induire des effets néfastes sur certaines fonctions biologiques et/ou défenses immunitaires comme discuté dans la section ci-dessus en particulier, avec les dauphins morts d'autres causes de mortalité que les captures et notamment les « pathologiques » montrant, à âge similaire, des concentrations en différents POP significativement plus élevées que celles des dauphins avec marques évidentes de capture.

Les PCB sont aujourd'hui la classe de POP qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études car ils ont été largement utilisés dans diverses applications industrielles (par exemple, dans les transformateurs et condensateurs électriques, ou dans la fabrication des peintures, adhésifs, encres, additifs dans certaines huiles, entre autres ; Diamond et al. 2010). Ils ont également fait l'objet de fortes réglementations depuis les années 1970 en France, où le premier décret

interdisant la vente, l'acquisition ou la mise sur le marché des appareils contenant des PCB date de 1987 (décret n°87-59 du 2 février 1987). En conséquence, il existe beaucoup de littérature disponible sur les PCB et leurs tendances temporelles dans l'environnement, et plus spécifiquement aussi chez certaines espèces de mammifères marins partout dans le monde. Les résultats sont assez consensuels, avec une diminution de ces concentrations notamment à partir des années 2000. Chez les mammifères marins, nous retrouvons ces mêmes résultats, par exemple chez les grands dauphins (*Tursiops truncatus*) de Sarasota Bay entre 2000 et 2016 (Kucklick et al. 2022), chez les marsouins (*Harbour porpoise*) échoués sur les côtes anglaises entre 1990 et 2017 (Williams et al. 2023), chez le dauphin bleu et blanc (*Stenella coeruleoalba*) pour la même période en Méditerranée (Aznar-Alemany et al. 2021), ou encore chez plusieurs espèces de phoques en Arctique (Rigét et al. 2019). Les dauphins communs analysés ici montrent donc également une tendance, qui n'est pas significative mais avec une probabilité qu'elle soit négative élevée, i.e. de 98,8 % pour la somme des PCB (Tableau 2.3).

L'hexachlorobenzène (HCB) et le PeCBz ne présentent en revanche pas de tendance à la diminution des concentrations chez le dauphin commun (Figure 2.10), même de peu par rapport au seuil de significativité (i.e. p-values bien  $> 0,05$ ). Le HCB a été largement utilisé comme fongicide jusqu'à son interdiction dans les années 1980. Néanmoins, depuis, il continue d'être émis dans l'environnement en raison de sa présence comme impureté dans d'autres pesticides, lors de la combustion industrielle et comme sous-produit lors de la fabrication de composés chlorés (Barber et al., 2005). Il est également extrêmement volatil et peut être transporté sur de longues distances dans l'atmosphère. Ceci pourrait expliquer pourquoi les concentrations restent stables chez des espèces placées à des niveaux trophiques élevés, malgré les réglementations. Ce même résultat a également été observé chez les grands dauphins de Sarasota Bay (Kucklick et al. 2022) ainsi que chez des bélugas (*Delphinapterus leucas*) dans la mer de Beaufort (Noël et al. 2018). Concernant le PeCBz, comme c'est le cas pour d'autres molécules organiques réglementées aujourd'hui, la production et l'utilisation intentionnelles comme fongicide pour conserver le bois et les textiles, ainsi que comme retardateur de flamme, ont cessé dans la plupart des pays. Néanmoins, les rejets non intentionnels dans l'environnement ont augmenté (Liu et al. 2012). Cela expliquerait la tendance stable observée chez le dauphin commun. Cependant, cette molécule est très rarement analysée dans la faune marine, et notamment chez les mammifères marins, si bien que nous n'avons pas de données comparatives.

## 2.4 CONCLUSIONS MAJEURES

Dans le golfe de Gascogne, pour les contaminants inorganiques (ETM) et organiques (POPs) dits « historiques », les dauphins communs échoués avec marques évidentes de capture (« Bycatch ») présentent des niveaux de contamination globalement plus faibles que les individus retrouvés échoués sans marques de captures (« Other »), à l'exception des deux éléments essentiels que sont l'As et le Fe. Pour ce dernier élément, des niveaux plus faibles chez les « Other » pourraient indiquer une déficience, alors pour l'ensemble des autres éléments ou des POPs, les concentrations plus élevées chez les « Other » pourraient à l'inverse suggérer un état nutritionnel et/ou de santé dégradé par rapport aux « Bycatch », d'après les relations avérées par de nombreux auteurs entre état de contamination et mort par maladies infectieuses chez les petits cétacés des eaux européennes. Plus généralement, ces résultats tendent à indiquer que les niveaux de contamination en contaminants dits « historiques » (éléments traces métalliques et POPs réglementés) ne constituent pas un paramètre majeur impliqué dans les captures de dauphins communs et leur augmentation ces dernières années dans le golfe de Gascogne. Ces résultats sont confirmés par l'analyse des tendances temporelles pour les mêmes contaminants considérés, entre 2000 et 2023. La plupart des contaminants historiques réglementés (POPs) montrent en effet une diminution significative des concentrations mesurées dans les tissus depuis plus de deux décennies.

## 2.5 REFERENCES

- AMAP, 2021. AMAP Assessment 2021: Mercury in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Tromsø, Norway. 324 pp.
- Aznar-Alemany, Ò., Sala, B., Jobst, K.J., Reiner, E.J., Borrell, A., Aguilar, À., Eljarrat, E., 2021. Temporal trends of halogenated and organophosphate contaminants in striped dolphins from the Mediterranean Sea. *Science of The Total Environment* 753, 142205. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142205>.
- Barber J.L., Sweetman A.J., Van Wijk D., Jones K.C., 2005. Hexachlorobenzene in the global environment: emissions, levels, distribution, trends and processes. *Sci. Total. Environ.* 349(1) : 1–44.
- Beard (2001). Iron Biology in Immune Function, Muscle Metabolism and Neuronal Functioning. *The Journal of Nutrition* 131(2): 568S-580S. <https://doi.org/10.1093/jn/131.2.568S>.
- Bennett, P. M., Jepson, P. D., Law, R. J., Jones, B. R., Kuiken, T., Baker, J. R., ... & Kirkwood, J. K., 2001. Exposure to heavy metals and infectious disease mortality in harbour porpoises from England and Wales. *Environmental pollution*, 112(1), 33-40.
- Briant, N., Knoery, J., Araújo, D. F., Ponzevera, E., Chouvelon, T., Bruzac, S., ... & Brach-Papa, C., 2024. Vanishing lead in the Loire River estuary: An example of successful environmental regulation. *Environmental Pollution*, 340, 122860.
- Caurant, F., Navarro, M., Amiard, J.C., 1996. Mercury in pilot whales: Possible limits to the detoxification process. *Sci Total Environ* 186:95–104.
- Couture, R.M., Chiffolleau, J.F., Auger, D., Claisse, D., Gobeil, C., Cossa, D., 2010. Seasonal and decadal variations in lead sources to eastern North Atlantic mussels. *Environ. Sci. Technol.* 44 (4), 1211–1216.
- Das, K., Debacker, V., & Bouqueneau, J. M., 2000. Metallothioneins in marine mammals. *Cellular and Molecular Biology*, 46(2).
- Das, K., Siebert, U., Fontaine, M., Jauniaux, T., Holsbeek, L., & Bouqueneau, J. M., 2004. Ecological and pathological factors related to trace metal concentrations in harbour porpoises *Phocoena phocoena* from the North Sea and adjacent areas. *Marine Ecology Progress Series*, 281, 283-295.
- Das, K., De Groof, A., Jauniaux, T., & Bouqueneau, J. M. (2006). Zn, Cu, Cd and Hg binding to

