

Comparaison de l'exposition aux polluants organiques persistants et au mercure chez les phoques gris et les phoques communs en Mer du Nord

Auteur : Collard, Maurine

Promoteur(s) : Fauconnier, Marie-Laure; 879

Faculté : Gembloux Agro-Bio Tech (GxABT)

Diplôme : Master en bioingénieur : chimie et bioindustries, à finalité spécialisée

Année académique : 2017-2018

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/5178>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

**COMPARAISON DE L'EXPOSITION AUX
POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS ET AU
MERCURE CHEZ LES PHOQUES GRIS ET LES
PHOQUES COMMUNS EN MER DU NORD**

MAURINE COLLARD

**TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MASTER BIOINGÉNIEUR EN CHIMIE ET BIO-INDUSTRIES**

ANNÉE ACADÉMIQUE 2017-2018

PROMOTRICE : MARIE-LAURE FAUCONNIER, CO-PROMOTRICE : KRISHNA DAS

Toute reproduction du présent document, par quelque procédé que ce soit, ne peut être réalisée qu'avec l'autorisation de l'auteur et de l'autorité académique de Gembloux Agro-Bio Tech.

Le présent document n'engage que son auteur.

**COMPARAISON DE L'EXPOSITION AUX
POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS ET AU
MERCURE CHEZ LES PHOQUES GRIS ET LES
PHOQUES COMMUNS EN MER DU NORD**

MAURINE COLLARD

**TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MASTER BIOINGÉNIEUR EN CHIMIE ET BIO-INDUSTRIES**

ANNÉE ACADEMIQUE 2017-2018

PROMOTRICE : MARIE-LAURE FAUCONNIER, CO-PROMOTRICE : KRISHNA DAS

Ce travail a été réalisé en collaboration avec :

Université de Liège
Faculté des Sciences
Département de Biologie, Ecologie et Evolution
Laboratoire d'Océanologie
Laboratoire d'Ecologie Animale et d'Ecotoxicologie

et

Université d'Anvers
Laboratoire de Toxicologie

Océanologie 
biologique 


Universiteit
Antwerpen

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur Krishna Das qui m'a permis de réaliser ce travail de fin d'études sur un thème que j'ai particulièrement apprécié. Merci de m'avoir accueillie durant ce quadrimestre dans vos laboratoires et de m'avoir conseillée tout au long de ma rédaction.

Je voudrais ensuite remercier très chaleureusement France Damseaux qui m'a encadrée tout au long de mon travail de fin d'études. Merci d'avoir passé du temps à répondre à toutes mes questions, même le week-end. Merci de m'avoir encouragée, d'avoir cru en moi et de m'avoir fait confiance. Merci de m'avoir intégrée au sein de ton équipe.

Je tiens également à remercier le Professeur Marie-Laure Fauconnier qui a accepté de m'encadrer à Gembloux tout au long de ce travail de fin d'études malgré un sujet très différent de son domaine de prédilection habituel. Merci pour votre aide lors de la rédaction et pour tous vos bons conseils.

Un grand merci à Adrian Covaci et Malarvannan Govindan de m'avoir accueillie dans vos laboratoires d'Anvers pendant un mois. Merci pour votre aide précieuse lors des analyses. Merci d'avoir consacré votre temps à répondre à toutes mes questions.

Merci à Marianna et Laurence de m'avoir également intégrée au sein de votre équipe. Merci pour tous les agréables moments passés en votre compagnie.

Je tiens particulièrement à remercier mes parents de m'avoir encouragée tout au long de ces 5 années d'études, de m'avoir épaulée et d'avoir cru en mes capacités. Merci de m'avoir permis de réaliser ces études de Bioingénieur. Merci pour votre optimisme et pour la patience que vous avez eue durant ces 5 années. Merci à Maman et à Maxime pour la relecture de ce travail et pour leurs commentaires « orthographiques ».

Enfin, je tiens à remercier très sincèrement Vincent de m'avoir encouragée au quotidien. Merci de t'être intéressé à mon travail et d'avoir pris le temps de le relire pour me donner ton avis de futur Bioingénieur. Merci d'être toujours à l'écoute pendant ces périodes de travail et de m'avoir supportée lors des moments plus difficiles.

Résumé

L'écosystème marin est fortement touché par la pollution anthropique. En effet, de nombreux déchets industriels et domestiques sont rejetés dans les cours d'eau, les mers et les océans contaminant ainsi la faune et la flore. Certains de ces polluants, comme les polluants organiques persistants (POPs) et le mercure, sont bioaccumulés et bioamplifiés le long de la chaîne trophique. Comme beaucoup de mammifères marins, les phoques gris et les phoques communs sont sensibles à cette pollution au vu de leur position élevée dans cette chaîne.

L'objectif de cette étude est de comparer les niveaux de contamination en POPs (PCBs, PBDEs, HCH, HCB, DDT, Chlordanes et MeO-PBDEs) et en mercure total (T-Hg) chez deux espèces de phoques, le phoque gris de l'île de May et le phoque commun d'Orkney, ainsi que leur composition isotopique afin d'obtenir des informations sur l'influence de leur habitat et de leur régime alimentaire. D'autres facteurs (masse corporelle, taille, pourcentage lipidique et sexe) pouvant influencer ces niveaux de contamination sont également étudiés.

Les polluants organiques persistants ont été analysés dans le lard de 33 femelles phoques gris, de 17 mâles phoques communs et de 17 femelles phoques communs. Les PBDEs, chlordanes et MeO-PBDEs ont été analysés grâce à un GC/ECNI-MS alors que les PCBs, HCB et les DDTs ont été analysés avec un GC/EI-MS. Les valeurs en isotopes stables ont été analysées dans les cellules sanguines et les poils des femelles phoques gris et des phoques communs mâles et femelles grâce à un spectromètre de masse Isoprime100 couplé à un analyseur élémentaire C/N/S (Elementar Vario MICRO cube). Enfin, les analyses du T-Hg ont été réalisées dans le sang complet et les poils des femelles phoques gris (n=33, n=34 respectivement), des femelles phoques communs (n=17) et des mâles phoques communs (n=17) grâce au DMA-80.

Les concentrations en POPs varient en fonction du sexe, de l'habitat et du régime alimentaire. Les femelles phoques gris ont des concentrations en $\Sigma 6$ PCBs indicateurs, Σ PBDEs, Σ HCH et HCB significativement supérieures à celles des femelles phoques communs. Au vu des comportements de chasse des deux espèces, le large de l'île de May est supposé plus contaminé en POPs que les côtes d'Orkney. Les 6 PCBs indicateurs sont les composés les plus retrouvés chez les femelles phoques gris (1257,5 ng.g⁻¹ de lipides), les femelles phoques communs (846,5 ng.g⁻¹ de lipides) et les mâles phoques communs (1646 ng.g⁻¹ de lipides).

Concernant les concentrations en mercure, celles-ci ne sont pas significativement différentes entre les deux espèces. Ces concentrations indiquent une contamination équivalente des côtes d'Orkney et du large de l'île de May alors que, selon d'autres études, le large est censé être plus contaminé. Il existe donc une pollution anormalement élevée le long des côtes d'Orkney, pollution probablement due à

l'activité agricole de l'archipel. Les facteurs morphologiques (masse, taille, pourcentage lipidique) ne semblent pas influencer les concentrations en POPs et en T-Hg dans ce travail, à l'exception de la taille pour les $\Sigma 6$ PCBs indicateur et Σ chlordanes des phoques communs. Une étude plus approfondie permettrait de confirmer l'effet des facteurs sur les niveaux de contamination.

Abstract

Marine ecosystem is highly polluted by anthropic activities. As a matter of fact, a lot of industrial and domestic waste are released in waterways, seas and oceans. It pollutes fauna and flora. Some pollutants, like persistent organic pollutants (POPs) and mercury, are bioaccumulated and bioamplified through food webs. As many marine mammals, harbor seals and grey seals are sensitive to this pollution due to their high level in the food web.

The goal of this study is to compare the contamination levels of POPs (PCBs, PBDEs, HCH, HCB, DDT, chlordanes and MeO-PBDEs) and of total mercury (T-Hg) in two seal species tissues, grey seals from Isle of May and harbor seals from Orkney, as well as their isotopic composition in order to have information on the habitat and diet. Others factors (body weight, body size, lipids percentage and sex) influencing these contamination levels are also studied.

Persistent organic pollutants have been analyzed in 33 female grey seals blubber, 17 female harbor seals blubber and 17 male harbor seals blubber. The analysis of PBDEs, chlordanes and MeO-PBDEs have been performed with a GC/ECNI-MS while PCBs, HCB and DDT have been analyzed with a GC/EI-MS. Stable isotopes values have been analyzed in female grey seals, female harbor seals and male harbor seals blood cells and hairs with a mass spectrometer Isoprime 100 coupled with a C/N/S elementary analyzer (Elementar Vario MICRO cube). Finally, T-Hg analyses have been performed in female grey seals (n=33, n=34 respectively), female harbor seals (n=17) and male harbor seals (n=17) whole blood and hair with DMA-80.

POPs concentrations vary depending on sex, habitat and diet. Female grey seals have $\sum 6$ PCBs indicators, \sum PBDEs, \sum HCH and HCB concentrations significantly higher than female harbor seals. As the foraging is different between the two species, it is supposed that off the Isle of May is more contaminated in POPs than Orkney coasts. 6 PCBs indicators are the most compounds found in female grey seals (1257,5 ng.g⁻¹ lipid), female harbor seals (846,5 ng.g⁻¹ lipid) and male harbor seals (1646 ng.g⁻¹ lipid) blubber.

Concerning total mercury concentrations, there was no significant difference between the two species. These concentrations show us a same pollution between Orkney coasts and off the Isle of May as well as, according to some other studies, off the coasts seems to be more polluted than the coast. There is therefore an abnormally high pollution level in the Orkney coast. It is probably due to a big agricultural activity in Orkney. Others factors (body weight, body size and lipids percentage) doesn't seem to influence pollutant and mercury concentrations in this work except for harbor seals body size which seems to influence $\sum 6$ PCBs indicators and \sum chlordanes concentrations. It will be interesting to look more closely the impacts of these factors on the pollution level.

Glossaire

POPs : Polluants organiques persistants

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry, Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

UNEP: United Nations Environment Program, Nations unies pour l'environnement

PCBs : polychlorobiphényle

PBDEs : polybromodiphényléther

HCH : hexachlorocyclohexane

HCB : hexachlorobenzène

CHL : chlordanes

DDT : dichlorodiphényl-trichloroéthane

DDE : dichlorodiphényl-dichloroéthylène

DDD : dichlorodiphényl-dichloroéthane

dw : dry weight (poids sec)

MeO-PBDEs : polybromodiphényléther méthoxylé

APE : Agence de protection de l'Environnement

TC : *trans*-chlordane

CC : *cis*-chlordane

CN : *cis*-nonachlore

OxC : oxychlordane

TN : *trans*-nonachlore

MeHg : méthylmercure ou CH₃Hg⁺

M : Mâle

F : Femelle

Table des matières

1. Avant-propos.....	1
2. Introduction.....	3
2.1. Le phoque commun et le phoque gris.....	3
2.1.1. Classification.....	3
2.1.2. Répartition géographique	3
2.1.3. Description physique.....	4
2.1.4. Alimentation.....	4
2.1.5. Reproduction.....	5
2.2. Polluants organiques persistants (POPs).....	6
2.2.1. Généralités	6
2.2.2. Les polychlorobiphényles (PCB)	7
2.2.3. Les polybromodiphénylethers (PBDEs)	11
2.2.4. Les pesticides organochlorés.....	13
2.1. Le mercure.....	17
2.1.1. Les sources du mercure.....	17
2.1.2. Cycle biogéochimique du mercure.....	18
2.1.3. Distribution du mercure dans l'organisme.....	19
2.1.4. Toxicité	20
2.1.5. Elimination du mercure chez les mammifères marins.....	21
2.2. Les isotopes stables.....	21
2.2.1. Généralités	21
2.2.2. Le fractionnement isotopique	22
2.2.3. La valeur isotopique	22
2.2.4. L'azote	22
2.2.5. Le soufre	23
2.2.6. Le carbone	23
3. Matériel et méthodes.....	24
3.1. Prélèvements des échantillons.....	24
3.2. Préparation des échantillons.....	24
3.2.1. Nettoyage des poils.....	24
3.2.2. Préparation des échantillons de sang	24
3.3. Analyse des POPs.....	24
3.3.1. Extraction des lipides.....	25

3.3.2.	Détermination des concentrations en lipides	25
3.3.3.	Dosages des polluants organiques persistants par clean-up	25
3.3.4.	Méthode analytique	26
3.4.	Le mercure.....	27
3.5.	Les isotopes stables	28
3.6.	Analyses statistiques	29
3.7.	Schéma récapitulatif.....	30
4.	Résultats	31
4.1.	Polluants organiques persistants	31
4.1.1.	Profil de contamination des 6 PCBs indicateurs.....	34
4.1.2.	Profil de contamination en PBDEs.....	36
4.1.3.	Profil de contamination en pesticides organochlorés.....	38
4.1.4.	Profil de contamination en chlordanes	40
4.1.5.	Profil de contamination en PBDEs méthoxylés	41
4.2.	Le mercure.....	42
4.3.	Sources de variation des concentrations en polluants dans les tissus des phoques communs et des phoques gris	43
4.3.1.	Position trophique	43
4.3.2.	La masse corporelle et la taille	51
4.3.3.	Corrélation entre le pourcentage de lipides et les POPs.....	52
4.3.4.	Corrélations entre les polluants organiques persistants.....	52
5.	Discussion	55
5.1.	Influence de l'habitat	55
5.2.	Influence de la position trophique	57
5.3.	Influence des habitudes alimentaires	57
5.4.	Influence de la masse corporelle et de la taille.....	59
5.5.	Influence du pourcentage lipidique	61
5.6.	Influence du sexe.....	61
5.7.	Profil de contamination.....	63
6.	Conclusion et perspectives.....	70
7.	Références.....	i
8.	Annexes	xiv
8.1.	Annexe 1.....	xiv
8.2.	Annexe 2.....	xvii

1. Avant-propos

Au cours du 20^{ème} siècle, de nouvelles technologies et énergies permettant le développement de l'agriculture intensive et de l'ère industrielle sont nées. Ces nouvelles activités anthropiques ont produit des substances toxiques qui ont été libérées dans l'atmosphère, les cours d'eau, les mers et les océans (Tanabe, 2002). Malgré l'interdiction et la limitation de leur production, la majorité de ces polluants sont encore retrouvés dans l'environnement étant donné leur forte résistance à la biodégradation (Debier *et al.*, 2003).

L'environnement marin est un écosystème fortement touché par ces activités. Il est le réceptacle de nombreux déchets domestiques et industriels et de rejets de polluants dans l'environnement (Tanabe, 2002 ; Vos *et al.*, 2003). En effet, de nombreux polluants comme les PCBs et les pesticides organochlorés sont plus particulièrement retrouvés dans cet écosystème (Tanabe, 2002). Malheureusement, ces polluants sont toxiques pour la faune et les humains. Ils sont à l'origine de cancers et de perturbations des systèmes immunitaire, reproducteur, nerveux ou encore hormonal (Tanabe, 2002 ; Vos *et al.*, 2003).

Les polluants organiques persistants (POPs) et le mercure sont des composés chimiques bioaccumulables. Les concentrations sont plus élevées vers les niveaux supérieurs de la chaîne trophique. Les mammifères marins, tels que les pinnipèdes, occupent un niveau trophique élevé. Ils présentent dans leurs tissus des concentrations plus importantes en polluants que d'autres animaux marins de niveau trophique inférieur au vu de leur longue espérance de vie, de leurs tissus adipeux riches en lipides, de leur faible capacité à métaboliser les polluants et de leur apport élevé en nourriture (Tanabe, 2002 ; Vos *et al.*, 2003 ; Kannan *et al.*, 2002 ; Vanden Berghe *et al.*, 2012).

La présente étude porte sur les phoques gris (*Halichoerus grypus*) et les phoques communs (*Phoca vitulina*) de l'île de May et d'Orkney respectivement (Mer du Nord, Ecosse). Les phoques gris sont observés principalement dans le nord de l'Europe alors que les phoques communs sont répandus à travers le monde (IUCN, 2016). Ces deux espèces de phoques vivent notamment dans la Mer du Nord où la pollution est très importante. Les zones industrielles, les trafics marins et les plateformes pétrolières sont des facteurs responsables de cette pollution (Aulinger *et al.*, 2016). Dans cette région, les concentrations en polluants augmentent du Nord vers le Sud. Les phoques communs et les phoques gris sont des espèces côtières et sont proches des zones industrielles (Routti *et al.*, 2014). Ils sont donc plus touchés par la contamination en POPs et en mercure total que les animaux vivant à plus grande distance des côtes.

Le principal objectif de ce travail est de comparer les niveaux de contamination en 49 composés organochlorés et polybromés (PCBs, PBDEs, DDT, HCH, HCB, CHL, MeO-PBDE) et en mercure total (T-Hg) chez les femelles phoques gris de l'île de May et les femelles phoques communs d'Orkney. Ensuite, les compositions isotopiques permettront d'étudier l'influence de l'habitat, du régime alimentaire et de la position trophique sur leurs niveaux de contamination, tout comme les caractéristiques morphologiques.

2. Introduction

2.1. Le phoque commun et le phoque gris

2.1.1. Classification

Tableau 2.1 : Tableau comparatif de la classification du phoque gris et du phoque commun

	Phoque Gris	Phoque commun
Règne	Animal	
Embranchement	Chordata	
Sous-embranchement	Vertebrata	
Classe	Mammalia	
Sous-classe	Theria	
Super ordre	Eutheria	
Ordre	Carnivora	
Sous-ordre	Pinnipeda	
Famille	Phocidae	
Genre et espèce	<i>Halichoerus grypus</i>	<i>Phoca vitulina</i>

Les phoques sont des mammifères appartenant à l'ordre des carnivores, au sous-ordre des Pinnipèdes et à la famille des *Phocidae* (Doris, 2008). En 2016, l'IUCN (Union Internationale pour la Conservation de la Nature) a estimé la population des phoques communs entre 610 000 et 640 000 individus et à 632 000 individus la population de phoques gris (IUCN, 2016a ; IUCN, 2016b). Dans ce travail, deux espèces de phoques seront comparées : *Halichoerus grypus* et *Phoca vitulina*, soit les phoques gris et les phoques communs respectivement.

2.1.2. Répartition géographique

Les phoques gris sont présents dans l'hémisphère Nord et notamment dans le nord de l'Europe (IUCN, 2016). La colonie reproductrice des phoques gris la plus au sud est localisée à l'ouest de la Bretagne (DORIS, 2008; SCOS, 2005). Deux sous-espèces sont identifiées, *Halichoerus grypus grypus* et *Halichoerus grypus macrirhynchus* (Doris, 2008), celles-ci se distinguant par leur aire de répartition. La première espèce vit aux alentours du Canada et des Etats-Unis (IUCN, 2016c) alors que la seconde est observée le long des côtes du nord de l'Europe et de la Russie (IUCN, 2016d).

Les phoques communs présentent une distribution plus cosmopolite : ils sont présents dans l’Atlantique et le Pacifique Nord, Est et Ouest (IUCN, 2016). Ils sont souvent aperçus au niveau des côtes de la Nouvelle-Ecosse et des côtes britanniques, allemandes, hollandaises et danoises. Au niveau Pacifique, ces phoques sont observés le long des côtes du Japon, de la Basse-Californie, de la Colombie-Britannique et en Alaska (DORIS, 2008 ; IUCN, 2016).

2.1.3. Description physique

Le phoque gris et le phoque commun présentent des morphologies différentes décrites dans le tableau ci-dessous (tableau 2.2).

Tableau 2.2: Description morphologique du phoque gris, *Halichoerus grypus* et du phoque commun, *Phoca vitulina* (adapté de Doris, 2008 et de IUCN, 2016 a et b).

	Phoque Gris (<i>Halichoerus grypus</i>)	Phoque Commun (<i>Phoca vitulina</i>)
<i>Taille (moyenne)</i>	Mâle : 2,50 m Femelle : 2,50 m	Mâle : 1,75 m Femelle : 1,65 m
<i>Masse corporelle (moyenne)</i>	Mâle : 233 kg Femelle : 155 kg	Mâle : 110 kg Femelle : 85 kg
<i>Pelage</i>	Court, gris sombre, taches gris clair	Gris bleuâtre à gris jaunâtre avec des taches sur le dos, ventre plus clair et uniforme
<i>Tête</i>	Museau long dans le prolongement du front	Front marqué, tête ronde, museau court
<i>Narines</i>	Parallèles et verticales	Choanes formant un “V”
<i>Oreilles</i>	Pas de structure externe visible	Pas de structure externe visible

2.1.4. Alimentation

L’alimentation des phoques gris et celle des phoques communs sont différentes mais présentent tout de même quelques similarités (Hall *et al.*, 1998). En effet, ils peuvent consommer les mêmes espèces de poissons (harengs, lançons, capelans, éperlans, plies, etc.). Il leur arrive aussi de se nourrir de crustacés et de mollusques (Doris, 2008).

Les phoques gris, par exemple, peuvent se nourrir de 24 espèces de proies différentes, généralement des poissons pélagiques et benthiques (Doris, 2008). Il arrive également qu’ils se nourrissent de marsouins ou de phoques communs. Une étude réalisée par van Neer *et al.* (2015) a permis d’observer en Allemagne un jeune phoque gris mâle se nourrissant de jeunes phoques communs. De nombreuses

carcasses de phoque commun présentant des lésions faisant penser à l'attaque de phoques gris ont ensuite été retrouvées (van Neer, 2015). En 1993, Bédard *et al.* avaient déjà remarqué un comportement de cannibalisme envers les blanchons chez les phoques gris. Quant aux phoques communs, ils adaptent leur comportement de chasse en fonction des disponibilités en proies (Wilson *et al.*, 2014). Ils sont tout de même plus friands de merlans et de poissons côtiers comme le gobie des sables, alors que les phoques gris consomment de grandes quantités de lançons et de morues (Hall *et al.*, 1998).

Des différences d'alimentation ont également été constatées en fonction du lieu d'habitat et de la saison. Une étude réalisée en 2007 sur des phoques gris du Saint-Laurent (Amérique du Nord) a démontré que l'alimentation des phoques de l'île d'Anticosti était plus énergétique que celle des autres régions car elle était surtout composée de capelans et de maquereaux (Hammill *et al.*, 2007). De plus, 80% des phoques vivant dans le sud du Saint-Laurent avaient une alimentation plus diversifiée que ceux du nord qui ne consommaient que 3 à 5 espèces de proies. Cela est dû aux différences entre écosystèmes, comme la profondeur des lieux par exemple (Hammill *et al.*, 2007).

Pour chasser leur nourriture, les phoques communs plongent à moins de 35 m. Ils rabattent les poissons d'un banc vers la surface avant de les manger. Ils favorisent la chasse à des moments où les proies sont suffisamment proches de la surface et donc en grand nombre. Les juvéniles, après le sevrage, se nourrissent de poissons de petite taille et d'invertébrés jusqu'à l'âge d'un an (Doris, 2008).

2.1.5. Reproduction

Chez les phoques gris, les femelles atteignent leur maturité sexuelle à l'âge de 3-5 ans alors que les mâles l'atteignent vers 6-10 ans (Perrin *et al.*, 2002 ; Doris, 2008). L'accouplement débute dès le sevrage de la portée précédente. La période d'accouplement dépend des régions. Par exemple, elle se déroule en novembre en Bretagne et entre septembre et début décembre en Ecosse. Elle dure 2 semaines (Anderson *et al.*, 1975 ; Doris, 2008). Après la fécondation, 10 à 11 mois s'écoulent dont 2-3 mois correspondent à une période de diapause (Perrin *et al.*, 2002). Lors de la mise bas, les blanchons pèsent entre 15 et 17 kg (Perrin *et al.*, 2002). Le cycle de lactation commence ensuite. Il dure entre 15 et 21 jours et permet aux blanchons d'atteindre des masses de 40 kg pour les mâles et de 36 à 40 kg pour les femelles (Perrin *et al.*, 2002 ; Bowen, 2016). Les blanchons perdent leur pelage blanc au cours du premier mois pour ensuite être recouverts d'une fourrure imperméable (Blix & Wallace, 1995).

Chez les phoques communs, les femelles atteignent leur maturité sexuelle entre 3 et 4 ans (Burns, 2009). Les mâles l'atteignent plus tard, vers 5-6 ans (Perrin *et al.*, 2002 ; Doris, 2008). La période d'accouplement se situe entre juillet et septembre pour l'ensemble des phoques communs (Doris, 2008). Tout comme pour les phoques gris, il a lieu dès que les jeunes de la portée précédente sont

sevrés (Burns, 2009). Durant cette période, un comportement vocal permet aux mâles d'attirer les femelles et de concurrencer les autres mâles (Hayes *et al.*, 2004). Après la fécondation, 10 à 11 mois de gestation s'écoulent dont 2 mois et demi de diapause (Perrin *et al.*, 2002 ; Burns, 2009). La mise bas a lieu sur la terre ferme, à l'exception de l'Alaska où elle a lieu sur des icebergs flottants (Burns, 2009). Les blanchons naissent alors avec une masse corporelle de 10 kg et se nourrissent de lait maternel pendant environ 4 semaines (Perrin *et al.*, 2002 ; Doris, 2008 ; Burns, 2009).

Chez les deux espèces, le lait des femelles est composé de 40 à 60% (contre 5% chez les vaches) de matières grasses permettant une rapide augmentation de la masse corporelle du juvénile (Perrin *et al.*, 2002). Durant les périodes de mise bas et de lactation, les femelles jeûnent. Une fois les juvéniles sevrés, elles recommencent un cycle de reproduction et repartent s'alimenter en mer (Perrin *et al.*, 2002).

2.2.Polluants organiques persistants (POPs)

2.2.1. Généralités

Les polluants organiques persistants (POPs) sont définis par la convention de Stockholm¹ (2008) comme étant « *des substances chimiques organiques, c'est-à-dire qu'ils sont formés à partir de carbone* ». Ils sont caractérisés par des propriétés physiques et chimiques particulières leur permettant de ne pas se dégrader pendant plusieurs années et de se répandre dans l'environnement grâce au sol, à l'eau et surtout à l'air. Selon la convention de Stockholm¹, celles-ci permettent également leur bioaccumulation et les rendent toxiques pour les organismes vivants. Les POPs sont considérés comme étant semi-volatiles (IPEN, 2018). Après une évaporation lente, ce caractère leur permet d'être transportés sur de longues distances et de se retrouver dans des régions où il n'y a ni production ni utilisation de ces produits (Jayaraj *et al.*, 2016).

Les POPs comprennent des pesticides organochlorés tels que le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) et ses métabolites, les hexachlorocyclohexanes (HCH) et les chlordanes (CHLs), des composés chimiques industriels tels que les polychlorobiphényles (PCBs), l'hexachlorobenzène (HCB), les polybromodiphénylethers (PBDEs) et les formes méthoxylés (MeO-PBDEs) ainsi que les dioxines PCDD (polychlorodibenzo-p-dioxins ou les furanes PCDF (dibenzofuranes) (Commission Européenne, 2016).

La bioconcentration est l'accumulation de polluants à partir du milieu dans lequel l'organisme vit alors que la bioamplification est l'accumulation d'un polluant dans un organisme à cause de son alimentation et donc à cause de ses proies contaminées. La bioaccumulation désigne ces deux types d'accumulation (Ross *et al.*, 1996). Le phénomène de bioaccumulation des POPs touche les organismes

¹ Stockholm convention : <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>

vivants tels que les phoques, situés au sommet de la chaîne alimentaire. En plus de cela, leur longue espérance de vie et leur difficulté à éliminer les POPs rendent les phoques gris et les phoques communs encore plus vulnérables à ces composés (Tanabe, 2002 ; Vos *et al.*, 2003 ; Kannan *et al.*, 2002 ; Vanden Berghe *et al.*, 2012).

2.2.2. Les polychlorobiphényles (PCB)

a. Historique des PCBs

Les polychlorobiphényles (PCBs) sont des substances chimiques d'origine anthropique qui ont été synthétisées pour la première fois en 1881 par Schmidt et Schulz (Bazzanti *et al.*, 1997 cité par Ineris, 2011). Ils appartiennent à la famille des hydrocarbures chlorés (APE, 2018).

La production de PCBs en industries débuta en 1929 aux USA (National Research Council, 2001) et a été lancée en 1930 en Allemagne par Bayer (Ineris, 2011). Elle se termina en 1977 (National Research Council, 2001) aux USA où l'utilisation des PCBs a été bannie par l'Agence de Protection de l'Environnement (APE) à cause de leur forte toxicité. En 1985, l'utilisation des PCBs a été limitée par la Commission Européenne (Directive 85/467/CEE). Finalement, l'Union Européenne a interdit définitivement toute nouvelle utilisation de ces polluants en 1996 (96/59/CE) et a mis en place de nouvelles directives : directive pour incinérer et co-incinérer les produits contenant des PCBs (Directive 2000/76/CE), directive pour les rejets dans l'eau (directive 2000/60/CE), le transfert et l'élimination des déchets contenant des PCBs (directive 96/59/CE), « *la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs* » (directive 96/82/CE), etc.

Il existe 2 formes d'utilisation de ces composés. La première consiste à utiliser les PCBs pour la fabrication d'équipements électriques, hydrauliques, en plastique et en caoutchouc. Ils sont retrouvés dans des produits élaborés avant leur interdiction (huile des systèmes hydrauliques et moteurs par exemple) (National Academies Press, 2001). Elle correspond à « une utilisation en milieu fermé ». La seconde utilisation consiste en « l'utilisation non-confinée » c'est-à-dire à l'utilisation des PCBs comme diluants des pesticides par exemple (COM (2001) 593).

Malgré l'interdiction de la production, des PCBs sont encore aujourd'hui libérés dans l'environnement (National Academies Press, 2001). Ces rejets sont dus à l'utilisation des produits contenant des PCBs ainsi qu'à leur élimination, leur combustion, le recyclage de produits contaminés aux PCBs, etc.

b. Propriétés physico-chimiques

Les PCBs sont des composés aromatiques constitués de deux groupements phényles connectés l'un à l'autre par une liaison carbone-carbone (Figure 2.1). Ils sont constitués d'atomes de carbone, d'hydrogène et de chlore (APE, 2018). Ils ont pour formule chimique le $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ où « n » représente le nombre d'atomes de chlore substitués (INERIS, 2011).

Deux grandes étapes sont nécessaires à la formation des PCBs : la déshydrogénation de deux molécules de benzène à 800°C afin de former le noyau biphenyle et la réalisation d'une chloration du biphenyle à 100°C en présence de vapeurs de chlore anhydre et d'un catalyseur. Le catalyseur peut soit être du chlorure ferrique ou de la limaille de fer (Ineris, 2011). Chaque groupement peut se faire substituer jusqu'à 5 hydrogènes par des chlores (National Academies Press, 2001).

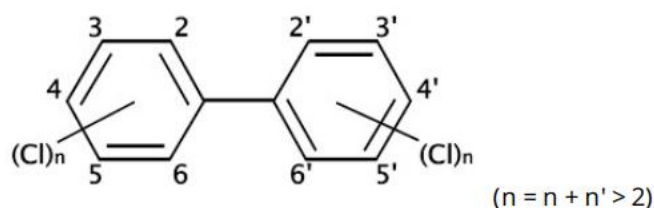


Figure 2.1 : Structure chimique des PCBs (INRS, 2007).

Ces chlores peuvent se retrouver en position meta (3, 3', 5, 5'), ortho (2, 2', 6, 6') ou para (4, 4'). Les différentes combinaisons entre la position et le nombre d'atomes de chlore confèrent des caractéristiques physiques et chimiques particulières (APE, 2018) aux 209 congénères existants (National Academies Press, 2001). Ils sont divisés en 10 classes en fonction du nombre de chlores substitués : monochlorobiphenyl lorsque un chlore est substitué, dichlorobiphenyl lorsque 2 chlores sont substitués et ainsi de suite jusqu'au décachlorobiphényl (National Academies Press, 2001).

Chaque congénère est associé à un numéro allant de 1 à 209 suivant la nomenclature stricte IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Ineris, 2011). Deux catégories de congénères existent au sein des PCBs : les PCBs de type dioxine (PCB-DL = PCB-Dioxin-like) et les autres PCBs de type non-dioxine (PCB – NDL= PCB-No-Dioxin-like). Les PCB-DL correspondent aux composés ayant une configuration plane assimilable aux dioxines et étant présents en plus faibles quantités dans les mélanges industriels. Les dioxines sont des sous-produits émis durant des réactions chimiques à hautes températures en présence d'atomes de brome ou de chlore. 12 de ces PCBs sont considérés comme étant les plus toxiques pour les êtres humains : 4 ortho (CB 77, CB 81, CB 126, CB 169) et 8 non-ortho (CB 105, CB 114, CB 118, CB 123, CB 156, CB 157, CB 167 et CB 189) (Ineris, 2011). 6 PCBs (CB 28, CB

52, CB 101, CB 138, CB 153 et CB 180) ont été considérés comme étant des « PCB indicateurs » par le Bureau Communautaire de Référence de la Commission Européenne en 1982 dû à leur présence importante dans l'environnement (Ineris, 2011). Ces 6 composés représentent 80% des PCBs totaux présents dans l'environnement au vu de leur persistance, abondance et toxicité (Ineris, 2011). La plupart des matériaux produits à partir de PCBs sont constitués d'un mélange de 50 à 60 congénères dont l'association dépend des propriétés réactionnelles (National Academies Press, 2001).

La bonne stabilité thermique (170-380°C) (WHO, 2000) et chimique des PCBs, leur faible réactivité, leur non-inflammabilité et leur faible tension de vapeur font d'eux des composants intéressants dans le monde de l'industrie (Ineris, 2011). Une autre de leurs propriétés est leur caractère lipophile qui augmente avec le nombre de chlores substitués. Les PCBs ont également une très faible solubilité dans l'eau ainsi qu'une volatilité augmentant avec la diminution du degré de chloration (WHO, 2000).

c. Les PCBs dans l'environnement et dans l'organisme

Bien que la production et la vente de matières contenant ces composants aient été supprimées en 1985, les PCBs se retrouvent encore aujourd'hui dans l'environnement (Davis *et al.*, 2007). Ils sont responsables d'une contamination à travers le monde due à leur présence dans les sédiments, dans les sols contaminés et dans des appareils vendus avant 1985 et encore utilisés aujourd'hui (transformateurs, peintures, etc.).

Dans l'environnement, la lente biodégradation des PCBs engendre une persistance plus importante (Ineris, 2011). Cette persistance varie également entre congénères : les congénères possédant un plus haut degré de chloration auront une persistance plus importante (WHO, 1993).

Une fois libérés dans l'environnement, ils se répartiront entre l'eau et l'atmosphère. Les PCBs ont une tension de vapeur importante et résistent aux différences de température. Cela facilite donc la distribution à travers le monde par transport atmosphérique (WHO, 1993). Ces composés subissent ensuite un dépôt sec ou humide et peuvent à nouveau se volatiliser par la suite (WHO, 1993).

Dans l'environnement marin, les PCBs s'adsorbent sur les matières organiques et particulaires en suspension (Froescheis *et al.*, 2000). Ils sont ensuite transportés avec elles jusqu'à atteindre les fonds marins. L'activité des organismes vivant dans les fonds marins et les mélanges physiques permettent parfois de les remettre en suspension.

Pour les organismes vivants, trois voies d'absorption des PCBs existent : la voie par inhalation, la voie cutanée et la voie par ingestion. Les animaux marins sont contaminés par l'intermédiaire de la chaîne trophique et par diffusion à travers la peau et les branchies (Ramade, 2000). Les phoques sont

contaminés dès le début de leur vie durant la gestation et durant l'allaitement et ensuite par la consommation de proies (Mos *et al.*, 2010). Une fois assimilés, les PCBs circulent dans le sang grâce notamment aux lipoprotéines (Borlakoglu *et al.*, 1990). Au vu de leur caractère lipophile, les PCBs s'accumulent ensuite dans les tissus adipeux (Borlakoglu *et al.*, 1990, La Rocca *et al.*, 2006). La profondeur à laquelle vivent ces organismes influence leur concentration en PCBs bioaccumulés (Froescheis *et al.*, 2000). Froescheis *et al.* (2000) ont comparé les concentrations en PCBs entre des organismes vivant proche de la surface et d'autres vivant à de plus grandes profondeurs. Ils ont constaté que les organismes des grands fonds étaient plus contaminés que ceux vivant à la surface de la même région (Froescheis *et al.*, 2000).

d. Toxicité

La toxicité des PCBs dépend de leur conformation. En effet, les PCB-DL, comme les non-ortho et les mono-ortho, ont une toxicité plus importante que les autres congénères. Les PCBs stimulent le processus de détoxification du foie. Ils se lient aux récepteurs cytosoliques aryl-hydrocarbonés (AhR) et stimulent les monooxygénases à cytochrome P-450 (CYP 450) (Goksoyr, 1995 ; Mattson *et al.*, 1998 ; Safe, 1994). Les CYP 450 jouent un rôle important dans la détoxification et la bio-activation des composés exogènes, comme les PCBs, et endogènes (Nelson *et al.*, 1996; Lewis *et al.*, 1996 cités par Li, 2003).

