



HAL
open science

Etude du transfert du mercure et du méthylmercure dans les écosystèmes lacustres alpins

Nicolas Maruszczak

► **To cite this version:**

Nicolas Maruszczak. Etude du transfert du mercure et du méthylmercure dans les écosystèmes lacustres alpins. Autre. Université de Grenoble, 2010. Français. NNT : . tel-00553704

HAL Id: tel-00553704

<https://theses.hal.science/tel-00553704>

Submitted on 13 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ DE GRENOBLE



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité **Sciences de la Terre et de l'Univers et de l'Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée et soutenue publiquement par

MARUSZAK NICOLAS

le **26 Novembre 2010**

ETUDE DU TRANSFERT DU MERCURE ET DU METHYLMERCURE DANS LES ECOSYSTEMES LACUSTRES ALPINS

Thèse dirigée par **Ferrari Christophe** et codirigée par **Nedjai Rachid**

JURY

Civilité/Nom/Prénom	Fonction et lieu de la fonction	Rôle
- M. Lucotte Marc	- Pr., UQAM (Montréal)	- Président
- M. Seigneur Christian	- Pr., CEREAs (École des Ponts ParisTech)	- Rapporteur
- M. Blais Jules	- Pr., Université d'Ottawa	- Rapporteur
- Mme. Maury-Brachet Régine	- IR, EPOC (Université de Bordeaux 1)	- Examineur
- M. Ferrari Christophe	- Pr., LGGE (Grenoble)	- Examineur
- M. Nedjai Rachid	- MCF, PACTE (Grenoble)	- Examineur

Thèse préparée au sein du **Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement et du laboratoire Politiques publiques, Action, politique et Territoires** dans l'école doctorale **Terre, Univers, Environnement**

Remerciements

Je voudrais remercier Marc Lucotte d'avoir accepté de présider ce jury, ainsi que Christian Seigneur et Jules Blais pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Merci également à Régine Maury-Brachet et Alain Boudou, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en tant que rapporteurs. Ce fut pour moi un honneur de vous avoir eu comme membre du jury.

Une thèse ne se réalise pas seul...Cette aventure initiée depuis trois ans est le fruit de collaborations nationales et internationales, mais c'est surtout le fruit de rencontres avec de nombreuses personnes scientifiques ou non, qui ont permis de réaliser cette aventure.

Je tiens à remercier chaleureusement Christophe Ferrari et Rachid Nedjai, pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse. Leur confiance, leurs encouragements, leur soutien et leur amitié ont été pour moi une aide précieuse, ainsi qu'une motivation supplémentaire. Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir donné les moyens de réaliser et réussir ce projet multidisciplinaire et ambitieux.

Ce travail a pu aboutir grâce à toute la "Mercury team" du LGGE:

Merci à Aurélien (Frozen Fox, chef spirituel) pour son soutien et son écoute tout au long de ces trois années. Les discussions scientifiques et les autres moments partagés autour d'un café ont été précieux. Merci pour cette mémorable campagne de terrain à Ny Ålesund.....attention Chabal n'est jamais très loin !!!

Un grand merci à Catherine (Thérèse), pour son aide précieuse sur le terrain et lors des campagnes de pêches, et tous ses conseils. Si je sais disséquer un poisson maintenant....c'est grâce à toi. Merci également pour les moments passés en dehors du labo, à boire une "dgige", partager un café ou simplement discuter.

Merci à Julien pour ses conseils, son aide sur le terrain et sa bonne humeur...souvenir d'une bonne soirée à Toulouse.

Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai travaillé ou collaboré lors ces trois ans. Merci à l'ensemble du personnel du LGGE. Merci à Jo et Anne-Sophie pour leur bonne humeur et l'ambiance du bureau (je reviendrais si j'ai oublié quelques choses...). Merci à Régine et Florence pour m'avoir accueilli à Arcachon. Merci à Marc Amyot et Dominic Belanger pour leur accueil chaleureux dans leur laboratoire de l'université de Montréal. Merci à David Lean et Emmanuel Yumvihoze de l'université d'Ottawa. Merci à Marc Lucotte de m'avoir accueilli à l'UQAM, ainsi qu'à Serge pour son aide sur les statistiques et les SIG. Merci également à JS (alias Georges Van Bruggel) pour m'avoir hébergé lors de mes séjours à Montréal, en souvenir des bons petits dîners (...pas de cons) fait chez toi, et des matches du Canadien (Go Habs go !!!). Merci à Stéphane pour son aide sur le terrain. Merci à tous mes amis rochelains et grenoblois pour les moments passés ou futurs. Un grand merci à tous ceux que j'ai pu oublier.

Un grand merci à toute ma famille, et particulièrement à mes parents (une grande pensée pour toi papa) qui m'ont permis tout au long de cette thèse et de mon parcours de me donner les moyens de réussir, ainsi que pour leur confiance. Vos conseils, encouragements et amour sont plus que précieux.

Merci à mon frère Manu, pour tous ses conseils. Tu as toujours su être présent, que se soit dans les moments difficiles ou lorsque j'avais des choix à faire. C'est en partie grâce à toi si j'en suis là aujourd'hui.

Merci à Charlotte pour son soutien, sa bonne humeur et sa relecture. Merci à Zoé, Arthur et Valentin pour les moments de détente passés avec vous.

Enfin, un grand MERCI à Eugénie et ma fille Zélie. La vie semble beaucoup plus simple entouré de vous deux. Vous avez su chasser tout les doutes que j'ai pu avoir durant ces trois ans. Votre soutien et votre amour est immesurable...ma vie ne serait pas la même sans vous.

Résumé

Le mercure, polluant toxique pour les êtres vivants est présent dans tous les compartiments de l'environnement. Son cycle biogéochimique est encore mal connu, et des lacunes existent, notamment dans les sites de hautes altitudes comme les Alpes françaises.

Au cours de ces travaux, nous avons examiné la dynamique du mercure dans les écosystèmes lacustres alpins, par l'étude du transfert de ce polluant entre les différents réservoirs que sont la neige (bassin versant), l'eau des lacs, et les poissons. Par des échantillonnages réguliers (janvier à juin 2009) de la neige de surface du lac Bramant, nous montrons que le manteau neigeux est le siège de processus de dépôts atmosphériques de mercure et de méthylmercure provenant des sources anthropiques de la région de Grenoble. Nous montrons également qu'une proportion de ces espèces rejoint le lac notamment lors de la fonte du manteau neigeux. Cependant, elles s'avèrent rapidement évacuées du lac en raison d'un fort et rapide renouvellement de ces eaux. Par ailleurs, la caractéristique spécifique (peu de végétation, grande minéralité) de ces bassins versants d'altitude explique également les faibles quantités de mercure présentes dans ces lacs. La faible contamination en mercure retrouvée dans les poissons de ces lacs est certainement due notamment à un faible temps de séjour du mercure dans l'eau.

Enfin, grâce à un outil de prédiction et d'aide à la décision (WARMF), nous suggérons que les paramètres essentiels gouvernant la méthylation du mercure et la contamination des poissons dans nos lacs ne sont pas les dépôts atmosphériques mais plutôt les caractéristiques physico-chimiques du lac et de son bassin versant.

Abstract

Mercury (Hg), a toxic element for all life forms, is present in all environmental compartments. However, its biogeochemical cycle has been poorly studied in high-altitudes areas, particularly in the French Alps.