- metallothioneins in harbour porpoises *Phocoena phocoena* from the southern North Sea. *BMC ecology*, 6, 1-7.
- de Pontual (2017). Iron and susceptibility to infections. *Archives de Pédiatrie* 24 (5S): 5S14-5S17. [https://doi.org/10.1016/S0929-693X\(17\)24004-4](https://doi.org/10.1016/S0929-693X(17)24004-4).
- Desforges, J. P. W., Sonne, C., Levin, M., Siebert, U., De Guise, S., & Dietz, R., 2016. Immunotoxic effects of environmental pollutants in marine mammals. *Environment international*, 86, 126-139.
- Diamond, M. L., Melymuk, L., Csiszar, S. A., Robson, M., 2010. Estimation of PCB Stocks, Emissions, and Urban fate: will our policies reduce concentrations and exposure? *Environ. Sci. Technol.* 44, 2777–2783. doi: 10.1021/es9012036.
- Dron, J., Wafo, E., Chaspoul, F., Boissery, P., Dhermain, F., Bouchoucha, M., ... & Lafitte, D., 2024. Long-term trends (2002–2016) reveal an increase of mercury levels along with the decline of several metal elements in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) stranded in the North-West Mediterranean. *Science of The Total Environment*, 957, 177741
- García-Alvarez, N., Fernández, A., Boada, L. D., Zumbado, M., Zaccaroni, A., Arbelo, M., ... & Luzardo, O. P., 2015. Mercury and selenium status of bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*): A study in stranded animals on the Canary Islands. *Science of the Total Environment*, 536, 489-498.
- García-Fernandez, A.J., Romero, D., Martínez-Lopez, E., Navas, I., Pulido, M., María-Mojica, P., 2005. Environmental lead exposure in the European kestrel (*Falco tinnunculus*) from southeastern Spain: the influence of leaded gasoline regulations. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 74 (2), 314–319.
- García-Garin, O., Borrell, A., Vighi, M., Aguilar, A., Valdivia, M., Gonzalez, E.M., Drago, M., 2021. Long-term assessment of trace elements in franciscana dolphins from the Río de la Plata estuary and adjacent Atlantic waters. *Sci. Total Environ.* 788, 147797.
- Gosnell O, McHugh B, Minto C, McGovern E, Rogan E, Caurant F, Pierce GJ, Das K, O'Donovan J, Emerit A, Murphy S (2024). Trace element concentrations in common dolphins (*Delphinus delphis*) in the Celtic Seas ecoregion: Interelement relationships and effects of life history and health status. *Environment International* 190: 108826. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2024.108826>.
- Hall, A.J., Hugunin, K., Deaville, R., Law, R.J., Allchin, C.R., Jepson, P.D., 2006. The Risk of Infection from Polychlorinated Biphenyl Exposure in the Harbor Porpoise (*Phocoena phocoena*): A Case–Control Approach. *Environmental Health Perspectives* 114, 704–711. <https://doi.org/10.1289/ehp.8222>.
- Harmens, H., Norris, D.A., Steinnes, E., Kubin, E., Piispanen, J., Alber, R., et al., 2010. Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: spatial patterns and temporal trends in Europe. *Environ. Pollut.* 158 (10), 3144–3156.
- Jepson, P. D., Bennett, P. M., Deaville, R., Allchin, C. R., Baker, J. R., & Law, R. J., 2005. Relationships between polychlorinated biphenyls and health status in harbor porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded in the United Kingdom. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(1), 238-248.
- Jepson, P. D., Deaville, R., Barber, J. L., Aguilar, À., Borrell, A., Murphy, S., ... & Law, R. J., 2016. PCB pollution continues to impact populations of orcas and other dolphins in European waters. *Scientific reports*, 6(1), 18573.
- Jonker FAM, Boele van Hensbroek M (2014). Anaemia, iron deficiency and susceptibility to infections. *Journal of Infection* 69 (Supplement 1): S23-S27. <https://doi.org/10.1016/j.jinf.2014.08.007>.
- Kershaw, J. L., & Hall, A. J. (2019). Mercury in cetaceans: exposure, bioaccumulation and toxicity. *Science of the Total Environment*, 694, 133683.
- Kucklick, J., Boggs, A., Huncik, K., Moors, A., Davis, E., Ylitalo, G., ... & Wells, R. S., 2022. Temporal trends of persistent organic pollutants in Sarasota Bay common bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*). *Frontiers in Marine Science*, 9, 763918.
- Leignel, V., Pillot, L., Gerpe, M. S., & Caurant, F. (2023). Assessment of Knowledge on Metal Trace Element Concentrations and Metallothionein Biomarkers in Cetaceans. *Toxics*, 11(5), 454. <https://doi.org/10.3390/toxics11050454>.
- Liu, W., Tao, F., Zhang, W., Li, S., & Zheng, M., 2012. Contamination and emission factors of PCDD/Fs, unintentional PCBs, HxCBz, PeCBz and polychlorophenols in chloranil in China. *Chemosphere*, 86(3), 248-251.

- Martoja, R., Berry, J.P., 1980. Identification of tiemannite as a probable product of demethylation of mercury by selenium in cetaceans. A complement to the scheme of the biological cycle of mercury. *Vie Milieu* 30 (I), 7–10.
- Méndez-Fernandez, P., Spitz, J., Dars, C., Dabin, W., Mahfouz, C., André, J. M., ... Caurant, F. (2022). Two cetacean species reveal different long-term trends for toxic trace elements in European Atlantic French waters. *Chemosphere*, 294, 133676.
- Miles, A. T., Hawksworth, G. M., Beattie, J. H., & Rodilla, V. (2000). Induction, regulation, degradation, and biological significance of mammalian metallothioneins. *Critical reviews in biochemistry and molecular biology*, 35(1), 35-70. DOI: 10.1080/10409230091169168.
- Mille T, Caurant F, Méndez-Fernandez P, Pillet M, Spitz J, Viricel A, Alves F, Ferreira R, Covelo P, Pin X, López A, Torres-Pereira A, Eira C, Gaudino M, McHugh B, Murphy S, Marchand P, Venisseau A, Brault-Favrou M, Churlaud C, Guillou G, Dabin W, Demaret F, Dumortier C, Mauchamp A, Le Guern R, Jamet J, Belliard M, Chouvelon T (2024). Stable isotopes and chemical contaminants in common dolphins from European Atlantic waters. data.InDoRES, <https://doi.org/10.48579/PRO/AF2TUM>.
- Morris, A. D., Wilson, S. J., Fryer, R. J., Thomas, P. J., Hudelson, K., Andreasen, B., ... & Rigét, F. F., 2022. Temporal trends of mercury in Arctic biota: 10 more years of progress in Arctic monitoring. *Science of the Total Environment*, 839, 155803.
- Noël, M., Loseto, L. L., & Stern, G., 2018. Legacy contaminants in the eastern Beaufort Sea beluga whales (*Delphinapterus leucas*): are temporal trends reflecting regulations?. *Arctic Science*, 4(3), 373-387.
- REACH, 2006. Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals. Règlement(CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil, L396, 1-849.
- Rigét, F., Bignert, A., Braune, B., Dam, M., Dietz, R., Evans, M., ... & Wilson, S., 2019. Temporal trends of persistent organic pollutants in Arctic marine and freshwater biota. *Science of the total environment* : 649, 99-110.
- Sonne, C., Siebert, U., Gonnsen, K., Desforges, J.-P., Eulaers, I., Persson, S., Roos, A., Bäcklin, B.-M., Kauhala, K., Tange Olsen, M., Harding, K.C., Treu, G., Galatius, A., Andersen-Ranberg, E., Gross, S., Lakemeyer, J., Lehnert, K., Lam, S.S., Peng, W., Dietz, R., 2020. Health effects from contaminant exposure in Baltic Sea birds and marine mammals: A review. *Environment International* 139, 105725. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105725>.
- UNEP (2020). Stockholm Convention. Available online at: <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx> (accessed January 24, 2022).
- Wagemann, R., Trebacz, E., Boila, G., Lockhart, W.L., 1998. Methylmercury and total mercury in tissues of arctic marine mammals. *Sci. Total Environ.* 218, 19-31.
- Williams, R., Doeschate, M. T., Curnick, D. J., Brownlow, A., Barber, J. L., Davison, N. J., ... & Jobling, S. (2020). Levels of polychlorinated biphenyls are still associated with toxic effects in harbor porpoises (*Phocoena phocoena*) despite having fallen below proposed toxicity thresholds. *Environmental Science & Technology*, 54(4), 2277-2286.
- Williams, R. S., Brownlow, A., Baillie, A., Barber, J. L., Barnett, J., Davison, N. J., ... Murphy, S. (2023). Evaluation of a marine mammal status and trends contaminants indicator for European waters. *Science of the Total Environment* : 866, 161301.
- Zhong, Q., Zhou, Y., Tsang, D. C., Liu, J., Yang, X., Yin, M., ... & Zhang, Z. (2020). Cadmium isotopes as tracers in environmental studies: A review. *Science of the Total Environment*, 736, 139585.