Certains PCBs (PCBs hydroxylés) ont une structure similaire à la thyroxine (T4) et perturbent le transport de la vitamine A (Rétinol) et des hormones thyroïdiennes. Ils viennent se fixer à la transthyretine à la place de la T4 entraînant des problèmes de développement de l'organisme, de croissance et de reproduction (Debier *et al.*, 2003 ; Zile, 1992).

Les PCBs jouent également un rôle de perturbateur endocrinien. De par leur structure identique à celle des œstrogènes, ils entraînent une compétition pour le récepteur à œstrogènes α (ER α). Les PCBs perturbent donc le système reproducteur en provoquant des occlusions utérines et des sténoses (Calò *et al.*, 2010 ; Vos *et al.*, 2000 ; Ware, 1994). Ils jouent également ce rôle de perturbateur sur le système immunitaire. Cela rend les phoques plus sensibles aux infections microbiennes car ils diminuent l'activité des cellules NK (Natural Killer) et dérèglent les lymphocytes T responsables de la réponse immunitaire (Andersson *et al.*, 1991).

2.2.3. Les polybromodiphényléthers (PBDEs)

a. Généralités

Les polybromodiphényléthers sont des composés organobromés aromatiques utilisés depuis les années 70 (Convention de Stockholm, 2017). Ils ont été identifiés pour la première fois dans le sol aux Etats-Unis en 1979 et dans des poissons en Suède en 1981 (Andersson *et al.*, 1981). Ils étaient utilisés comme retardateur de flammes et sont retrouvés encore aujourd'hui dans du matériel électrique, du matériel de construction, des textiles, les avions, etc. (Siddiqi *et al.*, 2003).

Certains scientifiques estiment tout de même que les PBDEs ne sont pas tous issus de l'activité anthropique (Agarwal *et al.*, 2015). Les polybromodiphényléthers méthoxylés (MeO-PBDEs) sont des composés possédant une structure proche des PBDEs et naturellement produits par certaines algues rouges (ex. : *Ceramium tenuicone*), vertes (ex. : *Cladophora fasciculatis*) et brunes (ex. : *Pilayella littoralis*), par les éponges marines (ex. : *D. fragilis*) et les cyanobactéries (ex. : *Oscillatoria spongeliae*) (Agrawal et Bowden, 2005 ; Teuten *et al.*, 2005 ; Malmvärn *et al.*, 2008 ; Haraguchi *et al.*, 2010). Certains MeO-PBDEs semblent être formés par méthylation des OH-PBDEs (PBDEs hydroxylés) (Teuten *et al.*, 2005). Ils ont été détectés dans les algues, les mollusques, les éponges marines, les poissons, les oiseaux et les mammifères. Les plus fréquemment retrouvés sont le MeO-BDE-47 et le MeO-BDE-68 (Teuten *et al.*, 2005).

En 2003, l'utilisation du penta- et octaBDE a été limitée à des concentrations inférieures à 0,1% (Directive 2003/11/CE ; EFSA, 2014). Dès lors, les matériaux produits à partir de 2003 ne pouvaient pas contenir plus de 0,1% de PBDEs. En 2006, la Commission Européenne a complètement interdit la présence de PBDEs dans les nouveaux équipements électriques et électroniques, l'interdiction du décaBDE a suivi deux ans plus tard (EFSA, 2014). En 2011, les produits contenant les autres congénères à des concentration de plus de 0,1% ont été interdits par la directive 2011/65/UE.

b. Propriétés physico-chimiques

Les PBDEs sont des composés aromatiques de synthèse composés de deux groupements phényles reliés l'un à l'autre par un atome d'oxygène et chacun comportant cinq atomes d'hydrogènes pouvant être substitués par des atomes de brome (Figure 2.2). Ces atomes peuvent se trouver en position para (4, 4'), ortho (2, 2', 6, 6') ou méta (3, 3', 5, 5'). Leur structure est donc très semblable à celles des PCBs (Darnerud *et al.*, 2001 ; Ballschmiter *et al.*, 1980).

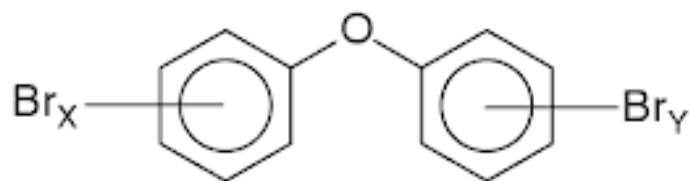


Figure 2.2 : Structure de base des PBDEs (Siddiqi *et al.*, 2003).

Ils contiennent également 209 congénères différenciés par leur degré de bromation et la position des bromes sur leurs noyaux phényles. Ils sont numérotés de 1 à 209 selon le système IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée). Les 209 congénères sont classés en 10 groupes en fonction du degré de bromation (mono- à déca-BDE) et peuvent être utilisés en mélange dans les produits tout comme les PCBs (Ballschmiter *et al.*, 1980 ; Darnerud *et al.*, 2001). Ils ont une faible pression de vapeur à température ambiante et sont fortement lipophiles (Darnerud *et al.*, 2001). Les congénères les plus retrouvés dans l'environnement sont les éthers penta-, hepta-, octa- and decabromodiphenyl (Darnerud *et al.*, 2001).

c. Distribution des PBDEs dans l'environnement et dans l'organisme

Les PBDEs sont retrouvés dans le sol, les sédiments, l'air et l'eau (Darnerud *et al.*, 2001). Leur répartition dépend du nombre d'atomes de brome substitué (Strabdberg *et al.*, 2001). En effet, les congénères possédant un haut ou moyen degré de bromation vont avoir moins de capacité à se disperser et une hydrosolubilité moins élevée (Strabdberg *et al.*, 2001). Leur faible hydrosolubilité leur permet donc de s'adsorber plus facilement aux particules en suspension et leur permet de persister dans les sédiments et le sols (ATSDR, 2004). En revanche, les congénères les moins bromés vont avoir tendance à s'accumuler dans l'eau et dans l'air. Différents facteurs interviennent dans la distribution des PBDEs dans l'atmosphère : les conditions météorologiques, la taille de la particule, le niveau de bromation. En effet, les PBDEs moins substitués auront une pression de vapeur plus élevée et donc une dispersion par l'atmosphère plus aisée (Hutzinger *et al.*, 1976 ; Tittlemier et Tomy, 2001).

Leur présence dans l'environnement est due à l'industrie de production des PBDEs qui les a relâchés dans l'environnement. Cette présence est également due aux anciens produits (peintures, plastiques, déchets ménagers, etc.) encore utilisés aujourd'hui (Sakai *et al.*, 2001; Szymanska *et al.*, 1996 cité par Siddiqi *et al.*, 2003) et au recyclage et à l'incinération de matériaux contenant ces composés (UNEP, 2007).

Certains PBDEs comme les congénères BDE 47, BDE 99, BDE 100 et BDE 153 et surtout les penta-BDE sont les plus présents dans l'environnement au vu de leur faible degré de bromation (tétra-, penta-, et hexa-PBDEs) (Darnerud *et al.*, 2001; Siddiqi *et al.*, 2003 ; Ineris, 2013). En effet, selon UNEP (2007), ces

composés ne subissent aucune dégradation durant les 29 premiers jours entraînant une plus grande persistance.

Dans l'organisme, les PBDEs pénètrent par 3 voies : la voie par inhalation, la voie par ingestion et la voie cutanée. Les congénères les moins bromés (tétra-, penta- et hexaBDE) ont une plus forte affinité avec les lipides engendrant une plus grande persistance (Siddiqi *et al.*, 2003). La contamination de l'organisme vivant peut aussi se faire par le transfert des PBDEs via le lait maternel et le placenta (ATSDR, 2004). Une étude en 2012 de Vanden Berghe *et al.* a démontré que, chez les phoques gris, les PBDEs étaient transférés de la mère vers le juvénile par le biais du lait maternel. Ils ont également démontré que le lait maternel était principalement riche en hexaBDEs (Vanden Berghe *et al.*, 2012). De plus, des concentrations plus importantes en PBDEs étaient retrouvées dans le lait de fin de lactation par rapport à celui de début de lactation (Vanden Berghe *et al.*, 2012).

d. Toxicité

Malgré leur utilisation limitée, les PBDEs sont des perturbateurs endocriniens et neurotoxiques (Siddiqi *et al.*, 2003). En effet, ceux-ci peuvent agir sur l'équilibre des hormones thyroïdiennes car ils possèdent une structure assez semblable aux hormones T2, T3 et T4 (Haddow *et al.*, 1999 ; Morse *et al.*, 1993). Ils vont également se fixer sur les récepteurs alpha- et béta-thyroïdiennes (Siddiqi *et al.*, 2003). Dès lors, cela influencera le fonctionnement de la thyroïde. La neurotoxicité est quant à elle liée au tetra et pentaBDE. Ces congénères, si ils sont administrés quelques jours après la naissance chez des souris, auront des effets sur le comportement moteur, la mémoire et les capacités d'apprentissage. D'autres études ont également démontré que les PBDEs avaient des effets semblables aux PCBs (Eriksson *et al.*, 2002). De plus, selon Beineke *et al.* (2005), les PBDEs augmentent les chances de développer des atrophies du thymus et des déplétions spléniques. Une étude menée par Frouin *et al.*, 2010 sur des phoques communs a permis de démontrer qu'une concentration de 12µM de PBDEs engendrait des effets sur le système immunitaire (inhibition de la phagocytose). La présence des congénères BDE 47, BDE 99 et BDE 153 affecte la production de ROS (Reactive Oxygen Species, espèces réactives à l'oxygène) utilisées pour lutter contre les microorganismes phagocytés par les granulocytes (Frouin *et al.*, 2010).

2.2.4. Les pesticides organochlorés

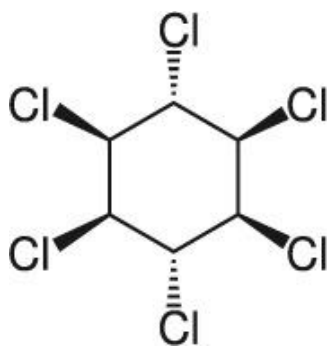
a. Généralités

Les pesticides organochlorés, également nommés POCs sont, selon François Ramade (2000), « *des groupes de composés organiques de synthèse obtenus par chloration de divers hydrocarbures insaturés* ». Ils ont été fortement utilisés dans les années 1930.

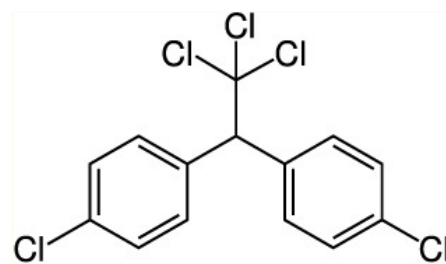
Dans ce groupe, les isomères d'hexachlorocyclohexane (α -HCH, γ -HCH, β -HCH, δ -HCH, etc.) et les métabolites dichlorodiphényltrichloroéthanés (p,p' -DDT ; p,p' -DDE ; p,p' -DDT ; p,p' -DDD, etc.) sont retrouvés. Ces composés sont responsables d'une forte pollution (Ramade, 2000) et sont faiblement solubles dans l'eau contrairement à leur solubilité dans les solvants organiques. Dans les années 1970, les pesticides organochlorés ont été interdits permettant ainsi une diminution de leur concentration dans l'environnement (Kannan *et al.*, 2004) . Cependant, la dégradation des organochlorés se fait lentement dans l'écosystème marin, ce qui en fait un puits idéal de contaminants (Ballschmiter, 1992 : Tanabe *et al.*, 1994 ; Meijer *et al.*, 2003).

b. Propriétés physico-chimiques

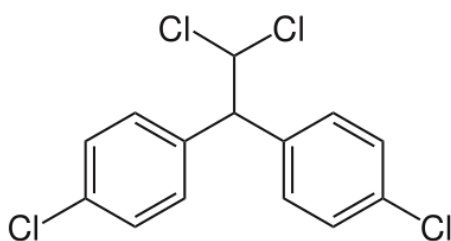
En ce qui concerne leur structure chimique, ces POCs sont constitués de chlore substitué à une chaîne aromatique ou aliphatique (Tano *et al.*, 2011 ; Jayaraj *et al.*, 2016). Ils sont principalement utilisés comme insecticides (Tano *et al.*, 2011 ; Jayaraj *et al.*, 2016). Ils possèdent une faible polarité et une faible solubilité aqueuse. Cependant, ils sont très lipophiles ce qui explique leur concentration importante dans les tissus adipeux. Ils sont volatils et possèdent une bonne stabilité. Leur persistance dans l'environnement est due à leur capacité à s'adhérer aux particules dans le sol et dans l'air (Jayaraj *et al.*, 2016).



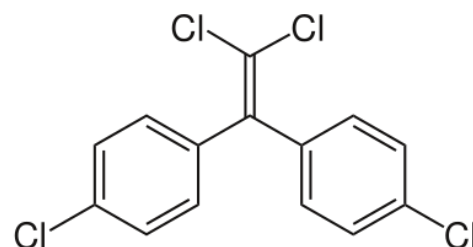
a



b



c



d

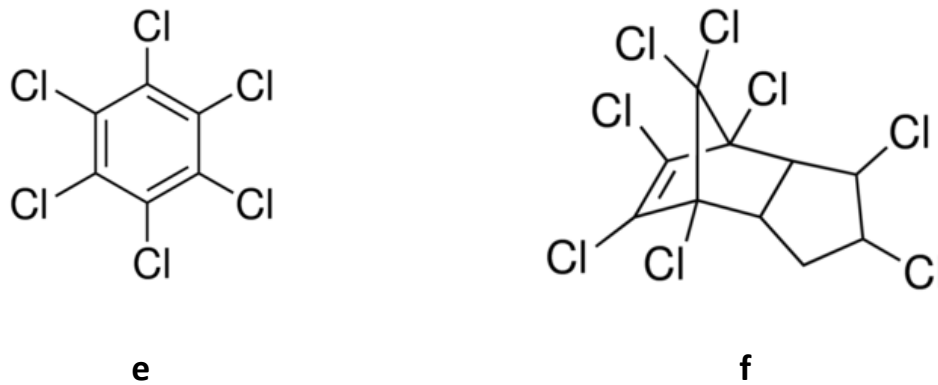


Figure 2.3 : Structure chimique des pesticides organochlorés : a. HCH b. DDT c. DDD d. DDE. e. HCB f. Chlordanes (nonachlore) (Jayaraj *et al.*, 2016).

Il existe différents composés. Dans le cadre de ce travail, nous étudierons plus spécifiquement :

- L'hexachlorocyclohexane (HCH). Connue également sous le nom de lindane, c'est un insecticide ayant pour formule chimique le $C_6H_6Cl_6$ et étant constitué d'un seul cycle benzénique (Figure 2.3a). Il est retrouvé sous forme de solide blanc ou sous forme gazeuse et a un temps de demi-vie de 15 mois. Il existe 7 isomères dont les 3 principaux sont les α -HCH, β -HCH et γ -HCH. Le dernier isomère représente 99% du lindane (Jayaraj *et al.*, 2016).
- Le dichlorodiphényltrichloréthane (DDT). Il a pour formule chimique le $C_{14}H_9Cl_5$. Il est formé de deux cycles benzéniques reliés par une chaîne éthane (Figure 2.3b) et possède 3 isomères : *p,p'*-DDT ; *o,p'*-DDT et *m,p'*-DDT (WHO, 1989 ; Luquet *et al.*, 1974). Il est utilisé comme acaricide et insecticide. Sa persistance dans l'environnement est due à un long temps de demi-vie (2 à 15 ans) (Jayaraj *et al.*, 2016). Lorsque le DDT est dégradé, il forme les DDD (Figure 2.3c) et DDE (Figure 2.3d) (EFSA, 2006). Ces deux métabolites de dégradation possèdent des isomères : *p,p'*-DD ; *o,p'*-DDE ; *p,p'*-DDD ; *o,p'*-DDD. Les DDE (dichloro diphenyl dichloroéthane) possèdent le temps de demi-vie le plus long (10 ans) et représentent donc la forme la plus persistante des DDTs (Jayaraj *et al.*, 2016).
- Le HCB, également connu sous le nom d'hexachlorobenzène (Figure 2.3e), est utilisé comme fongicide et sa formule chimique est la suivante : C_6Cl_6 (Ineris, 2011 ; WHO, 2012). Le HCB est très peu soluble dans l'eau (Ineris, 2011).
- Les chlordanes (CHL) (Figure 2.3f) sont des insecticides organochlorés commercialisés pour la première fois en 1947 (Bidleman *et al.*, 2002 ; EFSA, 2007). Ils sont interdits en Europe depuis 1981 par la directive 79/117/EEC (EFSA, 2007). Ils sont généralement retrouvés sous la forme d'un mélange complexe (EFSA, 2007). Ce groupe est constitué des *trans*-chlordanes (TC), des *cis*-chlordanes (CC), des *cis*-nonachlores (CN), des *trans*-nonachlore (TN) et des oxychlordanes (OxC) (EFSA, 2007). Les OxC et les TN sont plus toxiques que les CC et les TC (EFSA, 2007).

c. Distribution dans l'environnement et dans l'organisme

A cause de leur production abondante et de leur utilisation planétaire, les pesticides organochlorés sont retrouvés à travers le monde et plus particulièrement dans les pays en voie de développement (Tanabe, 2002). Ils ont une forte résistance à la dégradation. Cette dégradation est permise grâce à des phénomènes naturels comme la dégradation chimique (pH, T°, etc.), microbienne ou physique (photodégradation) (Bakan *et al.*, 2004 ; McKinney *et al.*, 2012). Ils sont donc retrouvés en grande quantité dans l'environnement (Bakan *et al.*, 2004). Les pesticides sont évaporés dans l'air et transportés par les flux atmosphériques. Il se peut également qu'ils retombent dans la mer ou sur le sol. Ce phénomène est principalement observé dans les régions polaires où aucune production de ces substances n'existe (Tanabe, 2002). Il est en effet constaté que les zones de production et celles où les polluants sont retrouvés ne sont pas les mêmes (Tanabe, 2002).

Chez les organismes vivants, il existe 3 voies d'absorption : la voie par inhalation, la voie par ingestion et la voie cutanée (Ineris, 2011 ; McKinney *et al.*, 2012). Une fois pénétrés, les pesticides organochlorés se dispersent rapidement et s'accumulent facilement dans les tissus adipeux de l'organisme vivant (Ineris, 2011 ; McKinney *et al.*, 2012).

d. Toxicité

Le DDT et ses métabolites sont susceptibles d'agir comme des perturbateurs endocriniens. En effet, le DDE étant un anti-androgène, il inactive les récepteurs aux androgènes. Ceci entraîne un dérèglement hormonal considérable chez le fœtus mâle, et plus tard, des développements défectueux de ses organes reproducteurs (Sultan *et al.*, 2001). Singh *et al.* (2016) ont étudié l'impact des pesticides organochlorés sur différents animaux dont une espèce de pinnipèdes, les otaries à fourrure d'Alaska (*Callorhinus ursinus*). Ils ont notamment remarqué que la réparation de l'ADN était impactée en présence de pesticides organochlorés (Singh *et al.*, 2016). Des concentrations élevées en pesticides organochlorés ont surtout été retrouvées dans le lard, le foie, les reins, les muscles et les tissus reproducteurs des otaries à des concentrations de 1180, 1007, 817, 941 et 660 ng.g⁻¹ de lipides respectivement (Singh *et al.*, 2016). Hobbs *et al.* (2002) ont mesuré des concentrations en \sum DDT² de 5090 et de 3550 ng.g⁻¹ de lipides chez les phoques communs et les phoques gris respectivement du Saint-Laurent.

Les pesticides organochlorés stimulent le système nerveux central (Jayaraj *et al.*, 2016). Le HCH est principalement métabolisé par des cytochromes P 450 (Ineris, 2005). Il agit sur le système nerveux en interférant avec l'acide γ -aminobutyrique (GABA), un neurotransmetteur du canal chlore, du flux

² \sum DDT : Somme des concentrations en *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT et *p,p'*-DDT

sodique et potassique (Ineris, 2005). De plus, le HCH est un anti-oestrogène engendrant des dysfonctionnements du système reproducteur (Ineris, 2005). L'HCB, ingéré par voie orale par l'animal, a un effet d'altérations hépatiques, rénales et hormonales (Ineris, 2011). Il agit également sur le système immunitaire, le foie et les glandes thyroïde et parathyroïde (Ineris, 2011).

2.1. Le mercure

Le mercure, Hg, est un métal blanc argenté (Bensefa-colas *et al.*, 2011), liquide à température ambiante et fortement toxique pour l'homme et l'environnement à faibles concentrations. Il est retrouvé dans tous les compartiments de l'environnement (eau, air, sol, sédiments) (Ramade, 2000) et existe sous 3 formes ayant des niveaux de toxicité différents : le mercure organique (principalement MeHg), le mercure inorganique (Hg^{2+}), surtout retrouvé dans l'eau (Li *et al.*, 2015), et le mercure élémentaire correspondant à la forme métallique (Leermakers *et al.*, 2005 ; WHO, 2010). Le mercure métal ou élémentaire est volatil et représente la forme pure du mercure (Hg^0). Cette forme est également très peu soluble dans l'eau (Bensefa-colas *et al.*, 2011) ce qui permet son transfert de l'eau vers l'air (Morel *et al.*, 1998). De plus, la forme est très stable, ceci lui permettant d'avoir une présence de 6 mois à 2 ans dans l'environnement (Pironne *et al.*, 2005 cité par Liu *et al.*, 2012). Le mercure est le plus souvent retrouvé sous forme élémentaire, sous forme de sels inorganiques divalents ou sous forme de mercure organique alkylé (Lauwerys *et al.*, 2007 cité par Bensefa-colas *et al.*, 2011).

2.1.1. Les sources du mercure

Le mercure peut à la fois être d'origine naturelle ou d'origine anthropique. En effet, les éruptions volcaniques, la lixiviation des roches et les feux de forêts sont responsables de l'apport de mercure dans les cours d'eau, les lacs et les océans (Ramade, 2000 ; Li *et al.*, 2015). Ces derniers fournissent à eux seuls la moitié du mercure d'origine naturelle, équivalant en 2010 à 2680 tonnes de mercure émis par an (Pirrone *et al.*, 2010). En 2009, Friedli *et al.* ont estimé qu'entre 1997 et 2006, 13% du mercure d'origine naturelle émis provenait de la combustion de biomasse. Cependant, à cela se rajoute le mercure issu de l'activité anthropique provenant notamment des combustions d'énergies fossiles, des incinérateurs de déchets, des pesticides ou encore de la production de ciment (Ramade, 2000 ; WHO, 2010 ; Ramade, 2000). La combustion des énergies fossiles représente environ 45% du mercure anthropique total émis dont la majorité provient de la combustion de charbon. Le charbon ne contient pas de grandes concentrations en mercure en tant que tel. Cependant, lors de la combustion, le mercure est libéré. La combinaison de cette libération avec les grandes quantités de charbon brûlé produit des rejets globaux importants (UNEP, 2008). Les exploitations minières représentent 18% du mercure anthropique. Le mercure est également utilisé dans des matériaux (batteries, peintures, lampes fluorescentes, pesticides, cosmétiques, etc.). Les déchets de ces éléments sont ensuite

incinérés ou déposés dans des décharges. L'incinération de ce type de matériaux est une grande source d'émissions de mercure atmosphérique (UNEP, 2008).

En 2004, une estimation de 2000 à 2200 tonnes de mercure d'origine anthropique émises par an a été constatée (Seigneur *et al.*, 2004), alors qu'en 2010 la quantité totale de mercure anthropique émise dans l'atmosphère était de 1960 tonnes (UNEP, 2013). Entre 2005 et 2010, l'Asie a été la région émettant la plus grande quantité de mercure (plus de 1200 tonnes) alors que les autres régions émettaient entre 70 et 400 tonnes de mercure (Pacyna *et al.*, 2006).

2.1.2. Cycle biogéochimique du mercure

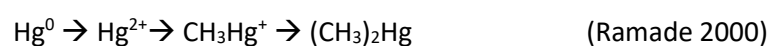
Ce cycle permet d'obtenir les différentes formes de mercure existant dans l'environnement (Liu *et al.*, 2012). Le mercure élémentaire, constituant plus de 90% des formes de mercure dans l'atmosphère, est plus facilement dispersé dans l'environnement alors que le mercure Hg(II) se retrouve en plus grande quantité dans le sol et l'eau (Pirrone *et al.*, 2005 cité par Liu *et al.*, 2012). Une fois dans l'environnement, le cycle biogéochimique du mercure se déroule grâce à une série de transformations et de transports comme notamment les réactions d'oxydoréduction ou de méthylation et déméthylation qui sont les réactions les plus importantes (Fitzgerald *et al.*, 2007b cité par Liu *et al.*, 2012).

Il existe 3 états d'oxydation pour le mercure : 0, +1, +2. La forme élémentaire d'origine naturelle ou anthropique est oxydée selon l'équation suivante (Morel *et al.*, 1998) :



Cette oxydation a lieu en présence d'atomes de brome ou d'hydrogène et permet d'obtenir du Hg²⁺ (Holmes *et al.*, 2006). Le Hg⁰ étant très volatil, il sera capable de se déplacer dans l'environnement alors que le Hg²⁺ est un mercure ne pouvant se déplacer sur de longues distances mais, par contre, il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le mercure élémentaire (Russell Bullock, 2000), c'est pourquoi il se dépose dans l'eau (40%) et sur le sol (60%) (Lin *et al.*, 2006). La réaction de réduction est également possible et se réalise en présence d'un radical OH (Lin *et al.*, 2006).

L'autre processus de transformation est la méthylation/déméthylation du mercure. En effet, le mercure élémentaire est transformé par des bactéries benthiques anaérobies en mercure inorganique puis en méthylmercure et enfin en diméthylmercure qui est volatil selon l'équation suivante (Ramade, 2000) :



A cause des précipitations, le diméthylmercure atmosphérique produit par cette réaction retombe dans les eaux et sur le sol et entre ensuite dans les chaînes trophiques pour y subir une bioaccumulation (Ramade, 2000). Cette forme de mercure produite est donc toxique pour la faune car celle-ci est difficilement capable d'éliminer cet élément des organismes (Ramade, 2000).

Comme dit précédemment, le Hg^{2+} sera retrouvé en grandes concentrations dans l'eau dû à la forte présence de chlorure. En effet, ce dernier favorise la réaction d'oxydation $\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^{2+}$ (Liu *et al.*, 2015). D'autres facteurs, comme la salinité ou la concentration en sulfure, influencent la réaction dans ce compartiment en formant du HgS au lieu du méthyle de mercure (Ullrich *et al.*, 2001).

Dans le sol, contrairement au sulfure de mercure et au mercure élémentaire, le Hg^{2+} est absorbé par les plantes. La transformation du mercure élémentaire est également influencée par certains facteurs comme la température ou la matière organique. En effet, Hg^{2+} peut être méthylé ou mobilisé par la dégradation de la matière organique (Liu *et al.*, 2015). Enfin, si la température augmente, cela a tendance à augmenter l'activité microbienne et donc à favoriser la méthylation (Ullrich *et al.*, 2001).

2.1.3. Distribution du mercure dans l'organisme

Différentes voies d'entrées du mercure existent : par inhalation, absorption par la peau, par ingestion de nourriture ou d'eau de mer. Cependant, c'est plus particulièrement par leur alimentation que les mammifères marins sont contaminés (André *et al.*, 1990a ; Augier *et al.*, 1993b ; Law, 1996). En effet, leurs proies montrent des concentrations en méthylmercure élevées (Svensson *et al.*, 1992). Une fois avalée, cette forme de mercure est aisément absorbée par le tractus gastro-intestinal (Svensson *et al.*, 1992). De plus, le méthylmercure est un élément liposoluble ce qui signifie qu'il est retenu dans les tissus adipeux (Mason *et al.*, 1995). Il se bioaccumule et se bioamplifie le long de la chaîne alimentaire (Ritger *et al.*, 2018). En effet, la teneur en mercure dans les organismes en bas de chaîne est plus faible que dans ceux en haut de chaîne (Feng *et al.*, 2018). Dès lors, les phoques étant des pinnipèdes, ils se trouvent presque au sommet de la chaîne trophique et sont donc plus touchés par la contamination (Das *et al.*, 2003).

Les foetus et les bébés sont également sujets aux transferts via le placenta et durant la lactation (Das *et al.*, 2003). Cette contamination, même si elle est plus faible que pour les adultes, a des effets très néfastes sur le développement mental des petits (NRC, 2000).

2.1.4. Toxicité

Le mécanisme d'action du mercure et sa toxicité vont dépendre de la forme du mercure, de la dose ainsi que de sa voie d'entrée (Feng *et al.*, 2018). En effet, le mercure liquide (forme inorganique) ne semble pas être toxique sous cette forme (Feng *et al.*, 2018), par contre il l'est sous forme vapeur.

La toxicité des sels de mercure dépendra de leur solubilité (Ramade, 2000). Malgré cela, ils auront tendance à affecter les reins et la paroi intestinale (Berlin *et al.*, 2007). Quant au mercure inhalé, il a un effet néfaste sur le système nerveux car cette toxine traverse la barrière hémato-encéphalique³ et attaque donc le cerveau (Feng *et al.*, 2018). En effet, des déficits moteurs, sensoriels et comportementaux ont été constatés (Das *et al.*, 2003). D'autres effets comme des cancers, des effets respiratoires et hépatiques ou sur la glande thyroïde, etc. ont également été observés (Feng *et al.*, 2018). Au niveau physique, les mammifères marins souffrent d'anorexie et de léthargie (Das *et al.*, 2003).

Par ingestion, le méthylmercure, une des formes les plus toxiques (Das *et al.*, 2003), est absorbé par le tractus gastro-intestinal et pénètre dans le cerveau (UNEP, 2002) pour y être déméthylé en mercure élémentaire (Berlin *et al.*, 2007). Lorsqu'il pénètre dans le flux sanguin, il se lie aux groupements sulfhydriles et plus particulièrement à la cystéine (Bernhoft, 2012) lui permettant d'être distribué dans tous les tissus périphériques (Berlin *et al.*, 2007). Cette liaison interfère avec la transcription de l'ADN et les protéines de synthèse comme celles du cerveau (Gruenwedel *et al.*, 1970 cité par Bernhoft, 2012). De plus, il est capable de traverser le placenta et de contaminer le fœtus en se logeant dans son cerveau et pouvant entraîner sa mort (Wagemann *et al.*, 1988 cité par Das *et al.*, 2003 ; Das *et al.*, 2003 ; Bernhoft, 2012). Après l'accident survenu au Japon en 1949 où une usine pétrochimique a contaminé des milliers d'habitants en rejetant du mercure dans la baie de Minamata, des études ont démontré que le méthylmercure avait également un effet sur le système nerveux que cela soit chez les adultes ou les enfants (UNEP, 2002). Il est également capable de favoriser l'auto-immunité en diminuant l'activité des cellules Natural killer (Ilbäck, 1991 cité par Bernhoft, 2012).

Les vapeurs du mercure élémentaire, une fois rentrées dans l'organisme, se lient avec les acides aminés contenant du soufre et sont ainsi transportées jusqu'au cerveau par le sérum ou les globules rouges (Eggleston *et al.*, 1987 cité par Bernhoft, 2012) où elles seront oxydées en Hg²⁺. De plus, ce mercure se dépose dans la thyroïde, les muscles, le foie, les reins et encore d'autres organes engendrant un dysfonctionnement de ceux-ci (Berlin *et al.*, 2007). Enfin, le mercure a un effet sur le système immunitaire car il est capable de se lier à la surface des cellules T (Bernhoft, 2012).

³ barrière dans le cerveau permettant la filtration et le contrôle du passage des substances sanguines

2.1.5. Elimination du mercure chez les mammifères marins

Chez les mammifères marins, il existe différents mécanismes de détoxification.

Tout d'abord, il existe un antagonisme entre le mercure et le sélénium permettant la protection du mammifère marin au mercure (Civin-Aralar, 1991 cité par Das *et al.*, 2003). La présence équimolaire de mercure et de sélénium dans le foie serait à l'origine de l'un des mécanismes de détoxification (Das *et al.*, 2003). En effet, le mercure se lie à des sélénoprotéines formant ainsi des petites granules de séléniure mercurique (HgSe ou (CH₃Hg)Se₂) (Palmisano *et al.*, 1995 ; Das *et al.*, 2003). Ce mécanisme n'élimine pas le mercure de l'organisme mais le rend non-toxique (Das *et al.*, 2003). Rawson *et al.* (1995) ont également constaté la formation de ces granules de taille plus importante dans les poumons et les ganglions lymphatiques hilaires chez les cétacés. Caurant *et al.* (1996) ont constaté un autre mécanisme de détoxification chez les baleines qui utilisent une protéine, la métallothionéine, qui possède une grande affinité avec les ions métalliques. En effet, une protéine stable contenant la métallothionéine permet la fixation d'une quantité de mercure inférieure à 1% du mercure total (Das *et al.*, 2003). La métallothionéine est une protéine ayant une grande affinité avec les ions métalliques. En se liant aux métaux bivalents, elle participe à la détoxification des mammifères marins. Cependant, à partir d'une certaine valeur en mercure (50µg/ de poids frais), la métallothionéine ne se lie que avec 1% du mercure (Caurant *et al.*, 1996 ; Das *et al.*, 2003). Ce processus de détoxification n'est pas spécifique au mercure. D'autres métaux comme le cadmium sont éliminés des vertébrés par ce processus (Caurant *et al.*, 1996).

2.2. Les isotopes stables

Les concentrations en polluants organiques persistants et en mercure sont notamment influencées par l'habitat, le régime alimentaire et la position trophique de l'animal. Les valeurs en isotopes stables permettent d'étudier ces différents facteurs.

2.2.1. Généralités

La technique des isotopes stables est largement utilisée depuis plus de 25 ans et représente un outil puissant pour les études écologiques et trophiques chez les poissons et les mammifères marins (Newsome *et al.*, 2010). L'étude de la proportion d'isotopes permet de connaître le régime alimentaire, le niveau trophique, les mouvements migratoires et l'habitat de l'animal (Newsome, 2010). De plus, la composition isotopique permet d'étudier la relation entre la contamination des polluants et leur alimentation (Sturaro *et al.*, 2018). L'idée de cette technique est la suivante : la composition isotopique d'un consommateur est un mélange proportionnel des compositions isotopiques des sources de

nourriture. Les rapports isotopiques du carbone, du soufre et de l'azote ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$) sont donc utilisés comme marqueurs alimentaires (Newsome, 2010). Par exemple les valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ augmentent lorsqu'il y a une augmentation du niveau trophique (Newsome, 2010). Soit les isotopes se fractionnent ou changent de manière prévisible entre les niveaux trophiques ($\delta^{15}\text{N}$) reflétant ainsi la position, soit ils ne changent pas beaucoup reflétant une source de production primaire ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{34}\text{S}$) (Hobson *et al.*, 1995). Le renouvellement des isotopes stables dans les tissus varie en fonction du métabolisme du tissu en question (Hobson *et al.*, 1995).

2.2.2. Le fractionnement isotopique

Le fractionnement isotopique est, selon Tiwari *et al.* (2015), «*la répartition relative des isotopes plus lourds et plus légers entre deux phases coexistantes dans un système naturel* ». Il existe 2 types de processus : le fractionnement à l'équilibre et le fractionnement cinétique (Tiwari *et al.*, 2015). Le premier fractionnement correspond à un échange d'isotopes jusqu'à atteindre un rapport isotopique constant. Le second induit des vitesses de transformation différentes en fonction des isotopes (Tiwari *et al.*, 2015). Le fractionnement isotopique engendre une différence entre la composition isotopique de l'individu et celui de ses apports (Newsome, 2010).

2.2.3. La valeur isotopique

La valeur isotopique est exprimée sous la forme d'un delta (δ). Elle est mesurée de la façon suivante (Newsome, 2010) :

$$\delta^E X = \left(\frac{\text{Réchantillon}}{\text{Référence}} - 1 \right) \cdot 1000 (\text{‰})$$

Où X représente l'azote, le carbone ou le soufre, E représente 15, 13 ou 34 respectivement et R représente les rapports isotopiques entre le nombre d'isotopes lourds et celui des légers : $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ respectivement (Newsome, 2010 ; Tiwari *et al.*, 2015). Lorsque la valeur isotopique est positive, cela signifie que l'échantillon contient plus d'isotopes lourds que la référence. En d'autres mots : le poids atomique de l'isotope lourd est supérieur à celui de la référence (Newsome, 2010 ; Tiwari *et al.*, 2015). Une valeur négative annonce un rapport isotopique contenant moins d'isotopes lourds. La variation isotopique donne des informations sur la composition isotopique des apports, sur le temps nécessaire à l'isotope pour apparaître dans le tissu et le fractionnement isotopique entre la source et le tissu (Newsome, 2010).