This work presents the results of our study dedicated to the understanding of mercury dynamics in the French Alps lakes. The transfer of mercury species between different reservoirs such as snow (catchments), lake water and fishes was investigated during several field campaign conducted on four different lakes of the Massif de Belledune. Total mercury and methylmercury measurements in surface snow samples collected throughout the season suggest that anthropogenic Hg sources of the Grenoble area influence the chemical composition of the snowpacks. We also show that upon snowmelt, mercury and methylmercury are released to the lake water. However, a large proportion of Hg species seem to be rapidly drained out off the lake by an important renewal of water. Specific characteristics of the catchment areas also explain the low methylmercury content of lakes water. The low Hg content measured in fish could be attributed to a short residence time of mercury species in the lake.

Finally, using a decision support tool (WARMF), we show that the physical and chemical properties of the lake and the catchments area could have a greater influence on Hg methylation and Hg levels in fish than the atmospheric Hg deposition.

Table des matières

<i>Liste des figures et tableaux</i>	11
<i>Abréviations</i>	17
<i>Introduction</i>	18
<i>Partie I : Introduction au cycle du mercure</i>	22
<i>Chapitre 1 : Le mercure et son comportement dans l'environnement</i>	22
1.1 Généralités	22
1.1.1 Historique	22
1.1.2 Propriétés physiques et chimiques	23
1.1.3 Le mercure, élément toxique	24
1.2 Comportement dans l'environnement	26
1.2.1 Espèces présentes dans l'environnement	26
1.2.2 Les sources de mercure	27
1.2.2.a Les sources naturelles	27
1.2.2.b Les sources anthropiques	28
1.3 La contamination des écosystèmes par le mercure	29
1.3.1 Transport, dépôt et transfert dans l'environnement	29
1.3.1.a Le réservoir atmosphérique	30
1.3.1.b Le milieu aquatique	32
1.3.1.c Les sols et les sédiments	34
1.3.1.d Le biote	34

1.4 Mercure et santé publique : une thématique préoccupante	36
1.4.1 Poissons et produits de la mer : principales sources d'exposition au mercure	36
1.4.2 Autre source d'exposition au mercure, l'extraction de l'or : Exemple de la Guyane française	38
1.5 Problématique de l'étude de la contamination par le mercure de l'arc alpin	39

Chapitre 2 : Présentation des sites d'études, stratégies d'échantillonnage, techniques analytiques **41**

2.1 Présentation des sites d'études	42
2.1.1 L'arc alpin comme lieu d'étude	42
2.1.2 Choix des sites d'études	43
2.1.3 Caractéristiques des sites d'études	45
2.1.3.a Le lac du Poursollet	45
2.1.3.b Le lac de Crop	46
2.1.3.c Le lac de La Sagne	48
2.1.3.d Le lac Bramant (ou le Grand Lac)	49
2.2 Stratégies d'échantillonnages adoptées et préparation des campagnes de terrain	51
2.2.1 Travail en salle blanche. Préparation des échantillons	51
2.2.2 Campagnes de terrain : mise en œuvre et méthodologie	52
2.2.2.a Campagnes d'hiver et de printemps au lac Bramant	53
2.2.2.b Campagne d'été 2009	54
2.3 Techniques analytiques utilisées	56
2.3.1 Analyse du mercure total et du méthylmercure en milieu aqueux	56
2.3.1.a Spectrométrie de fluorescence atomique en vapeur froide – Application pour la mesure du mercure total	56
2.3.1.b Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire couplée à la spectrométrie de fluorescence atomique (GC-AFS). Application pour la mesure du méthylmercure	57
2.3.2 Analyse du mercure total et du méthylmercure dans les organes des poissons	58
2.3.2.a Analyseur de mercure LECO® AMA 254. Principe et méthode	59
2.3.2.b Analyse du méthylmercure selon la méthode 1630 de l'US EPA	60

Partie II : Sources et dépôts de mercure dans les Alpes françaises : cas du lac Bramant 64

Chapitre 1 : Concentration en mercure total dans le manteau neigeux alpin : premiers résultats 65

- 1.1 Problématique 65
- 1.2 Mesure du mercure total dans la neige de surface 66

Chapitre 2 : Mise en évidence d'un processus de dépôt de mercure et de méthylmercure sur le manteau neigeux alpin : cas du lac Bramant 71

- 2.1 Présentation de l'article 1 71
- 2.2 Article 1: Post-winter deposition of total mercury and methylmercury in high altitude surface snow from the French Alps 73
- 2.3 Conclusions 89

Partie III : Les Alpes françaises, un écosystème particulier ? 90

Chapitre 1 : Concentration et distribution du mercure total dans les poissons des lacs alpins 92

- 1.1 Présentation de l'article 2 92
- 1.2. Article 2: Mercury and methylmercury concentrations in high altitude lakes and fish (Arctic charr) from the French Alps related to watershed characteristics 94
- 1.3 Conclusions 112

1.4 Distribution du mercure dans les différents organes de l'omble chevalier (<i>Salvelinus alpinus</i>). Comparaison entre les lacs, et entre les organes	113
1.4.1 Longueur standardisée et concentration en mercure total	114
1.4.2. Comparaison de la distribution des concentrations en mercure total dans les lacs par organe	114
1.4.2.a. Distribution du mercure dans le foie	114
1.4.2.b Distribution du mercure dans le cœur	116
1.4.2.c Distribution du mercure dans le cerveau	117
1.4.2.d Distribution du mercure dans les gonades	118
1.4.3 Comparaison des concentrations de THg dans les lacs par organe	119
1.4.3.a Distribution du mercure total dans les organes pour le lac du Poursollet	119
1.4.3.b Distribution du mercure total dans les organes pour le lac de Crop	120
1.4.3.c Distribution du mercure total dans les organes pour le lac de La Sagne	121
1.4.3.d Distribution du mercure total dans les organes pour le lac Bramant	122
1.5 Conclusions	122

Chapitre 2 : Origine et distribution du mercure et des composés perfluorocarbures (PFCs) dans le foie des poissons

127

2.1 Problématique	127
2.2 Présentation de l'article 3	128
2.3 Article 3: Distribution of perfluoroalkyl compounds and mercury in fish liver from high-mountain lakes in France originating from atmospheric deposition	129
2.4 Conclusions	144

Partie IV : Modélisation de la contamination par le mercure : cas du lac Bramant **146**

Chapitre 1 : Présentation et validation du modèle **147**

1.1 Présentation du modèle WARMF	147
1.2 Préparation et mise en œuvre du modèle	148
1.2.1 Numérisation du bassin versant, du lac et des rivières	148
1.2.2 Création du modèle	149
1.3 Modélisation de la contamination en mercure du lac Bramant. Validation du modèle	152
1.3.1 Températures simulées vs. températures observées	152
1.3.2 pH simulé vs. pH observé	153
1.3.3 THg simulé vs. THg observé dans l'eau du lac	154
1.3.4 THg simulé vs. Température simulée	156
1.3.5 MeHg simulé vs. MeHg observé dans l'eau du lac	157
1.3.6 MeHg simulé vs. pH simulé	158
1.3.7 THg observé dans l'omble chevalier vs. THg simulé	159
1.4 Conclusions	160

Chapitre 2 : Application au modèle WARMF de différents scénarii **161**

2.1 Influence des températures	162
2.1.1 Comparaison des concentrations en THg et en MeHg dans l'eau de surface	162
2.1.2 Comparaison des concentrations de THg dans l'omble chevalier	165
2.2 Influence des précipitations	168
2.2.1 Comparaison des concentrations en THg et en MeHg dans l'eau de surface	168
2.2.2 Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier	171

2.3 Influence d'une augmentation combinée des précipitations et des températures atmosphériques	173
2.3.1 Comparaison des concentrations en THg et en MeHg dans l'eau de surface	173
2.3.2 Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier	175
2.4 Influence des concentrations en mercure atmosphérique	177
2.4.1 Comparaison des concentrations en THg et en MeHg dans l'eau de surface	177
2.4.2 Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier	181
2.5 Conclusions	184