### 3 Contamination des dauphins communs par des contaminants organohalogénés d'intérêt émergent

Contact : Catherine Munschy

#### 3.1 AVANT-PROPOS

Les résultats concernant la contamination des dauphins communs par des contaminants organohalogénés d'intérêt émergent font l'objet d'une publication en cours de rédaction (seul le résumé est présenté ici). Ils ont fait l'objet d'un résumé étendu et d'une présentation orale au 44<sup>ème</sup> "symposium on halogenated persistent organic pollutants (POPs)" (Singapour, 29 septembre – 4 octobre 2024).

"Organohalogen contaminants of emerging concern in common dolphins (*Delphinus delphis*) from the Bay of Biscay (NE Atlantic) over the last two decades."

Catherine Munschy<sup>1\*</sup>, Yann Aminot<sup>1</sup>, Florence Caurant<sup>2,3</sup>, Willi Dabin<sup>2</sup>, Audrey Mauchamp<sup>2</sup>, Paula Méndez Fernandez<sup>2</sup>, Tiphaine Mille<sup>2</sup>, Charles Pollono<sup>1</sup>, Jérôme Spitz<sup>2,3</sup>, Tiphaine Chouvelon<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>: Ifremer, Contamination Chimique des Ecosystèmes Marins, F-44000 Nantes, France

<sup>2</sup>: Observatoire Pelagis, UAR 3462 La Rochelle Université-CNRS, F-17000 La Rochelle, France

<sup>3</sup>: Centre d'Études Biologiques de Chizé-La Rochelle, UMR 7372-Université-CNRS, La Rochelle, France

#### 3.2 RESUME SUCCINCT EN FRANÇAIS

La contamination des dauphins communs par des contaminants organohalogénés d'intérêt émergent persistants et hydrophobes a été étudiée dans le lard d'individus mâles (n=45) prélevés entre 2000 et 2023. Les contaminants ciblés incluent des retardateurs de flamme bromés alternatifs (usage industriel et domestique), les déchloranes (retardateurs de flamme utilisés en remplacement du mirex), les carbazoles polyhalogénés (origines naturelles et industrielles), ainsi que le triclosan (antibactérien utilisé dans les produits d'hygiène) et son produit de dégradation majeur le méthyl-triclosan.

Les déchloranes figurent parmi les composés présentant les fréquences de quantification (58-100%) et les niveaux les plus élevés ( $4.06 \pm 5.12 \text{ ng g}^{-1} \text{ lw}$  pour le composé majoritaire). Les carbazoles polyhalogénés sont dominées par un congénère (3,6-CCZ) dont la fréquence de quantification est de 96% et la concentration moyenne d'un ordre de grandeur plus faible ( $0.212 \pm 0.172 \text{ ng g}^{-1} \text{ lw}$ ) que celle des déchloranes. Le méthyl-triclosan (quantifié dans 78% des échantillons) a une concentration moyenne de  $0.18 \pm 0.20 \text{ ng g}^{-1} \text{ lw}$ . Les retardateurs de flamme bromés alternatifs sont tous inférieurs aux limites de quantification.

Chez les individus récents, aucune différence significative des niveaux de contamination en contaminants organohalogénés d'intérêt émergent n'a été identifiée entre les individus morts par capture accidentelle et ceux morts en raison d'une autre cause.

L'examen des tendances temporelles des niveaux de contamination entre 2000, 2005-2009 et

2020-2023 ne montre aucune évolution significative pour les déchloranes et les carbazoles polyhalogénés, suggérant une stabilité des apports et/ou une persistance élevée de ces contaminants dans le lard de dauphin. Seul le méthyl-triclosan montre une diminution significative de ses niveaux entre 2000 ou 2005-2009, et 2020-2023.

## 4 Contamination des dauphins communs par des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS)

Contact : Yann Aminot

### 4.1 AVANT-PROPOS

Les résultats concernant la contamination des dauphins communs par des substances per- et polyfluoroalkylées font l'objet d'une publication en cours de rédaction (seul le résumé est présenté ici).

### 4.2. RESUME SUCCINCT EN FRANCAIS

La contamination des dauphins communs par des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) a été étudiée dans le foie d'individus mâles (n=60) prélevés entre 2000 et 2023. Trente-six PFAS ont été recherchés, dont 31 ont été quantifiées dans au moins un échantillon. Les molécules quantifiées dans 100% des échantillons sont les PFOS, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, FOSA et 9:3 FTCA. Les concentrations les plus élevées ont été déterminées pour le PFOS et le FOSA, à  $201 \pm 88$  ng g<sup>-1</sup> poids frais (pf) et  $45 \pm 27$  ng g<sup>-1</sup> pf dans les individus récents morts de capture accidentelle. Ces deux composés représentent 78% de la somme des concentrations des 20 PFAS les plus quantifiés. Les PFUnDA, PFDA et PFNA, qui représentent 79% de la somme des PFCA, sont détectés à des concentrations de  $16.3 \pm 6.6$ ,  $8.3 \pm 3.1$  et  $6.1 \pm 2.1$  ng g<sup>-1</sup> pf, respectivement.

Des profils de contamination différents ont été trouvés en fonction de la cause de la mort, sans tendance unique pour tous les PFAS. Ces résultats pourraient être liés à un état de santé et à un état du foie détériorés chez les dauphins morts d'une cause autre qu'accidentelle, conduisant à une bioaccumulation différentielle dans cet organe dont le renouvellement est plus rapide. Des analyses biochimiques supplémentaires sont en cours pour explorer cette hypothèse.

Les tendances temporelles n'ont pas révélé de différence notable de contamination entre 2014-2015 et 2020-2023, ce qui suggère qu'il est peu probable que les PFAS expliquent l'augmentation des prises accessoires. La plupart des PFAS ont montré des concentrations décroissantes entre 2005-2010 et 2020-2023, en lien avec l'évolution des réglementations et le retrait du marché des substances les plus préoccupantes (PFOS, FOSA, PFCA de longue chaîne). Un examen approfondi des tendances temporelles a révélé en revanche une augmentation de la proportion des PFAS à chaîne plus courte.

## 5 Contamination des dauphins communs par les éléments de la famille des Terres Rares (métaux d'intérêt émergent)

Contact : Nicolas Briant

### 5.1 INTRODUCTION

Les éléments terres rares (ETR) sont un groupe de 17 éléments chimiques essentiels ou présents dans de nombreuses technologies modernes comme les aimants permanents, les batteries, les écrans ou encore les fertilisants agricoles (Sager et Wiche, 2024). Leur extraction et leur utilisation soulèvent des préoccupations environnementales, notamment en ce qui concerne leur présence croissante dans tous les compartiments environnementaux dont les écosystèmes marins (Neira et al., 2022, Rétif et al., 2024, Pereto et al., 2024, Sager et Wiche, 2024).