2.2.4. L'azote

L'azote possède 2 isotopes : l'azote-14 (^{14}N) et l'azote-15 (^{15}N), les isotopes léger (faible masse atomique) et lourd (masse atomique élevée) respectivement (Bocherens, 1999 ; Tiwari *et al.*, 2015). Ils

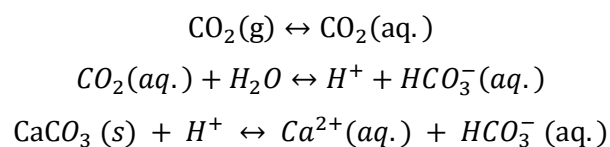
représentent 99,64% et 0,36% de l'azote total respectivement (Tiwari *et al.*, 2015). La présence de l'azote dans le système biologique est due au processus de fixation par des micro-organismes. Il réduit le N₂ en NH₃, en NH₄⁺ ou en d'autres composés azotés (Tiwari *et al.*, 2015). La plus grande source d'azote pour le mammifère marin est la protéine (Newsome, 2010). Vanderklift et Ponsard (2003) ont remarqué qu'une augmentation de 2 à 5 ‰ de la valeur en δ¹⁵N correspondait à un niveau trophique supérieur. Les valeurs en δ¹⁵N montrent donc un enrichissement séquentiel et prévisible d'un niveau trophique au suivant et constitue un bon indicateur de cette position trophique.

2.2.5. Le soufre

Le soufre possède 4 isotopes stables : le soufre-32 (³²S), le soufre-33 (³³S), le soufre-34 (³⁴S) et le soufre-35 (³⁵S). Ils représentent 95,02%, 0,75%, 4,21% et 0,02% respectivement du soufre total. Les isotopes stables du soufre comprennent à la fois le soufre naturel et le soufre anthropique (Krouse and Grinenlo, 1991). Les valeurs en δ³⁴S varient peu le long de la chaîne trophique (Newsome, 2010). L'étude des valeurs en δ³⁴S permet d'obtenir des informations sur la source de production primaire, sur la structure de la chaîne alimentaire et les habitudes alimentaires de l'individu (Hoekstra *et al.*, 2002 ; Newsome, 2010).

2.2.6. Le carbone

Le carbone possède 2 isotopes stables : le carbone-12 (¹²C) et le carbone-13 (¹³C), des isotopes léger et lourd respectivement. Le ¹²C est le plus abondant, il représente 98,89% des isotopes stables du carbone contre 1,11% pour le ¹³C (Tiwari *et al.*, 2015). Dans l'environnement marin, les équilibres du carbone sont représentés par les équations suivantes (Faure, 1986 cité par Tiwari *et al.*, 2015).



Il existe un gradient vertical de CO₂ dans les océans. Dans la zone épipélagique, le phytoplancton consomme du ¹²C enrichissant la surface des eaux en ¹³C. Dans les profondeurs, la production biologique est plus faible : la matière organique se décompose et libère le ¹²C réduisant la présence de ¹³C dans les eaux (Tiwari *et al.*, 2015).

Le carbone-14 est un isotope radioactif d'origine naturelle ou artificielle. Il est utilisé pour la datation radiométrique permettant de connaître l'âge d'un composé organique. Il n'est pas stable. Dans cette étude seul le carbone-13 est intéressant. Il permet notamment de donner des informations sur le régime alimentaire et l'habitat de l'animal.

3. Matériel et méthodes

3.1. Prélèvements des échantillons

34 phoques communs (17 mâles et 17 femelles) et 34 phoques gris femelles ont été capturés en 2017 en mer du Nord : sur Orkney et sur l'île de May (56°11'N, 2°33'W, Ecosse) respectivement le temps d'être échantillonnés. Les femelles phoques communs étaient toutes en gestation alors que les femelles phoques gris étaient en début de lactation. Les tissus échantillonnés furent des biopsies de lard, du sang et des poils. Seuls le sang et les biopsies de lard de 33 phoques gris ont pu être échantillonnés. Ils ont été prélevés par France Damseaux (Chercheur FNRS à l'Université de Liège, Laboratoire d'Océanologie, Belgique) en collaboration avec le Dr. Paddy Pomeroy (NERC Unité de Recherche sur les Mammifères Marins, Institut Ecossois des Océans, Université de St Andrews, Ecosse, Royaume-Uni). Le numéro de permis était le #60/3303.

3.2. Préparation des échantillons

3.2.1. Nettoyage des poils

Les poils ont été immergés dans de l'acétone (90%) et placés 10 minutes dans un bain à ultrasons. Ils ont ensuite été rincés abondamment à l'eau Milli-Q (18,5 M Ω .cm) et placés dans une étuve (Chatt and Katz, 1988) à 38°C pendant minimum 48h.

3.2.2. Préparation des échantillons de sang

Une partie du sang a été centrifugée dans le but d'obtenir du sérum appelé « cellules sanguines » tout le long de ce travail. Le sang entier et les cellules sanguines ont été lyophilisés (Christ Alpha 1-4 LD Freeze Dryer). La lyophilisation a permis d'éliminer l'eau du sang congelé par le phénomène de sublimation. Ce phénomène se déroule à -50°C à une pression de 0,002 bar. Le sang entier et les cellules sanguines ont ensuite été broyés au mortier afin d'obtenir une poudre homogène.

3.3. Analyse des POPs

Vingt-huit congénères du PCB (numéros IUPAC : CB 28, CB 52, CB 47, CB 49, CB 66, CB 74, CB 99, CB 101, CB 105, CB 110, CB 118, CB 128, CB 138, CB 146, CB 149, CB 153, CB 156, CB 170, CB, CB 177, CB 180, CB 183, CB 187, CB 196/203, CB 194, CB 199, CB 206, CB 209), 7 PBDEs (numéros IUPAC : BDE 28, BDE47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183), 3 DDT (pp-DDE, pp-DDD, pp-DDT), 3 isomères du hexachlorocyclohexane (HCH) (α -HCH, β -HCH, γ -HCH), les composés du chlordane (oxychlordane (OxC), *trans*-non-achlore (TN), *cis*-nonachlore (CN), *trans*-chlordane (TC), *cis*-chlordane (CC), 2 MeO-PBDEs (2'-MeO-BDE 68 et 6-MeO-BDE 47) ainsi que l'hexachlorobenzène (HCB) ont été analysés.

3.3.1. Extraction des lipides

Entre 0,125 et 0,150 mg d'échantillons de lard ont été pesés (1) (Sartorius BP 121S) et ajoutés à ~8g de Na₂SO₄ hydraté et 50 µl d'un standard interne (200 pg.µL⁻¹ de CB 143, 25 pg.µL⁻¹ de ε-HCH, 25 pg.µL⁻¹ de BDE 77, 25pg.µL⁻¹ de 13C-HCB). Le standard interne ajouté à cette étape est utilisé lors de la méthode analytique. 5 mL d'une solution Hexane : Dichlorométhane (DCM) (1 :1, v/v) ont ensuite été ajoutés. Après une nuit à 5°C, les échantillons ont été vortexés pendant 1 min et ont été plongés 10 min dans un sonicateur (Branson 5510). Ils ont ensuite été centrifugés pendant 2 min à 3000 rpm (Centrifuge 5810). Le surnageant a été prélevé et placé dans un tube à essais préalablement taré. Les opérations à partir de l'ajout des 5 mL de la solution Hexane : DCM ont été répétées une seconde fois à l'exception du passage à 5°C durant une nuit.

3.3.2. Détermination des concentrations en lipides

Les tubes à essais du point 3.3.1. ont été placés sous un flux d'azote à 28°C (Thermo scientific Reacti-Therm™ III Heating and Stirring Modules TS-18820) jusqu'à ce qu'il ne reste que 3 à 4 mL de surnageant. Les tubes à essais ont été pesés avant et après la répartition d'une quantité de surnageant (~1,5 mL) (2) dans une cupule tarée. Les cupules ont ensuite été placées dans une étuve à 130-140°C (Heraus) pendant 1h. Les cupules séchées et refroidies ont été pesées une seconde fois (3) afin de connaître la quantité de lipides présents dans le surnageant.

Le pourcentage de lipides a été calculé de la façon suivante :

$$\% \text{ lipides} = \frac{\text{Lipides totaux}}{\text{Masse de l'échantillon (1)}} \times 100$$

$$\text{Lipides totaux} = \frac{\text{Masse de surnageant dans les tubes} \times \text{Masse de lipides dans les cupules(3)}}{\text{Masse de surnageant répartie dans les aliquots(2)}}$$

3.3.3. Dosages des polluants organiques persistants par clean-up

L'extraction des POPs à partir du reste de surnageant du point 3.3.2. a été réalisée par SPE (Solid Phase Extraction, extraction en phase solide). La SPE est une méthode permettant l'adsorption sélective de composés sur une phase solide entraînant une séparation des composés en solution dans la phase liquide.

Les extraits restants dans les tubes à essais utilisés au point 3.3.2 sont ensuite transférés dans des colonnes (Agilent – Réservoir 20 mL Capacity – Bond Elut Reservoir) contenant un fritté (Agilent Technologies- Frits ; 20 mL ; 13/16 in, 20µm) et 6g de silice acide (44%) préalablement nettoyé avec 15

mL d'hexane. Après transfert, les tubes ont été rincés 2 fois avec 2 mL d'hexane. 20 mL d'hexane ont ensuite été ajoutés suivis de 15 mL de DCM afin d'éluer correctement les composés. Une fois la colonne entièrement éluée, l'extra a été récupéré et concentré au Rotavapor (Rotavapor R II - SJ24/40, A, 100-120V) durant 3-4 minutes à 40°C de sorte à ne laisser que 1 à 2 mL d'extra. Ils ont ensuite été transférés dans de nouveaux tubes à essais et complètement évaporés au flux d'azote à 28°C (Thermo scientific Reacti-Therm TM III Heating and Stirring Modules TS-18820) en vortexant (à 15, 23 et 29 min). 100 µl d'isooctane ont été ajoutés aux tubes à l'exception des 2 premiers de chaque lot de 14 où 100 µl de standard de récupération (50 pg.µL⁻¹ de CB 207) ont été ajoutés. Les tubes ont ensuite été vortexés durant 30 secondes.

3.3.4. *Méthode analytique*

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour séparer et quantifier les POPs comme l'HPLC-MS-MS, le GC-MS, LC-MSMS (Guo & Kannan, 2015). Dans cette étude, les POPs ont été séparés et quantifiés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). La méthode avait déjà été utilisée précédemment pour analyser les concentrations en POPs dans des échantillons de lard de baleines et de dauphins. Cette technique se base sur une ionisation suivie d'une séparation des ions et de leur détection.

Les PBDEs, chlordanes et MeO-PBDEs ont été analysés grâce à un GC/ECNI⁴-MS (GC Agilent 6890 (Palo Alto, CA, USA) couplé à un spectromètre de masse Agilent 5973 en mode ionisation négative par capture d'électrons (ECNI) constitué d'une colonne capillaire DB-5 de 30m x 0,25mm x 0,25µm, avec un contrôle permanent des ions m/z=79 et 81 (pour les PBDEs et les MeO-PBDEs). La température d'injection était de 92°C pendant 0,03 min et puis a été augmentée de 70°C/min pour atteindre une température de 300°C maintenue pendant 30 min. 1µL d'échantillons a été injecté à une pression de 10,06 psi pendant 1,25 min et à un flux de purge de 50 mL/min après les 1,25 min. La température du GC au début de l'analyse était de 92°C pendant 1,25 min. Par la suite, elle a été augmentée de 10°C/min jusqu'à atteindre 300°C, maintenue pendant 1 min, suivi d'une augmentation de 40°C/min jusqu'à atteindre une température de 310°C, maintenue pendant 9,5 minutes. Le gaz vecteur utilisé était de l'hélium avec un flux de 1.0 mL/min pendant 25 min suivi d'un flux de 1,5 mL/min. Le détecteur était à une température de 170°C. Les congénères BDE 103 et BDE 128 ont été utilisés comme standard interne (SI) pour tous les PBDEs et le CB 143 a été utilisé pour détecter les pesticides organochlorés et les PCBs (Weijs *et al.*, 2013 ; Dirtu *et al.*, 2016 ; Das *et al.*, 2017).

⁴ ECNI : Electron capture negative ionisation - Ionisation négative par capture d'électrons

Les PCBs, HCB et les DDTs ont été analysés avec le même GC-MS mais avec un mode d'impact électronique (GC-EI⁵-MS) constitué d'une colonne HT-8 de 25 m x 0,22mm x 0,25µm (SGE, Zulte, Belgium). Les spectromètres de masse pour les deux GC-MS ont été utilisés sous le mode SIM (selected ion-monitoring : surveillance des ions sélectionnés) (Weijs *et al.*, 2013 ; Dirtu *et al.*, 2016 ; Das *et al.*, 2017). Ce mode de fonctionnement permet une transmission limitée d'une plage de rapports masse/charge (IUPAC, 1997). Un blanc a été introduit dans chaque batch afin de connaître la contamination par l'air, par les solvants et/ou par la verrerie. Les blancs étant stables (RSD<30%), la valeur de leur contamination a été déduite de chacun des échantillons du lot par la suite (Das *et al.*, 2017). La limite de quantification (LOQ) a été déterminée comme étant 3 fois l'écart-type du blanc. Les échantillons ayant des concentrations inférieures à la LOQ se sont vus attribuer une concentration égale à ½ LOQ (Weijs *et al.*, 2015).

3.4. Le mercure

Les concentrations en mercure total (T-Hg) ont été analysées grâce au DMA-80 (Direct Mercury Analyser- Milestone) dans le sang entier de 34 phoques communs (17 mâles et 17 femelles) et 34 femelles phoques gris et dans les poils de 34 phoques communs (17 mâles et 17 femelles) et 33 femelles phoques gris. Cet appareil a été choisi car il permet la détermination rapide et directe de la concentration totale en T-Hg dans des échantillons sous forme solide ou liquide grâce à la spectrométrie d'absorption atomique. Les concentrations dans les tissus sont connues rapidement et la préparation des échantillons est très limitée.

Le DMA-80 effectue une décomposition thermique de l'échantillon, une fusion du mercure et une mesure de l'absorption. Les échantillons introduits subissent d'abord un séchage au flux d'oxygène (4 bars) suivi d'une décomposition thermique toujours sous oxygène. Dans une colonne catalytique à 750°C, les halogénures sont piégés et les gaz de combustion décomposés. Un amalgamateur d'or piège ensuite le mercure gazeux présent dans l'échantillon restant. Il est chauffé et la vapeur de mercure est désorbée vers les cellules de mesure. Dans ces cellules, une lampe à faible pression de vapeur de mercure sert de source de rayonnement. Le système optique, constitué de diodes UV silicone et d'un filtre d'interférence, isole la raie du mercure à 254.65 nm et mesure l'absorbance. Les limites de détection et de quantification sont de 0,01 ng et <0,05 ng de mercure respectivement (Milestone SRL, 2018).

Les cellules (réceptacles en quartz pour les échantillons) ont été préalablement chauffées à plus de 400°C pendant 5 minutes afin d'éliminer les impuretés. Les poils et le sang entier ont ensuite été transférés dans les cellules et pesés (~0,01 et 0,002g respectivement) à l'aide d'une balance analytique

⁵ Electron ionisation mode : mode ionisation des électrons

(AB135-S/FACT – Mettler Toledo).

L'absorbance mesurée par le DMA-80 et la courbe d'échantillonnage permettent de déterminer la quantité de mercure ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de masse sèche). La concentration est calculée de la façon suivante :

$$[\text{T} - \text{Hg}] (\mu\text{g}\cdot\text{kg}) = \frac{\text{Quantité de mercure obtenue}}{\text{Masse de l'échantillon de départ}}$$

Pour l'analyse de T-Hg dans les poils, 0,2 mL de standard (20 ng Hg 100 ppb), 0,2 mL de blanc (HCl 1% v/v) et 2 références (0,006 g de DORM-2 ($4635,8 \mu\text{g Hg}\cdot\text{g}^{-1}$) et 0,003g de NIES 13 ($3918,4 \mu\text{g Hg}\cdot\text{g}^{-1}$), du muscle de poisson et des poils d'homme respectivement) ont été analysés au début des mesures. Pour l'analyse dans le sang, les mêmes standard et blanc que les poils ont été utilisés. Les références utilisées étaient 0,006 g DORM-2 ($4194,3 \mu\text{g Hg}\cdot\text{g}^{-1}$) et 0,006g de DOLT-3 ($3043,2 \mu\text{g Hg}\cdot\text{g}^{-1}$), du muscle et du foie de poisson respectivement.

3.5. Les isotopes stables

Trois isotopes stables ont été analysés dans les cellules sanguines et les poils : $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$. Les tissus choisis pour l'analyse apportent des informations différentes. En effet, les poils ont un renouvellement beaucoup plus lent que le foie et la graisse ce qui permet de connaître des informations plus anciennes sur l'alimentation de l'animal (Tieszen *et al.*, 1983). A titre informatif, le temps de demi-vie du carbone dans le foie est de 6,4 jours contre 47,5 jours dans les poils (Tieszen *et al.*, 1983). Les cellules sanguines quant à elles se renouvellent très rapidement. Les valeurs mesurées dans ce tissu correspondent à l'alimentation des quelques jours précédant le prélèvement.

Les poils (1,20-1,30 mg) et les cellules sanguines (2,00-2,50 mg) ont été pesés dans des cupules en étain. Environ 1,25 mg d'oxyde de tungstène (WO_3) ont été ajoutés. Des blancs (>2mg de WO_3), des références (1,20-1,30 mg de poils de barbe) et des standards (0,5 mg de IAEA-N2, de IAEA-C6 et de IAEA-S1) ont été ajoutés tous les dix échantillons. Ces références proviennent de l'Agence Internationale d'Energie Atomique (International Atomic Energy Agency (IAEA, Vienne, Autriche).

Les valeurs en isotopes stables ont été mesurées par un spectromètre de masse (IR-MS ; Isoprime100, Isoprime, UK) couplé à un analyseur élémentaire C/N/S (Elementar Vario MICRO cube) (EA-IRMS). L'analyseur élémentaire est composé d'une colonne de réduction, d'une colonne de combustion, de deux capteurs d'eau, d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector, détecteur à conductivité thermique) et d'une colonne d'adsorption. Cet appareil rend l'échantillon gazeux grâce à une combustion. La colonne de combustion est chauffée à 1150°C et de l'oxygène est injecté. Cela permet l'oxydation des composés organiques. Les gaz sont ensuite transférés vers la colonne de réduction par un gaz vecteur d'hélium. Cette dernière chauffée à 850°C permet la réduction des oxydes d'azote (NO_x) en N_2 et du SO_3 en SO_2 . La colonne d'adsorption permet de retenir les gaz par affinité. Elle est chauffée

à 40°C puis à 110°C afin de changer son affinité pour les gaz. Les gaz sont ensuite détectés un à un (N₂ suivi du CO₂ et du SO₂) par le détecteur TCD. Ensuite, le spectromètre de masse mesure les rapports isotopiques.

3.6. Analyses statistiques

Les analyses statistiques ont été réalisées à l'aide de Minitab 17 et de la version 1 de Past 3. Les graphiques des isotopes stables ont été réalisés grâce à GraphPad Prism 7. La normalité des données et l'homogénéité des variances ont été déterminées au moyen de la méthode du résidu et du test de Bartlett respectivement.

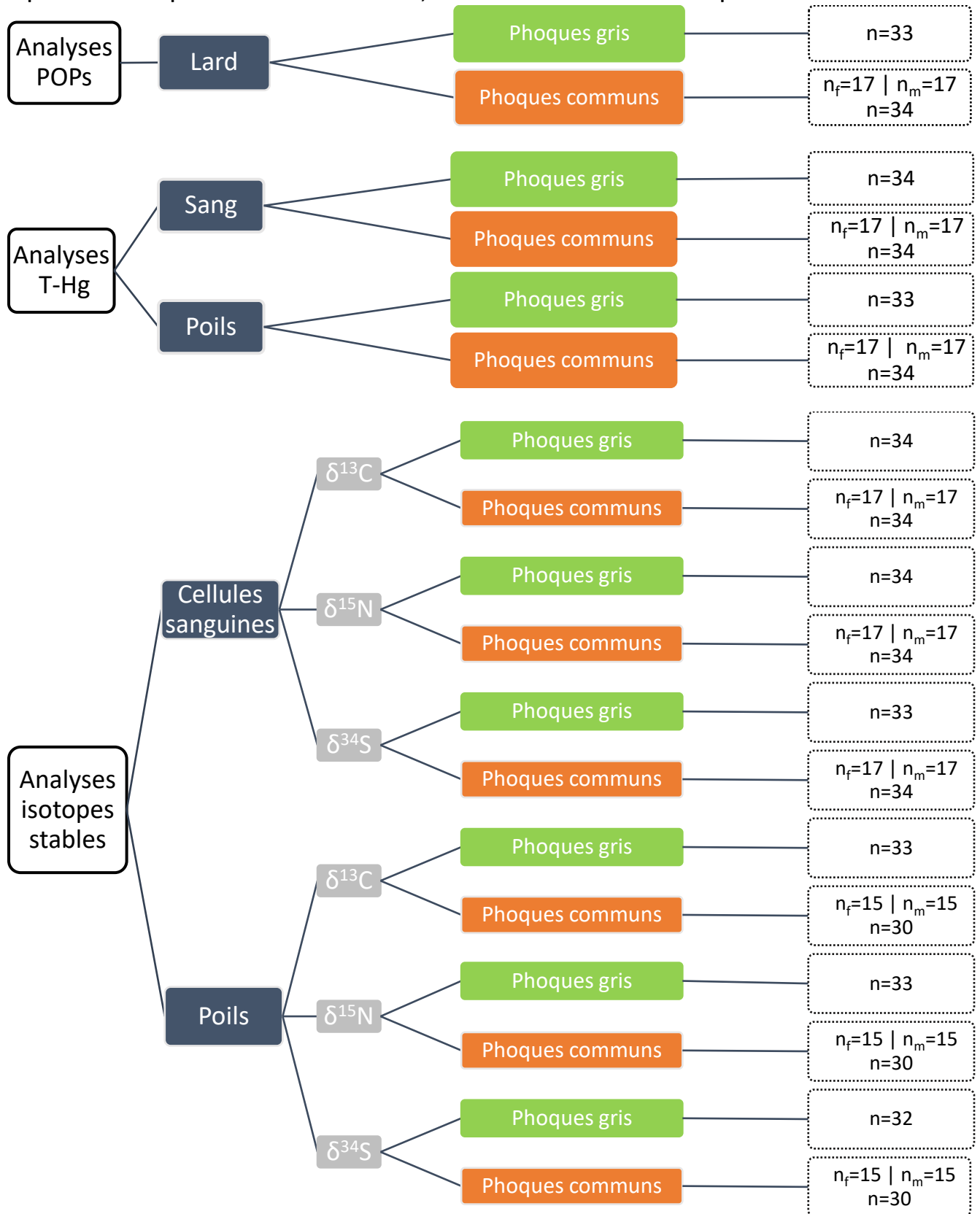
Les données ne suivant pas une distribution normale et dont l'hypothèse nulle de l'homogénéité a été rejetée ($p < 0,05$) ont subi une transformation logarithmique. Les conditions d'application ont été à nouveau vérifiées sur ces données transformées. Les données transformées ne suivant pas les conditions d'application ont été traitées par des tests non-paramétriques.

Le test de Mann-Whitney et l'ANOVA ont permis de déterminer si il existait une différence significative entre les groupes d'individus différant au niveau du sexe ou de l'espèce : différence entre phoques communs mâles et phoques communs femelles, différence entre les femelles phoques gris et les femelles phoques communs. Une ANOVA a été réalisée sur les échantillons respectant les conditions d'application alors qu'un test de Mann-Whitney a été réalisé sur les échantillons ne les respectant pas.

Une analyse en composantes principales (ACP) a également été réalisée afin de corrélérer les niveaux de contamination des divers polluants entre eux.

3.7. Schéma récapitulatif

Figure 3.2 : Représentation récapitulative des analyses réalisées dans le cadre de cette étude sur les différents échantillons de phoques gris femelles et de phoques communs prélevés sur l'île de May et sur d'Orkney respectivement. n représente le nombre d'individus, f et m sont les femelles et mâles respectivement.



4. Résultats

4.1. Polluants organiques persistants

Les phoques communs mâles présentent des concentrations en $\Sigma 6$ PCBs significativement supérieures aux concentrations mesurées chez les femelles (ANOVA, $p=0,021$).

Les concentrations en $\Sigma 6$ PCBs indicateurs, Σ PBDEs, Σ HCH et HCB chez les phoques gris femelles sont significativement supérieures aux concentrations chez les phoques communs femelles (ANOVA, Mann-Whitney, $p<0,05$).

Tableau 4.1 : Pourcentage lipidique (en %) et concentration en polluants organiques persistants (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard des phoques communs et des phoques gris d'Orkney et de l'île de May respectivement. Les valeurs sont exprimées sous la forme moyenne (médiane) \pm écart-type (minimum/maximum) n= nombre d'échantillons. *Comparaison entre les femelles phoques communs et phoques gris. ** Comparaison entre les mâles et les femelles chez les phoques communs (ANOVA). Les p-value significatives sont en gras dans le tableau.

	Phoques communs			Phoque gris	p-value
	Ensemble des individus	Mâles	Femelles	Femelles	Entre femelles*
% lipidique	87 (89) \pm 6 (73/97) n=34	89 (88) \pm 7 (73/97) n=17	88 (90) \pm 5 (78/96) n=17	90 (90) \pm 5 (74/98) n=33	<i>p=0,343</i>
		<i>p= 0,27**</i>			
$\Sigma 6$ PCBs indicateurs ⁶	1247 (948) \pm 1027 (135/3495) n=34	1647 (1686) \pm 1116 (135/3495) n =17	847 (495) \pm 768 (168/2913) n=17	1257 (1137) \pm 566 (169/2344) n=33	<i>p=0,037</i>
		<i>p= 0,021**</i>			
Σ PBDEs ⁷	17,8 (15,7) \pm 9,3 (2,7/42,5) n=34	19,44 (20,17) \pm 9,13 (6,02/42,46) n=17	16,17 (15,42) \pm 9,47 (2,73/37,73) n=17	29,7 (25,5) \pm 17,1 (12,2/100,2) n=33	<i>p=0,004</i>
		<i>p= 0,316**</i>			

⁶ $\Sigma 6$ PCB indicateurs : CB 28, CB 52, CB 101, CB 138, CB 153, CB 180

⁷ Σ PBDEs : BDE 28, BDE 47, BDE 100, BDE 99, BDE 154, BDE 153, BDE 183

Σ HCH ⁸	0,97 (0,95) \pm 0,32 (0,24/1,68) n=34	0,95 (0,87) \pm 0,3 (0,49/1,49) n=17	0,99 (0,99) \pm 0,34 (0,24/1,68) n=17	1,17 (1,17) \pm 0,24 (0,73/1,89) n=33	<i>p=0,040</i>
	<i>p= 0,733**</i>				
Σ DDT ⁹	287 (258) \pm 190 (47/798) n=34	321 (335,7) \pm 154 (52,8/518,1) n=17	253 (148,9) \pm 220,5 (47,4/797,8) n =17	239 (233) \pm 88 (57/478) n=33	<i>p=0,2042</i>
	<i>p= 0,305**</i>				
HCB	7,1 (6,4) \pm 1,5 (4,4/10,5) n=34	7,12 (7,49) \pm 1,29 (5,18/10,02) n=17	7,01 (6,27) \pm 1,77 (4,39/10,49) n=17	15,6 (11,8) \pm 10,9 (4,6/44,4) n=33	<i>p<0,001</i>
	<i>p= 0,845**</i>				
Σ Chlordanes ¹⁰	100 (98) \pm 66 (14/229) n=34	122 (123) \pm 66 (26/229) n=17	78 (48) \pm 61 (14/210) n=17	63 (63) \pm 28 (2/122) n=33	<i>p=0,631</i>
	<i>p= 0,054**</i>				
Σ MeO-PBDEs ¹¹	4,2 (3,6) \pm 2,9 (1/16) n=34	3,5 (3,4) \pm 1,7 (1,0/6,6) n=17	4,9 (3,9) \pm 3,6 (1,6/16,0) n=17	4,1 (4,2) \pm 1,8 (1/11) n=33	<i>p=0,304</i>
	<i>p= 0,159**</i>				

⁸ Σ HCH : α -HCH, β -HCH, γ -HCH

⁹ Σ DDT : pp-DDE, pp-DDD, pp-DDT

¹⁰ Σ Chlordanes : OxC, TN, CN, TC, CC

¹¹ Σ MeO-PBDEs : 2-MeO-BDE68, 2-MeO-BDE68

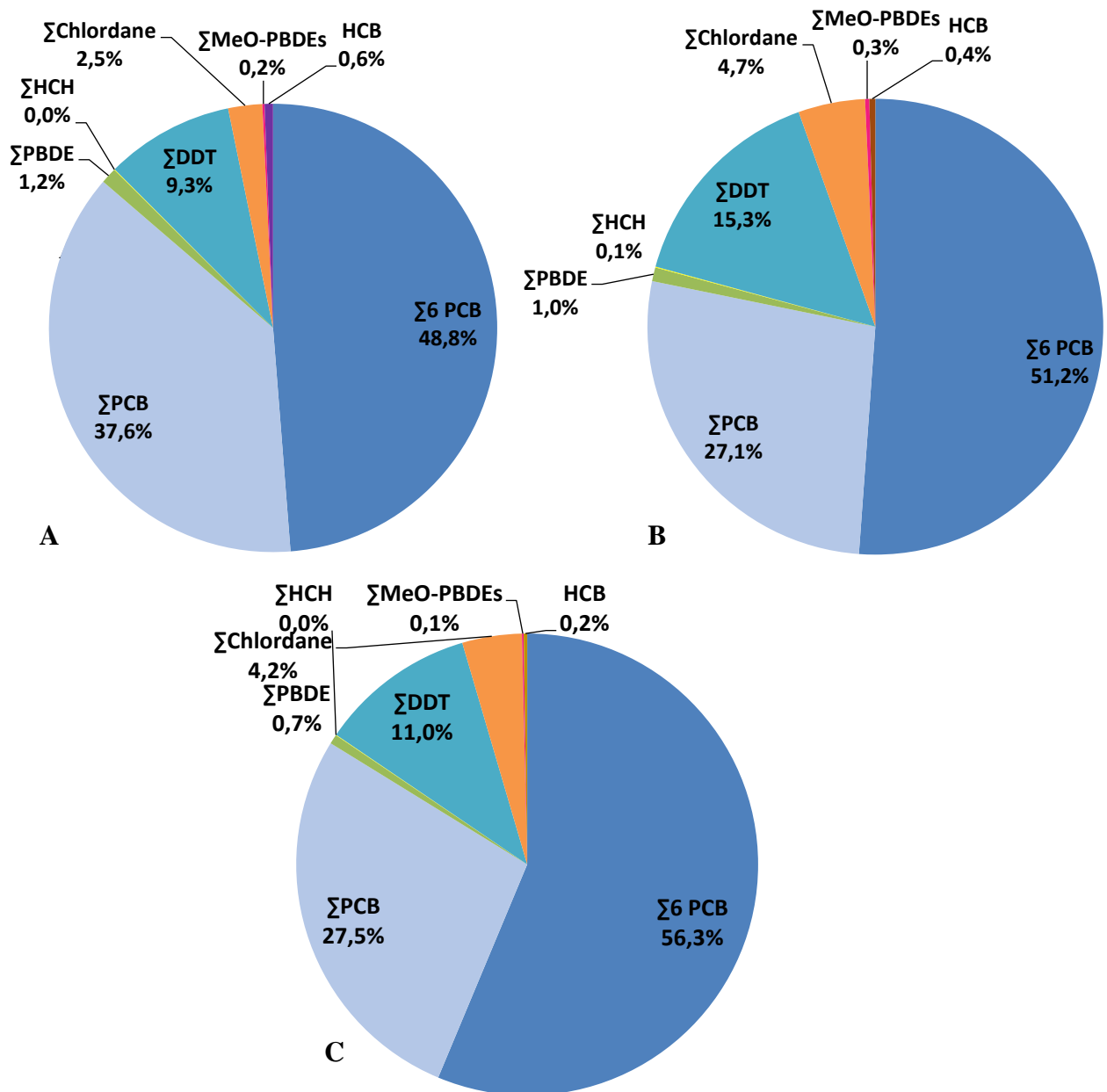


Figure 4.1 : Proportion massique (%) en $\Sigma 6$ PCBs, Σ PCBs¹², Σ PBDEs, Σ DDT, HCB, Σ HCH, Σ Chlordanes et Σ MeO-PBDEs chez les femelles phoques gris (A), les femelles phoques communs (B) et les mâles phoques communs (C) prélevés respectivement sur Orkney et sur l'île de May.

Les 6 PCBs indicateurs sont les composés présents en majorité : leurs concentrations représentent 48,8%, 51,2% et 56,3% de l'ensemble des POPs analysés chez les femelles phoques gris, les femelles phoques communs et les mâles phoques communs respectivement (Figure 4.1). Plusieurs facteurs peuvent influencer les concentrations en POPs comme la taille, la masse, le pourcentage lipidique, le régime alimentaire, l'habitat et la position trophique. Ces facteurs de variation sont développés plus

¹² Σ PCBs : CB 49, CB 47, CB 74, CB 66, CB 99, CB 105, CB 118, CB 110, CB 149, CB 146, CB 187, CB 183, CB 128, CB 177, CB 171, CB 156, CB 170, CB 199, CB 196/203, CB 194, CB 206, CB 209

loin dans ce travail (cfr. 4.3. Sources de variation des concentrations en polluants dans les tissus des phoques communs et des phoques gris).

4.1.1. Profil de contamination des 6 PCBs indicateurs

Tous les congénères recherchés ont été détectés et quantifiés à l'exception du CB 28. Il possède des concentrations inférieures à la LOQ ou n'a pas été détecté. Le CB 153 est le congénère le plus présent pour l'ensemble des individus échantillonnés. A lui seul, il représente 51%, 62% et 55% des concentrations en 6 PCBs indicateurs chez les phoques gris, les phoques communs mâles et les phoques communs femelles respectivement.

Les concentrations des congénères CB 28*, CB 52*, CB 101, CB 138 et CB 153 ne diffèrent pas significativement entre les femelles des deux espèces (ANOVA et Mann-Withney, $p > 0,05$, Figure 4.2) contrairement au CB 180 qui est significativement différent (ANOVA, $p < 0,05$, Figure 4.2).

Les concentrations des congénères CB 28*, CB 52 et CB 101 ne diffèrent pas entre les phoques communs mâles et femelles (ANOVA et Mann-Withney*, $p > 0,05$, Figure 4.2). Les mâles présentant des concentrations significativement plus élevées en CB 138, CB 153 et CB 180 que les femelles (ANOVA, $p < 0,05$, Figure 4.2).

Les graphiques des profils de contamination utilisent les médianes et non les moyennes. En effet, certains tests utilisés dans ce travail sont des tests non-paramétriques (Mann-Withney). La médiane représente mieux la population dans ce type de tests (Y. Brostaux, communication orale). L'annexe 1 présente les moyennes, les écart-types, les médianes, les minima et les maxima de tous les POPs analysés.

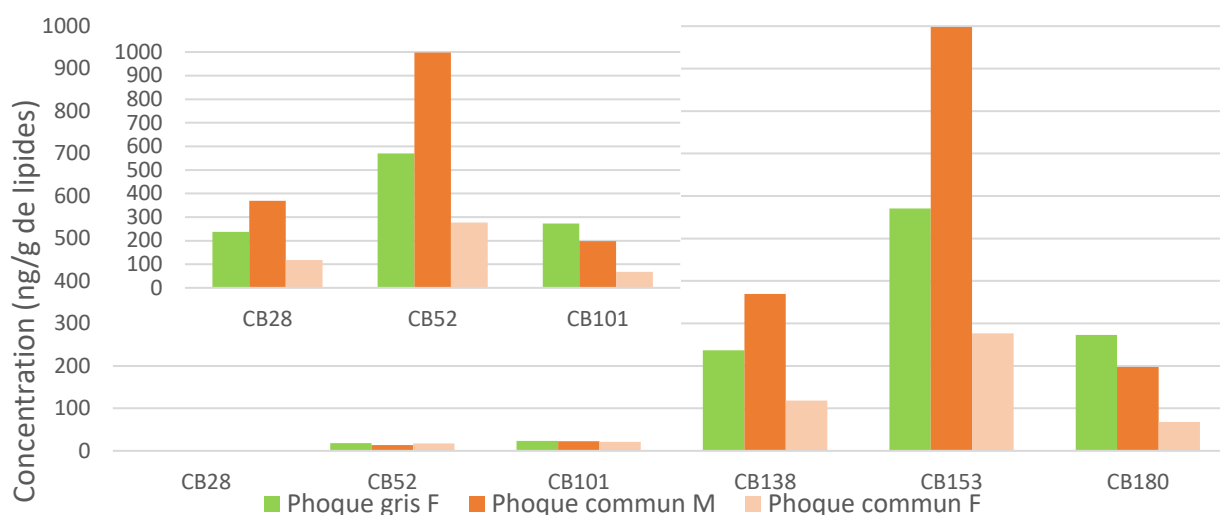


Figure 4.2 : Concentrations médianes du CB 28, CB 52, CB 101 , CB 138, CB 153 et CB 180 (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard des phoques gris (femelles) et des phoques communs (mâles et femelles) prélevés sur l’île de May et sur Orkney respectivement.