Conclusions et perspectives **188**

Références bibliographiques **193**

ANNEXE **203**

Liste des figures et tableaux

Partie 1

- Figure I.1** *Principales voies de transformations chimiques et biologiques du mercure dans l'environnement*
- Figure I.2** *Représentation schématique simplifié du cycle biogéochimique du mercure.*
- Figure I.3** *Représentation schématique des différentes réactions d'oxydo-réduction possibles entre les espèces mercurielles présentes dans l'atmosphère*
- Figure I.4** *Cycle biogéochimique du Hg dans les océans*
- Figure I.5** *Evolution des concentrations en mercure dans les cheveux humains et les poils d'animaux au Groenland*
- Figure I.6** *Distribution des concentrations de mercure dans les cheveux de la population Wayana*
- Figure I.7** *Emplacement des sites d'étude sur l'arc alpins*
- Figure I.8** *Photo satellite du lac du Poursollet*
- Figure I.9** *Carte bathymétrique du lac du poursollet*
- Figure I.10** *Photos du lac de Crop*
- Figure I.11** *Carte bathymétrique du Lac de Crop*
- Figure I.12** *Photo satellite du lac de La Sagne*
- Figure I.13** *Carte bathymétrique du lac de La Sagne*
- Figure I.14** *(a)Lac Bramant en été. (b) Lac Bramant en juin*
- Figure I.15** *Carte bathymétrique du lac Bramant*
- Figure I.16** *Plan d'échantillonnage pour la campagne de terrain d'hiver 2008 au lac Bramant*

- Figure I.17** (a) Filet disposé sur le lac du Poursollet. (b) Photo d'un poisson disséqué, montrant une partie du foie (1), les gonades (2) et une portion de muscle (3)
- Figure I.18** Schéma de l'appareillage permettant la pré-concentration de l'échantillon sur SCF absorbants
- Figure I.19** Principe de fonctionnement de l'analyseur de mercure LECO® AMA 254
- Figure I.20** Chaîne d'analyse du méthylmercure
- Tableau I.1** Abondances relatives naturelles des isotopes stables du mercure.
- Tableau I.2** Estimation des émissions naturelles de mercure
- Tableau I.3** Procédures de décontamination en mercure du matériel d'échantillonnage
- Tableau I.4** Calendrier des campagnes de terrain effectué en 2008 et 2009, montrant les différents prélèvements effectués ainsi que les paramètres analysés
- Tableau I.5** Profondeur et pas d'échantillonnage le long de la colonne d'eau, et nombre d'individu capturé dans chaque lac

Partie II

- Figure II.1** Suivi ponctuel de la concentration en THg dans la neige de surface du lac Bramant du 25 janvier 2008 au 20 juin 2008. La ligne grise correspond au début de la fonte du manteau neigeux.
- Figure II.2** Plan d'échantillonnage en différents points du lac Bramant, réalisée le 6 juin 2008, pour une analyse du THg de la neige de surface et de l'eau de fonte.
- Figure II.3** Profil de mercure total (THg) sur le manteau neigeux couvrant le lac (a), et couvrant le bassin versant (b et c).
- Article 1**
- Figure 1** General location of the "Grandes Rousses Massif" in the French Alps (A) and of Lake Bramant in the north of this massif (B).
- Figure 2** Total mercury concentrations (ng.L^{-1}) (a), methylmercury concentrations (pg.L^{-1}) (b) and surface snow temperature (c).
- Figure 3** Number of particles as a function of date

Table 1 *Total mercury (THg), total dissolved mercury (THg^D) in ng.L⁻¹ and methylmercury (MeHg) concentrations in pg.L⁻¹ in surface snow.*

Table 2 *Table of correlation of different parameters studied*

Partie III

Article 2

Figure 1 *Map of nature of watershed at Crop Lake (a), La Sagne Lake (b), Poursollet Lake (c) and Bramant Lake (d)*

Figure 3 *THg concentrations in fish populations for a standard length of 210mm*

Figure 2 *THg and MeHg profiles in ng.L⁻¹ in water column*

Table 1 *Lakes and watershed characteristics.*

Table 2 *Characteristics for *Salvinus alpinus* and mercury concentrations in fish muscles.*

Figure III.1 *Comparaison de la concentration en mercure total dans le foie des ombles chevalier, pour une longueur standard de 220 mm.*

Figure III.2 *Comparaison de la concentration en mercure total dans le cœur des ombles chevalier, pour une longueur standard de 220 mm.*

Figure III.3 *Comparaison de la concentration en mercure total dans le cerveau des ombles chevalier, pour une longueur standard de 220 mm.*

Figure III.4 *Comparaison de la concentration en mercure total dans les gonades des ombles chevalier, pour une longueur standard de 220 mm.*

Figure III.5 *Distribution du mercure total dans les organes de l'Ombre chevalier (lac du Poursollet), pour une longueur standard de 220 mm.*

Figure III.6 *Distribution du mercure total dans les organes de l'Ombre chevalier (lac de Crop), pour une longueur standard de 220 mm*

Figure III.7 *Distribution du mercure total dans les organes de l'Ombre chevalier (lac de La Sagne), pour une longueur standard de 220 mm*

Figure III.8 *Distribution du mercure total dans les organes de l'Ombre chevalier (lac Bramant), pour une longueur standard de 220 mm*

Article 3

- Figure 1** *ΣPFCA and PFOS concentration in fish liver in the 1–3 and R*
- Figure 2** *Comparison of the mean concentrations of ΣPFCs and THg in fish liver in the lakes in the 1–3 and R*
- Figure 3** *Map showing the sampling locations of the fish liver in the three high mountains lakes 1, 2 and 3 easterly of Grenoble, France, and the proposed transport route of PFAs, their precursor compounds and mercury (Hg)*
- Table 1** *Average concentrations (ranges) of individual PFCs and THg in liver tissue and average fish length ± standard deviation of different fish species from high-mountain lakes in France*

Partie IV

- Figure IV.1** *Les cinq modules de WARMF*
- Figure IV.2** *Représentation du bassin versant du lac Bramant dans le modèle WARMF*
- Figure IV.3.a** *Températures simulées et observées dans l'eau de surface du lac*
- Figure IV.3.b** *Profil de température simulé et observé (27 août 2008) le long de la colonne d'eau du lac*
- Figure IV.4** *pH observé et simulé dans l'eau de surface du lac*
- Figure IV.5.a** *THg observé et simulé dans l'eau de surface du lac*
- Figure IV.5.b** *Concentrations en THg simulées et observées le long de la colonne d'eau*
- Figure IV.6** *Température, pH et concentrations en THg, simulés dans l'eau de surface du lac*
- Figure IV.7.a** *Concentration en MeHg dans l'eau de surface du lac*
- Figure IV.7.b** *Concentration en MeHg observées et simulées le long de la colonne d'eau*
- Figure IV.8** *MeHg et pH simulés dans l'eau du lac*
- Figure IV.9** *Concentration en THg dans l'omble chevalier*