Les ETR sont naturellement présents dans les sédiments marins, les eaux de mer et les organismes marins. Ils sont présents en faibles concentrations dans l'océan, mais leur accumulation peut résulter des activités humaines, notamment le rejet de déchets industriels, l'extraction minière sous-marine, et les pratiques d'exploitation des ressources marines. Une partie de ces éléments peut se retrouver dans l'environnement aquatique par le biais de la pollution ou des processus géochimiques naturels (Ma et al., 2019).

Actuellement, de plus en plus d'études s'intéressent à la présence d'ETR dans les océans, en raison de leur potentiel impact sur les écosystèmes marins côtiers (Briant et al., 2020 ; Ma et al., 2019, Rétif et al., 2024). Les mammifères marins peuvent être exposés aux ETR par la chaîne alimentaire ou par contact direct avec des environnements pollués (Reindl et al., 2021). Bien que les effets spécifiques des ETR sur la santé des mammifères marins restent encore à étudier finement, certaines recherches suggèrent que l'accumulation de ces éléments pourrait causer des déséquilibres physiopathologiques, affecter le système nerveux, la reproduction ou le comportement des mammifères marins. Peu de choses sont connues sur la bioaccumulation et la toxicité des ETR par rapport aux autres métaux, mais le profil écotoxicologique des ETR est similaire à celui des métaux essentiels, qui ont des effets bénéfiques à de faibles concentrations d'exposition et deviennent de plus en plus toxiques à des concentrations plus élevées (Squadrone et al., 2015). A ce jour, aucun rôle essentiel n'est documenté pour les ETR chez l'homme, les animaux ou les plantes, et la toxicité des ETR est principalement due à leur déplacement du calcium en raison de leur taille similaire ou de leur forte affinité pour les groupes phosphates des macromolécules biologiques (Dave et al., 1991).

Compte tenu de leur nature émergente, la bioaccumulation et les impacts négatifs potentiels des ETR sur l'environnement et la faune sauvage ne sont pas encore entièrement élucidés. Ce manque de connaissances est particulièrement prononcé pour les prédateurs supérieurs, tels que les dauphins, ce qui empêche de comprendre si les ETR sont une problématique pour ces espèces et s'ils pourraient avoir un impact sur les niveaux trophiques supérieurs et, par

extension, sur l'environnement marin au sens large. Dans ce contexte et dans le cadre du projet Delmoges en particulier, cette étude vise à renseigner les concentrations en ETR que l'on peut retrouver dans le foie de dauphins communs (*Delphinus delphis*) du golfe de Gascogne et d'évaluer i) s'il existe une différence de contamination en ETR entre individus présentant des marques évidentes de capture, par rapport à des individus sans marques de captures (autres causes de mortalité), et ii) s'il existe une tendance temporelle (évolution) des concentrations mesurées dans les dauphins échoués et/ou capturés depuis un peu plus de 20 ans.

## 5.2 MATERIELS ET METHODES

### Site et individus

Des dauphins échoués ont été collectés le long du littoral du Golfe de Gascogne dans le cadre du Réseau français d'échouage dirigé par l'Observatoire Pelagis (La Rochelle, France) sous l'égide du Ministère français de l'Environnement. Des individus fraîchement échoués (degré de décomposition  $\leq 3$  selon la classification de Kuiken et García Hartmann, 1993 discutée dans IJsseldijk et al., 2019) ont été collectés, nécropsiés, disséqués et les tissus ont été conservés congelés jusqu'à leur analyse ultérieure.

Chaque individu a été âgé, sexé et mesuré (longueur totale et poids). Le foie, systématiquement prélevé selon le même protocole, a été sélectionné comme tissu cible pour les ETR. Afin de limiter la variabilité interindividuelle liée au sexe et à l'âge, seuls les mâles de plus de 180 cm ont été considérés pour l'analyse ( $203 \pm 13$  cm, intervalle 180-232 cm). Au total, 57 échantillons de foies ont été analysés, dont 45 individus issus de capture accidentelle avérée dans des engins de pêche et 8 individus dont la cause de la mort était autre (Tableau 5.1).

Tableau 5.1 : Répartition des individus analysés selon leur cause de mortalité et les années d'échouage ou de capture.

Cause de mortalité	2000	2005-2009	2014-2015	2020-2023
Capture	2	17	5	21
Autre	1	2	3	6

### Analyse des ETR

Après lyophilisation, les échantillons de foie ont été broyés et environ 200 mg d'échantillon ont été digérés par micro-ondes (ETHOS UP, Milestone®) en utilisant 5 ml de HCl et 3,5 ml de HNO<sub>3</sub> (Trace Metal Grade, VWR International®), puis dilués à 50 ml avec de l'eau ultrapure / MilliQ (Millipore®). Un matériau de référence certifié (CRM, BCR668) pour les terres rares et deux blancs de procédure ont été inclus dans chaque série de digestion.

Les 14 éléments <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>146</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>153</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>172</sup>Yb, <sup>175</sup>Lu de la famille des ETR ont été analysés par TQ-ICP-MS (iCAP-TQ Thermo®) en mode de discrimination de l'énergie cinétique (KED) et sous flux d'hélium (He) pour minimiser la formation d'oxydes dans le plasma. Les taux de formation d'oxydes et de polyatomes ont été évalués en calculant respectivement les rapports CeO/Ce et Ba<sup>2+</sup>/Ba<sup>+</sup>. L'indium (2 µg L<sup>-1</sup>) a été

utilisé comme étalon interne, ajouté à chaque échantillon. Comme contrôle de qualité, un blanc d'instrument (1M HNO<sub>3</sub> / 1M HCl) et une solution standard, contenant 0,1µg L<sup>-1</sup> d'ETR, ont été analysés tous les 10 échantillons. Les concentrations d'ETR mesurées sur le CRM (BCR668) étaient en accord avec les valeurs certifiées (n=3). Les limites de détection sont comprises entre 2,3 ng L<sup>-1</sup> (<sup>153</sup>Eu) et 7,4 ng L<sup>-1</sup> (<sup>140</sup>Ce), toutefois le bruit de fond du protocole, notamment sur les premiers blancs, était assez élevé.

### 5.3 RESULTATS ET DISCUSSION

#### Concentrations en ETR

Les concentrations dans les foies de dauphins ont été déterminées par retranchement des blancs de procédures aux concentrations analysées. Pour diverses raisons, les blancs de procédure des premières séries étaient particulièrement élevés en teneur d'ETR. Associé à des concentrations en ETR très faibles dans les tissus de dauphins, une grande majorité des échantillons possèdent des concentrations inférieures aux limites de détection (LOD) ce qui, malgré de bons résultats sur le matériel certifié, ne permet pas de conclure sur l'exactitude des faibles teneurs (cf BDD Livrable L122). Les ETR sont une famille d'éléments qui s'étudient généralement ensemble afin de déterminer des « spectres » permettant de mieux comprendre l'origine des ETR et leur devenir dans l'environnement ou dans l'organisme (Rétif et al., 2024). Cependant, avec 77% des concentrations en ETR inférieures à la LOD, il n'est pas possible de travailler sur l'ensemble des éléments pour établir des spectres. Seules les concentrations en Lanthane (La) qui sont supérieures à la limite de détection pour 90% des échantillons sont donc représentées et discutées dans le reste du document. Par ailleurs, avec des effectifs très différents entre captures accidentelles et autres causes de mortalité, ainsi que des effectifs différents entre grandes périodes considérées et par conséquent un appui statistique limité, la présentation des résultats ETR est réalisée en prenant en compte à chaque fois l'ensemble des échantillons >LOD pour le La. Aussi, la distinction entre les causes de mortalité est discutée mais peu approfondie.