Chez les phoques communs, les hexachlorés et les heptachlorés sont significativement différents entre les mâles et les femelles (ANOVA, $p < 0,05$, tableau 4.2). Chez les femelles, seuls les heptachlorés sont significativement différents entre les phoques communs et les phoques gris (ANOVA, $p < 0,05$, tableau 4.2). Les hexachlorés sont les plus représentés parmi les 3 groupes de phoques suivis par les heptachlorés (Figure 4.3).

Tableau 4.2 : Valeurs des p-values discriminant les phoques communs mâles des femelles et les femelles phoques communs des femelles phoques gris. (Mann-Withney ; ANOVA) Les p-value significatives sont en gras dans le tableau

Degré de chloration	Congénères	p-value phoques communs mâles et femelles	p-value femelles phoques communs et phoques gris
Trichlorés	CB 28	<i>$p=0,7048$</i>	<i>$p=0,3785$</i>
Tétrachlorés	CB 52	<i>$p=0,859$</i>	<i>$p=0,2349$</i>
Pentachlorés	CB 101	<i>$p=0,628$</i>	<i>$p=0,381$</i>
Hexachlorés	CB 138, CB 153	<i>$p=0,034$</i>	<i>$p=0,179$</i>
Heptachlorés	CB 180	<i>$p=0,020$</i>	<i>$P < 0,001$</i>

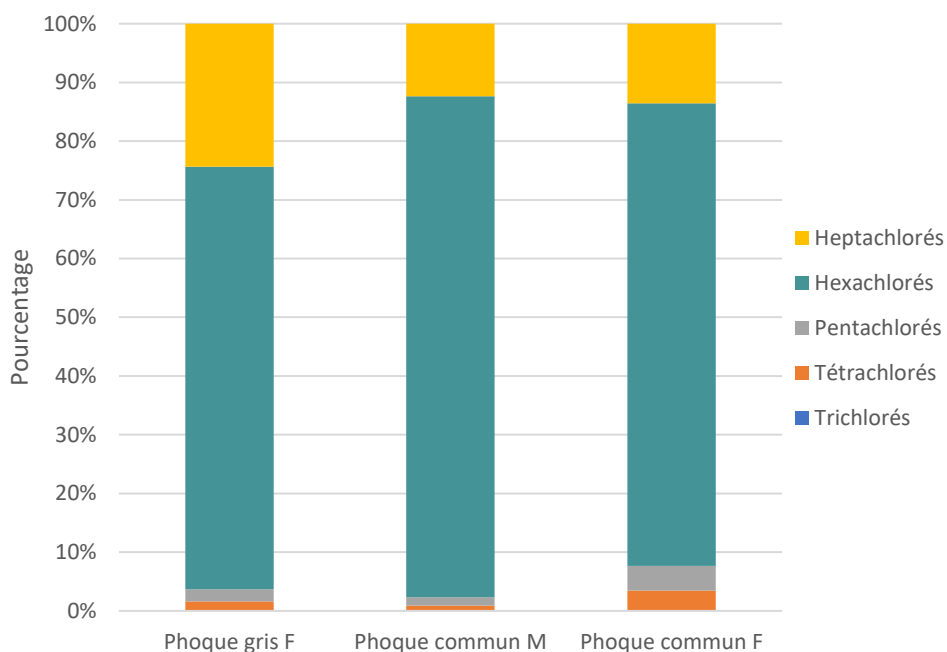


Figure 4.3 : Pourcentage des différents congénères des 6 PCBs indicateurs (médianes) regroupés selon leur degré de chloration retrouvés dans le lard chez les phoques gris femelles, les phoques communs mâles et les phoques communs femelles prélevés sur l’île de May et sur Orkney respectivement.

4.1.2. Profil de contamination en PBDEs

Tous les congénères recherchés ont été détectés et quantifiés à l’exception du BDE 28 et BDE 183. Les concentrations sont inférieures à la LOQ ou n’ont pas été détectées.

Le congénère BDE 47 est le congénère le plus présent pour l’ensemble des individus échantillonnés (Figure 4.4). Il représente à lui seul 60%, 49% et 60% des concentrations en Σ PBDEs chez les individus phoques gris femelles, phoques communs mâles et phoques commun femelles respectivement. Le BDE 100 est le deuxième congénère le plus présent avec des concentrations de 25%, 24% et 19% de l’ensemble des PBDEs chez les phoques gris femelles, les phoques communs mâles et les phoques communs femelles respectivement.

Les concentrations en BDE 28 et BDE 183 ne diffèrent pas significativement entre les espèces, ni entre les mâles et les femelles. Chez les femelles phoques gris, les concentrations en BDE 47, BDE 100 et BDE 154 sont significativement supérieures à celles des phoques communs (ANOVA, $p < 0,05$) (Figure 4.4).

Chez les phoques communs, il n’y a pas de différence significative entre les mâles et les femelles (ANOVA, $p > 0,05$). De plus, chez les individus phoques communs, les concentrations en BDE 28 sont toutes identiques et inférieures à la LOQ à l’exception de 4 individus (2 mâles et 2 femelles). En ce qui concerne les concentrations en BDE 183, celles-ci sont toutes inférieures à la LOQ.

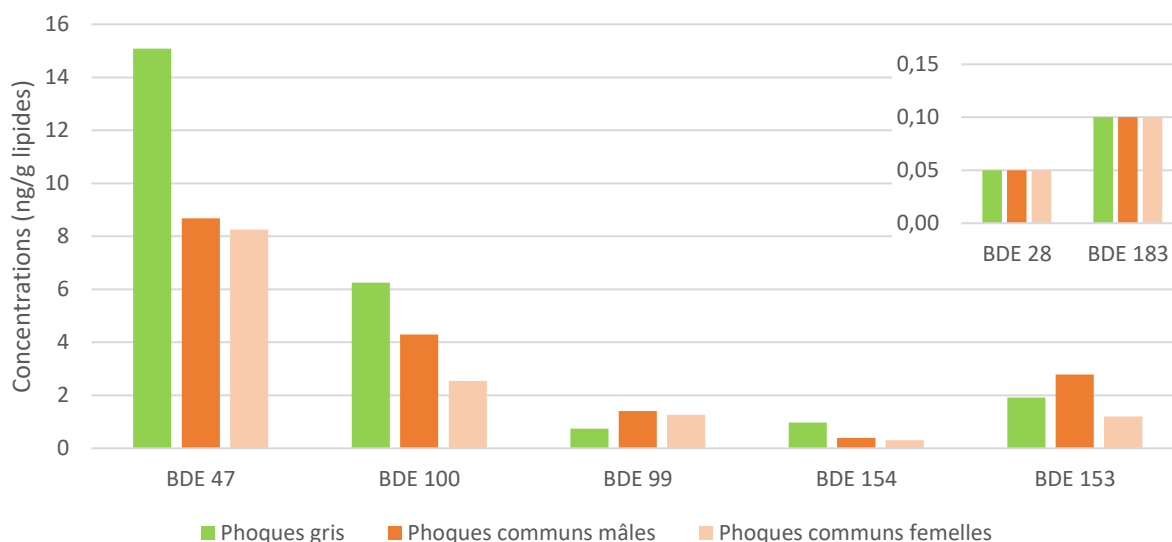


Figure 4.4 : Concentrations médianes des BDE 47, BDE 100, BDE 99, BDE 154 et BDE 153 (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard chez les phoques gris (femelles) et chez les phoques communs (mâles et femelles) prélevé sur l'île de May et sur Orkney respectivement.

Les concentrations en hexaBDE et en pentaBDE sont significativement différentes entre les femelles phoques communs et les femelles phoques gris (ANOVA, $p < 0,05$, tableau 4.3). Chez les phoques communs, seules les concentrations en tétraBDEs sont significativement différentes entre les femelles et mâles de cette espèce (ANOVA, $p < 0,05$, tableau 4.3).

Les tétraBDEs sont les plus représentés parmi les 3 groupes de phoques suivis par les pentaBDEs (Figure 4.5).

Tableau 4.3 : Valeurs des p-values des PBDEs discriminant les phoques communs mâles des femelles et les femelles phoques communs des femelles phoques gris. (Mann-Withney* ; ANOVA). Les p-value significatives sont en gras dans le tableau.

Degré de bromation	Congénères	p-value phoques communs mâles et femelles	p-value femelles phoques communs et phoques gris
TriBDE	BDE 28	$p=0,9266$ (*)	$p=0,7305$
TétraBDE	BDE 47	$p=0,002$	$p=0,592$
PentaBDE	BDE 99, BDE 100	$p=0,190$	$p=0,022$
HexaBDE	BDE 153, BDE 154	$p=0,129$	$p=0,026$
HeptaBDE	BDE 183	NA	NA

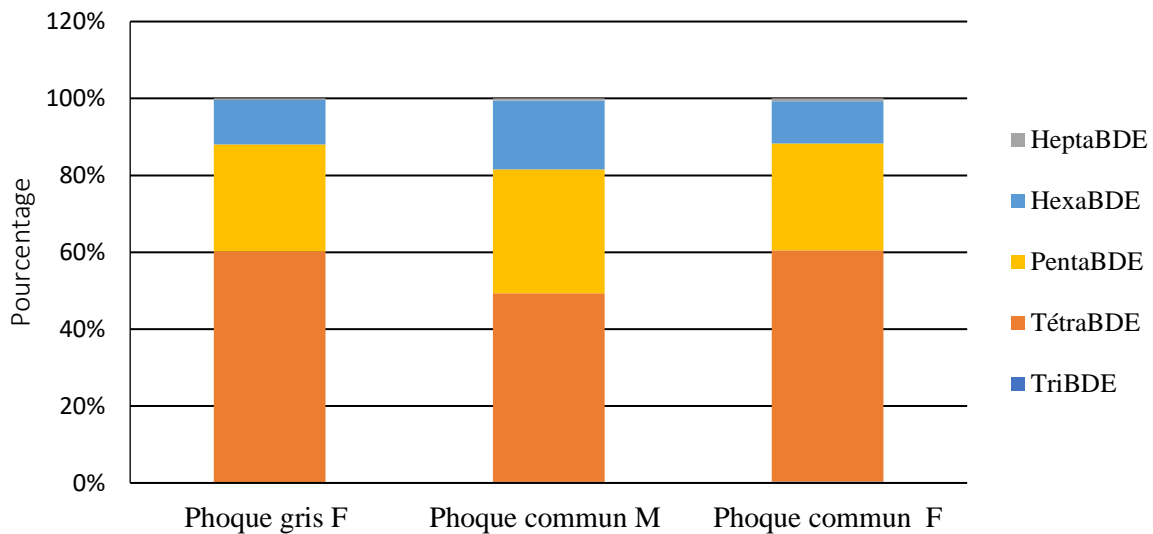


Figure 4.5 : Pourcentage des différents congénères des PBDEs (médianes) regroupés selon leur degré de bromation dans le lard des phoques gris femelles, des phoques communs mâles et des phoques communs femelles prélevés sur l'île de May et sur Orkney respectivement.

4.1.3. Profil de contamination en pesticides organochlorés

Tous les pesticides organochlorés ont été détectés et quantifiés à l'exception du γ -HCH. Des concentrations inférieures à la LOQ ont été observées.

Toutes les concentrations en pesticides organochlorés ne sont pas significativement différentes entre les phoques communs mâles et les femelles (ANOVA, $p > 0,05$). Les concentrations en β -HCH et en HCB sont significativement supérieures chez les femelles phoques gris par rapport aux femelles phoques communs (ANOVA pour β -HCH, $p < 0,05$; Mann-Withney pour HCB, $p < 0,05$) (Figure 4.6). Les concentrations en α -HCH ne sont pas significativement différentes entre les femelles des deux espèces (ANOVA et Mann-Withney, $p < 0,05$).

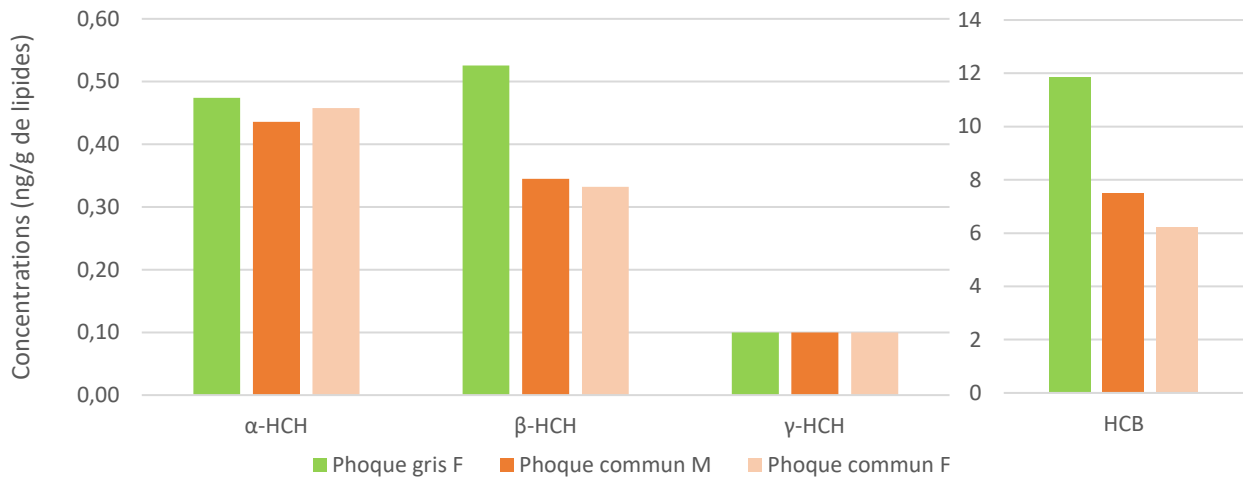


Figure 4.6 : Concentrations médianes des α -HCH, β -HCH, γ -HCH et HCB ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipides) dans le lard des phoques gris (femelles) et des phoques communs (mâles et femelles) prélevés sur l'île de May et sur Orkney respectivement.

Les concentrations en p,p' -DDT, p,p' -DDE et p,p' -DDD ne sont pas significativement différentes entre les phoques communs mâles et femelles (ANOVA, $p > 0,05$). Cependant, les concentrations en p,p' -DDD sont significativement différentes entre les femelles phoques gris et les femelles phoques communs (ANOVA, $p < 0,05$). Pour les autres métabolites, les concentrations sont similaires entre les femelles des deux espèces (ANOVA pour p,p' -DDT, $p > 0,05$; Mann-Whitney pour p,p' -DDE, $p > 0,05$). De plus, les analyses montrent que le p,p' -DDE est le plus prépondérant des DDT retrouvés chez tous les individus : il représente 87%, 92% et 88% de la Σ DDT chez les phoques gris, les phoques communs mâles et les phoques communs femelles respectivement (Figure 4.7).

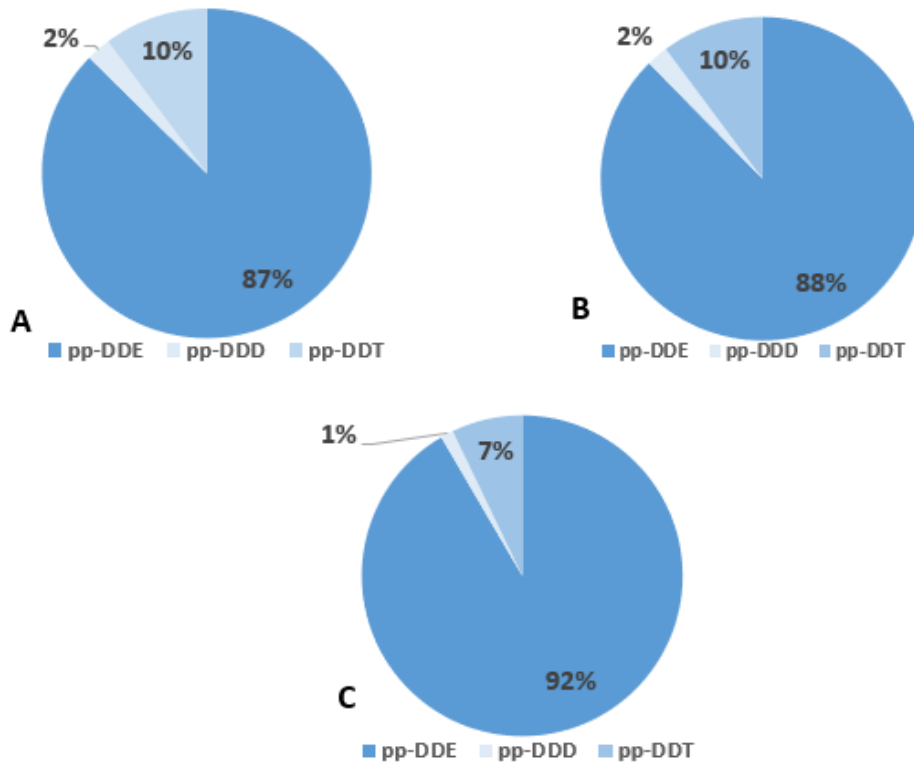


Figure 4.7 : Concentrations médianes en % des DDT ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipides) dans le lard des phoques gris (A) (femelles) et des phoques communs femelles (B) et mâles (C) prélevés sur l'île de May et sur Orkney respectivement.

4.1.4. *Profil de contamination en chlordanes*

Tous les chlordanes ont été détectés et quantifiés. Les OxC sont les chlordanes présents en majorité chez les individus : ils représentent 48%, 52% et 46% des chlordanes respectivement chez les phoques gris femelles, les phoques communs mâles et les phoques communs femelles. Les TN sont retrouvés en majorité après les OxC : ils représentent 37%, 44% et 46% respectivement.

Les concentrations en CN, TC et CC chez les femelles phoques gris sont significativement plus élevées que celles des femelles phoques communs (ANOVA, $p < 0,05$) (Figure 4.8). Chez les phoques communs, les concentrations en chlordanes ne sont pas significativement différentes entre les mâles et les femelles à l'exception des OxC (ANOVA, $p < 0,05$).

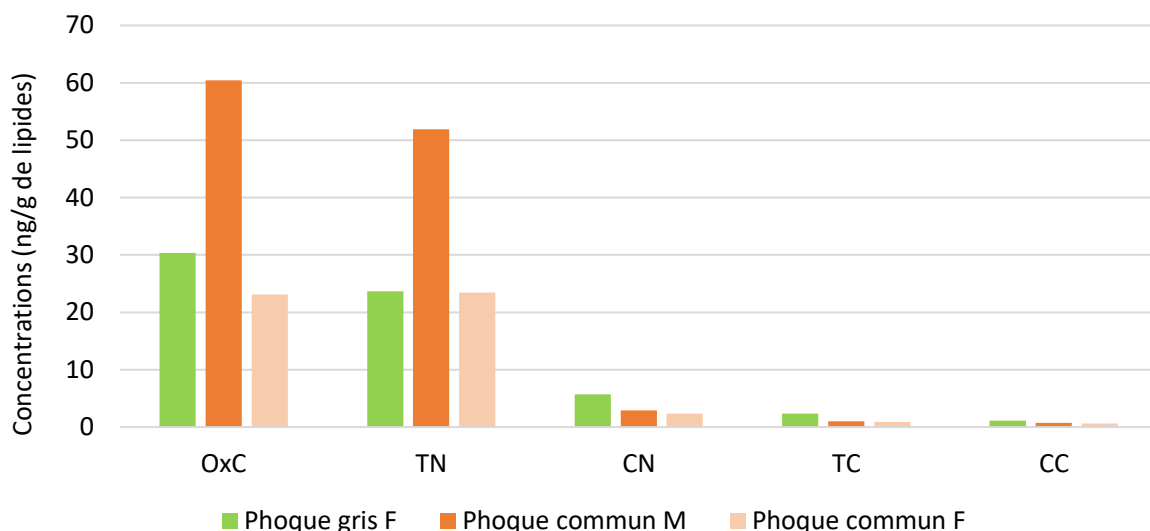


Figure 4.8 : Concentrations médianes des Chlordanes (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard des phoques gris (femelles) et des phoques communs (mâles et femelles) prélevés sur l'île de May et sur Orkney respectivement.

4.1.5. Profil de contamination en PBDEs méthoxylés

Tous les MeO-PBDEs ont été détectés et quantifiés. Le 6-MeO-BDE 47 est le MeO-PBDEs majoritairement retrouvé chez les individus : il représente 81%, 69% et 72% des MeO-PBDEs chez les phoques gris femelles, les phoques communs mâles et les phoques communs femelles respectivement. Les concentrations en 2-MeO-BDE 68 sont significativement différentes entre les femelles phoques communs et phoques gris (ANNOVA, $p < 0,05$) contrairement aux concentrations en 6-MeO-BDE47 (ANNOVA, $p > 0,05$) (Figure 4.9). Les concentrations en MeO-PBDEs ne sont pas significativement différentes entre les phoques communs mâles et les femelles.

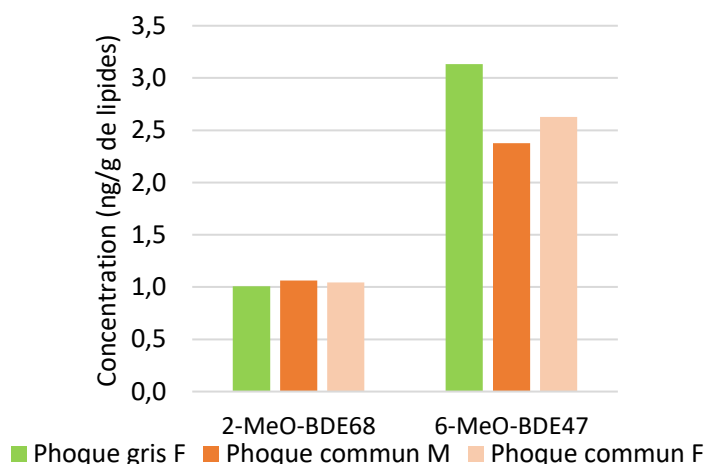


Figure 4.9 : Concentrations médianes des Chlordanes (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard des phoques gris (femelles) et des phoques communs (mâles et femelles) prélevés sur l'île de May et sur Orkney respectivement.

4.2. Le mercure

Le mercure total (T-Hg) a été détecté et quantifié dans le sang et dans les poils de l'ensemble des individus (Tableau 4.4).

Les concentrations en T-Hg dans les poils des phoques communs mâles sont significativement supérieures à celles détectées dans les poils des phoques communs femelles (ANOVA, $p < 0,05$, Tableau 4.4). Aucune différence significative de concentrations en T-Hg dans le sang des phoques communs mâles et femelles n'est observée (ANOVA, $p > 0,05$, Tableau 4.4). Les concentrations en T-Hg dans les poils et le sang des femelles phoques gris ne sont pas significativement différentes de celles des femelles phoques communs (ANOVA, $p > 0,05$).

Tableau 4.4 : Concentrations en mercure ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ dw}$) dans les poils et le sang des phoques communs (mâles et femelles) et des phoques gris (femelles) prélevés respectivement sur Orkney et sur l'île de May. Les valeurs sont exprimées sous la forme moyenne (médiane) \pm écart-type (minimum/maximum) n= nombre d'échantillons. Les p-value entre les 2 sexes des phoques communs ainsi que les p-value entre les femelles des deux espèces ont été calculées (ANOVA). *Comparaison entre les femelles phoques communs et phoques gris. ** Comparaison entre les mâles et les femelles chez les phoques communs (ANOVA). Les p-value significatives sont en gras dans le tableau.

Sexe	Phoque commun			Phoque gris	p-value
	Ensemble des individus	Mâle	Femelle	Femelle	Entre femelles
Poils	7365 (6721) \pm 3233 (3207/18198) N=34	8516 (7678) \pm 2889 (5794/18198) N=17	6214 (5461) \pm 3225 (3207/17123) N=17	6427 (4640) \pm 4695 (1353/17913) N=33	<i>$p=0,868^*$</i>
		<i>$p=0,036^{**}$</i>			
Sang	392 (371) \pm 143,1 (179,3/970,2) N=34	427,6 (423,3) \pm 91,3 (278,7/577,4) N=17	357 (329) \pm 177 (179,3/970,2) N=17	300 (272) \pm 148 (122/945) N=34	<i>$p=0,237^*$</i>
		<i>$p=0,151^{**}$</i>			

Plusieurs facteurs peuvent influencer les concentrations en T-Hg comme la taille, la masse et la valeur en isotopes stables. Ces facteurs de variation sont développés plus loin dans ce travail (cfr. 4.3. Sources de variation des concentrations en polluants dans les tissus des phoques communs et des phoques gris).

4.3. Sources de variation des concentrations en polluants dans les tissus des phoques communs et des phoques gris

4.3.1. Position trophique

a. Les isotopes stables

Dans les cellules sanguines, les valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{34}\text{S}$ chez les femelles phoques gris sont significativement différentes des valeurs mesurées chez les femelles phoques communs. Dans les poils, les valeurs en $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{34}\text{S}$ des femelles phoques gris sont significativement différentes de celles des phoques communs (ANOVA et Mann-Withney, $p < 0,05$, Tableau 4.5).

Chez les phoques communs, seules les valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ dans les cellules sanguines sont significativement différentes entre les mâles et les femelles (ANOVA, Mann-Withney*, $p > 0,05$, Tableau 4.5).

Tableau 4.5 : Valeurs en $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{34}\text{S}$ dans les cellules sanguines et les poils des phoques communs (mâles et femelles) et des phoques gris (femelles) prélevés sur Orkney et sur l'île de May respectivement. Les valeurs sont exprimées sous la forme moyenne (médiane) \pm écart-type (minimum/maximum) n= nombre d'échantillons. Les p-value entre les 2 sexes des phoques communs ainsi que les p-value entre les femelles des deux espèces ont été calculées (ANOVA et Mann-Withney*). Les p-value significatives sont en gras dans le tableau. Les p-value calculées grâce à un test non-paramétrique sont marquées d'un astérisque *.

	Phoques communs			Phoques gris	p-value
Sexe	Ensemble des individus	Mâles	Femelles	Femelles	Entre femelles
CELLULES SANGUINES (BC)					
$\delta^{13}\text{C}$	-17,6 (-17,5) \pm 0,08 (-18,6/-16,4) n=34	-17,6 (-17,5) \pm 0,07 (-18,0/-17,0) n=17	-17,6 (-17,5) \pm 0,15 (-18,6/-16,4) n=17	-17,8 (-17,9) \pm 0,07 (-18,8/-17,0) n=34	<i>p=0,1975*</i>
		<i>p=0,9177*</i>			
$\delta^{15}\text{N}$	15,9 (9,8) \pm 0,09 (14,6/16,9) n=34	16,1 (16,1) \pm 0,11 (15,2/16,9) n=17	15,6 (15,8) \pm 0,11 (14,6/16,3) n=17	13,4 (13,2) \pm 0,12 (12,7/15,7) n=34	<i>p<0,001</i>
		<i>p=0,005</i>			

$\delta^{34}\text{S}$	9,7 (9,8) \pm 0,28 (6,5/12,4) n=34	9,6 (9,5) \pm 0,36 (6,5/12,0) n=17	9,8 (10,1) \pm 0,4 (6,6/12,4) n=17	14,6 (14,6) \pm 0,89 (12,1/16,9) n=33	<i>p</i><0,001*
		<i>p</i> =0,783			
POILS					
$\delta^{13}\text{C}$	-16,4 (-16,6) \pm 0,43 (-17,0/-14,8) n=30	-16,5 (-16,6) \pm 0,27 (-16,9/-16,0) n=15	-16,4 (-16,5) \pm 0,54 (-17,0/-14,7) n=15	-16,7 (-16,8) \pm 0,07 (-17,5/-16,0) n=33	<i>p</i>=0,010
		<i>p</i> =0,476			
$\delta^{15}\text{N}$	15,3 (15,3) \pm 0,14 (13,7/16,7) n=30	15,3 (15,2) \pm 0,19 (14,4/16,7) n=15	15,3 (15,4) \pm 0,85 (13,7/16,6) n=15	16,3 (16,1) \pm 0,90 (14,8/18,7) n=33	<i>p</i>=0,001
		<i>p</i> =0,995			
$\delta^{34}\text{S}$	14,2 (14,3) \pm 1,2 (8,9/15,5) n=30	14,4 (14,2) \pm 0,13 (13,8/15,4) n=15	14,1 (14,5) \pm 0,43 (8,9/15,5) n=15	15,7 (15,6) \pm 0,21 (12,5/18,2) n=32	<i>p</i>=0,001
		<i>p</i> =0,519			

- Dans les cellules sanguines

Les valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ pour l'ensemble des individus sont comprises entre -19,0 et -16,0 ‰ (Figure 4.10). Les valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ mesurées dans les cellules sanguines des femelles ne diffèrent pas significativement entre les deux espèces. Pour l'ensemble des individus, elles sont comprises entre 12 et 18‰ : entre 12 et 14‰ pour les phoques gris et entre 14 et 18‰ pour les phoques communs (Figure 4.10). Les deux espèces ont des compositions isotopiques bien distinctes dans les cellules sanguines. Seuls 3 phoques gris femelles se retrouvent dans le groupe des phoques communs femelles : n°72448, n°73513, n°74904. Leur composition isotopique dépassent les 14‰ alors que la composition des autres individus de la même espèce n'excèdent pas les 14‰ (Figure 4.10).

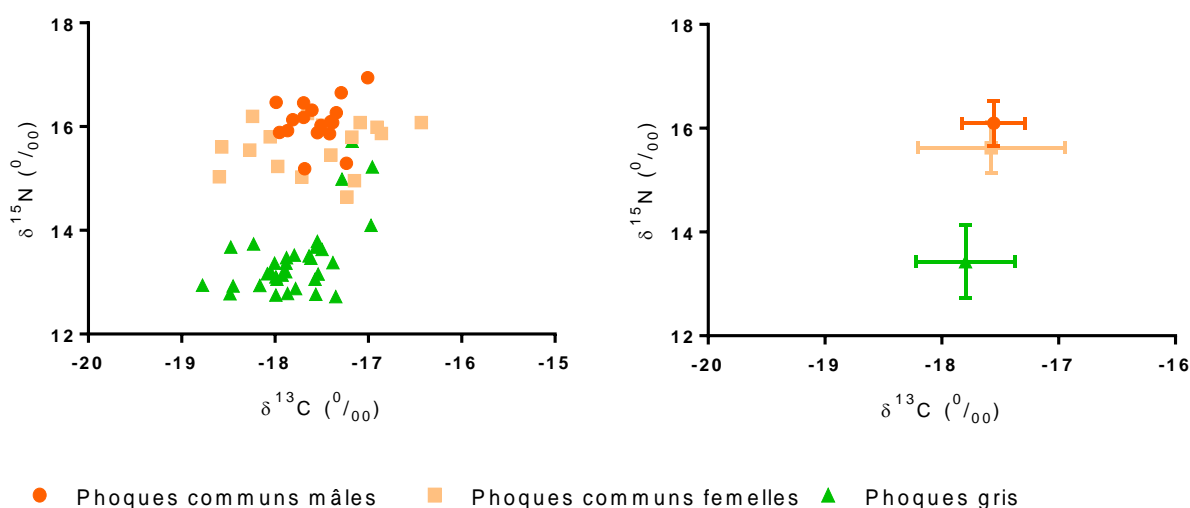


Figure 4.10 : Valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ (‰) en fonction des valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ (‰) dans les cellules sanguines des phoques communs (mâles et femelles) et des phoques gris (femelles) prélevés sur Orkney et sur l'île de May respectivement. Valeurs individuelles à gauche, valeurs moyennes et écart-type à droite.

Les phoques gris ont des valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ significativement supérieures aux phoques communs (Figure 4.11). Pour l'ensemble des individus, elles sont comprises entre 5,0 et 18,0‰ : entre 5,0 et 13,0‰ chez les phoques communs et entre 13,0 et 17,0‰ chez les phoques gris (Figure 4.11). Les deux espèces ont des compositions isotopiques dans les cellules sanguines bien distinctes (Figure 4.11). Les deux espèces sont bien distinctes au niveau des valeurs en $\delta^{34}\text{S}$. Seul le phoques gris n°59074 possède des valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ inférieures à 13,0‰ (12,55‰). Il a une composition isotopique en $\delta^{34}\text{S}$ semblable à celle des phoques communs.

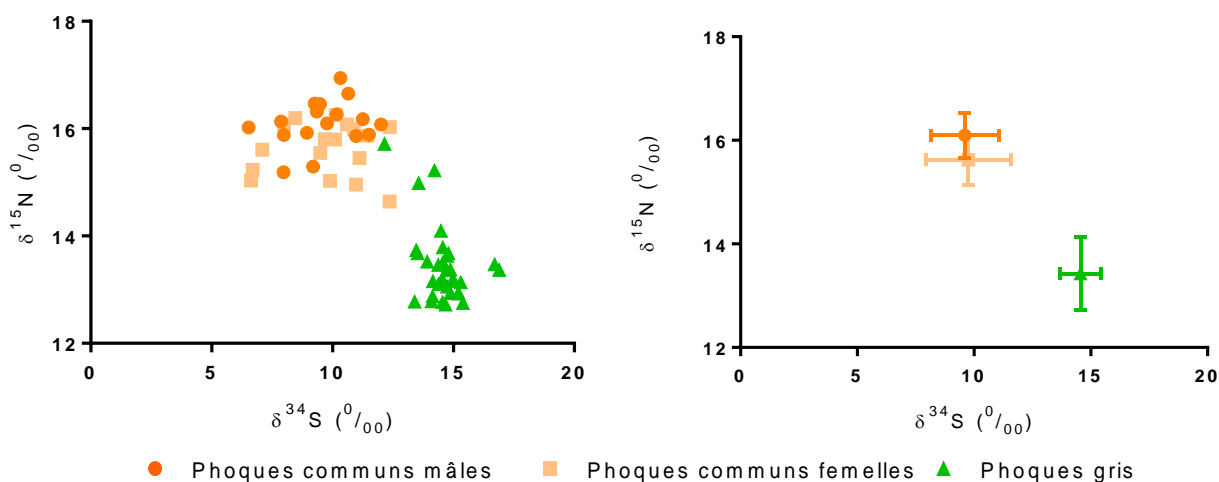


Figure 4.11 : Valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ (‰) en fonction des valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ (‰) dans les cellules sanguines des phoques communs (mâles et femelles) et des phoques gris (femelles) prélevés sur Orkney et sur l'île de May respectivement. Valeurs individuelles à gauche, valeurs moyennes et écart-type à droite.

- Dans les poils

Les valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ pour l'ensemble des individus sont comprises entre -18,0 et -14,7‰ : elles sont comprises entre -17,0 et -14,8‰ chez les phoques communs et entre -17,5 et -16,0‰ chez les phoques gris (Figure 4.12). Un individu phoque commun femelle (n°42858) possède une valeur en $\delta^{13}\text{C}$ supérieure à celles des autres individus. Sa valeur est de -14,8‰ alors que les autres individus ne dépassent pas des valeurs de -15,9‰ (Figure 4.12).

Les valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ sont comprises entre 13,7 et 18,7‰ : entre 13,7 et 16,7‰ chez les phoques communs et entre 14,8 et 18,7‰ chez les phoques gris (Figure 4.12). Chez les phoques gris, trois individus possèdent des valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ dans les poils supérieures aux autres individus : n° 74904, n°73513, n° 74695. Les deux premiers individus sont ceux possédant également des valeurs élevées en $\delta^{15}\text{N}$ dans les cellules sanguines.

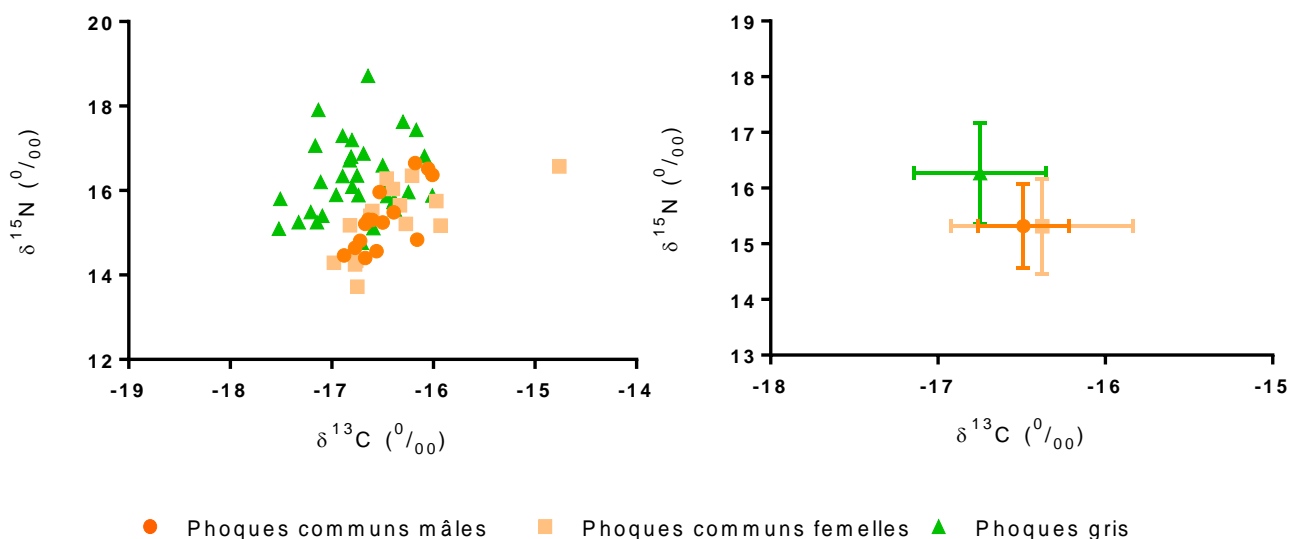


Figure 4.12 : Valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ (‰) en fonction des valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ (‰) dans les poils des phoques communs (mâles et femelles) et des phoques gris (femelles) prélevés sur Orkney et sur l'île de May respectivement. Valeurs individuelles à gauche, valeurs moyennes et écart-type à droite.