- Figure IV.10.a** *Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface du lac, en fonction des températures de l'atmosphère (+1°C)*
- Figure IV.10.b** *Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface du lac, en fonction des températures de l'atmosphère (+2°C)*
- Figure IV.11.a** *Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface du lac, en fonction des températures de l'atmosphère (+1°C)*
- Figure IV.11.b** *Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface du lac, en fonction des températures de l'atmosphère (+2°C)*
- Figure IV.12.a** *Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction des températures atmosphériques (+1°C)*
- Figure IV.12.b** *Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction des températures atmosphériques (+2°C)*
- Figure IV.13** *Comparaison du pH dans la couche d'eau de surface du lac, en fonction des températures atmosphériques (+1°C et +2°C)*
- Figure IV.14.a** *Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface, en fonction des précipitations (+10%)*
- Figure IV.14.b** *Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface, en fonction des précipitations (+20%)*
- Figure IV.15.a** *Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface, en fonction des précipitations (+10%)*
- Figure IV.15.b** *Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface, en fonction des précipitations (+20%)*
- Figure IV.16.a** *Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction des précipitations (+10%)*
- Figure IV.16.b** *Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction des précipitations (+20%)*
- Figure IV.17** *Comparaison du pH dans la couche d'eau de surface du lac, en fonction des précipitations (+10% et +20%)*
- Figure IV.18.a** *Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface, en fonction des précipitations (+20%) et des températures atmosphériques (+2°C)*
- Figure IV.18.b** *Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface, en fonction des précipitations (+20%) et des températures atmosphériques (+2°C)*

- Figure IV.19** *Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction des précipitations (+20%) et des températures atmosphériques (+2°C)*
- Figure IV.20** *Comparaison du Ph dans l'eau de surface du lac, en fonction des précipitations (+20%) et des températures atmosphériques (+2°C)*
- Figure IV.21.a** *Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface, en fonction de la concentration en mercure élémentaire gazeux (3 ng/m^3) et en mercure divalent dans l'atmosphère*
- Figure IV.21.b** *Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface, en fonction de la concentration en mercure élémentaire gazeux (0.85 ng/m^3) et en mercure divalent dans l'atmosphère*
- Figure IV.22.a** *Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface, en fonction de la concentration en mercure élémentaire gazeux (3 ng/m^3) et en mercure divalent dans l'atmosphère*
- Figure IV.22.b** *Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface, en fonction de la concentration en mercure élémentaire gazeux (0.85 ng/m^3) et en mercure divalent dans l'atmosphère*
- Figure IV.23.a** *Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction de la concentration en mercure élémentaire gazeux (3 ng/m^3) et en mercure divalent dans l'atmosphère*
- Figure IV.23.b** *Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction de la concentration en mercure élémentaire gazeux ($0,85 \text{ ng/m}^3$) et en mercure divalent dans l'atmosphère*

Abréviations

AASQA	Association Agréées de Surveillance de la Qualité de l’Air
AFSSA	agence française de sécurité Sanitaire des Aliments
CAMNET	Réseau canadien de mesure du mercure atmosphérique
CE	Commission européenne
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d’Etude de la Pollution Atmosphérique
CV AAS	Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry
CV AFS	Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrophotometry
DHTP	dose hebdomadaire tolérable provisoire
DMHg	diméthylmercure
DOC	dissolved organic carbon
EMEP	Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe
GC-AFS	gas chromatography- Atomic fluorescence spectrometry
GKSS	Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt
GMOS	Global Mercury Observing System
Hg	mercure
inVS	institute nationale de veille sanitaire
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
K	Kelvin
LGGE	Laboratoire de glaciology et géophysique de l’environnement
MeHg	Méthylmercure
MMeHg	monométhylmercury
OMS	Organisation mondiale de la santé
PM	particulate mercury
PNUE	Programme des Nations unis pour l’environnement
POVA	Pollution des vallées alpines
RGM	reactive gaseous mercury
SCF	sulphydryl-cotton fiber
SRB	bacteria sulfato-réductrice
THg	Mercure total
THg ^D	Mercure total dissous
TMDL	Charge quotidienne maximale total
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WARMF	Watershed Analysis Risk Management Framework

Introduction

Depuis toujours, la Terre est utilisée pour ces ressources naturelles. La constante évolution des technologies, à foncièrement réduit les ressources naturelles, et à déclenché un processus d'épuisement irréversible. Les émissions anthropiques, liées aux activités humaines n'ont cessé d'augmenter, notamment depuis la révolution industrielle. L'extraction et l'utilisation intensive d'éléments naturellement présents, dans le but d'améliorer et d'accompagner nos besoins, et ceux de l'industrie, ont complètement bouleversé les cycles biogéochimiques naturels de ces derniers. Le mercure utilisé depuis toujours dans l'industrie, a grandement participé à l'évolution de nos sociétés. Mais son utilisation intensive et non contrôlé a perturbée son cycle naturel, et participe actuellement à la dégradation de l'environnement.

La combustion d'énergies fossiles, l'extraction de minerais ou la production de déchets, utilisent du mercure et participent fortement à sa dispersion dans tous les compartiments de l'environnement (atmosphère, sol, eau, faune, flore, etc...). Or le mercure, bien qu'utile et naturel, est avant tout un composé toxique pour l'Homme et l'environnement. Inorganique ou sous forme organique, tous les dérivés du mercure sont toxiques. Dans l'atmosphère on le retrouve principalement sous forme gazeuse, et de part sa grande volatilité, le mercure est distribué en tous points de la planète. Sous forme divalente organique, il peut être assimilé par les organismes et accumulé tout au long de la chaîne trophique, avec des facteurs d'amplifications jusqu'à un million de fois. Mais, la prise de conscience du pouvoir toxique du mercure est récente. En effet, il aura fallu attendre de grandes catastrophes, comme celle de Minamata au Japon en 1956 (Osame et Takizawa, 2001), ou en Irak en 1970, et de très nombreuses victimes pour que l'on se rende compte du pouvoir létal du mercure, pour l'Homme et les êtres vivants. Malheureusement, de nos jours, des populations locales souffrent encore de contamination au mercure, comme en Amazonie (Bidone *et al.*, 1997) ou au Canada (Tian *et al.*, 2010, *In Press*) et au Groenland pour les populations autochtones.

Pour réduire et endiguer cette menace sous-jacente, les autorités publiques internationales, ont décidé de mettre en place plusieurs réseaux de mesure et de surveillance. En Europe, les réseaux EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe) et GMOS (Global Mercury Observing System), ainsi que le réseau CAMNET (Réseau canadien de mesure du mercure atmosphérique) au Canada ont été mis en place. En France, le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique), publie depuis plusieurs années, un rapport annuel des émissions atmosphériques de mercure, et les associations AASQA (Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air) assure une surveillance de la qualité de l'air, dont le mercure. Au niveau mondial, le PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) reconnaît depuis son rapport de 2003, que le mercure est néfaste pour l'environnement, et que des mesures drastiques de réduction des émissions doivent être prises. Le PNUE a pour principal but d'informer, de sensibiliser, et de soutenir les actions visant à réduire les émissions anthropiques de mercure.

Le mercure est donc de plus en plus surveillé, et reconnu de nos jours comme un polluant important, et néfaste pour l'Homme et l'environnement. Or, pour réduire et endiguer cette pollution, il est nécessaire de mieux connaître les sources (naturelles et anthropiques), et de comprendre tous les mécanismes biologique et/ou chimique mis en jeu lors de la transformation du mercure en sa forme la plus toxique, le méthylmercure. De ce fait, l'étude de la pollution par le mercure recouvre plusieurs champs disciplinaires (chimie, physique, biologie, sociologie,...), qui sont aujourd'hui en totale interaction pour mieux comprendre ces mécanismes. La dynamique des espèces mercurielles est beaucoup étudiée, ce qui permet de mieux comprendre les échanges entre les différents réservoirs composant l'environnement. Or, le mercure est présent dans tous les compartiments de l'environnement, et à toutes latitudes. Cependant peu d'études dans les écosystèmes de montagne et en altitude ont été réalisées. Une publication récente (Blais, 2006), relative aux polluants organiques et au mercure dans les poissons des lacs pyrénéens, montre des valeurs de mercure élevées. Des poissons, pêchés à des altitudes de plus de 2100 mètres présentent même des concentrations supérieures aux valeurs seuils définies par l'OMS (0.5mg/Kg de poids frais). D'après cette étude il semble qu'une corrélation positive existe entre l'altitude et les concentrations en mercure mesurées dans les poissons. Les auteurs

avancent deux hypothèses : soit les dépôts de mercure sont plus importants dans les lacs de plus haute altitude, soit le mercure est stocké de manière plus importante dans ces chaînes alimentaires. Or, aucun mécanisme n'est avancé pour élucider ces observations. De ce fait, quand est-il pour les Alpes française ? Quelles sont les quantités de mercure rencontrées dans les écosystèmes lacustres alpins ? Peut-on s'attendre a des résultats similaires concernant les concentrations retrouvées dans la chair des poissons ?