Le La, qui est l'ETR le plus léger et l'un des plus abondants, permet d'obtenir une indication relative du degré de concentrations des ETR dans les foies de dauphins. Il est l'un des premiers éléments du groupe des lanthanides, il est biodisponible sous sa forme trivalente (La<sup>3+</sup>) et présente un risque élevé d'effets biologiques (Malhorta et al., 2020). Ainsi, sur les 57 échantillons, il est finalement possible de comparer les concentrations en La pour 52 individus dont 41 sont morts de capture accidentelle (79%) et 11 d'une autre cause (21%).

#### Concentrations en La dans les dauphins

La gamme de concentration en La dans les foies des dauphins analysés varie de 0,97 à 248,76 ng.g<sup>-1</sup> d.w avec une concentration moyenne de 9,05 ng.g<sup>-1</sup> d.w. En comparaison des données disponibles dans la littérature, la gamme de valeurs place ces concentrations détectables dans les foies de dauphins dans une moyenne basse (Figure 5.1). La distribution des gammes de concentrations montre une dilution trophique, déjà présentée dans plusieurs études qui ont étudié le devenir des ETR le long des réseaux trophiques. La dilution trophique des concentrations en ETR et une absence de bioamplification (e.g. MacMillan et al., 2018 ; Rétif et al., 2024 ; Santos et al., 2023) implique qu'au fur et à mesure que l'on monte dans la chaîne

alimentaire, les concentrations en l'élément ciblé diminuent en proportion du niveau trophique (correspondant généralement à une taille plus élevée) des organismes. D'autres études ont observé une forte influence des concentrations en ETR dans l'habitat (c'est-à-dire l'eau, les sédiments) sur les espèces, en fonction de leur position dans l'habitat (c'est-à-dire pélagique, ou benthique ; Amyot et al., 2017 ; Yang et al., 2016). Cependant, ces études se sont concentrées sur des écosystèmes locaux, couvrant peu de taxons différents.

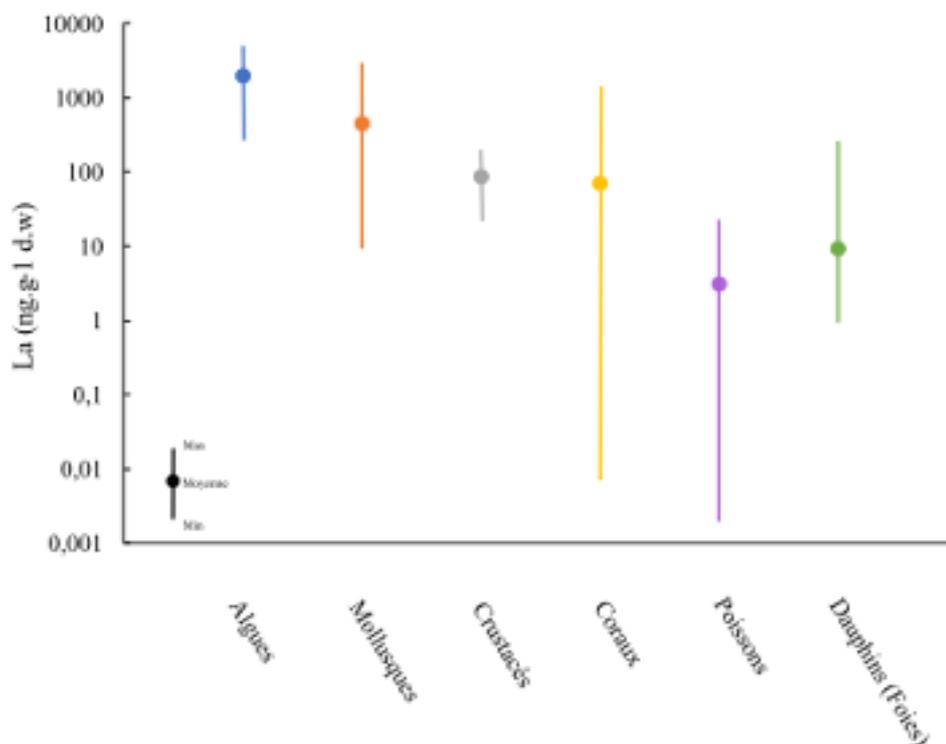


Figure 5.1 : Gamme de valeurs de La observées dans la littérature pour différentes espèces (taxons). Les données reportées pour des foies de dauphins sont celles de cette étude (adapté de Neira et al., 2022).

Afin de comprendre si un paramètre biologique tel que l'âge des dauphins impacte significativement les concentrations en La mesurées dans les foies, les concentrations sont représentées en fonction de l'âge des individus (Figure 5.2). Les concentrations en La observées dans les foies ne montrent aucune corrélation avec l'âge des dauphins (Figure 5.2, test Pearson,  $R^2=0,022$  pour l'ensemble des points). La concentration médiane dans les foies est de  $2,32 \text{ ng.g}^{-1} \text{ d.w}$  et seul un individu possède une concentration 100 fois supérieure à la médiane ( $248,76 \text{ ng.g}^{-1} \text{ d.w}$ ). Aucun paramètre de taille, d'âge ou de provenance de la capture ne permet de comprendre pourquoi cet individu possède une si grande concentration dans son foie.

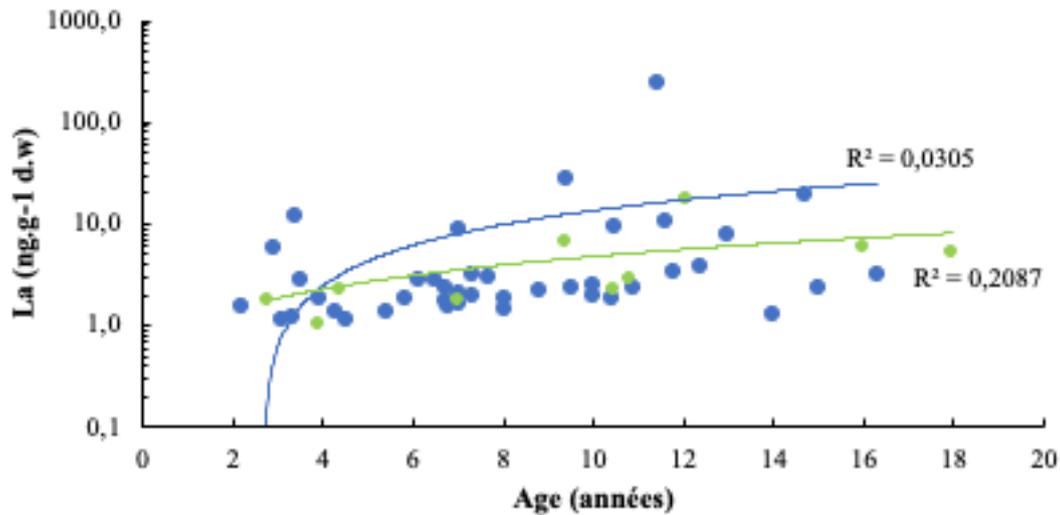


Figure 5.2 : Distribution des concentrations en La selon l'âge des dauphins analysés. Points bleus = captures accidentelles, points verts = autre cause de mortalité.