Les valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ pour l'ensemble des individus sont comprises entre 8,9 et 18,2‰ (Figure 4.13). Elles sont comprises entre 8,9 et 15,5‰ chez les phoques communs et entre 12,5 et 18,2‰ chez les phoques gris (Figure 4.13). Deux individus phoques communs femelles possèdent des valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ inférieures à celles des autres individus. Les individus n°42858 et n°42855 possèdent des valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ de 8,9 et 11,98‰ respectivement alors que les autres individus dépassent les 13,73‰ (Figure 4.13). L'individu n°42858 est l'individu possédant également des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ supérieures aux valeurs des autres individus (Figure 4.13).

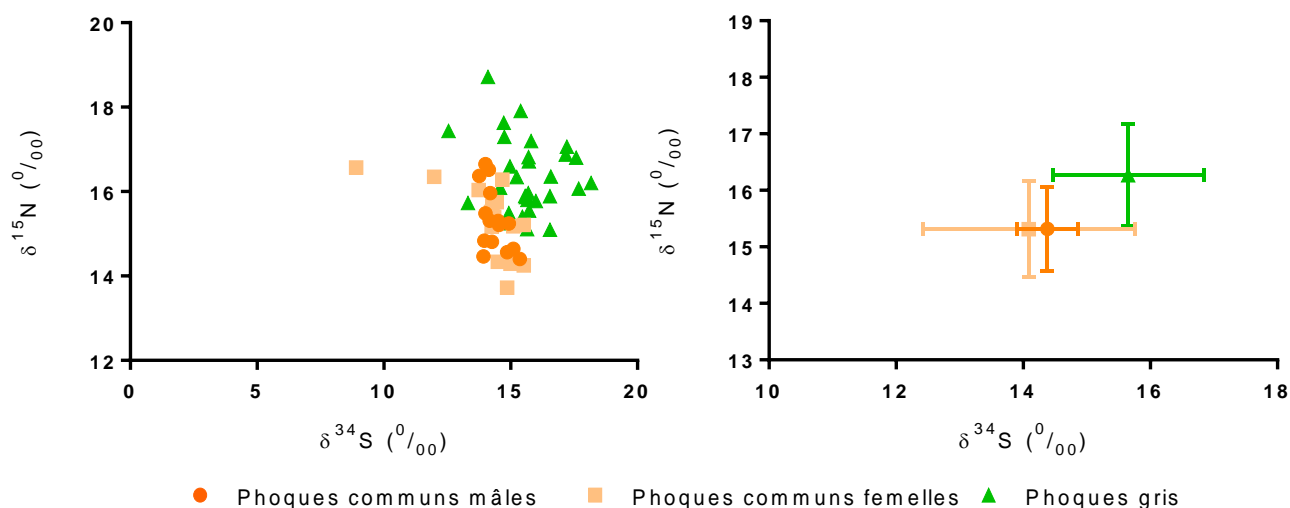


Figure 4.13 : Valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ (‰) en fonction des valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ (‰) dans les poils des phoques communs (mâles et femelles) et des phoques gris (femelles) prélevés sur Orkney et sur l'île de May respectivement. Valeurs individuelles à gauche, valeurs moyennes et écart-type à droite.

b. Corrélations entre le mercure et les variables isotopiques

Il n'existe aucune corrélation entre la concentration en T-Hg et les valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ chez les deux espèces de phoques ($r < 0,5$). Une corrélation entre les valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ et en $\delta^{34}\text{S}$ est observée dans les deux types de tissus (Tableau 4.5).

Tableau 4.5 : Corrélations (r) entre la concentration en T-Hg et la composition isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$) dans les poils et le sang des phoques gris et des phoques communs prélevés sur l'île de May et sur Orkney respectivement. Les corrélations sont en bleu dans le tableau.

	Poils				Sang			
	T-Hg	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{34}\text{S}$	T-Hg	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{34}\text{S}$
T-Hg	1				1			
$\delta^{13}\text{C}$	0,30	1			0,25	1		
$\delta^{15}\text{N}$	0,49	0,15	1		0,49	0,40	1	
$\delta^{34}\text{S}$	-0,32	-0,60	0,01	1	-0,37	-0,12	-0,82	1

Dans les poils et dans le sang, la concentration en T-Hg est proportionnelle aux valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ et en $\delta^{13}\text{C}$ et inversement proportionnelle aux valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ (Figure 4.14 - 4.19).

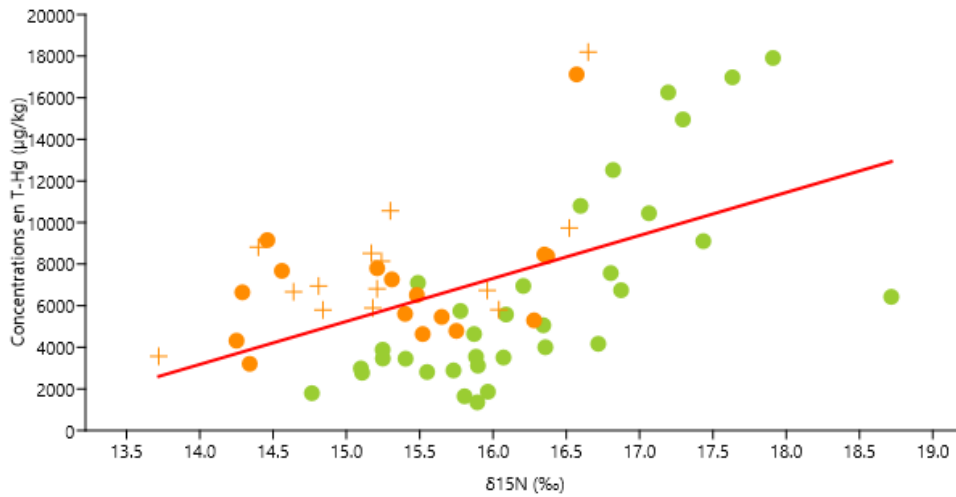


Figure 4.14 : Concentrations en mercure (T-Hg en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) en fonction des valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ dans les poils des phoques communs (Orange) et des phoques gris (Vert) d'Orkney et de l'île de May respectivement. Coefficient de détermination : $r^2=0,24$. Equation de la droite : $y=2067x-25756$.

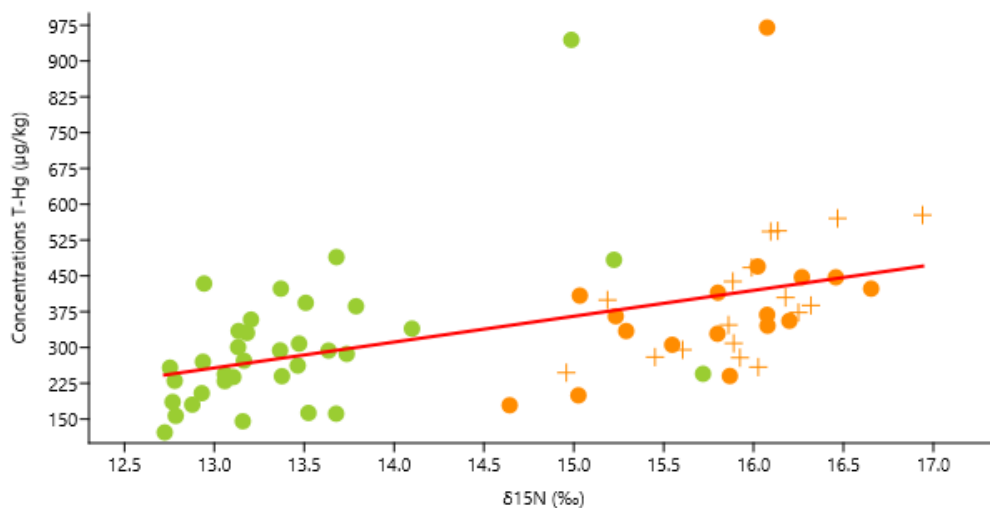


Figure 4.15 : Concentrations en mercure (T-Hg en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) en fonction des valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ dans le sang des phoques communs et des phoques gris d'Orkney et de l'île de May respectivement. Coefficient de détermination : $r^2=0,24$. Equation de la droite : $Y=54,11X-445,9$.

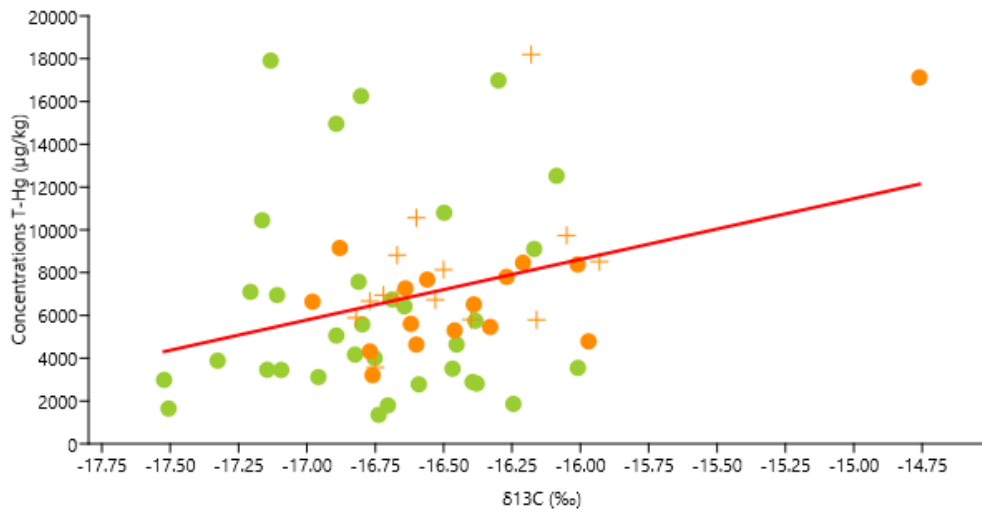


Figure 4.16 : Concentrations en mercure (T-Hg en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) en fonction des valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ dans les poils des phoques communs et des phoques gris d'Orkney et de l'île de May respectivement. Coefficient de détermination : $r^2=0,092$. Equation de la droite : $Y=2835x+53977$.

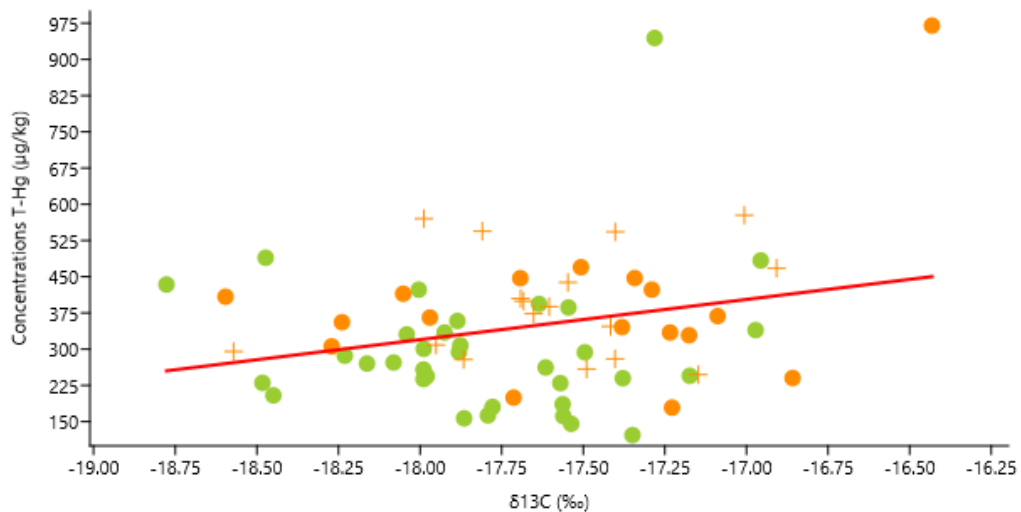


Figure 4.17 : Représentation graphique des concentrations en mercure (T-Hg en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) en fonction des valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ dans le sang des phoques communs et des phoques gris d'Orkney et de l'île de May respectivement. Coefficient de détermination : $r^2=0,065$. Equation de la droite : $Y=83,17X+1817,1$.

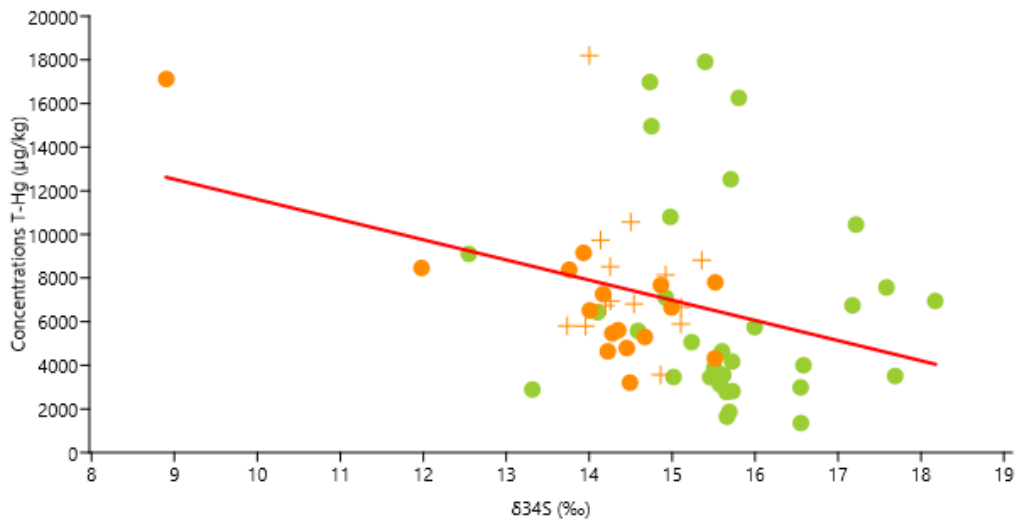


Figure 4.18 : Représentation graphique des concentrations en mercure (T-Hg en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) en fonction des valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ dans les poils des phoques communs et des phoques gris d'Orkney et de l'île de May respectivement. Coefficient de détermination : $r^2=0,1$. Equation de la droite : $Y=-923,8X+20839$.

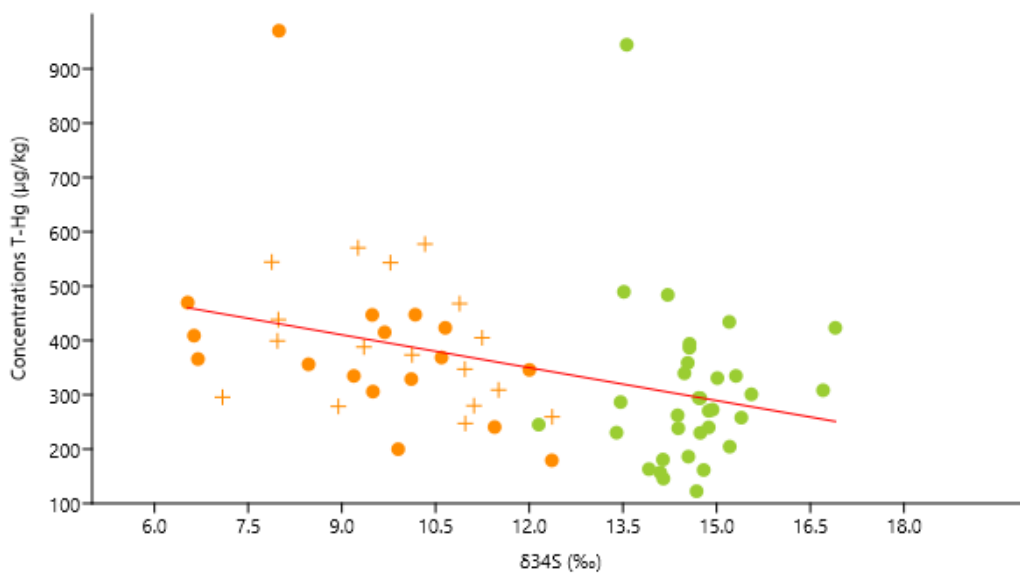


Figure 4.19 : Représentation graphique des concentrations en mercure (T-Hg en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) en fonction des valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ dans le sang des phoques communs et des phoques gris d'Orkney et de l'île de May respectivement. Coefficient de détermination : $r^2=0,14$. Equation de la droite : $Y=-20,18X+592$.

4.3.2. La masse corporelle et la taille

- Les polluants organiques persistants

Chez les phoques communs, les concentrations en Σ PCBs et en Σ Chlordanes sont corrélées positivement avec la taille. Aucune corrélation entre les polluants et la masse corporelle n'est observée (Tableau 4.6). Chez les phoques gris, les concentrations en POPs ne sont pas corrélées avec la masse corporelle et la taille de l'individu (Tableau 4.6).

Tableau 4.6 : Représentation des corrélations (r) entre la masse corporelle, la taille et les polluants organiques persistants dans le lard des phoques communs et des phoques gris d'Orkney et de l'île de May respectivement. Les corrélations positives sont en bleu dans le tableau.

	HCB	Σ 6PCBs	Σ PBDEs	Σ HCH	Σ DDT	Σ Chlordanes	Σ MeO-PBDEs
Phoques communs mâles et femelles							
Masse	-0,22	0,09	-0,16	-0,19	-0,16	0,09	-0,11
Taille	0,10	0,51	0,22	-0,12	0,35	0,55	0,00
Phoques gris femelles							
Masse	0,02	0,10	-0,18	-0,16	0,008	-0,02	0,02
Taille	0,02	0,10	-0,18	-0,16	0,008	-0,02	0,02

- Le mercure

Chez les phoques communs et les phoques gris, les concentrations en T-Hg dans le sang et dans les poils ne sont pas corrélées avec la masse corporelle et la taille de l'individu (Tableau 4.7).

Tableau 4.7 : Représentation des corrélations (r) entre les concentrations en mercure et la masse corporelle et la taille dans le sang et dans les poils des phoques communs et des phoques gris d'Orkney et de l'île de May respectivement. Les corrélations sont en bleu dans le tableau.

	Phoques communs	Phoques Gris
Sang		
Masse	-0,15	0,06
Taille	0,06	0,08
Poils		
Masse	-0,004	-0,05
Taille	0,16	-0,05

Un phoque gris (n°72448) et un phoque commun (n°D138) ont des concentrations en T-Hg dans le sang nettement supérieures aux autres individus. En supprimant ces valeurs, des corrélations entre la taille et les concentrations en T-Hg de 0,19 et de -0,18 sont obtenues pour les phoques communs et les phoques gris respectivement.

4.3.3. Corrélation entre le pourcentage de lipides et les POPs

Chez les phoques communs, les concentrations en Σ 6PCBs, Σ PBDEs, Σ DDT et en Σ Chlordanes sont corrélées négativement avec le pourcentage en matière grasse de l'individu (Tableau 4.8). Chez les phoques gris, les POPs ne sont pas corrélés avec le pourcentage lipidique (Tableau 4.8).

Tableau 4.8 : Représentation des corrélations (r) entre le pourcentage lipidique et les polluants organiques persistants dans le lard des phoques communs et des phoques gris d'Orkney et de l'île de May respectivement. Les corrélations sont en bleu dans le tableau.

	HCB	Σ 6PCBs	Σ PBDEs	Σ HCH	Σ DDT	Σ Chlordanes	Σ MeO-PBDEs
Phoques communs	-0,19	-0,63	-0,63	-0,21	-0,52	-0,63	-0,28
Phoques gris	0,16	-0,23	0,05	-0,008	-0,05	-0,10	-0,09

4.3.4. Corrélations entre les polluants organiques persistants

- Les polluants organiques persistants

Pour les phoques communs, l'analyse en composantes principales révèle que les deux axes principaux représentent 77,5% des données. Le troisième axe représente 11,4% des données (Figure 4.20). La PC1 est majoritairement représentée par Σ 6PCBs, Σ PBDEs, Σ DDT et Σ Chlordanes. La PC2 est principalement représentée par les Σ HCH, Σ MeO-PBDEs. La PC3 est représentée par les HCB et Σ HCH.

L'analyse en composantes principales montre que les individus mâles sont répartis le long de la PC1 contrairement aux femelles qui sont réparties le long des PC 1 et 2 (Figure 4.20). Les mâles et les femelles phoques communs semblent présenter une distribution des concentrations en Σ 6PCBs, Σ PBDEs, Σ DDT, Σ HCH, HCB, Σ Chlordanes et Σ MeO-PBDEs identiques entre les 2 sexes et hétérogènes entre les individus.

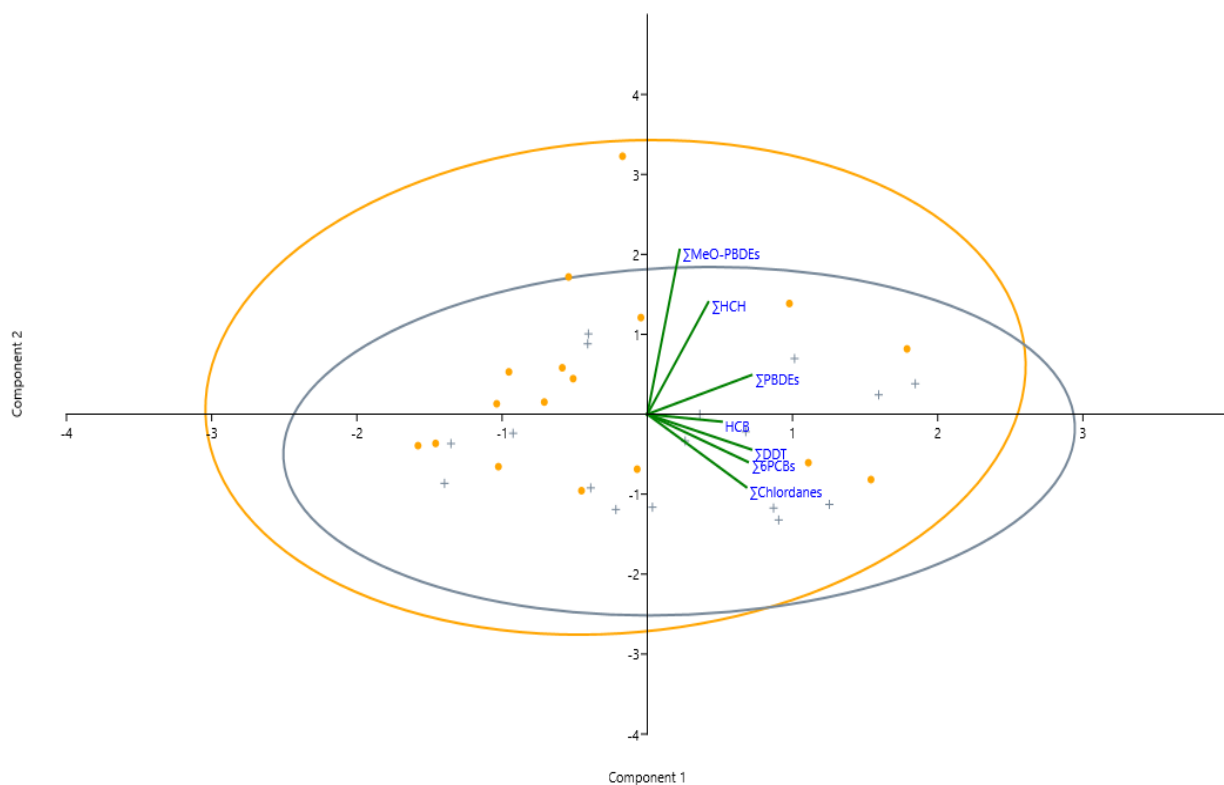


Figure 4.20 : Projection des variables ($\Sigma 6PCBs$, $\Sigma PBDEs$, ΣDDT , ΣHCH , HCB , $\Sigma MeO-PBDEs$ et $\Sigma Chlordanes$) sur le plan factoriel (1x2) chez les femelles (orange) et mâles (gris) phoques communs prélevés sur Orkney.

Pour les femelles, l'analyse en composantes principales révèle que les deux axes principaux représentent 61,8 % des données (Figure 4.21). La PC3 et PC4 représentent 14,1% et 10,6% des données respectivement. La PC1 est majoritairement représenté par les $\Sigma 6PCBs$, ΣDDT et $\Sigma Chlordanes$. La PC2 est principalement représenté par les HCB et ΣHCH . La PC3 est largement représenté par les $\Sigma MeO-PBDEs$. Enfin la PC4 est une représentation négative des $\Sigma PBDEs$.

L'analyse en composantes principales montre que les individus phoques communs sont répartis le long de la PC1 contrairement aux phoques gris qui sont majoritairement répartis le long des PC1 et 2 (Figure 4.21).

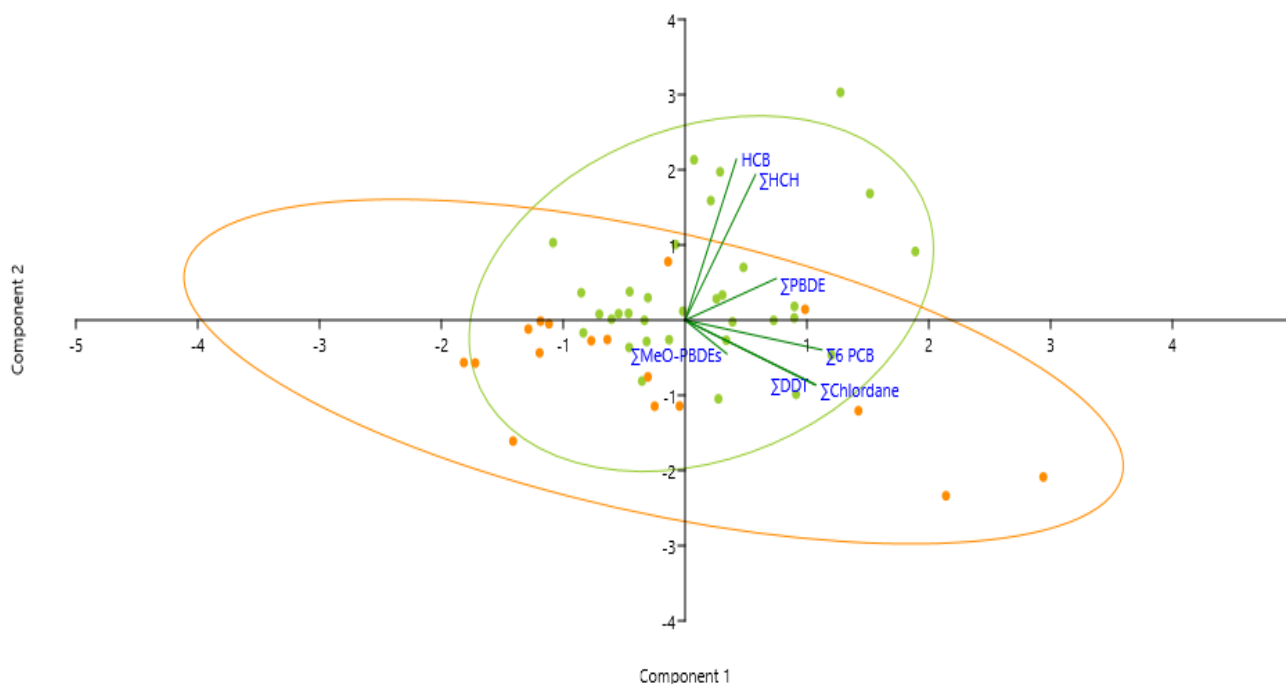


Figure 4.21 : Projection des variables ($\Sigma 6\text{PCBs}$, ΣPBDEs , ΣDDT , ΣHCH , HCB, $\Sigma\text{MeO-PBDEs}$ et $\Sigma\text{Chlordanes}$) sur le plan factoriel (1x2) chez les femelles phoques gris (vert) et femelles phoques communs (orange) de l'île de May et d'Orkney respectivement.

- Les PCBs

Les CB 52, CB 101, CB 153, CB 138 et CB 180 sont tous corrélés positivement entre eux ainsi que les CB 153, CB 138 et CB 180 (Tableau 4.9).

Tableau 4.9 : Corrélations (r) entre les 6 PCBs indicateurs dans le lard des phoques gris et des phoques communs prélevés sur l'île de May et sur Orkney respectivement. Les corrélations positives entre les différents congénères sont en bleu dans le tableau.

	CB 28	CB 52	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180
CB 28	1					
CB 52	-0,29	1				
CB 101	-0,23	0,57	1			
CB 153	0,11	0,26	0,56	1		
CB 138	0,10	0,19	0,63	0,90	1	
CB 180	0,13	0,06	0,32	0,68	0,58	1

5. Discussion

Cette étude s'est focalisée d'une part sur les différences de contamination entre les phoques gris et les phoques communs et, d'autre part, sur les valeurs en isotopes stables et sur les sources influençant cette contamination. Les phoques gris et les phoques communs sujets de cette étude vivent dans des lieux différents, à savoir l'île de May et Orkney respectivement, situés en Ecosse. Cet habitat est susceptible d'influencer les valeurs en isotopes stables et les niveaux de contamination par les POPs et par le mercure, tout comme le sexe, la position trophique, les habitudes alimentaires. Le niveau de contamination peut également être influencé par la masse corporelle, la taille et le pourcentage lipidique de l'individu.

De nombreuses différences significatives ont été observées entre les deux espèces de phoques principalement au niveau des polluants organiques persistants et des isotopes stables. Dans cette partie, les sources responsables de cette différence seront discutées.

5.1. Influence de l'habitat

L'habitat de l'espèce est un premier facteur influençant les concentrations en polluants. Tout d'abord, parce que l'activité anthropique est différente d'un habitat à l'autre et ensuite parce que les ressources alimentaires disponibles ne sont pas les mêmes entre les deux habitats.

May est une île située à l'est d'Edimbourg proche des côtes écossaises (8 km) et appartenant au *Firth of Forth*. Elle a été labellisée réserve naturelle en 1956 et appartient à la Scottish Natural Heritage. Cette île regorge d'animaux sauvages tels que 250 000 oiseaux marins, 150 phoques, des marsouins, des dauphins et des baleines (Anon., 2018a). L'Orkney est un archipel de 70 îles situé à 16 km au nord de la côte de Caithness en Ecosse. Ces îles appartiennent au comté historique d'Orkney. L'agriculture, élément important sur ces îles, a empêché le développement de l'industrie de la pêche contrairement aux îles voisines (Anon., 2018b).

Notre étude a démontré que les phoques gris vivant sur l'île de May sont plus contaminés en polluants organiques que les phoques communs vivant sur Orkney. En effet, les $\Sigma 6$ PCBs indicateurs, les Σ PBDEs, les Σ HCH et le HCB sont significativement plus élevés chez les phoques gris que chez les phoques communs (Tableau 4.1).

En 2007, Hall & Tomas ont étudié les concentrations en PCBs, DDTs, PBDEs et en pesticides organochlorés chez des phoques communs provenant de différentes régions aux alentours du Royaume-Uni (est de l'Angleterre, sud-ouest, nord (Orkney) et nord-est de l'Ecosse). Ils ont remarqué que les phoques communs provenant d'Orkney étaient les individus les moins contaminés de tous les individus des alentours du Royaume-Uni. Cela signifie que le Nord de l'Ecosse est peut-être la région

la moins contaminée en POPs, supposant une contamination plus importante aux alentours de l'île de May. Cette pollution plus importante est probablement due à une plus grande proximité des sources de pollution anthropique. En effet, l'île de May est plus proche des grandes villes industrielles (Glasgow, Aberdeen, Dundee, Stirling, Perth, Inverness par exemple) que l'archipel d'Orkney. Il serait intéressant de vérifier le niveau de contamination dans ces deux habitats en analysant les concentrations en polluants chez la moule par exemple. La moule est en effet un bon indicateur des concentrations en POPs.

De manière étonnante, les concentrations en mercure ne suivent pas la même tendance que les polluants organiques persistants. En effet, les concentrations en T-Hg dans le sang et dans les poils ne sont pas significativement différentes entre les phoques gris et les phoques communs. Cela pourrait indiquer que la contamination en T-Hg est la même dans les deux habitats.

Néanmoins, une étude menée par Aubail *et al.* (2011) a mesuré les concentrations en T-Hg chez les phoques communs et les phoques gris d'une même région (Danemark). Des concentrations en T-Hg de 7,79 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw et 10,11 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw respectivement ont été mesurées dans les poils des phoques du Danemark malgré des valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ similaires (i.e. position trophique similaire) (Aubail *et al.*, 2011). Il existe donc un facteur influençant les concentrations en T-Hg entre les deux espèces.

Furness et Camphuysen (1997) ont constaté que les oiseaux marins qui s'alimentaient au large présentaient des concentrations en mercure plus importantes. Dans notre étude, les phoques gris ont des valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ significativement inférieures à celles des phoques communs. Des valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ supérieures supposent un comportement de chasse plus proche des côtes (Barros *et al.*, 2010). Au vu des résultats obtenus lors de l'étude de Furness et Camphuysen (1997), les phoques gris devraient avoir des concentrations en T-Hg supérieures aux phoques communs. Cependant, l'absence de différences significatives entre les deux espèces supposent que le large de l'île de May est autant contaminé en T-Hg que les côtes d'Orkney. La contamination anormalement élevée des côtes d'Orkney est très probablement due à l'activité agricole importante de cet archipel. En effet, certains pesticides utilisés autrefois contenaient du mercure. La présence de composés mercuriques dans les pesticides a été interdite en 1978 (Directive 79/117/CEE).

Des concentrations de 16270 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ dw en T-Hg ont été retrouvées chez les phoques communs du Groenland. La comparaison de cette étude avec la nôtre indique que les écosystèmes marins d'Orkney et de May sont moins contaminés en T-Hg que ceux du Groenland, même si il faut tenir compte de l'influence du comportement de chasse de chacune des espèces (cfr. 5.3. Influence du régime alimentaire) (Aubail *et al.*, 2011).

5.2. Influence de la position trophique

Les concentrations en polluants organiques persistants et en T-Hg sont très fortement liées au niveau trophique de l'animal rendant compte de la bioamplification dans la chaîne alimentaire (Fisk *et al.*, 2001). Une étude menée en 2001 par Fisk *et al.* a permis de démontrer que les organismes à la base de la chaîne alimentaire, comme le zooplancton, étaient moins contaminés que les organismes à l'extrémité de la chaîne (Fisk *et al.*, 2001). Les concentrations en $\Sigma 6$ PCBs indicateurs, Σ PBDEs, Σ HCH et HCB significativement plus élevées chez les phoques gris pourraient donc être expliquées par une position trophique plus élevée pour ceux-ci (Tableau 4.1). Cependant, le niveau trophique et la composition en azote à la base de la chaîne alimentaire peuvent être estimés grâce aux valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ (Ostrom *et al.*, 1997 cité par Barros *et al.*, 2010 ; Aubail *et al.*, 2011 ; Dirtu *et al.*, 2016). Une différence des valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ comprises entre 2 à 5‰ est synonyme d'une différence de position trophique (Fisk *et al.*, 2001 ; Vanderklift et Ponsard, 2003). Dans notre étude, les valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ dans les poils chez les phoques gris sont significativement supérieures de 1‰ et dans les cellules sanguines significativement inférieures de 2,2‰ aux valeurs des phoques communs. La position trophique ne permet donc pas d'expliquer les différences significatives entre les femelles phoques gris et les femelles phoques communs.

Les concentrations en T-Hg s'accumulent également le long de la chaîne trophique (Furness et Camphuysen, 1997). L'absence de différence significative en T-Hg dans les poils et les cellules sanguines entre les deux espèces est probablement due à une même position trophique.

5.3. Influence des habitudes alimentaires

Tout comme la position trophique, les habitudes alimentaires de l'individu sont susceptibles d'influencer les concentrations des différents polluants chez les mammifères marins (Reijnders *et al.*, 2009). En effet, les polluants organiques persistants et le mercure étant difficile à éliminer, ils sont accumulés et bioamplifiés le long de la chaîne trophique. Les valeurs en isotopes stables du présent travail permettent notamment d'obtenir des informations sur les habitudes alimentaires des individus (Kurle & Worthy, 2000 ; Das *et al.*, 2017).