Aujourd'hui aucune étude scientifique, n'est en mesure de répondre à ces questions. Pour combler cette lacune, nous avons décidé de nous intéresser aux écosystèmes alpins d'altitude, et plus particulièrement aux écosystèmes lacustres. En effet, comprendre la dynamique du mercure en montagne et dans les écosystèmes lacustres, via l'étude des différents réservoirs (atmosphère-neige-eau-poissons), nous a semblé nécessaire pour mieux comprendre et affiner notre connaissance du cycle biogéochimique du mercure dans les Alpes.

A travers ces recherches, nous avons étudié la relation entre le mercure atmosphérique, le mercure présent dans l'eau des lacs, et le mercure présent dans les poissons, ainsi que dans la neige, qui est un réservoir tampon entre l'atmosphère et les systèmes lacustres. En effet, la neige est un réservoir temporaire de stockage des polluants et notamment du mercure atmosphérique déposé. Par conséquent, le réservoir neige, est un élément important et non négligeable en altitude, pour l'étude de la dynamique et du transfert du mercure vers les écosystèmes. Mais qu'en est-il du devenir du mercure une fois déposé ? Est-il totalement intégré dans les lacs lors de la fonte du manteau neigeux ? Contamine-t-il fortement les eaux et les poissons de ces lacs ?

Pour apporter une réponse a ces questions, nous avons décidé de mener nos recherches sur quatre sites d'altitude situés dans les Alpes françaises. En choisissant un de ces lacs, comme site complet d'étude, nous avons étudié le mercure et sa spéciation sur les réservoirs neige, eaux du lac et poissons. Sur les 3 autres sites, nous nous sommes focalisés sur l'eau des lacs et les poissons. Cette étude regroupe donc plusieurs expériences de terrain, et d'analyse en laboratoire menées grâce à différentes collaborations internationales et nationales.

Ces travaux de recherche s'articulent principalement autour de deux articles soumis pour publication et présentés dans ce manuscrit. Dans un souci de clarté, chaque article est précédé d'une partie introductive présentant les principales conclusions de ces travaux.

Ce manuscrit présente quatre parties. Dans une première partie, introductive, nous présentons et introduisons le cycle global du mercure tel qu'il est connu aujourd'hui, puis dans un deuxième chapitre nous présentons les sites d'étude choisis et la méthodologie employée. Cette première partie dresse un état de nos connaissances.

Dans une deuxième partie intitulé « Sources et dépôts de mercure dans les Alpes françaises : Cas du lac Bramant », nous présentons les résultats obtenus lors des campagnes de terrain réalisées en hiver et au printemps. Ces résultats sont présentés dans l'article 1 soumis pour publication.

La troisième partie, est consacrée aux données récoltées lors des campagnes de terrain effectuées en été qui consistaient en des prélèvements d'eau ainsi que des pêches des poissons. Dans un premier chapitre, nous exposons les résultats obtenus lors de ces campagnes de terrain à travers l'article 2. Dans un deuxième chapitre, nous abordons une étude originale sur la distribution du mercure et de certains composés perfluorocarbures dans le foie des poissons (article 3).

Puis, dans une quatrième partie, nous abordons la question de la modélisation, par l'utilisation d'un outil d'aide à la décision, et de prédiction de la contamination par le mercure des lacs alpins.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit présente les conclusions de ces recherches et les perspectives futures à mener.

Partie I : Introduction au cycle du mercure

Chapitre 1 : Le mercure et son comportement dans l'environnement

1.1 Généralités

1.1.1 Historique

Le mercure (THg), utilisé depuis l'Antiquité, est un métal de couleur argent qui a la particularité de se présenter sous forme liquide à température ambiante. Désigné autrefois par le nom « vif argent », et représenté par la planète Mercure (d'où son nom), son symbole Hg, provient du grec latinisé *hydrargyrum* qui signifie « argent liquide » (ὕδωρ, l'eau et ἄργυρος, l'argent). De part ses propriétés physico-chimiques, le mercure a fait l'objet d'utilisation les plus diverses. Un des trois principes de l'alchimie, à côté du soufre et du sel, le mercure a été longtemps utilisé comme moyen thérapeutique par les Chinois et les Tibétains. Enfin, de part sa capacité à former des amalgames avec des métaux nobles (or, platine), il a longtemps été utilisé dans la bijouterie et l'orpaillage.

Outre son utilisation dans la métallurgie, la médecine, les cosmétiques, ou l'alchimie, le mercure est hautement toxique pour l'Homme et l'environnement. L'histoire nous rappelle que l'utilisation de ce métal, a causé de nombreux empoisonnements et maladies. Les premières maladies reconnues comme étant provoquées par le mercure, ont été observées au XIXe siècle chez les chapeliers. Ceux-ci utilisaient des sels de mercure pour travailler les poils d'animaux, nécessaire pour la confection de feutres. Les chapeliers ne pouvaient éviter l'inhalation des vapeurs de mercure dégagées par le processus de fabrication, et présentaient des troubles du langage et de la vision, pouvant aller jusqu'à des troubles neurologiques caractérisant l'hydrargyrie, maladie dégénérative. Cependant, il faut

attendre le milieu du XX^{ème} siècle, pour une prise de conscience collective du pouvoir létal du mercure. En effet en 1956, à Minamata au Japon, apparaît la « maladie de Minamata ». Pendant trente ans, une usine de pétrochimie qui produisait de l'acétaldéhyde, rejetait dans la baie de Minamata des résidus de métaux lourds dont du chlorure de méthylmercure. La forte contamination des produits de la mer (poissons et fruits de mer) entraîna une intoxication irréversible de la population locale, forte consommatrice de poissons et de fruits de mer. Cette contamination a entraîné la mort d'environ 1200 personnes, et quelques 2200 sont encore reconnues comme souffrant de la « maladie de Minamata ». Plus récemment, en 1971 en Irak, une autre catastrophe liée à une contamination au mercure causa l'empoisonnement de près de 6000 personnes. L'utilisation massive d'une semence traitée en amont par un pesticide à base de mercure serait à l'origine de cette contamination.

Bien que des initiatives nationales et internationales aient déjà réduit considérablement les émissions de mercure, son pouvoir toxique demeure une préoccupation importante dans de nombreux pays. Par exemple au Canada, la consommation de certains poissons est régulée (*e.g* Wood et Trip, 2001), au Japon la consommation de certaines populations de mammifères marins est interdite parce que les teneurs en méthylmercure sont trop élevées (Endo *et al.*, 2003). En 2007, la Norvège devient le premier pays au monde à bannir le mercure de son territoire, en interdisant son utilisation. La prise de conscience se veut internationale, avec la mise en place d'une « évaluation mondiale du mercure » dans le cadre du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE, 2002). Celle-ci prône la mise en place d'une évaluation des rejets de mercure, ainsi qu'une évaluation pour identifier les populations à risque en matière d'exposition au mercure.