Les effets cytotoxiques du La peuvent être définis sur la base de sa similarité chimique avec les éléments alcalino-terreux. Au cours de son action, le La<sup>3+</sup> peut entrer en compétition avec le Ca<sup>2+</sup> pour les sites de liaison dans les systèmes biologiques, inhibant les canaux calciques dans les membranes cellulaires et affectant le fonctionnement des cellules et des tissus (Dave et al., 1991). Dans une étude visant à analyser la toxicité aiguë du La<sup>3+</sup> sur les branchies et le foie de l'espèce de poisson *Gobiocypris rarus* pendant 21 jours, des changements significatifs ont été observés, établissant les effets toxiques du La<sup>3+</sup> sur les branchies et le foie du poisson (Hua et al., 2017). Cependant, aucune étude sur les ETR dans les foies de mammifères marins n'a été effectuée à ce jour, ce qui ne nous permet pas de conclure quant à une contamination ou non, et au rôle du foie dans la gestion métabolique de ces éléments.

Afin d'étudier l'évolution des concentrations en ETR dans les dauphins au cours des deux dernières décennies, les concentrations en La dans les foies des individus ont été rapportées par rapport à leur année d'échouage (Figure 5.3).

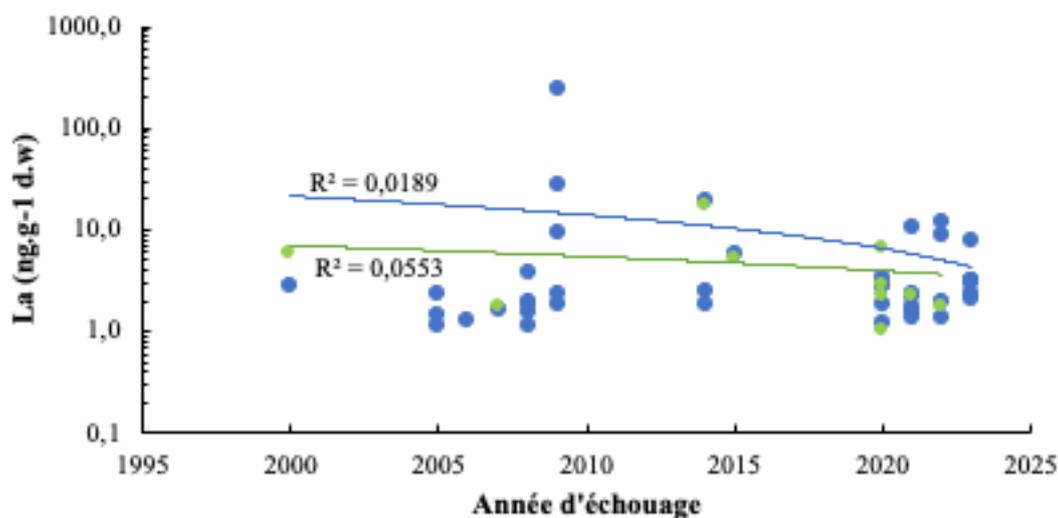


Figure 5.3 : Évolution des concentrations en La dans les foies de dauphins échoués depuis 2000. Points bleus = captures accidentelles, points verts = autre cause de mortalité.

L'étude de l'évolution des concentrations en La dans les foies de dauphins montre qu'il n'y a aucune tendance depuis 2000. Les risques environnementaux liés à la pollution par les ETR découlent principalement de l'utilisation croissante des ETR dans les produits de consommation en fin de vie, tels que les voitures et les appareils électroniques, et des flux de déchets qui en résultent. En outre, l'utilisation excessive de chélates d'ETR dans les traitements médicaux (Gd-DTPA), les ETR dans les additifs alimentaires, les impuretés des fertilisants agricoles (engrais phosphatés) et leur utilisation comme catalyseurs dans le raffinage du pétrole sont des sources anthropogéniques importantes qui augmentent les niveaux d'ETR dans les sols et les cours d'eau (Turcotte et al., 2022).

Cependant, malgré une demande et une utilisation toujours croissante en ETR, les données dont on dispose à partir de cette étude ne permettent pas de conclure à une augmentation de la contamination en ETR dans les foies des dauphins, et donc de toute implication de cette contamination potentielle aux ETR dans l'augmentation des captures accidentelles de dauphins observées depuis 2016.

## 5.4 CONCLUSIONS MAJEURES

Ces travaux étudient pour la première fois les ETR dans les foies de dauphins communs du golfe de Gascogne, qui représentent des organismes marins de niveau trophique relativement élevé. Sur les 14 éléments de la famille des ETR analysés, seul le lanthane (La) possédait des concentrations suffisamment élevées pour être détectables et comparables, notamment entre individus de dauphins morts de capture accidentelle ou d'une autre cause et entre années d'échouages (tendances temporelles). Les concentrations observées sont cohérentes aux descriptions de la littérature et l'on observe ainsi pour ces éléments une tendance à la bio-dilution des concentrations avec le niveau trophique des espèces, avec des concentrations en ETR mesurées dans les foies de dauphins qui peuvent être qualifiées de faibles. Nous n'avons pas mis en évidence de relations entre l'âge, la cause de mortalité et les concentrations en La. Par ailleurs, aucune évolution des concentrations n'est observée dans

les foies des dauphins, entre les premiers individus analysés échoués en 2000 et les individus plus récents (période 2020-2023).

## 5.5 REFERENCES

- Amyot, M., Clayden, M. G., MacMillan, G. A., Perron, T., & Arscott-Gauvin, A. (2017). Fate and trophic transfer of rare earth elements in temperate lake food webs. *Environmental Science & Technology*, 51(11), 6009-6017.
- Briant, N., Le Monier, P., Bruzac, S., Sireau, T., Araújo, D. F., & Grouhel, A. (2021). Rare earth element in bivalves' soft tissues of French metropolitan coasts: Spatial and temporal distribution. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1-12.
- Dave, G., & Xiu, R. (1991). Toxicity of mercury, copper, nickel, lead, and cobalt to embryos and larvae of zebrafish, *Brachydanio rerio*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 21, 126-134.
- Hua, D., Wang, J., Yu, D., & Liu, J. (2017). Lanthanum exerts acute toxicity and histopathological changes in gill and liver tissue of rare minnow (*Gobiocypris rarus*). *Ecotoxicology*, 26, 1207-1215.
- Ijseldijk, L. L., Brownlow, A. C., & Mazzariol, S. (2019). European best practice on cetacean post-mortem investigation and tissue sampling.
- Ma, L., Dang, D. H., Wang, W., Evans, R. D., & Wang, W. X. (2019). Rare earth elements in the Pearl River Delta of China: potential impacts of the REE industry on water, suspended particles and oysters. *Environmental Pollution*, 244, 190-201.
- MacMillan, G. A., Clayden, M. G., Chételat, J., Richardson, M. C., Ponton, D. E., Perron, T., & Amyot, M. (2018). Environmental drivers of rare earth element bioaccumulation in freshwater zooplankton. *Environmental science & technology*, 53(3), 1650-1660.
- Malhotra, N., Hsu, H. S., Liang, S. T., Roldan, M. J. M., Lee, J. S., Ger, T. R., & Hsiao, C. D. (2020). An updated review of toxicity effect of the rare earth elements (REEs) on aquatic organisms. *Animals*, 10(9), 1663.
- Neira, P., Romero-Freire, A., Basallote, M. D., Qiu, H., Cobelo-García, A., & Canovas, C. R. (2022). Review of the concentration, bioaccumulation, and effects of lanthanides in marine systems. *Frontiers in Marine Science*, 9, 920405.
- Pereto, C., Baudrimont, M., & Coynel, A. (2024). Global natural concentrations of Rare Earth Elements in aquatic organisms: Progress and lessons from fifty years of studies. *Science of The Total Environment*, 171241.
- Reindl, A. R., Saniewska, D., Grajewska, A., Falkowska, L., & Saniewski, M. (2021). Alimentary exposure and elimination routes of rare earth elements (REE) in marine mammals from the Baltic Sea and Antarctic coast. *Science of the Total Environment*, 754, 141947.
- Rétif, J., Zalouk-Vergnoux, A., Kamari, A., Briant, N., & Poirier, L. (2024). Trophic transfer of rare earth elements in the food web of the Loire estuary (France). *Science of The Total Environment*, 914, 169652. Sager et Wiche, 2024
- Santos, A. C., Souza, L. A., Araujo, T. G., de Rezende, C. E., & Hatje, V. (2023). Fate and trophic transfer of rare earth elements in a tropical estuarine food web. *Environmental Science & Technology*, 57(6), 2404-2414.
- Squadrone, S., Brizio, P., Stella, C., Mantia, M., Battuello, M., Nurra, N., ... & Abete, M. C. (2019). Rare earth elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: Implications for food safety and human health. *Science of the Total Environment*, 660, 1383-1391.
- Turcotte, P., Smyth, S. A., Gagné, F., & Gagnon, C. (2022). Lanthanides release and partitioning in municipal wastewater effluents. *Toxics*, 10(5), 254.
- Yang, L., Wang, X., Nie, H., Shao, L., Wang, G., & Liu, Y. (2016). Residual levels of rare earth elements in freshwater and marine fish and their health risk assessment from Shandong, China. *Marine Pollution Bulletin*, 107(1), 393-397.