En 1998, Hall *et al.* ont étudié le régime alimentaire et le comportement de chasse des phoques communs du sud-ouest de la Mer du Nord (Wash, Ecosse). Ils les ont ensuite comparés à ceux des phoques gris vivant à Humber, en Ecosse. Ils ont remarqué que les lançons et les morues sont les proies majoritairement consommées par les phoques gris alors que les phoques communs sont plus friands de merlans et d'espèces plus côtières (Hall *et al.*, 1998). Malgré ces différences, certaines espèces de poissons comme la sole et le poisson rocher sont des proies appréciées par les deux espèces (Hall *et al.*, 1998). De plus, la composition isotopique (valeur en $\delta^{13}\text{C}$, en $\delta^{15}\text{N}$ et en $\delta^{34}\text{S}$) dans les poils et les

cellules sanguines analysées chez les phoques gris et les phoques communs de l'île de May et d'Orkney respectivement permettent d'obtenir plus d'informations sur les habitudes alimentaires de nos deux espèces. Seules les valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ dans les cellules sanguines ne sont pas significativement différentes entre les deux espèces (Tableau 4.5, $p < 0,05$). Les valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ obtenues dans les poils des phoques gris sont significativement inférieures à celles des phoques communs alors que la tendance inverse est observée pour les valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ dans les poils (Tableau 4.5). Selon plusieurs études, ces résultats démontrent un comportement de chasse différent (Hall *et al.*, 1998 ; Tamelander *et al.*, 2006 ; Dirtu *et al.*, 2016). Les phoques gris chassent donc plus en haute mer que les phoques communs (Hall *et al.*, 1998 ; Dirtu *et al.*, 2016). De plus, les phoques gris chassent sur de plus longues distances que les phoques communs qui parcourent seulement une dizaine de kilomètres (Hall *et al.*, 1998 ; Vincent *et al.*, 2017). Ce comportement est même reflété dans leur régime alimentaire étant donné que les phoques gris se nourrissent majoritairement de lançons qui sont des poissons vivant plus au large (Hall *et al.*, 1998). Les figures 4.10 à 4.13 rejettent également tout chevauchement des deux espèces, cela indiquant également une différence dans les habitudes alimentaires (Figure 4.10 à 4.13). Vincent *et al.* (2017) confirment également que les phoques communs restent aux alentours des côtes alors que les phoques gris voyagent beaucoup plus, s'éloignant des côtes pour en atteindre de nouvelles. Ils peuvent parcourir jusqu'à 1200 km alors que les phoques communs ne s'éloignent pas de plus de 100 km de leur lieu d'habitat (Vincent *et al.*, 2017).

Ces observations permettent d'expliquer les concentrations significativement plus élevées en $\Sigma 6$ PCBs indicateurs, Σ PBDEs, Σ HCH et HCB chez les femelles phoques gris comparé aux femelles phoques communs. En effet, les lieux de chasse des deux espèces ne sont pas contaminés de la même façon, ceci engendrant une contamination différente en POPs de leur nourriture. L'influence de l'habitat sur les concentrations en POPs a déjà été développée dans la section précédente (cfr. 5.2. Influence de l'habitat).

Pour le mercure, aucune différence significative n'est observée entre les femelles des deux espèces (Tableau 4.4). Aucune corrélation n'est observée entre la composition isotopique et les concentrations en mercure (Tableau 4.5).

La figure 4.10 montre également que 3 femelles phoques gris (n°72448, n°73513 et n° 74904) ont des valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ dans les cellules sanguines équivalentes à celles des phoques communs femelles. Ces femelles phoques gris chassent peut-être aux alentours d'Orkney. En effet, comme dit précédemment, les études de monitoring mentionnent des déplacements sur de plus longues distances chez les phoques gris (Vincent *et al.*, 2017). La conséquence sur leur contamination en POPs est peu importante : deux des femelles phoques gris (n°73513 et n°74904) ont des concentrations en HCB (7,3

et 4,6 ng.g⁻¹ de lipides) plus proches de la moyenne des phoques communs femelles (Tableau 4.1) supposant une pollution en HCB moins importante à Orkney. La femelle n°73513 a une concentration en Σ 6 PCBs indicateurs (170 ng.g⁻¹ de lipides) très faible comparée aux autres phoques gris femelles. Comme sa taille et sa masse corporelle (159 cm et 132 kg respectivement) sont beaucoup plus faibles que celles des autres femelles phoques gris (moyenne à 176 cm et 166 kg respectivement), il est possible qu'elles influencent ses concentrations en polluants. L'influence de ces deux facteurs est étudiée plus loin dans ce travail (cfr 5.4. Influence de la masse et de la taille).

Concernant les concentrations en T-Hg dans ces 3 femelles, la n°72448 et 74904 ont des concentrations en T-Hg dans les poils de 16 258 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dw et 16 982 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dw respectivement, et dans le sang de 945 et 484 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dw, respectivement. Les concentrations sont supérieures aux moyennes des phoques gris indiquant une plus grande contamination en T-Hg (Tableau 4.4). Ces contaminations élevées et leur lieu de chasse supposé appuient l'hypothèse d'une plus grande contamination en T-Hg aux alentours d'Orkney. Le phoque gris n°59074 possède des valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ dans les cellules sanguines similaires à celles des phoques communs supposant un comportement plus côtier (Figure 4.11). Cette femelle a une concentration en T-Hg dans le sang (387 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dw) supérieure à la moyenne des femelles phoques gris (Tableau 4.4, 300 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dw) et proche de celle des femelles phoques communs (357 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dw). Cette observation suppose donc une contamination en T-Hg plus importante le long des côtes (Vincent *et al.*, 2017).

5.4. Influence de la masse corporelle et de la taille

Les phoques gris sont de manière générale plus grands et plus massifs que les phoques communs. En effet, les phoques communs échantillonnés pour cette étude mesurent entre 66 et 110 cm et pèsent entre 50 et 111 kg. Les phoques gris par contre ont des tailles comprises entre 159 et 190 cm et des masses corporelles comprises entre 128 et 200 kg.

Selon Borgâ *et al.* (2004), la taille et la masse corporelle de l'individu ont une influence sur la bioaccumulation des polluants organiques persistants en altérant les vitesses d'élimination et de métabolisation des POPs (Borgâ *et al.*, 2004). Les polluants les plus hydrophobes ont des concentrations encore plus influencées par la taille (Borgâ *et al.*, 2004). La séparation entre les polluants et les lipides est plus lente entraînant des temps de demi-vies plus longs et une plus grande bioaccumulation (Fisk *et al.*, 1998 ; Borgâ *et al.*, 2004). Muir *et al.* (1999) ont comparé deux mammifères différents (le phoque annelé et la baleine blanche) de la même région et avec le même niveau trophique estimé grâce aux isotopes stables. Les baleines blanches, 10 fois plus lourdes que les phoques, avaient des concentrations en PCBs dans le lard 10 fois plus élevées. La masse corporelle et la taille pourraient donc expliquer les concentrations en Σ 6PCBs indicateurs, Σ PBDEs, Σ HCH et Σ HCB

significativement supérieures chez les phoques gris au vu de leur masse corporelle et de leur taille plus importantes.

Les corrélations entre les POPs et la masse corporelle et la taille des phoques ont été mises en évidence (Tableau 4.6). De manière surprenante, seules les concentrations en $\Sigma 6$ PCBs indicateurs et en Σ Chlordanes chez les phoques communs sont corrélées à la taille de l'individu alors qu'aucun polluant n'est corrélé avec la masse corporelle des phoques communs (Tableau 4.6). Chez les phoques gris, aucune concentration en POPs n'est corrélée avec la masse corporelle et la taille. La corrélation entre la taille et la $\Sigma 6$ PCBs indicateurs chez les phoques communs permet d'expliquer la différence significative entre les deux sexes. Les femelles sont plus petites et sont moins contaminées grâce aux transferts de polluants à leur petits alors que les mâles sont plus gros et ont moins de mécanismes d'extraction des polluants (cfr. 5.6. Influence du sexe).

Aucune corrélation entre les polluants et la masse corporelle et la taille n'est observée chez les femelles (espèces confondues) (Tableau 5.1). Les forces de corrélations sont également très faibles. Ces résultats ne permettent pas de supposer une influence de la masse corporelle et de la taille sur les concentrations en polluants chez les phoques gris et les phoques communs. Ces deux facteurs morphologiques ne permettent pas d'expliquer les différences de concentrations en POPs chez les deux espèces.

Tableau 5.1 : Représentation des corrélations (r) et des forces de corrélations (r²) entre la masse corporelle, la taille et les polluants organiques persistants dans le lard des femelles phoques communs et des femelles phoques gris d'Orkney et de l'île de May respectivement. Les corrélations positives sont en bleu dans le tableau.

	HCB	$\Sigma 6$ PCB	Σ PBDES	Σ HCH	Σ DDT	Σ CHL	Σ MeO-PBDES
Masse corporelle	0,38 $r^2=0,14$	0,26 $r^2=0,07$	0,28 $r^2=0,08$	0,19 $r^2=0,04$	-0,1 $r^2=0,01$	-0,19 $r^2=0,04$	-0,16 $r^2=0,03$
Taille	0,29 $r^2=0,9$	0,30 $r^2=0,09$	0,17 $r^2=0,03$	0,09 $r^2<0,01$	0,02 $r^2<0,01$	-0,04 $r^2<0,01$	-0,08 $r^2<0,01$

Contrairement aux POPs, aucune corrélation entre les concentrations en T-Hg et la masse et la taille n'est observée chez les deux espèces (Tableau 4.7). L'absence de corrélation permet d'expliquer l'absence de différence significative en T-Hg entre les deux espèces.

5.5. Influence du pourcentage lipidique

Les POPs étant lipophiles, ils sont clairement influencés par les variations lipidiques (Borgâ *et al.*, 2004). La capacité à accumuler des POPs est directement liée au pourcentage lipidique de l'animal (Borgâ *et al.*, 2004). Comme pour la taille, seuls les phoques communs présentent des corrélations entre le pourcentage lipidique et les polluants organiques persistants (Tableau 4.8). Les concentrations en $\Sigma 6$ PCBs indicateurs, Σ PBDEs, Σ DDT et Σ Chlordanes sont négativement corrélées avec le pourcentage lipidique de phoques communs (Tableau 4.8). Aucune corrélation entre le pourcentage lipidique des phoques gris et leur contamination en POPs n'est observée. Aucune différence significative entre les phoques gris et les phoques communs n'existe concernant le pourcentage lipidique (Tableau 4.1). Dans cette étude, le pourcentage lipidique ne permet pas d'expliquer les différences entre les 2 espèces. A notre connaissance, aucune étude concernant l'influence du pourcentage lipidique sur les concentrations en polluants chez les phoques gris et phoques communs n'existe.

5.6. Influence du sexe

Dans la présente étude, la comparaison entre les phoques gris et les phoques communs représente une importante partie du travail. Cependant, il est impossible de passer à côté de la comparaison mâles et femelles phoques communs malgré les nombreuses études déjà réalisées à ce sujet. Dans ce point, les différences obtenues entre les phoques communs mâles et femelles durant les analyses seront discutées.

Le sexe influence les concentrations en polluants retrouvées dans les organismes vivants. En effet, des dimorphismes sexuels, des dissimilarités dans l'apport alimentaire et des préférences alimentaires peuvent être observés entre les deux sexes. Ces facteurs sont susceptibles d'engendrer des contaminations différentes (Aubail *et al.*, 2010).

Dans cette étude, les deux sexes ont été échantillonnés seulement chez les phoques communs. Peu de différences significatives entre les phoques communs mâles et les femelles ont été observées. Les $\Sigma 6$ PCBs indicateurs (Tableau 4.1), les concentrations en T-Hg dans les poils (Tableau 4.4) et les valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ dans les cellules sanguines (Tableau 4.5) sont significativement supérieures chez les mâles (Tableau 4.1).

De nombreuses études comparant les concentrations en polluants chez les deux sexes existent et chacune d'elle présente des résultats différents. En général, les mâles sont connus pour accumuler plus de polluants organochlorés, comme les PCBs, que les femelles (Addison and Smith, 1974 ; Ikononou *et al.*, 2000 cités par She *et al.*, 2002). En effet, les PCBs des femelles phocidés sont transférés de la mère aux blanchons lors de la gestation et de la lactation (Debieer *et al.*, 2003 ; Wolkers

et al., 2004). Selon Wolkers *et al.* (2004), des concentrations plus faibles chez les femelles adultes sont le résultat du transfert de polluants aux blanchons par le biais du lait maternel. Les POPs sont lipophiles et sont retrouvés dans les tissus adipeux de la femelle. Dès lors, la production de lait mobilise les lipides accumulés dans le lard engendrant par la même occasion un co-transport des polluants jusqu'au lait (Wolkers *et al.*, 2004). Le lait, contenant les lipides et les polluants, est alors transféré au blanchon et le contamine. Ces transferts de polluants de la mère au blanchon permettent d'expliquer les concentrations en $\Sigma 6$ PCBs indicateurs significativement moins élevées chez les femelles phoques communs.

En ce qui concerne le mercure, l'influence du sexe sur les concentrations en T-Hg est très controversée. Dans notre étude, les concentrations en T-Hg dans les poils sont significativement différentes entre les deux sexes mais pas dans le sang (Tableau 4.4). Une autre étude, comparant les concentrations en T-Hg dans les poils des phoques communs du Pacifique, observe une différence significative entre les deux sexes : les mâles ont des concentrations en T-Hg dans les poils significativement supérieures aux femelles (Brookens *et al.*, 2007). McHuron *et al.* (2012) ont également constaté une différence significative dans les poils mais pas dans le sang. L'absence de différence significative dans le sang est due au fait qu'il ne reflète que la contamination récente (Nuttall, 2006). En effet, lorsque le mercure est ingéré, il est absorbé par voie gastro-intestinale et distribué dans tous les autres tissus (foie, muscle, poil, peau) grâce au flux sanguin (Clarkson *et al.*, 2007 ; Lyytikäinen *et al.*, 2015). Le sang n'est donc qu'un tissu transitoire entre la voie gastro-intestinale et les autres tissus alors que les poils jouent un rôle important dans l'accumulation du mercure (Wenzel *et al.*, 1993). Le sang représente l'accumulation très récente alors que les poils représentent l'accumulation de T-Hg entre deux périodes de mue (Wenzel *et al.*, 1993). Dans notre étude, les différences de concentrations en T-Hg entre les mâles et les femelles sont notamment expliquées par un transfert des polluants de la mère au jeune durant la période de gestation (transfert par le placenta) et de lactation (Jones *et al.*, 1976 cité par Brookens *et al.*, 2007 ; Reijnders, 1980 ; Muir *et al.*, 1988 cité par Wolkers *et al.*, 1998 ; Wagemann *et al.*, 1988 ; Ryg *et al.*, 1990 cité par Wolkers *et al.*, 1998 ; Brookens *et al.*, 2007). Durant la période de lactation, le mercure assimilé est transféré dans le sang et directement transféré dans le lait (Lyytikäinen *et al.*, 2015). De plus, d'autres facteurs comme les différences de comportement de chasse (Reder *et al.*, 2003), la différence de période de mue et de comportement durant cette mue (Thompson *et al.*, 1989 cité par McHuron *et al.*, 2012 ; Daniel *et al.*, 2003 ; Reder *et al.*, 2003) et les variations physiologiques participent à la différence de concentrations entre les mâles et les femelles (Woods *et al.*, 2005). Concernant les comportements de chasse, les phoques communs mâles chassent plus longtemps et sur de plus grandes étendues que les femelles, ceci les exposant à des proies différentes (Thompson *et al.*, 1998 cité par McHuron *et al.*, 2012). Les valeurs en isotopes stables sont

non significativement différentes entre les mâles et les femelles à l'exception des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ dans les cellules sanguines (Tableau 4.5). Ces résultats indiquent une alimentation au même niveau trophique. En effet, pour être à un niveau trophique supérieur, les valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ devaient être de 2 à 5‰ plus élevées que celles de l'individu du niveau trophique juste en-dessous (Fisk *et al.*, 2001 ; Vanderklift et Ponsard, 2003). Le lieu d'alimentation, la profondeur lors de la période de reproduction et les ressources alimentaires entre les mâles et les femelles sont donc différentes et peuvent avoir affecté les concentrations en T-Hg ingérées (McHuron *et al.*, 2012 ; Wilson *et al.*, 2014).

Les valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ dans les cellules sanguines sont significativement supérieures chez les mâles (Tableau 4.5). Ces différences peuvent être dues à une différence dans le comportement alimentaire. Des valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ significativement différentes peuvent indiquer une consommation de proies ayant une position trophique différente (Dehn *et al.*, 2007). Une consommation de proies d'un niveau inférieur est constatée par des valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ plus faibles qu'une consommation de proies d'un niveau plus élevé (Dehn *et al.*, 2007). Cela ne veut pas dire que les phoques gris et les phoques communs sont à un niveau trophique différent, simplement que leurs proies sont à un niveau trophique différent.

Enfin, l'analyse en composantes principales (Figure 4.20) permet de constater que les mâles et les femelles phoques communs sont répartis de façon similaire face aux polluants. En effet, ils sont tous deux répartis le long de la PC1 et PC2. Les mâles sont cependant un peu moins répartis le long de PC2 représentée par les ΣHCH et $\Sigma\text{MeO-PBDEs}$. Ils sont donc un peu moins concernés par la contamination de ces deux polluants, comme l'indique le tableau 4.1.

5.7. Profil de contamination

De façon générale, les concentrations en POPs chez les phoques communs (adultes) d'Orkney sont inférieures à celles mesurées chez les phoques gris de l'île de May. L'analyse en composante principale réalisée dans la partie résultats (Figure 4.21) permet de refléter que les femelles phoques gris et les femelles phoques communs sont réparties différemment sur les deux composantes. Les femelles phoques communs sont plus réparties le long de la PC1, majoritairement représentée par les $\Sigma 6$ PCBs indicateurs, les ΣDDT et les $\Sigma\text{Chlordanes}$. La PC2 est par contre plus représentée par le HCB et les ΣHCH . Les femelles phoques gris sont réparties à la fois le long de la PC1 et de la PC 2. Les femelles phoques gris ont donc une variabilité en polluants plus importante que les femelles phoques communs. Cette variabilité peut également supposer une plus grande variabilité du régime et des ressources pour les femelles phoques gris par rapport aux femelles phoques communs.

Les PCBs sont des polluants retrouvés en mélange dans des matériaux électriques, en plastique ou en caoutchouc. Les concentrations en $\Sigma 6$ PCBs indicateurs des phoques communs d'Orkney sont inférieures à celles des phoques communs d'autres régions comme le sud de la Mer du Nord (Weijs *et*

al., 2007) mais 3 fois plus importantes que chez les phoques communs de Svalbard (Archipel de Norvège, Annexe 2) (Routti *et al.*, 2014). Les phoques gris de l'Île de May ont des concentrations en $\Sigma 6$ PCBs indicateurs inférieures à celles mesurées chez les femelles phoques gris du Saint Laurent (Sørmo *et al.*, 2002) (Annexe 2). Les PCBs représentent les polluants majoritaires chez les phoques gris (86,4%) et les phoques communs (78,3% et 83,8%, pour les femelles et les mâles respectivement) alors que leur production est limitée depuis 1985 et interdite depuis 1996 en Europe (Directive 85/467/CEE et 96/59/CE) (Figure 4.1). Une étude menée par Vanden Berghe *et al.* (2012) a également mentionné une représentation majeure des PCBs dans tous les tissus des phoques gris de l'île de May. Dans notre étude, des concentrations moyennes en PCBs (6PCBs indicateurs compris) de 2226 et de 1873 ng.g⁻¹ de lipides sont présentes chez les phoques gris et les phoques communs respectivement. Aucune de ces concentrations ne dépasse la valeur seuil de 17 000 ng.g⁻¹ de lipides dans le lard à partir de laquelle des effets néfastes sur l'organisme sont observés (AMAP, 2000 cité par Shaw *et al.*, 2005 ; Kannan *et al.*, 2000 ; Jepson *et al.*, 2005). A titre informatif, des concentrations en PCBs ont été mesurées en 2004 dans différents organismes vivants de la Mer du Nord belge. Les crevettes sont par exemple les individus les moins contaminés en Mer du Nord (330 à 430 ng.g⁻¹ de lipides) (Voorspoels *et al.*, 2004). Cette plus faible contamination est probablement due à leur position dans la chaîne trophique et leur nature pélagique (Voorspoels *et al.*, 2004). Les soles et les limandes de la même région sont un peu plus contaminées avec des concentrations allant jusqu'à 1500 et 810 ng.g⁻¹ de lipides respectivement (Voorspoels *et al.*, 2004). Ces concentrations élevées sont dues à la forte activité anthropique exercée le long des côtes belges. Ils ont en effet observé une relation inversement proportionnelle entre les concentrations en polluants et la distance avec le port d'Anvers (Voorspoels *et al.*, 2004).

Etant donné que la moyenne et la médiane des $\Sigma 6$ PCBs indicateurs des phoques gris sont supérieures à celles des phoques communs femelles (Tableau 4.1), il paraît normal que les différents congénères des 6 PCBs indicateurs (CB 28, CB 52, CB 101, CB 138, CB 153, CB 180) suivent ce même schéma (Figure 4.2). En effet, les 6 congénères indicateurs sont plus présents chez les femelles phoques gris que chez les femelles phoques communs (Figure 4.2). Cependant, seul le CB 180 est significativement supérieur chez les femelles phoques gris. Une augmentation du degré de chloration engendre une augmentation du caractère lipophile, une augmentation de l'adsorption du polluant sur les particules en suspension et sur les sédiments et une diminution du transfert aux jeunes via le lait maternel (You *et al.*, 1999 ; Ineris, 2011). Ce congénère est un heptachloré, il possède le plus haut degré de chloration des 6 PCBs indicateurs. Cette différence peut donc être expliquée par son caractère lipophile qui est plus important que les autres congénères entraînant un transfert moins important lors de la lactation. De plus, les concentrations en CB 180 sont directement proportionnelles à la masse et à la taille de l'animal (Figure 5.1). Dès lors, les femelles phoques gris étant plus grandes et plus grosses que les femelles

phoques communs, celles-ci sont plus contaminées. Cette hypothèse permet également d'expliquer les différences significatives observées entre les phoques communs mâles et les phoques communs femelles pour les congénères CB 138, CB 153 et CB 180 (Figure 4.2, Tableau 4.3). De plus, les hexachlorés (CB 138 et CB 153) et les heptachlorés sont les plus retrouvés dans les tissus des phoques gris et des phoques communs (Figure 4.3). En effet, leur forte adsorption aux sédiments les mobilise pendant de longues périodes engendrant une dégradation plus lente que les classes plus faiblement substituées (Ineris, 2005; Lachambre et Fisson, 2007 cités par Ineris, 2011). Depuis leur interdiction, les congénères se sont donc dégradés dans l'environnement à des vitesses différentes provoquant une plus grande persistance des hexa- et des heptachlorés. Le CB 153 est le congénère majoritairement retrouvé chez les individus échantillonnés, certainement à cause de sa persistance dans les tissus vivants et dans l'environnement (Ineris, 2011) (Figure 4.2).

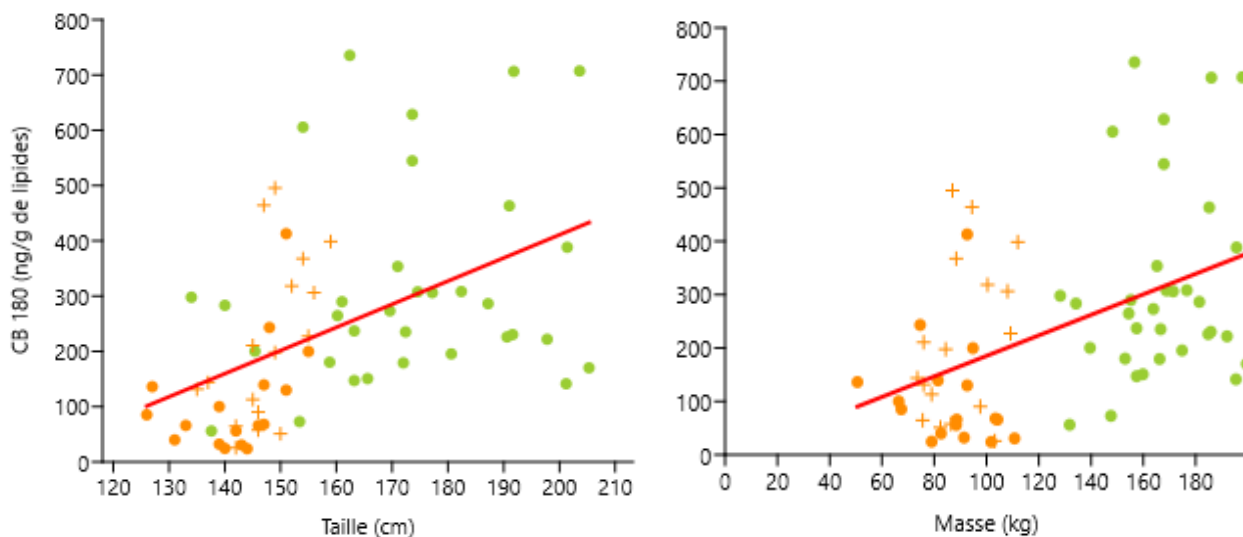


Figure 5.1 : Représentation graphique des concentrations en CB 180 (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard des phoques communs et des phoques gris d'Orkney et de l'île de May respectivement en fonction de la taille (cm) et du poids (kg). $R^2_{\text{taille}}=0,23$, $R^2_{\text{masse corporelle}}=0,22$

De plus, des corrélations entre les 6 PCBs indicateurs ont été étudiées (Tableau 4.9). Cela vient de leur degré de chloration qui influence leur caractère lipophile et leur vitesse de dégradation. Les congénères ayant au maximum un chlore substitué de différence sont corrélés entre eux : les tétrachlorés avec les pentachlorés ; les pentachlorés avec les hexachlorés ; les hexachlorés avec les heptachlorés. Les congénères avec le même degré de chloration, à savoir le CB 138 et le CB 153 sont également corrélés entre eux. Ces corrélations sont probablement dues à leur caractère lipophile (i.e. degré de substitution) relativement proche entre congénères engendrant une accumulation analogue.

Les concentrations en PBDEs, utilisés auparavant comme retardateurs de flammes, sont significativement supérieures chez les phoques gris femelles que chez les phoques communs femelles. 3 congénères suivent ce même schéma : le BDE 47, BDE 100 et BDE 154 (Figure 4.4). La concentration

en BDE 153 chez les phoques gris est tout de même supérieure à celle des phoques communs.

Le BDE 47 est le congénère le plus présent dans les phoques gris et les phoques communs de ce travail, les phoques gris de l'île de May (Vanden Berghe *et al.*, 2012), les phoques communs et marsouins communs de la Mer du Nord (Weijs *et al.*, 2009), les phoques communs du sud de la Mer du Nord (Boon *et al.*, 2002) et les phoques gris et phoques communs du Canada (Ikonomou et Addison, 2008) (Figure 4.4, Annexe 2). Cette contamination majeure du BDE 47 engendre une proportion plus importante de tétraBDE retrouvée dans les échantillons de phoques gris et de phoques communs (Figure 4.5). Le BDE 47, tout comme le BDE 99, est le composant principal du pentaBDE sous sa forme commerciale (c-pentaBDE) (Ineris, 2013). Ce mélange a été énormément utilisé dans le passé dans les matières plastiques telles que les PVC, les caoutchoucs ou dans les peintures. La présence dominante du BDE 47 a également été observée chez d'autres animaux marins et terrestres (humains, saumons, baleines, poissons, cormorans) (Asplund *et al.*, 1999 cité par Kalantzi *et al.*, 2005 ; Lindström *et al.*, 1999 ; Law *et al.* 2002 ; Kalantzi *et al.*, 2005). Cette forte utilisation permet d'expliquer la présence de plus grandes concentrations en BDE 47 chez les mammifères marins : les rejets ont été plus importants que pour les autres congénères (Ineris, 2013).

Auparavant, le HCB était utilisé pour la protection des racines. Il fut interdit en 1981 en Europe (Directive 78/117/CEE) au vu de ses effets nocifs sur la reproduction des animaux. Les différences significatives de contamination en HCB entre les deux espèces ont déjà été expliquées précédemment (cfr. 5.1. Influence de l'habitat et 5.3. Influence du régime alimentaire) (Figure 4.6). Les phoques communs de notre étude ont des concentrations en HCB supérieures à celles des phoques communs de Svalbard (4,3 et 2,9 ng.g⁻¹ de lipides pour les femelles et les mâles respectivement) (Routti *et al.*, 2014) et inférieures à celles des phoques communs du Saint-Laurent (Bernt *et al.*, 1999) (Annexe 2). Une étude menée par Vanden Berghe *et al.* (2012) sur des échantillons de phoques gris femelles de l'île de May prélevés en 2008 montre des concentrations moyennes en HCB inférieures aux phoques gris de ce travail (Annexe 2). Etant donné l'interdiction de ces polluants, les concentrations présentes dans l'environnement devraient diminuer au cours des années, contaminant de moins en moins les organismes vivants. De plus, les phoques gris de notre étude et de celle de Vanden Berghe *et al.* (2012) proviennent de la même région. Ils étaient tous du même sexe et en début de lactation (Vanden Berghe *et al.*, 2012). Cependant, les moyennes dans les deux études ont de très grands écart-types et se recouvrent. Les concentrations moyennes en T-Hg supérieures chez les phoques de notre étude sont peut-être dues à des individus ayant des concentrations extrêmes. Il serait donc intéressant d'échantillonner les mêmes phoques chaque année afin de voir si il y a vraiment une diminution de la contamination en HCB.

Chez les HCH, le β -HCH est le seul isomère de l'hexachlorocyclohexane à être significativement différent entre les deux espèces (Figure 4.6). Ce composé est un sous-produit de l'extraction du lindane (Ineris, 2007). Il est l'isomère le plus bioaccumulé et le plus persistant de tous les isomères du HCH (Shaw *et al.*, 2014). Sa forte bioaccumulation permet une plus grande absorption et concentration dans les tissus des organismes vivants comparé aux autres isomères (Shaw *et al.*, 2014). La différence de contamination est probablement due à une contamination en POPs plus importante au large de May (cfr. 5.1. Influence de l'habitat). La production de HCH a été interdite en 2004 (règlement 850/2004 du Conseil et du Parlement Européen du 29 avril 2004) (Ineris, 2007). Dès lors, l'efficacité de cette interdiction est démontrée par les faibles concentrations mesurées dans le lard des deux espèces de phoques. Une étude menée par Hall & Thomas (2007) mentionne des concentrations en HCH chez les phoques communs d'Orkney en 2003 à 110 ng.g⁻¹ de lipides contre des concentrations de 1 ng.g⁻¹ de lipides pour les phoques communs de notre étude prélevés en 2017 (Annexe 2). Ces résultats insistent bien sur l'efficacité et l'importance de l'interdiction. La diminution des concentrations mesurées entre les phoques de 2003 et de 2017 suppose une bonne dégradation des HCHs.

Le γ -HCH chez les phoques gris et les phoques communs de notre étude n'a pas été détecté dans tous les échantillons. Toutefois, il est probable que les deux espèces de phoques soient contaminées par des traces du lindane inférieures à la LOQ (cfr. 3. Matériel et méthodes). Ces résultats sont tout à fait plausibles au vu de leur capacité à être métabolisés rapidement chez l'animal (Shaw *et al.*, 2005).

Les DDT sont des insecticides utilisés autrefois pour la protection des cultures et la protection contre les insectes nuisibles tels que les moustiques. Leur utilisation en agriculture a partiellement été bannie en 1972 (Directive 79/117/EEC) et complètement interdite en 1983 (Directive 83/131/EEC). De fortes concentrations sont encore retrouvées aujourd'hui (239, 253 et 321 ng.g⁻¹ de lipides, pour les phoques gris, les phoques communs femelles et les phoques communs mâles respectivement), compte tenu de leur caractère persistant dans l'écosystème (McKinney *et al.*, 2012). Le *p,p'*-DDE est le métabolite le plus présent (Figure 4.7) chez les deux espèces d'individus tout comme pour les phoques communs d'Orkney de l'étude de Hall et Thomas (2007) et les phoques communs de Svalbard (Routti *et al.*, 2014) (Annexe 2). Le DDE est le métabolite du DDT possédant le plus long temps de demi-vie. Il représente donc la forme la plus persistante des DDTs, expliquant sa plus forte présence dans les tissus des phoques (Jayaraj *et al.*, 2016).

Les phoques communs de notre étude ont des concentrations plus faibles en Σ DDTs que ceux provenant de la Bay de St. Andrews, Moray Firth, Islay/Jura et de The Wash (Hall et Thomas, 2007) (Annexe 2). De plus, des concentrations en Σ DDTs supérieures ont été observées dans des échantillons de phoques gris de l'île de May datant de 2008 (Vanden Berghe *et al.*, 2012) et indiquant une diminution de la présence de ces insecticides dans l'environnement. Des concentrations moyennes

plus élevées en Σ DDTs ont été retrouvées chez les phoques communs de la présente étude par rapport à ceux de 2003 (Hall & Thomas, 2007) (Annexe 2). Cependant, les écart-types étant très élevés, un recouvrement des moyennes est possible. De plus des valeurs extrêmes peuvent influencer ces moyennes. Tout comme pour le HCB, un échantillonnage des mêmes phoques chaque année pourrait nous fournir plus de détails sur une éventuelle diminution de la contamination en DDT.

Les derniers pesticides organochlorés étudiés dans ce travail sont les chlordanes. Ils sont connus pour avoir des potentiels de bioconcentration élevés dans les organismes vivants (Ineris, 2012). Depuis 1981, ces insecticides sont interdits dans l'Union Européenne (EFSA, 2007). Les *trans*-chlordanes (TC), *cis*-chlordanes (CC) et les *cis*-nonachlores (CN) sont significativement supérieurs chez les phoques gris (Figure 4.8). Les hypothèses d'influence de l'habitat, du régime alimentaire, de la masse et de la taille permettent d'expliquer ces différences. L'oxychlordane (OxC) est le chlordane le plus présent et le plus toxique dans les tissus des phoques avec le *trans*-nonachlore (TN). Ces proportions sont en accord avec celles retrouvées chez les phoques communs et les phoques annelés de Svalbard (Routti *et al.*, 2014) (Annexe 2). Les concentrations en chlordanes retrouvées dans les tissus des phoques de notre étude sont inférieures à celles retrouvées chez les phoques communs et les phoques gris du Saint-Laurent (Hobbs *et al.*, 2002), les phoques communs de Svalbard (Routti *et al.*, 2014), les phoques communs du nord-ouest de l'Atlantique (Shaw *et al.*, 2005) et chez les phoques gris de Amet Island (Saint-Laurent) (Somoro *et al.*, 2003) (Annexe 2). A notre connaissance, aucune étude concernant la contamination des phoques communs et des phoques gris, d'Orkney et de l'île de May respectivement, par les chlordanes n'existe. Les mâles phoques communs ont des concentrations en chlordanes supérieures aux femelles. Seul l'OxC est significativement supérieur chez les mâles. En effet, la contamination plus importante chez les mâles est expliquée par les transferts de polluants organiques aux jeunes durant la gestation et la lactation (cfr 5.6. Influence du sexe).

Enfin, les MeO-PBDEs sont des composés produits naturellement par les cyanobactéries, les éponges et certaines algues (algues rouges, vertes et brunes) (Teuten *et al.*, 2005 ; Haraguchi *et al.*, 2010; Vanden Berghe *et al.*, 2012). Ils peuvent également être synthétisés par la méthylation du groupement phénol des PBDEs hydroxylés (OH-PBDEs) (Wan *et al.*, 2010). Ils sont retrouvés à de faibles concentrations chez les phoques gris et les phoques communs. Le 6-MeO-BDE 47 est le congénère le plus présent dans les tissus des phoques gris et des phoques communs en accord avec les résultats des phoques gris de l'île de May (Vanden Berghe *et al.*, 2012), des phoques communs du sud de la Mer du Nord (Weijs *et al.*, 2009), des phoques annelés du Canada (Kelly *et al.*, 2008) (Annexe 2 , Figure 4.9). Cette prédominance de la part du 6-MeO-BDE 47 dans les phoques de notre étude est due à la présence d'algues ou d'organismes associés dans leur environnement. Une prédominance du 2'-MeO-

BDE 68 aurait signifié une présence accrue d'éponges et de leurs organismes associés (Melcher *et al.*, 2005 ; Vetter, 2006 ; Weijs *et al.*, 2009).

Enfin, concernant le mercure, celui-ci est issu des exploitations des mines d'or, de cinabre (minéral rouge), de l'utilisation de pesticides ou de la combustion de biomasse (Van Hooissen *et al.*, 2015). Les concentrations en T-Hg dans les poils des phoques communs d'Orkney et des phoques gris de l'île de May sont inférieures à celles des phoques communs de Californie, des phoques communs du Groenland et des phoques gris du Danemark (Aubail *et al.*, 2011) (Tableau 4.4 et 5.2). Les concentrations en mercure dans les poils des phoques communs d'Orkney sont proches de celles des phoques communs du Danemark (Aubail *et al.*, 2011) (Tableau 4.4 et 5.2).

A titre informatif, des concentrations en T-Hg de 190 ± 130 ; 100 ± 20 et de $190 \pm 80 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dw ont été mesurées au printemps 2012 dans les soles, les limandes et les plies respectivement des côtes françaises et de l'est de la Manche (Henry *et al.*, 2017). Les concentrations maximales de mercure total autorisées dans les tissus de poisson par l'Union Européenne afin de limiter les risques de maladie sur l'homme sont de $2\,500 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dw. Les poissons des côtes françaises et de la Manche sont donc peu contaminés en T-Hg.

6. Conclusion et perspectives

Ce travail avait pour principal objectif de comparer les profils de contamination des polluants organiques persistants et du mercure (T-Hg) de deux espèces de phoques, à savoir le phoque gris et le phoque commun en Mer du Nord, de comparer les valeurs en isotopes stables du carbone, de l'azote et du soufre de ces deux espèces et les facteurs influençant cette contamination (l'habitat, le régime alimentaire, le pourcentage lipidique, le sexe, la position trophique, la masse corporelle et la taille).