Utilisé et connu depuis toujours, le mercure se veut notamment toxique de part des propriétés physico-chimiques particulières.

1.1.2 Propriétés physiques et chimiques

Le mercure (Hg) est un élément de transition du groupe IIB dans la classification périodique des éléments de Mendeleïev. Avec un numéro atomique de 80 et une masse molaire de 200,59 g/mol, il se situe entre l'or et le thallium dans cette classification. Sous sa forme pure, le mercure se présente comme un métal brillant de couleur blanc gris, ayant

une densité de $13,58 \text{ g/cm}^3$. Sous des conditions normales de pression et de température, il se trouve à l'état liquide, ce qui lui confère un caractère mobile et pratiquement insoluble dans l'eau. Une forte tension superficielle (le mercure ne « mouille » pas le verre), une faible résistance électrique, un coefficient de dilatation élevé, ainsi que la capacité à s'amalgame à des métaux nobles comme l'or, font que le mercure a des propriétés physiques et chimiques uniques. Il existe sous la forme de sept isotopes stables et quatre isotopes instables. L'abondance relative naturelle des ces sept isotopes stables est donnée dans le *Tableau I.1*.

Isotopes stables	^{196}Hg	^{198}Hg	^{199}Hg	^{200}Hg	^{201}Hg	^{202}Hg	^{204}Hg
Abondance relative (%)	0,15	9,97	16,87	23,1	13,18	29,86	6,87

Tableau I.1. Abondances relatives naturelles des isotopes stables du mercure.

De configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ dans son état fondamental, le mercure existe sous trois valences différentes : 0, + I et + II. Les réactions d'oxydoréduction entre les espèces mercurielles sont nombreuses ; la nature de ces réactions ainsi que les espèces mercurielles prépondérantes dépendent fortement du milieu auquel on s'intéresse.

Sous son état d'oxydation zéro, on retrouve le mercure sous forme monoatomique Hg^0 solide (température de fusion = $234,3 \text{ K}$) ou gazeuse. Les dérivés mercurieux (Hg_2^{2+} , rarement stables) et mercuriques (Hg^{2+}) peuvent former des complexes inorganiques, ou des complexes organométalliques, comme l'ion méthylmercure CH_3Hg^+ (MeHg) et le diméthylmercure $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (DMHg) qui se caractérisent par la présence d'une liaison C-Hg.

1.1.3 Le mercure, élément toxique

Le mercure peut se présenter sous trois formes chimiques différentes : sous forme de mercure élémentaire, sous forme de composés inorganiques et sous forme de composés organiques. Sa toxicité dépend fortement de sa forme chimique et de son degré d'oxydation. Le méthylmercure, forme organique du mercure, est extrêmement toxique. En effet, de par sa capacité à se bioaccumuler, c'est-à-dire à persister sans être éliminé chez les organismes vivants, il est stocké dans les graisses et les muscles, entraînant ainsi un phénomène de bio-

amplification tout au long de la chaîne alimentaire. Plus le temps d'exposition est long, et plus il touche des niveaux trophiques bas, plus les concentrations internes en méthylmercure seront importantes au sommet de la chaîne alimentaire. Une fois dans l'organisme, le mercure peut passer la barrière hémato-encéphalique, et donner à fortes doses des troubles neurologiques graves et irréversibles. La principale source de méthylmercure est l'alimentation, notamment les poissons et tous les produits de la mer. Le méthylmercure reste la source d'exposition la plus importante pour l'humain. En conséquence, l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) a défini depuis de nombreuses années déjà des critères précis pour la consommation de poisson (cf § 1.4.1.). La Commission européenne (Règlement (CE) N°466/2006) a fixé des teneurs maximales en mercure total de 0,5 mg/kg de poids frais pour les produits de la pêche, sauf pour certaines espèces pour lesquelles la valeur a été fixée à 1 mg/kg de poids frais. En France, les avis de l'AFSSA (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments) relatifs aux apports en mercure via la consommation de poisson se multiplient depuis quelques années.

Le mercure est également toxique sous sa forme inorganique et gazeuse. La principale source d'exposition est alors l'inhalation de vapeur de mercure. L'effet de la toxicité du mercure chez l'homme se dévoilant sous sa forme vapeur commence par les voies respiratoires, pour se solubiliser dans le plasma, le sang et l'hémoglobine. Par le sang, il attaque les reins, le cerveau et le système nerveux. Le risque chez les femmes enceintes est aussi présent : cette toxine se déplace facilement au travers du placenta pour atteindre le fœtus. Même après la naissance les risques perdurent puisque le lait maternel est aussi contaminé. Le mercure est responsable de maladies professionnelles chez les travailleurs l'utilisant. Il est responsable chez l'homme de maladies telles que l'érythème mercuriel. La contamination des écosystèmes par le mercure et l'empoisonnement de populations consommatrices de produits de pêche sont depuis la catastrophe de Minamata des préoccupations majeures des organismes de santé.

1.2 Comportement dans l'environnement

1.2.1 Espèces présentes dans l'environnement

Le mercure est un élément abondant dans l'environnement, il y est observable sous différentes formes chimiques, principalement sous deux degrés d'oxydation : 0 et +II.

Le mercure est extrait d'un minerai de sulfure de mercure, le cinabre (HgS). Depuis des siècles, les gisements de sulfure de mercure sont exploités pour le commerce du mercure métallique. La forme métallique est obtenue en chauffant le minerai de sulfure de mercure à des températures supérieures à 540 °C, ce qui permet de vaporiser le mercure contenu dans le minerai; les vapeurs sont alors recueillies et refroidies pour donner du mercure métallique liquide.

Sous sa forme élémentaire gazeuse (Hg^0), le mercure est volatil et peu réactif. Il représente au moins 95% du mercure présent dans l'atmosphère (Slemr *et al.*, 1985; Munthe, 1994). Du fait de sa volatilité et son long temps de séjour dans l'atmosphère (environ 1 an), il est présent dans l'hémisphère nord à une concentration homogène d'environ 1,7 ng/m³ (Ebinghaus *et al.*, 2002). Après oxydation, le mercure élémentaire gazeux se transforme en mercure divalent Hg^{2+} . Sous cette forme, il est réactif et soluble, c'est pourquoi il est majoritairement présent dans les milieux aqueux, après dépôts secs ou humides. Sous sa forme divalente, le mercure devient biodisponible et peut, par processus biotique (Pongratz et Heumann, 1999) ou abiotique (Celo *et al.*, 2006), être méthylé pour donner la forme toxique du mercure, le méthylmercure. La Figure 1.1 représente les principales formes qui existent dans l'environnement, et ses voies de transformation.

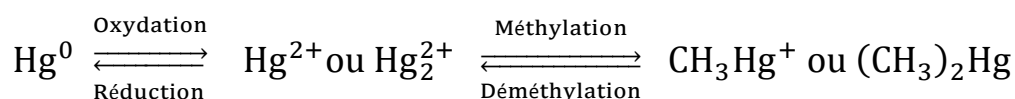


Figure 1.1. Principales voies de transformations chimiques et biologiques du mercure dans l'environnement (d'après Poissant *et al.*, 2002).

1.2.2 Les sources de mercure

Le mercure est présent dans l'environnement à l'état naturel, mais de nombreuses perturbations anthropiques font augmenter les concentrations de mercure dans l'environnement.