## 6 Synthèse et perspectives

Les résultats acquis sur la contamination chimique des dauphins communs du golfe de Gascogne (tâche T1.2 du WP1 de Delmoges) ont permis de répondre aux deux questions principales suivantes : 1) Les dauphins communs présentant des marques évidentes de capture présentent-ils des niveaux et profils de contamination différents du reste des individus retrouvés échoués sans marques de captures ? ; 2) Parmi les dauphins communs présentant des marques évidentes de capture, les individus échoués ces dernières années présentent-ils des niveaux et profils de contamination différents de ceux échoués il y a une à deux décennies ?

Afin d'avoir un état des lieux complet (bien que non exhaustif) de la contamination chimique des dauphins collectés depuis les années 2000 à 2023, une large gamme de contaminants chimiques historiques et d'intérêt émergent ont été considérés. Ils incluent i) des contaminants historiques que sont les ETM (comme par exemple le Hg, le Cd ou le Pb), des polluants organiques persistants (POPs), incluant des PCB, des dioxines et furanes, des PBDE, des pesticides organochlorés ; ii) des contaminants d'intérêt émergent, incluant des organohalogénés chlorés et/ou bromés tels que des retardateurs de flammes alternatifs, des composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS), ou encore des éléments de la famille des terres rares (ETR). L'ensemble de ces contaminants ont été recherchés dans le lard, le foie ou le rein des mêmes individus mâles dont les caractéristiques biologiques (longueur, âge), trophiques (isotopes stables du carbone et de l'azote) et les causes de mortalité (capture ou autre cause) ont été déterminées. Les résultats obtenus constituent une base de données unique sur cette espèce, et leur interprétation conjointe apporte des connaissances essentielles sur l'état de contamination des dauphins communs du golfe de Gascogne.

Les différentes familles de contaminants chimiques étudiées au cours de ce projet montrent des fréquences de détection et des niveaux de contamination extrêmement contrastés. Ainsi pour les ETM essentiels tels que le Cu, le Fe et le Zn, les variabilités inter-individuelle et inter-annuelle sont fortes, probablement en lien avec la régulation de ces éléments essentiels par les organismes, cette régulation pouvant elle-même être affectée par leur état de santé. Aussi, pour les contaminants organiques, les concentrations varient de plusieurs ordres de grandeur, allant de quelques dizaines à milliers de  $\text{pg g}^{-1} \text{pl}$  pour les CEC chlorés et/ou bromés à plusieurs centaines de  $\mu\text{g g}^{-1} \text{pl}$  pour les POPs.

1) Concernant la 1ère question, les dauphins communs échoués en 2020-2023 avec marques évidentes de capture présentent des niveaux de contamination en contaminants organiques dans le lard et ETM dans le foie ou le rein globalement plus faibles (à l'exception de l'As et du Fe, deux éléments essentiels) ou similaires (CEC chlorés et/ou bromés, ETR) à ceux des individus retrouvés échoués sans marques de captures. Pour les PFAS recherchés principalement dans le foie, des profils de contamination différents ont été trouvés en fonction de la cause de la mort (mais pas dans le lard), sans tendance unique cependant pour tous les PFAS. Ces résultats pourraient être liés à un état de santé et à un état du foie détériorés chez les dauphins morts d'une cause autre qu'accidentelle, conduisant à une bioaccumulation différentielle dans cet organe dont le taux de renouvellement des contaminants est plus rapide. Des premières analyses biochimiques supplémentaires ont commencé à explorer cette hypothèse et montrent en effet des profils lipidiques et

protéïniques différents dans le foie en fonction des causes de mortalité, alors que les profils dans le lard sont plus similaires, suggérant une stabilité supérieure du lard que le foie d'un point de vue métabolique (et de la bioaccumulation de certains contaminants qui peut y être associée).

**Globalement, ces résultats tendent donc à indiquer que les niveaux de contamination en contaminants recherchés chez le dauphin commun du golfe de Gascogne ne constituent pas un paramètre déterminant impliqué dans les captures de dauphins.**

Les niveaux plus élevés en contaminants chimiques dont la toxicité est avérée chez les individus morts de causes autres que la capture accidentelle pourraient suggérer un état nutritionnel et/ou de santé dégradé par rapport à ceux morts suite à une capture accidentelle, comme démontré il y a deux décennies pour certains POPs ou ETM chez un autre petit cétacé des eaux européennes, le marsouin commun (e.g. Jepson et al., 2005), ou même chez le dauphin commun plus récemment (e.g. Gosnell et al. 2024). Les teneurs en lipides plus faibles chez les individus morts d'autres causes pourraient constituer un élément confirmant cette hypothèse.

2) L'examen des tendances temporelles des niveaux de contamination montrent des résultats contrastés selon les familles de contaminants. Certains ETM comme le cadmium (Cd) dans les reins montrent des tendances à l'augmentation qui pourraient refléter des changements d'alimentation (e.g. proies différemment chargées en Cd). A l'inverse, le plomb (Pb) parmi les ETM, la majorité des POPs ainsi qu'un produit de dégradation du triclosan, le méthyl-triclosan, montrent une diminution significative des concentrations au cours des deux dernières décennies, notamment en lien avec les réglementations (interdictions et/ou changements d'usage) ayant été mises en place pour ces contaminants depuis plusieurs décennies. De même, la plupart des PFAS (et notamment le PFOS, réglementé) montre des concentrations décroissantes entre 2005-2010 et 2020-2023. Pour cette dernière famille, un examen approfondi des tendances temporelles a révélé une diminution relative des substances à chaîne plus longue et des substances progressivement éliminées, reflétant une augmentation relative des PFAS à chaîne plus courte. Par ailleurs, aucune évolution significative n'est détectée pour les CEC chlorés et/ou bromés (déchloranes et carbazoles polyhalogénés) dans le lard, suggérant une stabilité des apports et/ou une persistance élevée de ces contaminants dans ce tissu. Des résultats similaires sont obtenus pour les ETR (lanthane uniquement) dans le foie des dauphins.

**Globalement, ces tendances décroissantes ou stables entre 2000 et 2020-2023 pour nombre de contaminants parmi la large gamme d'éléments ou molécules analysés suggèrent que l'augmentation des captures accidentelles observées depuis 2016 ne peuvent être expliquées par une augmentation des concentrations en contaminants chimiques recherchés.**

Les perspectives de ce travail se déclinent à plusieurs niveaux :

- Les résultats mettent en évidence la pertinence du suivi temporel des niveaux de contamination de contaminants historiques et d'intérêt émergent extrêmement persistants. Un suivi dans la durée permet en effet d'identifier l'impact des réglementations sur les niveaux de contamination des populations de dauphins communs et de mieux appréhender le décalage existant entre réglementation ou interdiction et effet sur les mammifères marins. C'est le cas notamment pour les contaminants non encore réglementés (par ex. certains PFAS, déchloranes), et ceux

possédant des sources secondaires dues à leurs stocks (par ex les PCB).