Cette étude a notamment permis de mettre en évidence des concentrations en $\Sigma 6$ PCBs indicateurs, Σ PBDEs, Σ HCH et Σ HCB plus élevées chez les phoques gris de l'île de May que chez les phoques communs d'Orkney. D'une part, ceci semble refléter la contamination en POPs plus importante que subit l'environnement de l'île de May au vu de la forte présence d'industries aux alentours de l'île. D'autre part, cela reflète l'influence des habitudes alimentaires de l'animal. En revanche, la position trophique, la masse, la taille et le pourcentage lipidique ne semblent pas influencer les niveaux de contamination entre les deux espèces dans cette étude. Les concentrations en Σ PCBs des phoques gris et des phoques communs étudiés sont inférieures aux valeurs de toxicité de $17\,000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipides à partir desquelles les phoques sont exposés à des effets toxiques (AMAP, 2000 cité par Shaw *et al.*, 2005 ; Kannan *et al.*, 2000 ; Jepson *et al.*, 2005). Afin de vérifier toutes ces hypothèses et les facteurs influençant la contamination, il serait intéressant de comparer la contamination des deux espèces appartenant à une même région. Enfin, il est également important de souligner l'efficacité des lois mises en place durant ces dernières décennies. En effet, il a été remarqué à plusieurs reprises que le niveau de contamination des phoques avait diminué au cours des dernières années. Il est donc essentiel de continuer dans cette voie afin de limiter la pollution aussi bien de l'écosystème marin que de l'écosystème terrestre.

Contrairement aux POPs, les concentrations en T-Hg ne diffèrent pas entre les phoques gris et les phoques communs. Au vu des résultats obtenus dans d'autres études et indiquant une plus forte contamination en T-Hg au large, il a été supposé que les côtes d'Orkney étaient autant contaminées que le large de l'île de May. Cette contamination est probablement due à une forte pression agricole au sein de l'archipel alors que l'île de May est protégée depuis 1956.

D'autres polluants, comme les éléments traces, sont présents dans l'écosystème marin. Une étude de ces concentrations dans les phoques gris et les phoques communs de l'île de May et d'Orkney respectivement, permettrait une comparaison plus globale du niveau de la contamination entre ces

deux espèces. Il serait également intéressant d'échantillonner les mâles phoques gris afin d'obtenir une comparaison plus générale des deux espèces.

Afin de connaître le régime alimentaire des deux espèces échantillonnées, une étude des contenus stomachaux des phoques pourrait être réalisée. De plus, une analyse des concentrations en polluants dans les proies qu'ils consomment permettrait de mieux étudier l'influence du régime alimentaire sur les concentrations en polluants des deux espèces.

Enfin, le procédé analytique permettant l'extraction des POPs utilise une très grande quantité d'hexane et de dichlorométhane. L'hexane n'est pas considéré comme vert au vu de son origine (énergie fossile), de sa toxicité pour l'environnement et pour l'homme. Comme le dichlorométhane a des effets cancérigènes sur l'homme, il ne peut donc pas non plus être considéré comme «vert ». A notre connaissance, aucune étude utilisant un procédé « vert » d'extraction de POPs n'existe. Il serait donc intéressant de développer une nouvelle méthode analytique plus verte permettant une extraction des polluants tout aussi efficace.

7. Références

85/467/99, Directive 85/467/99 du Conseil du 1er octobre 1985 portant sixième modification de la directive 76/769/CEE concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des Etats membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses. *Journal officiel des Communautés européennes*.1985.

96/59/CE, Directive 96/59/CE du Conseil du 16 septembre 1996 concernant l'élimination des polychlorobiphényles et des polychloroterphényles (PCB et PCT). *Journal officiel des Communautés européennes*. 1996.

96/82/CE, Directive 96/82/CE du Conseil du 9 décembre 1996 concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses. *Journal officiel n° L 10 du 14/01/1997 p.13*.

2000/60/CE, Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *Journal officiel n° L 327 du 22/12/2000 p. 0001 – 0073*.

2000/76/CE, Directive 2000/76/CE du Parlement européen et du Conseil du 4 décembre 2000 sur l'incinération des déchets. *Journal officiel n°L332 du 28/12/2000 p.0091-0111*. 2000.

2003/11/EC, Directive 2003/11/EC du Parlement européen et du Conseil du 6 février 2003. *Journal officiel de l'Union Européenne*. 2003.

2011/65/CE, Directive 2011/65/EU du Parlement européen et du conseil relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. *Journal officil de l'Union européenne n° L174/88 du 8/06/2011*.

Agrawal, M. S. and Bowden, B. F. (2005) 'Marine Sponge Dysidea Herbacea revisited: Another Brominated Diphenyl Ether', *Marine Drugs*, 3, pp. 9–14. doi: 10.3390/md11114662.

Agarwal, V., Li, J., Rahman, I., Borgen, M., Aluwihare, L.I., Biggs, J. S., Paul, V. J., Moore, B.S. (2015) 'Complexity of naturally produced polybrominated diphenyl ethers revealed via Mass Spectrometry', *Environ. Sci. Technol.*, 2(2), pp. 1339–1346. doi: 10.1515/jci-2013-0007.Targeted.

Aguilar, A., Borrell, A. and Pastor, T. (1999) 'Biological factors affecting variability of persistent pollutant levels in cetaceans', *Journal of Cetacean Research and Management*, (1), pp. 83–116.

Alonso, M. B. *et al.* (2014) 'Anthropogenic (PBDE) and naturally-produced (MeO-PBDE) brominated compounds in cetaceans - A review', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 481(1), pp. 619–634. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.022.

Anderson, S. S., Burton, R. W. and Summers, C. F. (1975) 'Behaviour of Grey seals (*Halichoerus grypus*) during a breeding season at North Rona', *Journal of Zoology*, 177(2), pp. 179–195. doi: 10.1111/j.1469-7998.1975.tb05977.

Andersson, Ö. and Blomkvist, G. (1981) 'Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden', 10(9), pp. 1051–1060. doi: [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(81\)90216-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(81)90216-2).

Andersson, L., Nikolaidis, E., Brunström, B., Bergman, Å., Dencker, L. (1991) 'Effects of polychlorinated biphenyls with Ah receptor affinity on lymphoid development in the thymus and the bursa of Fabricius of chick embryos in Ovo and in mouse thymus anlagen in vitro', *Toxicology and Applied Pharmacology*, 107(1), pp. 183–188. doi: 10.1016/0041-008X(91)90342-C.

Andre J., Amiard J.C., Amiard-Triquet C., Boudou A., Ribeyre F. (1990a). Cadmium contamination of tissues and organs of Delphinid species (*Stenella attenuata*) - Influence of biological and ecological factors. *Ecotox.Environ. Saf.* 20: 290-306

- Anon. (2018a), 'Isle of May National Nature Reserve', Word Press, [Consulté le 27 juillet 2018]. Disponible sur: <https://isleofmaynnr.wordpress.com/scotlands-national-nature-reserves/>
- Anon. (2018b), 'Orkney Islands', *Encyclopaedia Britannica, inc.*, 2018 [consulté le 27 juillet 2018]. Disponibilité à <https://www.britannica.com/place/Orkney-Islands>
- APE (Agence de protection environnementale) (2004). 'Exposure and human health reassessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds: National Academy of Sciences (NAS) review draft'. Retrieved February 11, 2005, from <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/nas-review/>
- APE (Agence de protection environnementale). 'Learn about Polychlorinated Biphenyls (PCBs)'. [En ligne]. EPA, 13 avril 2018 [consulté le 25 avril 2018]. Disponible sur : <https://www.epa.gov/pcbs/learn-about-polychlorinated-biphenyls-pcbs>
- ATSDR (2002) 'Public Health Statement for DDT, DDE, and DDD', (November). Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp35-c1-b.pdf>.
- ATSDR, A. for T.S. and D.R. (2004) 'Toxicological profile for polybrominated biphenyls and polybrominated diphenylethers', *U.S. Department of Health and Human Services - Public Health Service- Public Health Service*.
- Aubail, A. *et al.* (2011) 'Investigation of mercury concentrations in fur of phocid seals using stable isotopes as tracers of trophic levels and geographical regions', *Polar Biology*, 34 (9), pp. 1411–1420. doi: 10.1007/s00300-011-0996-z.
- Augier H., Benkoël L., Chamlian A., Park W.K., Ronneau C. (1993b) 'Mercury, zinc and selenium bioaccumulation in tissues and organs of Mediterranean striped dolphins *Stenella coerulealba* Meyen. Toxicological result of their interaction'. *Cell. Mol. Biol.*, 39 (6): 621-634
- Aulinger, A. *et al.* (2015) 'region – Part 1 : Current emissions and concentrations The impact of shipping emissions on air pollution in the greater North Sea region – Part 1 : Current emissions and concentrations', (April). doi: 10.5194/acp-16-739-2016.
- Ballschmitter, K. and Zell, M. (1980) 'Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography', *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 302, pp. 20–31. Available at: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-3-540-13000-0_10
- Ballschmitter, K. (1992) 'Transport and Fate of Organic Compounds in the Global Environment', *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31(5), pp. 487–515. doi: 10.1002/anie.199204873.
- Bakan, G. and Ariman, S. (2004) 'Persistent organochlorine residues in sediments along the coast of mid-Black Sea region of Turkey', *Marine Pollution Bulletin*, 48(11–12), pp. 1031–1039. doi: 10.1016/j.marpolbul.2003.12.005.
- Barros, N. B., Ostrom, P.H., Stricker, C.A., Wells, R.S. (2010) 'Stable isotopes differentiate bottlenose dolphins off west-central Florida', *Marine Mammal Science*, 26(2), pp. 324–336. doi: 10.1111/j.1748-7692.2009.00315.x.
- Barone, G. *et al.* (2018) 'PCBs and PCDD/Fs in bluefin tuna: Occurrence and dietary intake', *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(5). doi: 10.3390/ijerph15050911.
- Bedard, C., Kovacs, K. and Hammill, M. (1993) 'Cannibalism by grey seals, *Halichoerus grypus*, on Amet Island, Nova Scotia', *Marine Mammal Science*, 9(4), pp. 421–424. doi: 10.1111/j.1748-7692.1993.tb00474.x.
- Beineke, A. *et al.* (2005) 'Investigations of the potential influence of environmental contaminants on the thymus and spleen of harbor porpoises (*Phocoena phocoena*).', *Environmental science & technology*, 39(11), pp. 3933–3938. doi: 10.1021/es048709j.
- Bensefa-Colas, L., Andujar, P. and Descatha, A. (2011) 'Intoxication par le mercure', *Revue de Medecine Interne*, 32(7), pp. 416–424. doi: 10.1016/j.revmed.2009.08.024.

- Berlin, M., Zalups, R.K. and Fowler, A. (2007) 'Mercury', *Handbook on the Toxicology of Metals*, G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, and L. T. Friberg, Eds., chapter 33, Elsevier, New York, NY, USA, 3rd edition.
- Bernhoft, R. A. (2012) 'Mercury toxicity and treatment: A review of the literature', *Journal of Environmental and Public Health*, 2012. doi: 10.1155/2012/460508.
- Bernt, K. E., Hammill, M.O., Lebeuf, M., Kovacs, K.M. (1999) 'Levels and patterns of PCBs and OC pesticides in harbour and grey seals from the St Lawrence Estuary, Canada', *Science of the Total Environment*, 243–244, pp. 243–262. doi: 10.1016/S0048-9697(99)00400-3.
- Bidleman, T. F. *et al.* (2002) 'Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in arctic air', *Environmental Science and Technology*, 36(4), pp. 539–544. doi: 10.1021/es011142b.
- Blix, A. S. and Wallace, L. (1995) 'Halichoerus grypus', pp. 47–51. Available at: <https://inpn.mnhn.fr/docs/cahab/fiches/1364.pdf>.
- Bocio, A. *et al.* (2003) 'Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in foodstuffs: Human exposure through the diet', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(10). doi: 10.1021/jf0340916.
- Boon, J. P., Lewis, W.E., Tjoen-A-Choy, M.R., Allchin, C.R., Law, R.J., De Boer, J. *et al.* (2002) 'Levels of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in animals representing different trophic levels of the North Sea food web', *Environmental Science and Technology*, 36(19), pp. 4025–4032. doi: 10.1021/es0158298.
- Borlakoglu, J. T., Welch, V.A., Wilkins, J.P.G., Dils, R.R. (1990) 'Transport and cellular uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs)—II', *Biochemical Pharmacology*, 40(2), pp. 273–281. doi: 10.1016/0006-2952(90)90688-H.
- Borgå, K. *et al.* (2004) 'Biological and chemical factors of importance in the bioaccumulation and trophic transfer of persistent organochlorine contaminants in Arctic marine food webs.', *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, 23(10), pp. 2367–2385. doi: 10.1897/03-518.
- Bowen, W. D., Oftedal, O. T. and Boness, D. J. (1992) 'Mass and energy transfer during lactation in a small phocid, the harbor seal (*Phoca vitulina*)', *Physiological Zoology*, 65(July), pp. 844–866. doi: 10.2307/30158543.
- Brookens, T. J., Harvey, J. T. and O'Hara, T. M. (2007) 'Trace element concentrations in the Pacific harbor seal (*Phoca vitulina richardii*) in central and northern California', *Science of the Total Environment*, 372(2–3), pp. 676–692. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.10.006.
- Burns, J. J. (2007) 'Harbor Seal and Spotted Seal', *BMC Ecology*, 7, pp. 533–542. doi: 10.1186/1472-6785-7-1.
- Calò, M., Alberghina, D., Bitto, A., Lauriano, E. R., Lo Cascio, P. (2010) 'Estrogenic followed by anti-estrogenic effects of PCBs exposure in juvenil fish (*Spaurus aurata*)', *Food and Chemical Toxicology*, 48(8–9), pp. 2458–2463. doi: 10.1016/j.fct.2010.06.013.
- Caurant, F., Navarro, M. and Amiard, J. C. (1996) 'Mercury in pilot whales: Possible limits to the detoxification process', *Science of the Total Environment*, 186(1–2), pp. 95–104. doi: 10.1016/0048-9697(96)05087-5.
- Clarkson, T. W., Vyas, J. B. and Ballatori, N. (2007) 'Mechanisms of mercury disposition in the body', *American Journal of Industrial Medicine*, 50(10), pp. 757–764. doi: 10.1002/ajim.20476.
- COM (2001) 593 (2001), Communication de la Commission, du 24 octobre 2001, au Conseil, au Parlement européen et au comité économique et social. Stratégie communautaire concernant les dioxines, les furannes et les polychlorobiphényles [COM(2001) 593 final - *Journal officiel C 322 du 17.11.2001*].
- Commission européenne (2016) 'Persistant Organic Pollutants (POPs)'. [consulté en mars-mai 2018]. Disponible sur : http://ec.europa.eu/environment/chemicals/international_conventions/index_en.htm#
- Cullon, D. L., Jeffries, S. J. and Ross, P. S. (2005) 'Persistent Organic Pollutants in the Diet of Harbor Seals (*Phoca Vitulina*) inhabiting puget sound, Washington (USA), and the strait of Georgia, British Columbia (Canada): A Food basket Approach', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (10), pp. 2562–2572.

Darnerud PO, Eriksen GS, Jóhannesson T, Larsen PB, Viluksela M. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environ Health Perspect* 2001;109(Suppl 1):49-68.

Daniel, R. G., Jemison, L. A., Pendleton, G.W., Crowley, S. M. (2003) 'Molting phenology of harbor seals on Tugidak Island, Alaska', *Marine Mammal Science*, 19(1), pp. 128–140. doi: 10.1111/j.1748-7692.2003.tb01097.x.

Das, K., Debacker, V., Pillet, S., Bouqueneau, J.M. 2003. 'Heavy metals in marine mammals', *Toxicology of Marine Mammals*, (January), pp. 135–167. doi: 10.1201/9780203165577.ch7. Davis, J. A. *et al.* (2007) 'Polychlorinated biphenyls (PCBs) in San Francisco Bay', *Environmental Research*, 105(1), pp. 67–86. doi: 10.1016/j.envres.2007.01.013.

Das, K. *et al.* (2017) 'Linking pollutant exposure of humpback whales breeding in the Indian Ocean to their feeding habits and feeding areas off Antarctica', *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 220, pp. 1090–1099. doi: 10.1016/j.envpol.2016.11.032.

Davis, J. A., Hetzel, F., Oram, J.J., McKee, L.J. (2007) 'Polychlorinated biphenyls (PCBs) in San Francisco Bay', *Environmental Research*, 105(1), pp. 67–86. doi: 10.1016/j.envres.2007.01.013.

Debier, C. *et al.* (2003) 'Quantitative dynamics of PCB transfer from mother to pup during lactation in UK grey seals *Halichoerus grypus*', *Marine Ecology Progress Series*, 247, pp. 237–248. doi: 10.3354/meps247237.

Dehn, L. A. *et al.* (2007) 'Feeding ecology of phocid seals and some walrus in the Alaskan and Canadian Arctic as determined by stomach contents and stable isotope analysis', *Polar Biology*, 30(2), pp. 167–181. doi: 10.1007/s00300-006-0171-0.

Directive 79/117/CEE, Directive 79/117/CEE du Conseil, du 21 décembre 1978, concernant l'interdiction de mise sur le marché et d'utilisation des produits phytopharmaceutiques contenant certaines substances actives. Journal officiel de l'Union européenne. Journal officiel n° L 033 du 08/02/1979 p. 0036- 0040.

Directive 83/131/CEE de la Commission du 14 mars 1983 modifiant l'annexe de la directive 79/117/CEE du Conseil concernant l'interdiction de mise sur le marché et d'utilisation des produits phytopharmaceutiques contenant certaines substances actives. Journal officiel des Communautés européennes. 1983.

Dirtu, A. C. *et al.* (2016) 'Contrasted accumulation patterns of persistent organic pollutants and mercury in sympatric tropical dolphins from the south-western Indian Ocean', *Environmental Research*. Elsevier, 146, pp. 263–273. doi: 10.1016/j.envres.2016.01.006.

Doris (2008), Maran, V., Ziemiński, F. *Halichoerus grypus* (Fabricius, 1791) [En ligne]. Doris, 25/06/2008, 20/05/2018 [mars-avril, 2018]. Disponible sur : <http://doris.ffessm.fr/Especies/Halichoerus-grypus-Phoque-gris-541>

Doris (2008), Fey, M., BEDEL, S., Fey, L. *Phoca vitulina* (Linnaeus, 1758) [En ligne]. Doris, 07/08/2008, 20/05/2018 [mars-avril, 2018]. Disponible sur : <http://doris.ffessm.fr/Especies/Phoca-vitulina-Phoque-commun-869>

Dorneles, P. R., Lailson-Brito, J., Dirtu, A., Weijs, L., Azevedo A.F. *et al.* (2010) 'Anthropogenic and naturally-produced organobrominated compounds in marine mammals from Brazil', *Environment International*. Elsevier Ltd, 36(1), pp. 60–67. doi: 10.1016/j.envint.2009.10.001.

EFSA (2006) 'Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the commission related to DDT as an undesirable substance in animal feed', pp. 1–69.

EFSA (2007) 'Chlordane as undesirable substance in animal feed. Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain. Question N° EFSA-Q-2005-181.', *The EFSA Journal*, 582(November), pp. 1–52.

EFSA (2014) 'Retardateurs de flame bromés – la Commission demande une surveillance au niveau national'. European Food Safety Authority, 11 mars 2014 [Juillet 2018]

- Eriksson P, Viberg H, Jakobsson E, Örn U, Fredriksson A. A brominated flame retardant, 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether: uptake, retention, and induction of neurobehavioral alterations in mice during a critical phase of neonatal brain development. *Toxicol Sci* 2002;67:98-103
- Feng, X. *et al.* (2018) Biogeochemical Cycle of Mercury in Reservoir Systems in Wujiang River Basin, Southwest China. Available at: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-981-10-6719-8.pdf>.
- Fisk, A. T. *et al.* (1998) 'Dietary accumulation and depuration of hydrophobic organochlorines: Bioaccumulation parameters and their relationship with the octanol/water partition coefficient', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(5), pp. 951–961. doi: 10.1897/1551-5028(1998)017<0951:DAADOH>2.3.CO;2.
- Fisk, A. T., Hobson, K. A. and Norstrom, R. J. (2001) 'Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the Northwater Polynya marine food web', *Environmental Science and Technology*, 35(4), pp. 732–738. doi: 10.1021/es001459w.
- Friedli, H. R. *et al.* (2009) 'Initial estimates of mercury emissions to the atmosphere from global biomass burning', *Environmental Science and Technology*, 43(10), pp. 3507–3513. doi: 10.1021/es802703g.
- Froescheis, O. *et al.* (2000) 'The deep sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part I: PCBs in surface and deep-sea dwelling fish in the North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California).', *Chemosphere*, 40, pp. 661–670. Available at: https://ac.els-cdn.com/S0045653599004610/1-s2.0-S0045653599004610-main.pdf?_tid=2b26d042-b6e1-44ba-b01f-cb108dd7993d&acdnat=1530704122_79625325c3c1d126fb0e7fd8f8676787.
- Frouin, H. *et al.* (2010) 'Effects of individual polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners on harbour seal immune cells in vitro', *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 60(2), pp. 291–298. doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.09.006.
- Furness, R. W. and Camphuysen, K. C. J. (1997) 'Seabird as monitors of the marine environment', *Academic.Oup.Com*, 54(December), pp. 726–737. Available at: <https://academic.oup.com/icesjms/article-abstract/54/4/726/607516>.
- Goksøyr, A. (1995) 'Cytochrome P450 in marine mammals: Isozyme forms, catalytic functions, and physiological regulations', *Developments in Marine Biology*, 4(C), pp. 629–639. doi: 10.1016/S0163-6995(06)80062-4.
- Guo, Y., Kannan, K. (2015) 'Persistent Organic Pollutants (POPs): Analytical Techniques, Environmental Fate and Biological Effects', 67, pp. 1-56
- Haddow, J. E. *et al.* (1999) 'Maternal Thyroid Deficiency during Pregnancy and Subsequent Neuropsychological Development of the Child', *New England Journal of Medicine*, 341(8), pp. 549–555. doi: 10.1056/NEJM199908193410801.
- Hall, A. J. and Hammond, P. S. (1998) 'Seasonal variation in the diet of harbour seals in the south-western North Sea', *Marine Ecology Progress Series*, 1170, pp. 269–281. doi: 10.3354/meps170269.
- Hall, Ailsa J., Thomas, G. O. (2007) 'Polychlorinated biphenyls, DDT, polybrominated diphenyl ethers, and organic pesticides in the United Kingdom harbor seals (*Phoca vitulina*)-mixed exposures and thyroid homeostasis', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26 (5), pp. 851–61.
- Haglund, P. S., Zook, D.R., Buser, H-R., Hu, J. (1998) 'Identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers and methoxy-polybrominated diphenyl ethers in baltic biota', *Environmental Science and Technology*, 31(11), pp. 3281–3287. doi: 10.1021/es9702834.
- Hammill, M. O. *et al.* (2007) 'Feeding by grey seals in the Gulf of St. Lawrence and around Newfoundland', *NAMMCO Scientific Publications*, 6(0), p. 135. doi: 10.7557/3.2729.
- Haraguchi, K. *et al.* (2010) 'Monitoring of naturally produced brominated phenoxyphenols and phenoxyanisoles in aquatic plants from the Philippines', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(23), pp. 12385–12391. doi: 10.1021/jf103001n.

- Hayes S.A., Costa D.P., Harvey J.T., LeBouef B.J. (2004) 'Aquatic mating strategies of the male Pacific harbor seal (*Phoca vitulina richardii*): Are males defending the hotspot'. *Marine Mammals Sciences*, 20, pp. 639-656.
- Hertz, E. *et al.* (2015) 'Effects of fasting and nutritional restriction on the isotopic ratios of nitrogen and carbon: A meta-analysis', *Ecology and Evolution*, 5(21), pp. 4829-4839. doi: 10.1002/ece3.1738.
- Himeno, S. *et al.* (1989) 'Body size and organ accumulation of mercury and selenium in young harbor seals (*Phoca vitulina*)', *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 42(4), pp. 503-509. doi: 10.1007/BF01700229.
- Henry, F. *et al.* (2017) 'Total mercury in marine species from the French coast of the Eastern English Channel', *Chemistry and Ecology*. Taylor & Francis, 33(4), pp. 271-280. doi: 10.1080/02757540.2017.1305362.
- Hobbs, K. E., Lebeuf, M. and O. Hammill, M. (2002) 'PCBs and OCPs in male harbour, grey, harp and hooded seals from the Estuary and Gulf of St Lawrence, Canada', *Science of the Total Environment*, 296(1-3), pp. 1-18. doi: 10.1016/S0048-9697(01)01074-9.
- Hobson, K. A. *et al.* (1996) 'Stable carbon and nitrogen isotopic fractionation between diet and tissues of captive seals: implications for dietary reconstructions involving marine mammals', *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 53(3), pp. 528-533. doi: 10.1139/cjfas-53-3-528.
- Hoekstra, P. F., Dehn, L., George, J., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., O'Hara, T.M. (2002) 'Trophic ecology of bowhead whales (*Balaena mysticetus*) compared with that of other arctic marine biota as interpreted from carbon-, nitrogen-, and sulfur-isotope signatures', 231, pp. 223-231. doi: 10.1139/Z01-229.
- Holmes, C. D., Jacob, D. J. and Yang, X. (2006) 'Global lifetime of elemental mercury against oxidation by atomic bromine in the free troposphere', *Geophysical Research Letters*, 33(20), pp. 1-5. doi: 10.1029/2006GL027176.
- Holst, M. and Stirling, I. (2002) 'A comparison of ringed seal (*Phoca hispida*) biology on the east and west sides of the North Water Polynya, Baffin Bay', *Aquatic Mammals*, 28(2), pp. 221-230.
- Hutzinger, O., Sundström, G., and Safe, S. (1976). Environmental chemistry of flame retardants: I. Introduction and principles. *Chemosphere* 1, 3-10.
- Ikonomou, M. G. and Addison, R. F. (2008) 'Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in seal populations from eastern and western Canada: An assessment of the processes and factors controlling PBDE distribution in seals', *Marine Environmental Research*, 66(2), pp. 225-230. doi: 10.1016/j.marenvres.2008.02.004.
- Ineris (2005), Gillet, C. (2005) 'Fiche de données toxicologiques et environnementales du lindane', pp. 1-58.
- Ineris (2011) 'Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB)', *Drc-11-118962-11081a*, p. 89. doi: DRC-11-118962-11081A.
- Ineris (2011) 'Hexachlorobenzène', pp. 1-113. Available at: www.Ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2792.
- Ineris (2012), Tack, D. G. K. (2012) 'Chlordane', Ineris, pp. 1-110.
- Ineris (2013) 'Pentabromodiphenylethers', *Ineris*, pp. 1-43.
- IPEN (2018), 'What are POPs ?', IPEN a toxics-free future [8 août 2018]. Disponible sur: <https://ipen.org/articles/what-are-pops>
- IUCN (2016a). Bowen, D. (2016) '*Halichoerus grypus*', *The IUCN Red List of Threatened Species 2016*: e.T9660A45226042. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2016-1.RLTS.T9660A45226042.en>. [Juillet 2018]
- IUCN (2016b). Lowry, L. (2016) '*Phoca vitulina*', *The IUCN Red List of Threatened Species 2016*: e.T17013A45229114. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2016-1.RLTS.T17013A45229114.en>. [Juillet 2018]

- IUCN (2016c). Bowen, D (2016) 'Halichoerus grypus ssp. Grypus', *The IUCN Red List of Threatened Species 2016*: e.T61382004A61382007. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2016-1.RLTS.T61382004A61382007.en>. [Juillet 2018]
- IUCN (2016d). Bowen, D. (2016). Halichoerus grypus ssp. macrorhynchus. The IUCN Red List of Threatened Species 2016: e.T61382025A61382327. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2016-1.RLTS.T61382025A61382327.en>. [Juillet 2018]
- IUPAC (2014) 'Selected ion monitoring in mass spectrometry', Gold Book, 1541(Recommendations 1991), p. 5547. doi: 10.1351/goldbook.S05547.
- Jayaraj, R., Megha, P. and Sreedev, P. (2016) 'Review Article. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment', *Interdisciplinary Toxicology*, 9(3–4), pp. 90–100. doi: 10.1515/intox-2016-0012.
- Jepson, P. D. *et al.* (2005) 'Relationships between polychlorinated biphenyls and health status in harbor porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded in the United Kingdom', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(1), pp. 238–248. doi: 10.1897/03-663.1.
- Kalantzi, O. I. *et al.* (2005) 'Polybrominated diphenyl ethers and selected organochlorine chemicals in grey seals (*Halichoerus grypus*) in the North Sea', *Chemosphere*, 58(3), pp. 345–354. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.07.039.
- Kannan, K., Blankenship, A.L., Jones, P.D., Giesy, J.P. (2000) 'Toxicity Reference Values for the Toxic Effects of Polychlorinated Biphenyls to Aquatic Mammals', *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 6(1), pp. 181–201. doi: 10.1080/10807030091124491.
- Kannan, K. *et al.* (2004) 'Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in California sea lions', *Environmental Pollution*, 131(3), pp. 425–434. doi: 10.1016/j.envpol.2004.03.004.
- Kelly, B. C, Ikononou, M., Blair, J., Gobas, F. (2008) 'Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in a Canadian Arctic marine food web', *Environmental Science & Technology*, 42(19), pp. 7069–7077. doi: 10.1021/es801275d.
- Krouse, H.R., Legge, A., and Brown, H.M., (1984) 'Sulphur gas emissions in the boreal forest: the West Whitecourt Case Study V: Stable sulfur isotopes.', *Water, Air Soil Poll.*, pp 22, 321-347.
- Kurle, C. M. and Worthy, G. A. J. (2001) 'Stable isotope assessment of temporal and geographic differences in feeding ecology of northern fur seals (*Callorhinus ursinus*) and their prey', *Oecologia*, 126(2), pp. 254–265. doi: 10.1007/s004420000518.
- La Rocca, C. and Mantovani, A. (2006) 'From environment to food: The case of PCB', *Annali dell'Istituto Superiore di Sanita*, 42(4), pp. 410–416.
- Law R.J. (1996). Metals in marine mammals. In: Environmental contaminants in wildlife. Interpreting Tissues Concentrations, eds. W.N. Beyer, G.H. Heinz and A.W. Redmond- Norwood: 357-376. SETAC Special Publication Series. CRC Press Inc., Lewis Publishers INC., Boca Raton, FL.
- Law, R. J., Allchin, C.R., Bennet, M.E., Morris, S., Rogan, E. (2002) 'Polybrominated diphenyl ethers in two species of marine top predators from England and Wales', *Chemosphere*, 46(5), pp. 673–681. doi: 10.1016/S0045-6535(01)00231-4.
- Leermakers, M. *et al.* (2005) 'Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation', *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 24(5), pp. 383–393. doi: 10.1016/j.trac.2004.01.001.
- Li, W. C. and Tse, H. F. (2015) 'Health risk and significance of mercury in the environment', *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), pp. 192–201. doi: 10.1007/s11356-014-3544-x.

- Li, H., Boon, J.P., Lewis, W.E., van den Berg, M., Nyman, M., Letcher, R.J. (2003) 'Hepatic microsomal cytochrome P450 enzyme activity in relation to in vitro metabolism/inhibition of polychlorinated biphenyls and testosterone in Baltic grey seal (*Halichoerus grypus*)', *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(3), pp. 636–644. doi: 10.1897/1551-5028(2003)022<0636:HMCPEA>2.0.CO;2.
- Lin, C. J. *et al.* (2006) 'Scientific uncertainties in atmospheric mercury models I: Model science evaluation', *Atmospheric Environment*, 40(16), pp. 2911–2928. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.01.009.
- Lindström, G., Wingfors, H., Dam, M., Bavem., B.v. (1999) 'Identification of 19 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in long-finned pilot whale (*Globicephala melas*) from the Atlantic.', *Archives of environmental contamination and toxicology*, 36, pp. 355–363. doi: 10.1007/s002449900482.
- Liu, G., Cai, Y., O'Driscoll, N., Feng, X., Jiang, G. (2009) 'Overview of mercury', *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*, (Ii), pp. 1–12.
- Luquet, F. M. *et al.* (1974) 'Les résidus de pesticides organochlorés dans les laits animaux et humains To cite this version : HAL Id : hal-00928652'. Available at: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00928652/document>.
- Lyytikäinen, M. *et al.* (2015) 'Mercury and Selenium Balance in Endangered Saimaa Ringed Seal Depend on Age and Sex', *Environmental Science and Technology*, 49(19), pp. 11808–11816. doi: 10.1021/acs.est.5b01555.
- Malmvärn, A. *et al.* (2008) 'Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers and polybrominated dibenzo-p-dioxins in red alga and cyanobacteria living in the Baltic Sea', *Chemosphere*, 72(6), pp. 910–916. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.03.036.
- Martínez Del Rio, C. *et al.* (2009) 'Isotopic ecology ten years after a call for more laboratory experiments', *Biological Reviews*, 84(1), pp. 91–111. doi: 10.1111/j.1469-185X.2008.00064.x.
- Mason, R.P., Reinfelder, J.R. & Morel, F.M.M. (1995) 'Bioaccumulation of mercury and methylmercury', *Water, Air, and Soil Pollution*, 80, pp.915–921.
- Mattson, M. *et al.* (1998) 'Elevated levels of cytochrome P4501A (CYP1A) in ringed seals from the Baltic Sea', *Aquatic Toxicology*, 43(1), pp.41–50.
- McHuron, E. A. *et al.* (2014) 'Selenium and mercury concentrations in harbor seals (*Phoca vitulina*) from central California: Health implications in an urbanized estuary', *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 83(1), pp. 48–57. doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.04.031.
- McKinney, M.L., Schoch, R.M. & Yonavjak, L. (2012) 'Environmental Science: Systems and Solutions', *Jones & Barlett Learning*, pp.408-461.
- Meijer, S. N. *et al.* (2003) 'Air - Soil Exchange of Organochlorine Pesticides in Agricultural Soils . 1 . Field Measurements Using a Novel in Situ Sampling Device', *Environmental Science & Technology*, 37(7), pp. 1292–1299. doi: 10.1021/es020540r.
- Mos, L. *et al.* (2010) 'Risk-based analysis of polychlorinated biphenyl toxicity in harbor seals', *Integrated Environmental Assessment and Management*, 6(4), pp. 631–640. doi: 10.1002/ieam.104.
- Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L. and Amyot, M. (1998) 'The chemical cycle and bioaccumulation of mercury', *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29, pp.543–566.
- Muir, D. *et al.* (1999) 'Spatial and temporal trends and effects of contaminants in the Canadian Arctic marine ecosystem: A review', *Science of the Total Environment*, 230(1–3), pp. 83–144. doi: 10.1016/S0048-9697(99)00037-6.
- National Research Council (2001) *A Risk-Management Strategy for PCB-Contaminated Sediments*. Washington, DC: The National Academies Press. doi: 10.17226/10041.

- Newsome, S. D., Clementz, M. T. and Koch, P. L. (2010) 'Using stable isotope biogeochemistry to study marine mammal ecology', *Marine Mammal Science*, 26(3), pp. 509–572. doi: 10.1111/j.1748-7692.2009.00354.x.
- NRC (2000): Toxicological effects of methylmercury, Committee on the toxicological effects of methylmercury, Board on Environmental Studies and Toxicology, Commission of Life Sciences, National Research Council, National Academy Press, Washington DC.
- Wenzel, C. *et al.* (1993) 'Trace metal accumulation in hair and skin of the harbour seal, *Phoca vitulina*', *Marine Pollution Bulletin*, 26(3), pp. 152–155. doi: 10.1016/0025-326X(93)90126-5.
- Pacyna, E. G. *et al.* (2006) 'Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000', *Atmospheric Environment*, 40(22), pp. 4048–4063. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.03.041.
- Palmisano, F., Cardellicchio, N. & Zambonin, P.G., 1995. Speciation of mercury in dolphin liver: A two-stage mechanism for the demethylation accumulation process and role of selenium. *Marine Environmental Research*, 40(2), pp.109–121.
- Perrin, W.F., Würsig, B., Thewissen, J.G.M (2002) 'Encyclopedia of Marine Mammals', 3e éd., Gulf Professional Publishing, pp. 873-878
- Pirrone, N. *et al.* (2010) 'Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(13), pp. 5951–5964. doi: 10.5194/acp-10-5951-2010.
- Ramade, F., 1974. *Eléments d'écologie* (7e éd.). Paris : Ediscience.
- Ramade, F., 2000. *Dictionnaire encyclopédique des pollutions* Ediscience., Paris.
- Rawson, A. J. *et al.* (1995) 'A role for airborne particulates in high mercury levels of some cetaceans', *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 30(3), pp. 309–314. doi: 10.1006/eesa.1995.1035.
- Reder, S., Lyderen, C., Arnold, W., Kovacs, K.M. (2003) 'Haulout behaviour of High Arctic harbour seals (*Phoca vitulina vitulina*) in Svalbard, Norway', *Polar Biology*, 27(1), pp. 6–16. doi: 10.1007/s00300-003-0557-1.
- Reijnders, P. J. H. (1980) 'Organochlorine and Heavy-Metal Residues in Harbor Seals from the Wadden Sea and Their Possible Effects on Reproduction', *Netherlands Journal of Sea Research*, 14, pp. 30–65.
- Reijnders, P.J.H., Aguilar, A. & Borrell, A. (2009) 'Pollution and Marine Mammals', In J. G. M. Perrin, W.F., Würsig, B., Thewissen, ed. *Encyclopedia of Marine mammals*. San Diego, p. 9.
- Ritger, A. L., Curtis, A. N. and Chen, C. Y. (2018) 'Bioaccumulation of mercury and other metal contaminants in invasive lionfish (*Pterois volitans* / miles) from Curaçao', *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier, 131(November 2017), pp. 38–44. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.03.035.
- Ross, P. S., De Swart, Rik L., Van Loveren, H., Osterhaus, A.D.M.E, Vos, J.G. (1996) 'The immunotoxicity of environmental contaminants to marine wildlife: A review', *Annual Review of Fish Diseases*, 6, pp. 151–165.
- Routti, H. *et al.* (2014) 'Contaminant levels in the world's northernmost harbor seals (*Phoca vitulina*)', *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 87(1), pp. 140–146. doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.08.001.
- Russell Bullock, Jr, O. (2000) 'Modeling assessment of transport and deposition patterns of anthropogenic mercury air emissions in the United States and Canada', *Science of The Total Environment*, 259(1–3), pp. 145–157. doi: 10.1016/S0048-9697(00)00578-7.
- Safe, S.H. (1994), '*Polychlorinated-biphenyls (PCBs) – Environmental-impact, Biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment*', *Critical Reviews in Toxicology*, 24, pp87-149
- Sakai S, Watanabe J, Honda Y, Takatsuki H, Aoki I, Futamatsu M, Shiozaki K. Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere* 2001;42:519- 531.