1.2.2.a Les sources naturelles

Le mercure est présent dans tout le système solaire, avec une abondance d'environ 0,05 mg/kg dans la croûte terrestre. Parmi les principales sources naturelles de mercure, on retrouve les volcans, le dégazage des sols et des eaux de surface, la dégradation des minéraux et les feux de forêt. Les émissions naturelles se font essentiellement sous forme de mercure élémentaire gazeux, Hg^0 . Les zones de convergences tectoniques sont de grandes sources naturelles de mercure dans l'environnement. Par conséquent, on retrouve sur ces zones, des mines d'exploitation, comme à Almadén en Espagne, Idrija en Slovénie, New Almaden en Californie, ou encore en Algérie, Chine et Kirghizstan. Cependant il est difficile d'estimer les sources naturelles de mercure, car le dégazage des sols et des eaux de surface est perturbé par des réémissions de mercure naturel ou anthropique déposé par le passé. Aujourd'hui, on estime que les sources naturelles de mercure rejettent dans l'atmosphère 5207 tonnes/an (Pirrone et Mason, 2009). Ce chiffre prend en compte la combustion de biomasse qui représente une part non négligeable, puisque le mercure s'accumule fortement dans les végétaux (Mosbæk *et al.*, 1988). De ce fait, la combustion s'accompagne d'un transfert quasi total du mercure dans l'atmosphère sous forme gazeux (Hg^0). On estime aujourd'hui, que la combustion de biomasse rejette 675 tonnes/an de mercure (Friedli *et al.*, 2008). Parmi les sources naturelles de mercure émises dans l'environnement, le volcanisme, (unique source de mercure véritablement naturelle, puisque non perturbée par des dépôts anthropiques) et les activités géothermales, contribuent à moins de 2% des émissions naturelles, soit environ 90 tonnes/an de mercure (Mason, 2008). Toujours selon Mason *et al.* 2008 l'ensemble des eaux de surface (océans et lacs) émettent dans l'atmosphère ~ 2778 tonnes/an de mercure. Cette émission de mercure, par les eaux de surface, s'explique en partie, par l'irradiation solaire, qui est responsable, par photo-réduction, d'une réduction du mercure divalent en mercure élémentaire gazeux. Enfin, les émissions de mercure par le sol se font essentiellement sous forme gazeuse, et dépendent fortement de la nature du sol, de

la température, de l'irradiation solaire (Gustin et al., 2003), et des précipitations (Lindberg et al., 1999). On estime aujourd'hui que le sol, la roche et les végétaux émettent ~ 1664 tonnes de mercure par an (Mason, 2008). Le *Tableau I.2* résume les émissions naturelles estimées.

Sources naturelles	Mercure total émis (tonnes/an)	Ratio (%)
Volcanisme et activités géothermales	90	1,73
Eaux de surface	2778	53,35
Roche, sols et végétation	1664	31,96
Combustion de biomasse	675	12,96
Total	5207	100

*Tableau I.2 : Estimation des émissions naturelles de mercure adaptées de Mason, (2008) et Friedli et al., (2008).
Les émissions sont majoritairement sous forme gazeuse.*

1.2.2.b Les sources anthropiques

Les rejets anthropiques de mercure, dus à l'activité humaine, peuvent se classer en trois catégories : les rejets dus à la mobilisation du mercure contenu dans les matières premières, les rejets provenant de l'extraction et des utilisations intentionnelles du mercure, et enfin les rejets issus du traitement de déchets ménagers et hospitaliers (incinération). La production d'énergie et de chaleur, au moyen de charbon et d'autres combustibles fossiles, la production de ciment (mercure dans la chaux), l'exploitation minière et autres activités métallurgiques qui impliquent l'extraction et le traitement de matériaux minéraux vierges et recyclés, constituent les principales sources d'émissions associées aux matières premières (PNUE, 2002). Les principales sources de mercure, qui proviennent de l'extraction et des utilisations intentionnelles de mercure, sont l'exploitation minière du mercure, l'exploitation minière à petite échelle de l'or et de l'argent (utilisant le procédé d'amalgamation), la production chlore-soude à cathode de mercure, l'utilisation de lampes fluorescentes, de divers instruments et des amalgames dentaires, la fabrication de produits contenant du mercure (thermomètres, manomètres, baromètres, commutateurs électriques et

électroniques) (PNUE, 2002). Enfin, l'incinération de déchets (déchets urbains, médicaux et toxiques), les décharges, et la combustion par crémation et les cimetières (rejets vers le sol), représentent les principales sources anthropiques de mercure (PNUE, 2002).

1.3 La contamination des écosystèmes par le mercure

Emis par une large diversité de sources naturelles et/ou anthropiques, le mercure se retrouve dans tous les compartiments de notre environnement. On le retrouve dans l'atmosphère, les sols, la végétation, les eaux de surface et profondes, ainsi que dans le biote. Les concentrations sont extrêmement variables, allant du pg/g à plusieurs mg/g, et il apparaît sous toutes ses formes chimiques. Présent à plus de 95% sous forme élémentaire gazeuse dans l'atmosphère (Morel, 1998), et à une concentration moyenne dans l'hémisphère nord de $1,7 \text{ ng/m}^3$ (Ebinghaus et al, 2002), le mercure se veut très peu réactif mais très volatil. Dans l'eau l'espèce majoritaire est le mercure divalent Hg^{2+} , car sous cette forme il est réactif et soluble. Généralement, dans les eaux les concentrations mesurées sont de l'ordre du ng/L. Dans le biote, notamment dans les poissons, les concentrations peuvent atteindre les $\mu\text{g/g}$, où il est présent principalement sous sa forme organique, le méthylmercure, espèce très toxique et bioaccumulable du mercure. Les populations fortes consommatrices des produits de la pêche peuvent présenter des concentrations en mercure dans le sang de l'ordre du mg/L dans le sang ou de l'ordre du $\mu\text{g/g}$ dans les cheveux.

1.3.1 Transport, dépôt et transfert dans l'environnement

Après avoir vu les différentes espèces de mercure présentes dans l'environnement, et les différents ordres de grandeurs des concentrations retrouvées dans les différents compartiments de notre environnement, nous allons décrire les processus d'échanges et d'interactions entre les différents réservoirs que sont l'atmosphère, les milieux aqueux, le réservoir terrestre et le biote. La *Figure 1.2* illustre de manière simplifiée le cycle biogéochimique du mercure dans l'environnement, ainsi que les interactions mises en jeu entre les différents compartiments de notre environnement.

1.3.1.a Le réservoir atmosphérique

Le mercure est très largement présent dans l'atmosphère sous sa forme élémentaire gazeuse, Hg^0 , c'est-à-dire à un degré d'oxydation zéro. Il est présent sous cette forme à plus de 95% dans l'atmosphère (Morel, 1998). De part son long temps de séjour et sa volatilité, il est estimé dans l'hémisphère nord à une concentration moyenne de $1,7 \text{ ng/m}^3$,