- Une meilleure intégration des changements d'écologie trophique des dauphins communs vis-à-vis de l'évolution de la contamination apparaît également comme cruciale pour une meilleure interprétation des relations entre habitat / nutrition et contamination.
- Une exploration fine de la composition biochimique des tissus, et du foie en particulier en tant qu'organe dont la dynamique est plus rapide que le lard, permettrait d'affiner i) les liens potentiels avec les niveaux et profils de certains contaminants (par exemple les PFAS protéinophiles qui se distinguent de la plupart des autres contaminants organiques lipophiles étudiés), et ii) l'évaluation de l'état de santé des dauphins morts de pathologies ou d'autres causes non accidentelles et les liens éventuels avec la contamination.
- L'analyse des isotopes de certains métaux pourrait notamment permettre d'identifier des sources de contamination et comprendre peut-être certaines tendances temporelles observées.
- L'analyse non ciblée permettrait d'avoir une vision plus exhaustive de l'exposome chimique des dauphins en couvrant une large gamme de composés organiques. Cette approche permettrait également de déterminer des profils métaboliques, notamment dans le foie.

## 7 Bibliographie

Cette liste reprend les références citées en sections 1 et 6.

- Cousins, I.T., Ng, C.A., Wang, Z., Scheringer, M., 2019. Why is high persistence alone a major cause of concern? *Environmental Science: Processes & Impacts* 21, 781–792. <https://doi.org/10.1039/C8EM00515J>.
- Desforges, J. P. W., Sonne, C., Levin, M., Siebert, U., De Guise, S., & Dietz, R., 2016. Immunotoxic effects of environmental pollutants in marine mammals. *Environment international*, 86, 126-139.
- Hall, A.J., Hugunin, K., Deaville, R., Law, R.J., Allchin, C.R., Jepson, P.D., 2006. The Risk of Infection from Polychlorinated Biphenyl Exposure in the Harbor Porpoise (*Phocoena phocoena*): A Case–Control Approach. *Environmental Health Perspectives* 114, 704–711. <https://doi.org/10.1289/ehp.8222>.
- Jepson, P. D., Bennett, P. M., Deaville, R., Allchin, C. R., Baker, J. R., & Law, R. J., 2005. Relationships between polychlorinated biphenyls and health status in harbor porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded in the United Kingdom. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(1), 238-248.
- Méndez-Fernandez P, Spitz J, Dars C, Dabin W, Mahfouz C, André JM, Chouvelon T, Authier M, Caurant F (2022). Two cetacean species reveal different long-term trends for toxic trace elements in European Atlantic French waters. *Chemosphere* 294 : 133676.
- Sonne, C., Siebert, U., Gonnens, K., Desforges, J.-P., Eulaers, I., Persson, S., Roos, A., Bäcklin, B.-M., Kauhala, K., Tange Olsen, M., Harding, K.C., Treu, G., Galatius, A., Andersen-Ranberg, E., Gross, S., Lakemeyer, J., Lehnert, K., Lam, S.S., Peng, W., Dietz, R., 2020. Health effects from contaminant exposure in Baltic Sea birds and marine mammals: A review. *Environment International* 139, 105725. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105725>.

## 8 ANNEXES

Table A. DEC concentrations (ng.g<sup>-1</sup> lw) in the blubber of various marine mammal species in the world. Ranges (min-max) and/or mean values ± standard deviations are given.

Sampling location	Sampling year	Species	DEC-602	anti-DP	syn-DP	∑ DPs	∑ DECs	Reference
Bay of Biscay	2020-2023	Common dolphin (n=24)	0.669-11.912 / 2.927 ± 2.536	<LOQ-0.495 / 0.110 ± 0.110	<LOQ-0.385 / 0.099 ± 0.095	<LOQ-0.635 / 0.198 ± 0.179	0.716-12.509 / 3.347 ± 2.752	This study
Bay of Biscay	2000-2009	Common dolphin (n=21)	0.952-23.562 / 5.355 ± 6.852	<LOQ-0.453 / 0.176 ± 0.146	<LOQ-0.269 / 0.119 ± 0.086	<LOQ-0.722 / 0.285 ± 0.232	0.970-25.920 / 6.038 ± 7.923	This study
Gulf of Cadiz (North Atlantic)	2012	Common dolphin	<LOD-2.83 / 1.76	<LOD-12.9 / 1.83	<LOD-14.2 / 2.74	<LOD-27.1 / 4.57	--	Baron et al., 2015
Gulf of Cadiz	2012	Bottlenose dolphin	1.22-21.5 / 9.54	<LOD-10.1 / 2.15	<LOD-12.6 / 2.79	<LOD-22.7 / 4.95	--	Baron et al., 2015
Strait of Gibraltar (NE Atlantic/Mediterranean)	2012	Common dolphin	<LOQ-1.92 / 1.92	0.37-11.6 / 5.94	0.31-14.9 / 7.60	0.61-26.5 / 13.5	--	Baron et al., 2015
Strait of Gibraltar	2012	Bottlenose dolphin	<LOD-29.6 / 10.9	<LOD-10.6 / 2.10	<LOD-8.1 / 2.48	<LOD-18.6 / 4.58	--	Baron et al., 2015
Strait of Gibraltar	2012	Pilot whale	<LOD-2.98 / 2.33	<LOD-2.93 / 1.18	<LOD-4.23 / 1.50	<LOD-7.17 / 2.67	--	Baron et al., 2015
NW Mediterranean Sea	2004-2009	Striped dolphin (n=15)	99-3651	<LOD-17.1	<LOD-5.03	--	1240 ± 940	Aznar-Alemany et al., 2021
NW Mediterranean Sea	2014-2018	Striped dolphin (n=12)	55-7880	<LOD-5.00	<LOD	--	1245 ± 2246	Aznar-Alemany et al., 2021
South Sweden (Baltic Sea)	2000-2016	Harbor seal* (n=67)	--	--	--	--	<LOD-3.6 / 0.5**	Sun et al., 2022a
Gulf of Maine (NE Atlantic)	1999-2010	Harbor seal* (n=59)	--	--	--	--	0.05-16 / 0.7**	Sun et al., 2022a

St Lawrence estuary (NE Atlantic)	2013	Beluga (n=51)	0.22-7.87 / 3.58 ± 1.83			0.24-0.74 / 0.44 ± 0.12		Simond et al., 2017
St Lawrence estuary	2013	Minke whale (n=11)	0.11-1.65 / 0.62 ± 0.51			0.22-0.42 / 0.31 ± 0.06		Simond et al., 2017
Canadian Arctic	2013	Beluga (n=6)	<LOD			0.97-1.45 / 1.28 ± 0.15		Simond et al., 2017
Canadian Arctic	1998-2013	Ringed seal (n=472)	--	0.04-6.3	0.47 ± 0.30	--	--	Houde et al., 2017
San Francisco Bay (NE Pacific)	2014	Harbor seal (n=7)	0.91-11 / 2.2	<0.30-1.2	<0.30-1.2			Sutton et al., 2019
Central California (NE Pacific)	2000-2016	Harbor seal* (n=101)	--	--	--		<LOD-9.7 / 0.2**	Sun et al., 2022a
South China Sea	2003-2012	Indo-Pacific humpback dolphins (n=23)	--	--	--	1.74-63.7 / 14.1 ± 16.3	--	Zhu et al., 2014
South China Sea	2003-2012	Finless porpoises (n=38)	--	--	--	0.448-5.06 / 1.88 ± 1.19	--	Zhu et al., 2014

\* : juveniles

\*\* : median value