- SCOS (2005) 'Scientific advice on matters related to the management of seal populations: 2015', *Scientific Advice on Matters Related to the Management of Seal Populations: 2015*, p. SCOS-BP 15/02. doi: 10.1038/213644a0.
- Seigneur, C. *et al.* (2004) 'Global Source Attribution for Mercury Deposition in the United States', *Environmental Science and Technology*, 38(2), pp. 555–569. doi: 10.1021/es034109t.
- Sellström, U. *et al.* (1993) 'Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in biological samples from the Swedish environment', *Chemosphere*, 26(9), pp. 1703–1718. doi: 10.1016/0045-6535(93)90114-K.
- Shaw, S. D. *et al.* (2005) 'Polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in harbor seals (*Phoca vitulina concolor*) from the northwestern Atlantic coast', *Marine Pollution Bulletin*, 50(10), pp. 1069–1084. doi: 10.1016/j.marpolbul.2005.04.010.
- Shaw, S. D. *et al.* (2014) 'Polychlorinated biphenyls still pose significant health risks to northwest Atlantic harbor seals', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 490, pp. 477–487. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.011.
- She, J., Petreas, M., Winkler, J., Visita, P., McKinney, M., Kopec, D. (2002) 'PBDEs in the San Francisco Bay area: measurements in harbor seal blubber and human breast adipose tissue.', *Chemosphere*, 46, pp. 697–707. Available at: https://ac.els-cdn.com/S004565350100234X/1-s2.0-S004565350100234X-main.pdf?_tid=f6e7fcbe-1570-11e8-850e-00000aacb35f&acdnat=1519043736_a470bf2e5bb640b628f7a5e46f4c50d5.
- Siddiqi, M. A. and Clinic, M. (2003) 'New Pollutants – Old Diseases', *Clinical Medicine*, 1(4), pp. 281–290. doi: 10.3121/cmr.1.4.281.
- Singh, Z. *et al.* (2016) 'Toxic Effects of Organochlorine Pesticides: A Review', *American Journal of BioScience*, 4(3), p. 11. doi: 10.11648/j.ajbio.s.2016040301.13.
- Slemr, F. *et al.* (2011) 'Worldwide trend of atmospheric mercury since 1995', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(10), pp. 4779–4787. doi: 10.5194/acp-11-4779-2011.
- Sørmo, E. G. *et al.* (2003) 'Partitioning of persistent organic pollutants in grey seal (*Halichoerus grypus*) mother–pup pairs', *Science of The Total Environment*, 302(1–3), pp. 145–155. doi: 10.1016/s0048-9697(02)00300-5.
- Strandberg B, Dodder NG, Basu I, Hites RA. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air. *Environ Sci Technol* 2001;35:1078-1083.
- Sturaro, N. *et al.* (2018) 'Applications of isotope ratio mass spectrometry in aquatic ecosystems at the University of Liège', p. 4000. Available at: [https://orbi.uliege.be/bitstream/2268/222679/2/Sturaro et al %202018%29 - Com poster.pdf](https://orbi.uliege.be/bitstream/2268/222679/2/Sturaro%20et%20al%20-%20Com%20poster.pdf).
- Sultan, C., Balaguer, P., Terouanne, B., Georget, V., Paris, F., Jeandel, C., Lumbroso, S., Nicolas, J-C. (2001) 'Environmental xenoestrogens, antiandrogens and disorders of male sexual differentiation', *Molecular and Cellular Endocrinology*, 178(1–2), pp. 99–105. doi: 10.1016/S0303-7207(01)00430-0.
- Szymanska JA. Toxicity of selected brominated aromatic compounds. *Rocz Panstw Zakl Hig* 1996;47:13-23.
- Svensson B.G., Schütz A., Nilsson A., Åkesson I., Åkesson, B., Skerfving S. (1992). Fish as a source of exposure to mercury and selenium. *Sci. Total Environ.* 126: 61-74
- Tamelaender, T. *et al.* (2006) 'Trophic relationships and pelagic-benthic coupling during summer in the Barents Sea Marginal Ice Zone, revealed by stable carbon and nitrogen isotope measurements', *Marine Ecology Progress Series*, 310(April), pp. 33–46. doi: 10.3354/meps310033.
- Tanabe, S., Iwata, H. and Tatsukawa, R. (1994) 'Global contamination by persistent organochlorines and their ecotoxicological impact on marine mammals', *Science of the Total Environment*, The, 154(2–3), pp. 163–177. doi: 10.1016/0048-9697(94)90086-8.
- Tanabe, S. (2002) 'Contamination and toxic effects of persistent endocrine disrupters in marine mammals and birds', *Marine Pollution Bulletin*, 45(1–12), pp. 69–77. doi: 10.1016/S0025-326X(02)00175-3.

- Tano, Z. J. (2011). Identity, physical and chemical properties of pesticides. In M. Stoytcheva (Ed.), *Pesticides in the modern world—trends in pesticide analysis* (1st ed., pp. 1–18). Rijeka: InTech.
- Teuten, E. L., Xu, L. and Reddy, C. M. (2005) ‘Two abundant bioaccumulated halogenated compounds are natural products’, *Science*, 307(5711), pp. 917–920. doi: 10.1126/science.1106882.
- Tieszen, L. L., Boutton, T.W., Tesdhal, K.G., Slade, N.A. (1983) ‘Fractionation and turnover of stable carbon isotopes in animal tissues: Implications for $\delta^{13}\text{C}$ analysis of diet’, *Oecologia*, 57(1–2), pp. 32–37. doi: 10.1007/BF00379558.
- Tiwari, M., Singh, A. K. and Sinha, D. K. (2015) *Stable Isotopes: Tools for Understanding Past Climatic Conditions and Their Applications in Chemostratigraphy*, *Chemostratigraphy: Concepts, Techniques, and Applications*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-419968-2.00003-0.
- Ullrich, S. M., Tanton, T. W. and Abdrashitova, S. A. (2001) ‘Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation’, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31(3), pp. 241–293. doi: 10.1080/20016491089226.
- UNEP (2002) ‘Chemicals Global Mercury’, *United Nations Environment Programme*. Available at: <http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/11718/final-assessment-report-25nov02.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- UNEP (2007) ‘Rapport du Comité d’étude des polluants organiques persistants sur les travaux de sa troisième réunion : Evaluation de la gestion des risques liés au pentabromodiphényléther commercial’.
- UNEP Chemicals Branch (2008) ‘The global atmospheric mercury assessment: sources, emissions and transport’, UNEP-Chemicals, Geneva, p. 44.
- UNEP (2013) ‘Technical Background Report for the Global Mercury Assessment’, *Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway.*, p. 263. Available at: <http://www.amap.no/documents/doc/technical-background-report-for-the-global-mercury-assessment-2013/848>.
- SCOS (2015) ‘Scientific advice on matters related to the management of seal populations: 2015’, *Scientific Advice on Matters Related to the Management of Seal Populations: 2015*, p. SCOS-BP 15/02. doi: 10.1038/213644a0.
- Vanden Berghe, M., Weijs, L., Habran, S., Das, K., Bugli, C., Rees, J-F., Pomeroy, P., Covaci, A., Debier, C. (2012) ‘Selective transfer of persistent organic pollutants and their metabolites in grey seals during lactation’, *Environment International*. Elsevier Ltd, 46, pp. 6–15. doi: 10.1016/j.envint.2012.04.011.
- Van Neer, A., Jensen, L. F. and Siebert, U. (2015) ‘Grey seal (*Halichoerus grypus*) predation on harbour seals (*Phoca vitulina*) on the island of Helgoland, Germany’, *Journal of Sea Research*. Elsevier B.V., 97, pp. 1–4. doi: 10.1016/j.seares.2014.11.006.
- Vetter, W., Hummerta, K., Luckas, B. Skirnisson K. (1995) ‘Organochlorine residues in two seal species from Western’, 170, pp. 159–164.7
- Vetter, W. (2006) ‘Marine halogenated natural products of environmental relevance’, *Rev Environ Contam Toxicol*, 188 (2006), pp. 1-57
- Vincent, C. *et al.* (2017) ‘Grey and harbour seals in France: Distribution at sea, connectivity and trends in abundance at haulout sites’, *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. Elsevier Ltd, 141(April), pp. 294–305. doi: 10.1016/j.dsr2.2017.04.004.
- Voorspoels, S. *et al.* (2004) ‘Levels and profiles of PCBs and OCPs in marine benthic species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary’, *Marine Pollution Bulletin*, 49(5–6), pp. 393–404. doi: 10.1016/j.marpolbul.2004.02.024.

- Vos, J. G., Dybing, E., Greim, H.A., Ladefoged, O., Lambre, C., Tarazona, J. V., Brandt, I., Vethaak, A. D. (2000) 'Health effects of endocrine-disrupting chemicals on wildlife , with ...', *Critical Reviews in Toxicology*, 30(1), pp. 71–133.
- Vos, J.G., Bossar, G., Fournier, M., O'Shea, T. (2003-, 'Toxicology of Marine Mammals', CRC Press, 3e
- Wagemann, R. *et al.* (1988) 'Trace metals and methyl mercury: associations and transfer in harp seal (*Phoca Groenlandica*) mothers and their pups', *Marine Mammal Science*, 4(4), pp. 339–355. doi: 10.1111/j.1748-7692.1988.tb00542.x.
- Wan, Y. *et al.* (2010) 'Interconversion of hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in Japanese medaka', *Environmental Science and Technology*, 44(22), pp. 8729–8735. doi: 10.1021/es102287q.
- Ware (1994) 'Reviews of environmental contamination and toxicology', Springer-Verlag Science & Business Media, 6 déc. 2012, 136, pp. 146-152.
- Weijjs, L., Gheorghe, A. and Dirtu, A. (2007) 'Levels and profiles of PCBs and PBDEs in harbour seal and harbour porpoise from the southern North Sea', *Organohalogen ...*, (January 2015). Available at: <http://www.vliz.be/imisdocs/publications/219160.pdf>.
- Weijjs, L. *et al.* (2013) 'Assessing levels of halogenated organic compounds in mass-stranded long-finned pilot whales (*Globicephala melas*) from Australia', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 461–462, pp. 117–125. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.04.090.
- Weijjs, L. *et al.* (2015) 'Bioaccumulation of organohalogenated compounds in sharks and rays from the southeastern USA', *Environmental Research*. Elsevier, 137, pp. 199–207. doi: 10.1016/j.envres.2014.12.022.
- Weijjs, L. *et al.* (2015) 'Maternal transfer of organohalogenated compounds in sharks and stingrays', *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 92(1–2), pp. 59–68. doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.12.056.
- Wenzel, C. *et al.* (1993) 'Trace metal accumulation in hair and skin of the harbour seal, *Phoca vitulina*', *Marine Pollution Bulletin*, 26(3), pp. 152–155. doi: 10.1016/0025-326X(93)90126-5.
- WHO, World Health Organization (1989) 'DDT and its derivatives: Environmental aspects', *Environmental Health Criteria* 83, *World Health Organization, Geneve*.
- WHO, World Health Organization (1992) 'Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated terphenyls (PCTs) health and safety guide', *Health and safety guide*, 68(68). Available at: http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/39892/9241510684_eng.pdf;jsessionid=615BAEE935110BE6729B91D88D401EAC?sequence=1.
- WHO, World Health Organization (2000) 'General description Polychlorinated biphenyls (PCBs)', *Air Quality Guidelines WHO*, 2(2), pp. 1–22. Available at: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0016/123064/AQG2ndEd_5_10PCBs.PDF.
- WHO, World Health Organization (2010) 'Action Is Needed on Chemicals of Major Public Health Concern', *Public Health and Environment*, pp. 1–4. Available at: http://www.who.int/ipcs/features/10chemicals_en.pdf?ua=1.
- Wilson, K., Lance, M., Jeffries, S., Acevedo-Gutiérrez, A. (2014) 'Fine-scale variability in harbor seal foraging behavior', *PLoS ONE*, 9(4). doi: 10.1371/journal.pone.0092838.
- Wolkers, H., Lydersen, C. and Kovacs, K. M. (2004) 'Accumulation and lactational transfer of PCBs and pesticides in harbor seals (*Phoca vitulina*) from Svalbard, Norway', *Science of the Total Environment*, 319(1–3), pp. 137–146. doi: 10.1016/S0048-9697(03)00449-2.
- Woods, J. S., Echeverria, D., Heyer, N.J., Simmonds, P.L., Wilkerson, J., Farin, F.M. (2005) 'The association between genetic polymorphisms of coproporphyrinogen oxidase and an atypical porphyrinogenic response to mercury exposure in humans', *Toxicology and Applied Pharmacology*, 206(2), pp. 113–120. doi: 10.1016/j.taap.2004.12.016.

You, L., Gazi, E., Archibeque-Engle, S., Casanova, M., Conolly, R.B., Heck, H. (1999) 'Transplacental and lactational transfer of p,p'-DDE in Sprague-Dawley rats', *Toxicology and Applied Pharmacology*, 157(2), pp. 134–144. doi: 10.1006/taap.1999.8673.

Zile, H. (1989) 'Vitamin A Homeostasis Endangered by Environmental Pollutants (43494)', (43494), pp. 141–153.

8. Annexes

8.1. Annexe 1

Concentration en polluants organiques persistants (ng.g⁻¹ de lipides) dans le lard des phoques communs et des phoques gris d'Orkney et de l'île de May respectivement

	Mâles phoques communs					Femelles phoques communs					Femelles phoques gris				
	Moyenne	Ecart-type	Médiane	Min	Max	Moyenne	Ecart-type	Médiane	Min	Max	Moyenne	Ecart-type	Médiane	Min	Max
CB 28	1,9	5,4	0,3	0,3	22,5	4,3	8,8	0,3	0,3	31,9	1,2	4,0	0,3	0,3	22,4
CB 52	15,9	6,8	14,0	5,9	27,7	15,4	8,8	17,1	1,9	35,6	17,3	4,6	17,9	9,5	28,0
CB 49	1,1	2,0	0,3	0,3	6,4	0,5	1,1	0,3	0,3	4,9	0,7	1,3	0,3	0,3	6,7
CB 47	12,4	8,0	12,3	0,3	34,2	9,6	5,9	8,6	1,2	19,8	8,2	3,7	7,7	1,3	17,7
CB 74	5,9	3,5	5,1	0,3	12,7	5,6	3,8	6,2	0,3	12,1	6,6	2,7	6,0	3,7	17,7
CB 66	1,2	2,8	0,3	0,3	11,5	0,9	1,9	0,3	0,3	6,8	0,6	1,1	0,3	0,3	5,0
CB 101	23,3	11,0	22,8	7,5	41,7	21,3	12,7	21,2	3,4	48,8	22,4	7,3	23,1	1,8	36,6
CB 99	103,3	60,6	106,3	10,1	177,1	58,8	52,7	31,7	11,5	190,7	39,4	18,2	33,8	4,6	79,0
CB 105	13,8	32,9	5,5	2,2	141,1	5,3	2,7	4,8	1,0	12,3	6,2	2,8	5,7	0,6	14,6
CB 118	13,3	5,6	12,8	4,9	28,2	11,9	6,1	10,3	2,4	27,3	15,6	7,0	15,8	1,5	36,7
CB 110	0,2	0,2	0,1	0,1	1,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,5	0,1	0,1	2,8
CB 149	43,6	21,4	42,9	9,0	89,3	31,9	15,9	30,5	7,0	66,6	40,2	15,6	37,5	9,7	92,6
CB 146	152,5	103,9	161,5	14,2	329,0	81,4	82,0	49,1	11,2	314,8	129,6	58,7	116,2	21,5	273,9
CB 153	956,2	679,7	997,9	69,3	2184,4	473,9	461,4	276,9	93,0	1783,7	627,6	277,5	570,4	65,8	1133,2
CB 138	433,9	306,0	407,0	27,0	998,4	222,5	209,1	118,7	35,6	661,3	273,9	139,0	237,1	25,5	640,9
CB 187	174,6	107,1	183,4	25,0	360,7	96,2	87,6	71,0	16,2	366,7	185,6	83,8	175,3	25,6	371,4
CB 183	51,8	34,7	52,4	6,2	112,6	27,3	25,2	17,9	6,5	106,1	73,5	41,5	62,1	18,2	170,3
CB 128	42,9	25,3	46,9	3,9	77,8	23,4	20,0	14,5	5,0	73,5	13,6	6,3	12,7	1,3	28,7
CB 177	23,3	13,8	18,2	3,8	44,5	13,6	13,0	8,5	2,0	54,8	19,6	8,9	17,4	2,4	48,9
CB 171	10,8	7,4	10,8	1,2	25,2	5,4	5,0	3,5	1,3	20,6	12,9	7,0	10,7	3,4	31,1

CB 156	8,0	3,7	8,8	1,7	12,9	5,7	4,2	4,3	1,7	15,5	14,5	8,3	12,3	2,3	35,9
CB 180	215,5	151,1	197,7	25,5	495,4	109,1	100,2	68,0	24,1	413,0	315,1	184,4	273,3	56,1	735,6
CB 170	86,0	60,7	81,1	9,0	197,5	42,0	38,9	25,5	8,9	158,1	114,8	68,5	99,4	25,1	270,8
CB 199	27,1	17,0	25,1	4,6	60,1	14,1	11,8	11,4	4,5	53,7	56,8	36,1	44,9	10,3	151,9
CB 196/203	37,2	23,9	33,6	6,3	85,6	18,4	13,7	15,5	5,3	62,8	116,8	99,3	81,1	17,0	408,8
CB 194	24,9	16,9	20,4	4,1	61,5	12,1	8,9	10,0	3,4	40,9	68,7	57,1	47,7	8,7	254,1
CB 206	8,8	5,9	8,3	1,7	26,2	4,4	2,3	4,5	1,8	11,4	34,5	37,3	19,5	4,1	179,1
CB 209	4,7	2,9	4,1	1,0	11,8	2,5	1,0	2,4	1,1	5,0	24,1	26,3	16,2	3,0	140,3
Σ6 PCB	1646,8	1115,7	1685,6	135,4	3494,6	846,5	767,8	495,0	167,8	2913,1	1257,5	565,6	1137,2	169,7	2343,7
ΣPCB	2451,0	1573,7	2639,1	249,0	5008,0	129,4	1128,0	831,4	274,7	4417,9	2226,1	1038,3	1988,8	412,9	4556,0
BDE 28	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3
BDE 47	10,1	5,1	8,7	3,0	23,5	9,1	5,3	8,4	1,6	21,3	18,4	11,2	15,1	7,8	65,9
BDE 100	4,6	2,7	4,3	1,1	12,6	3,4	2,3	2,6	0,4	9,3	6,5	3,0	6,3	2,1	14,4
BDE 99	1,7	1,0	1,4	0,5	4,0	1,4	1,0	1,3	0,3	4,0	1,2	1,9	0,7	0,3	11,0
BDE 154	0,4	0,2	0,4	0,1	0,7	0,3	0,3	0,3	0,1	1,0	1,3	0,8	1,0	0,1	3,3
BDE 153	2,5	1,4	2,8	0,1	4,4	1,7	1,3	1,2	0,3	5,1	2,2	1,5	1,9	0,1	6,2
BDE 183	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
ΣPBDE	19,4	9,1	20,2	6,0	42,5	16,2	9,5	15,4	2,7	37,7	29,7	17,1	25,5	12,2	100,2
HCB	7,1	1,3	7,5	5,2	10,0	7,0	1,8	6,2	4,4	10,5	15,6	10,9	11,8	4,6	44,4
a-HCH	0,5	0,1	0,4	0,3	0,7	0,5	0,1	0,5	0,1	0,6	0,5	0,1	0,5	0,2	0,7
b-HCH	0,3	0,2	0,3	0,1	0,7	0,4	0,2	0,3	0,1	0,7	0,6	0,2	0,5	0,2	1,1
g-HCH	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3
ΣHCH	1,0	0,3	0,9	0,5	1,5	1,0	0,3	1,0	0,2	1,7	1,2	0,2	1,2	0,7	1,9
pp-DDE	290,7	139,8	299,3	45,6	469,4	229,4	207,8	135,2	45,3	754,1	208,5	86,2	200,6	12,3	426,5
pp-DDD	4,6	2,4	4,2	0,2	9,1	4,0	2,3	3,3	0,2	9,3	6,3	2,8	5,5	1,7	14,6
pp-DDT	25,7	13,0	23,3	4,9	45,3	19,6	15,1	15,7	1,9	53,2	24,3	12,6	23,5	5,3	79,5
ΣDDT	321,0	154,0	335,7	52,8	518,1	253,0	220,5	148,9	47,4	797,8	239,2	87,6	233,6	57,4	477,6
OxC	69,4	45,9	60,4	7,8	160,0	38,2	35,0	23,1	5,5	118,8	29,3	12,9	30,4	1,4	52,6
TN	48,1	20,6	51,9	14,5	88,9	36,2	25,8	23,5	7,1	84,7	25,0	12,0	23,6	0,5	60,0
CN	2,9	0,9	2,9	1,3	4,3	2,5	1,1	2,4	0,6	5,2	5,6	2,6	5,7	0,2	13,2
TC	1,0	0,4	1,0	0,4	1,7	0,9	0,4	0,9	0,2	2,0	2,3	0,9	2,3	0,0	4,3

CC	0,7	0,2	0,7	0,2	1,0	0,6	0,3	0,6	0,1	1,1	1,0	0,5	1,1	0,0	2,4
ΣChlordanes	122,0	65,7	122,6	25,6	228,5	78,5	61,4	48,5	13,7	209,7	63,2	27,5	63,3	2,1	121,7
2-MeO-BDE68	1,0	0,3	1,1	0,3	1,5	2,0	3,1	1,0	0,6	13,9	1,0	1,5	0,8	0,1	9,2
6-MeO-BDE47	2,5	1,4	2,4	0,1	5,1	2,9	1,8	2,6	0,5	7,4	3,1	1,1	3,2	0,3	4,8
ΣMeO-PBDEs	3,5	1,7	3,4	1,0	6,6	4,9	3,6	3,9	1,6	16,0	4,1	1,8	4,2	1,0	11,2

8.2. Annexe 2

Concentrations en polluants organiques persistants (ng.g⁻¹ de lipides) et en T-Hg (µg.kg⁻¹ dw) dans les tissus des phoques communs et des phoques gris trouvées dans la littérature

Phoques communs								
Echantillonnages	Lieux	Années	n	Congénères	Moyenne ± SD	Médiane	Min-Max	Sources
∑PCBs (ng/g de lipides)								
Biopsies (lard)	Orkney	2017	34	CB 28, CB 52, CB 101, CB 138, CB 153, CB 180	1247±1027		(135-3495)	Ce travail
Biopsie (lard)	Svalbard (78°20'N, 11°30'E)	2009-2010	8	PCB 28/31, 52, 99, 101, 105, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 183, 187, 194		485,5	274-800	Routti <i>et al.</i> , 2014
Biopsie (lard)	Nord-Ouest de l'Atlantique	2001-2002	5	PCB 52, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 170, 180, 187	32 100±21 680		8000-92800	Shaw <i>et al.</i> , 2005
Biopsie (lard)	Sud de la mer du Nord	1999-2004	10	PCB 153	16600 ± 13750			Weijs <i>et al.</i> , 2007
∑PBDEs (ng/g de lipides)								
Biopsie (lard)	Orkney	2017	34	BDE 28, BDE 47, BDE 100, BDE 99, BDE 154, BDE 153, BDE 183	17,8±9,3		(2,7/42,5)	Ce travail
Biopsie (lard)	Strait of Georgia	1991-1992	13	BDE 47, 99, 100, 153, 154	311,9 ± 134,8			Ikonomou et Adisson, 2008
Biopsie (lard)	Quatsino Sd	1991-1992	7	BDE 47, 99, 100, 153, 154	26,602 ± 12,457			Ikonomou et Adisson, 2008

HCB							
Biopsie (lard)	Orkney	2017	34		7,1 ± 1,5	(4,4/10,5)	Ce travail
Biopsie (lard)	Svalbard (78°20'N, 11°30'E)	2009-2010	8	HCB		(1,4-6,2)	Routti <i>et al.</i> , 2014
Biopsie (lard)	Estuaire Bic & Métis	1996, 1999-2000	8	HCB	5,67 ± 2,38		Hobbs <i>et al.</i> , 2002
Biopsie (lard)	Côte Atlantique N-E	2001-2002	5	HCB	7,4 ± 4,7	(3,3-12,8)	Shaw <i>et al.</i> , 2005
Biopsie (lard)	Saint-Laurent	1989, 1994-1996	17	HCB	9,36 ± 1,73		Bernt <i>et al.</i> , 1999
ΣHCH							
Biopsie (lard)	Orkney	2017		α-HCH, β-HCH, γ-HCH	0,97 ± 0,32	(0,24/1,68)	Ce travail
Biopsies (lard)	Svalbard (78°20'N, 11°30'E)	2009-2010	8	α-HCH et β-HCH	2,2	(1,0-6,2)	Routti <i>et al.</i> , 2014
Biopsies (lard)	Côte Atlantique N-E	2001-2002	5	α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH	66,5± 20	(22,4-122)	Shaw <i>et al.</i> , 2005
Biopsies (lard)	Orkney	2003	10	α-HCH, β-HCH, δ-HCH	110	(91-130)	Hall & Thomas, 2002
Biopsies (lard)	Baie de Saint-Andrew	2003	10	α-HCH, β-HCH, δ-HCH	97	(86-110)	Hall & Thomas, 2003

Biopsies (lard)	Moray Firth	2003	10	α -HCH, β -HCH, δ -HCH	120	(98-150)	Hall & Thomas, 2004
Biopsies (lard)	Islay/Juna	2003	10	α -HCH, β -HCH, δ -HCH	140	(110-180)	Hall & Thomas, 2005
Biopsies (lard)	The Wash	2003	20	α -HCH, β -HCH, δ -HCH	120	(110-140)	Hall & Thomas, 2006
Biopsies (lard)	Faxaflói - Ouest de l'islande	1988 et 1990	8	α -HCH	7	(5-11)	Vetter <i>et al.</i> , 1995
ΣDDT							
Biopsies (lard)	Orkney	2017	34	p,p' -DDD, p,p' -DDE, p,p' -DDT	287 \pm 190	(47-798)	Ce travail
Biopsies (lard)	Saint-Laurent	1999 et 2000	8	o,p' -DDE, p,p' -DDE, o,p' -DDD, p,p' -DDD, o,p' -DDT, p,p' -DDT	5090 \pm 1260		Hobbs <i>et al.</i> , 2002
Biopsies (lard)	Orkney	2003	8	p,p' -DDD, p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDT	220	(110-460)	Hall & Thomas, 2002
Biopsies (lard)	Baie de Saint-Andrew	2003	8	p,p' -DDD, p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDT	830	(590-1200)	Hall & Thomas, 2003
Biopsies (lard)	Moray Firth	2003	8	p,p' -DDD, p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDT	390	(280-550)	Hall & Thomas, 2004
Biopsies (lard)	Islay/Juna	2003	8	p,p' -DDD, p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDT	540	(240-1300)	Hall & Thomas, 2005

Biopsies (lard)	The Wash	2003	8	<i>p,p'</i> -DDD, <i>p,p'</i> -DDE, <i>o,p'</i> -DDT, <i>p,p'</i> -DDT	650	(500-840)	Hall & Thomas, 2006
Biopsies (lard)	Svalbard (78°20'N, 11°30'E)	2009-2010	8	<i>p,p'</i> -DDT and <i>p,p'</i> -DDE	205	(119-350)	Routti <i>et al.</i> , 2014
ΣChlordanes							
Biopsies (lard)	Orkney	2017	34	<i>cis</i> -chlorane, <i>trans</i> -chlorane, <i>cis</i> -nonachlor, <i>trans</i> -nonachlor and oxychlordane	100 ± 66	(14/229)	Ce travail
Biopsies (lard)	Saint-Laurent	1999-2000	8	α-chlordane, γ-chlordane, <i>cis</i> -nonachlore, <i>trans</i> -nonachlore	1740 ± 790		Hobbs <i>et al.</i> , 2002
Biopsies (lard)	Svalbard (78°20'N, 11°30'E)	2009-2010	8	<i>cis</i> -chlorane, <i>trans</i> -chlorane, <i>cis</i> -nonachlor, <i>trans</i> -nonachlor and oxychlordane	157	(91-243)	Routti <i>et al.</i> , 2014
Biopsies (lard)	Atlantique Nord-Ouest	2001-2002	3	<i>cis</i> -chlordane, <i>trans</i> -chlordane, <i>cis</i> -nonachlore, <i>trans</i> -nonachlore, oxychlordane	5290	(1120-10900)	Shaw <i>et al.</i> , 2005
ΣMeO-PBDEs							
Biopsies (lard)	Orkney	2017	34	2'-MeO-BDE 68, 6-MeO-BDE 47	4,2 ± 2,9	(1-16)	Ce travail
Biopsies (lard)	Sud de la mer du Nord	1999-2004	3	2'-MeO-BDE 68	Femelle : 1,3 Mâle: 0,5	Femelle: (0,8-1,8) Mâle: NA	Weijs <i>et al.</i> , 2009
			11	6-MeO-BDE 47	Femelle : 7,7 Mâle : 2,7	Femelle: (4,4-11) Mâle: (1,9-5,3)	
T-Hg							

Sang entier	Orkney	2017	34		392 ± 143,1	371	(179,3-970,2)	Ce travail
Poils	Orkney	2017	34		7365 ± 3233	6721	(3207-18198)	Ce travail
Poils	Centre de la Californie	2009-2011	138		19 600 ± 1 440			McHuron <i>et al.</i> , 2014
Poils	Groenland	1996-2009	33		16 300 ± 2 900		(1 490 - 30 600)	Aubail <i>et al.</i> , 2011
Poils	Danemark	1996-2009	3		7 790 ± 1 990		(5 630-11770)	Aubail <i>et al.</i> , 2011

Phoques gris

Echantillonnages	Lieux	Années	n	Congénères	Moyenne ± SD	Médiane	Min-Max	Sources
∑PCBs (ng/g de lipides)								
Biopsies (lard)	Ile de May	2017	33	CB 28, CB 52, CB 101, CB 138, CB 153, CB 180	1257 ± 566	1137	(169-2344)	Ce travail
Biopsies (lard)	Ile de May	2017	33	CB 28, CB 52, CB 47, CB 49, CB 66, CB 74, CB 99, CB 101, CB 105, CB 110, CB 118, CB 128, CB 138, CB 146, CB 149, CB 153, CB 156, CB 170, CB 171, CB 177, CB 180, CB 183, CB 187, CB 196/203, CB 194, CB 199, CB 206, CB 209	2226,1 ± 1038,3	1988,8	(412,9-4556,0)	Ce travail

Biopsies (lard)	Ile de May	2008	20	CB 18, CB 28, CB 44, CB 47, CB 49, CB 52, CB 87, CB 95, CB 99, CB 101, CB 105, CB 110, CB 118, CB 128, CB 132, CB 146, CB 151, CB 153, CB 156, CB 170, CB 171, CB 182, CB 174, CB 177, CB 180, CB 183, CB 187, CB 194, CB 195, CB 199, CB 205	Lard externe : 2832 ± 1870 Lard interne : 1543 ± 922				Vanden Berghe <i>et al.</i> , 2012
Biopsies (lard)	Saint-Laurent	1995	10	PCB 52, 101, 138, 153, 180	4541				Sormo <i>et al.</i> , 2002
ΣPBDEs (ng/g de lipides)									
Biopsies (lard)	Ile de May	2017	33	BDE 28, BDE 47, BDE 100, BDE 99, BDE 154, BDE 153, BDE 183	29,7 ± 17,1	25,5	(12,2-100,2)		Ce travail
Biopsies (lard)	Ile de May	2008	20	BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154	Lard externe: 93 ± 62,5 Lard interne: 63,6 ± 44,8				Vanden Berghe <i>et al.</i> , 2012
Biopsies (lard)	Canada - Île de Sable	1995	5	BDE 17, BDE 28/33, BDE 47, BDE 66, BDE 75, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 155	112 000 ± 55 200				Ikonomou <i>et al.</i> , 2008
HCB									
Biopsies (lard)	Ile de May	2017	33		15,6±10,9	11,8	(4,6-44,4)		Ce travail
Biopsies (lard)	Ile de May	2008	20		Lard externe : 7 ± 8 Lard interne : 9 ± 11				Vanden Berghe <i>et al.</i> , 2012
Biopsies (lard)	Faxaflói - Ouest de l'Islande	1988 et 1990	8		17		(10-47)		Vetter <i>et al.</i> , 1995
ΣHCH									
Biopsies (lard)	Ile de May	2017	33	α-HCH, β-HCH, γ-HCH	1,17 ± 0,24	1,17	(0,73-1,89)		Ce travail

Biopsies (lard)	Faxaflói - Ouest de l'Islande	1988 et 1990	8	α -HCH	9	(5-11)	Vetter <i>et al.</i> , 1995
ΣDDT							
Biopsies (lard)	Ile de May	2017	33	<i>p,p'</i> -DDD, <i>p,p'</i> -DDE, <i>p,p'</i> -DDT	239 \pm 88	233	(57-478) Ce travail
Biopsies (lard)	Ile de May	2008	20	<i>p,p'</i> -DDD, <i>p,p'</i> -DDE, <i>p,p'</i> -DDT	Lard externe: 452 \pm 201 Lard interne: 323 \pm 106		Vanden Berghe <i>et al.</i> , 2012
Biopsies (lard)	Saint-Laurent	1996 et 1997	9	0, <i>p'</i> -DDE, <i>p,p'</i> -DDE, o, <i>p'</i> -DDD, <i>p,p'</i> -DDD, o, <i>p'</i> -DDT, <i>p,p'</i> -DDT	3550 \pm 710		Hobbs <i>et al.</i> , 2002
Biopsies (lard)	Mer Baltique	1996-1998	20	0, <i>p'</i> -DDE, <i>p,p'</i> -DDE, o, <i>p'</i> -DDD, <i>p,p'</i> -DDD, o, <i>p'</i> -DDT, <i>p,p'</i> -DDT	7500	(3300-14000)	Nyman <i>et al.</i> , 2002
ΣChlordanes							
Biopsies (lard)	Ile de May	2017	33	<i>cis</i> -chlorane, <i>trans</i> -chlorane, <i>cis</i> -nonachlor, <i>trans</i> -nonachlor and oxychlordane	63 \pm 28	63	(2-122) Ce travail
Biopsies (lard)	Amet Island (45°47'N, 63°13'W), Saint-Laurent	1995	10	(<i>trans</i> -nonachlor, oxy-, <i>cis</i> - and <i>trans</i> -chlordane	574	(375-916)	Sormo <i>et al.</i> , 2003
Biopsies (lard)	Saint-Laurent	1999-2000	9	α -chlordane, γ -chlordane, <i>cis</i> -nonachlore, <i>trans</i> -nonachlore	623 \pm 136		Hobbs <i>et al.</i> , 2002
ΣMeO-PBDEs							
Biopsies (lard)	Ile de May	2017	33	2'-MeO-BDE 68,6-MeO-BDE 47	4,1 \pm 1,8	4,2	(1-11) Ce travail
Biopsies (lard)	Ile de May	2008	20	2'-MeO-BDE-68 and 6-MeO-BDE-47	Lard externe : 2,9 \pm 1,1 Lard interne : 2,7 \pm 1,3		Vanden Berghe <i>et al.</i> , 2012
T-Hg							

Sang entier	Ile de May	2017	34	300 ± 148	272	(122-945)	Ce travail
Poils	Ile de May	2017	33	6427 ± 4695	4640	(1353-17913)	Ce travail
Poils	Danemark	1996-2009	3	$10\,100 \pm 5\,470$		(4,11-21,03)	Aubail <i>et al.</i> , 2011