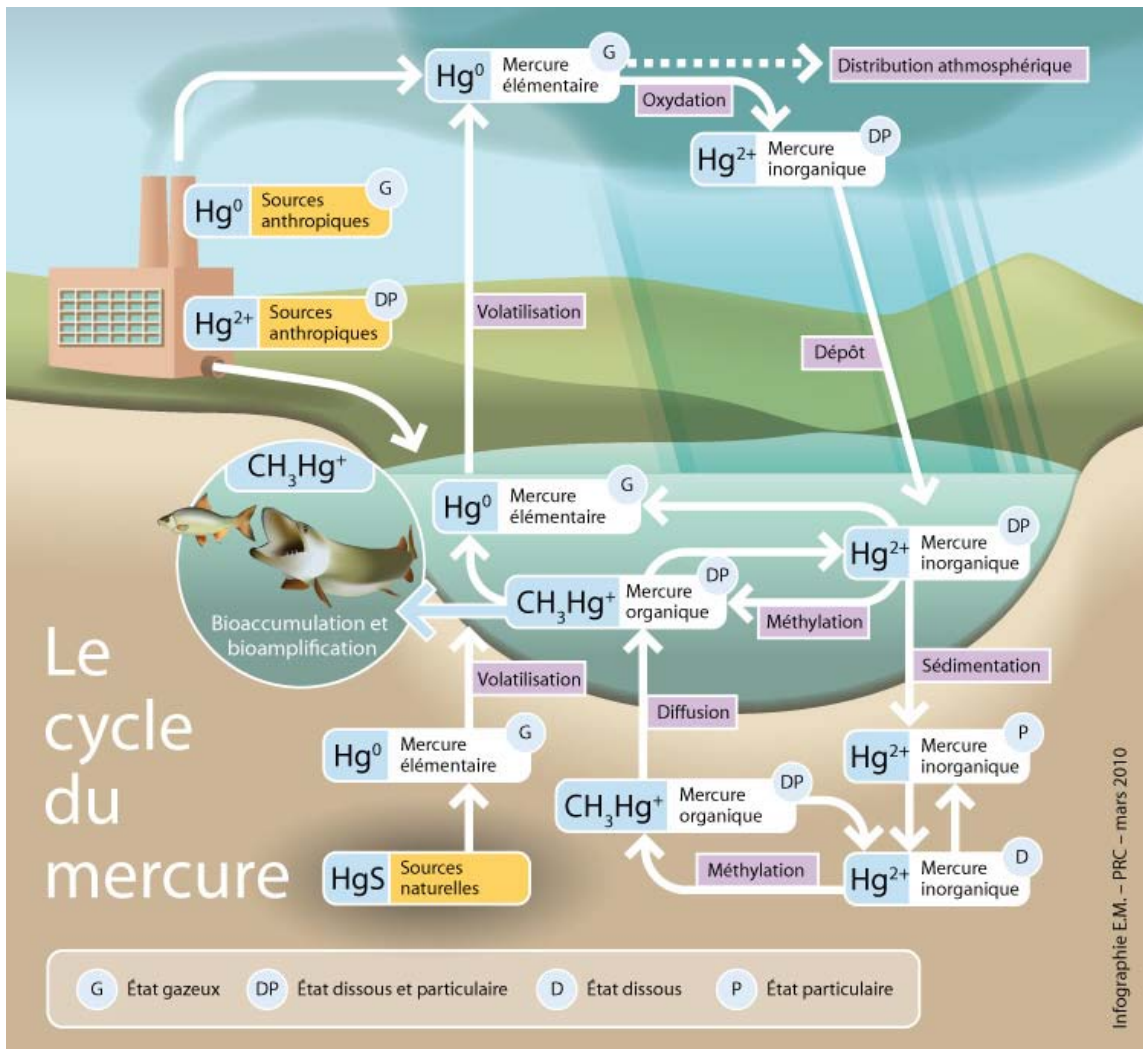


Figure 1.2 : Représentation schématique simplifiée du cycle biogéochimique du mercure.

et dans l'hémisphère sud à une concentration de l'ordre de $1,3 \text{ ng/m}^3$ (Slemr *et al.*, 2003). Le mercure élémentaire gazeux est peu réactif et peu soluble, ce qui le rend très peu lessivable par les précipitations (Lee *et al.*, 1998). A degré moindre, on retrouve dans l'atmosphère le mercure à un degré d'oxydation +I (très peu stable) ou +II, pouvant former des complexes inorganiques tels que HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ou HgO . Ces formes divalentes

inorganiques de mercure, appelé RGM (Reactive Gaseous Mercury) se retrouvent principalement dans les eaux atmosphériques, et sont donc lessivables via les précipitations. Il représente ~ 3 % du mercure gazeux dans l'atmosphère (Lindberg et Stratton, 1998). La présence de mercure divalent sous forme particulaire PM (Particulate Mercury), associé aux aérosols, n'est pas négligeable dans l'atmosphère. On le retrouve dans les mêmes proportions que le RGM (Slemr *et al.*, 1985). En raison d'émissions anthropiques plus importantes dans les régions industrialisées, les concentrations de RGM et de PM dans l'atmosphère peuvent être beaucoup plus importantes (*e.g.* Xiao *et al.*, 1991). Les composés mercuriels composant le RGM et le PM sont extrêmement solubles, par conséquent ils se déposent préférentiellement par dépôt humide. Enfin, les caractéristiques du PM, c'est-à-dire, la taille des aérosols qui le compose, ne lui permet pas d'effectuer de longues distances, c'est pourquoi il se dépose près de ses sources d'émissions. Outre des composés inorganiques, on retrouve des composés organiques tels que le méthylmercure (CH_3Hg^+ , CH_3HgCl , CH_3HgOH ou encore $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$). Ces composés sont peu abondants et leur quantification dans l'atmosphère est très peu réalisée. La *Figure 1.3* illustre les différentes réactions possibles, connues à ce jour, entre les espèces mercurielles présentes dans l'atmosphère.

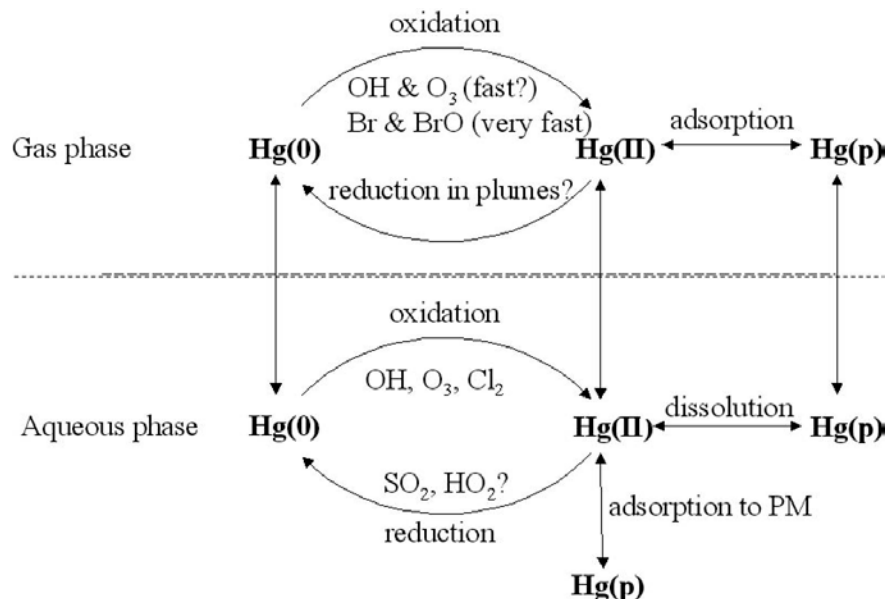


Figure 1.3 : Représentation schématique des différentes réactions d'oxydo-réduction possibles entre les espèces mercurielles présentes dans l'atmosphère (Lindberg *et al.*, 2007)

1.3.1.b Le milieu aquatique

Avec un volume total de 1 360 000 000 km³, l'eau est en abondance sur terre, et représente le plus grand réservoir de mercure sur terre. En phase aqueuse, le mercure est principalement sous forme de sel inorganique, et sous forme organique, tel que le méthylmercure (CH₃Hg).

- Les eaux océaniques :

Les océans sont un système complexe, et représentent avec les sédiments marins, le plus grand réservoir de mercure sur terre. Le mercure se retrouve généralement dans les océans, sous trois formes chimiques : sous forme élémentaire gazeuse Hg⁰, sous forme de mercure divalent ionique, Hg (II) (sous forme de complexes inorganiques et organiques), et sous forme méthylée, comprenant du MMeHg et du DMeHg (Fitzgerald *et al.*, 2007). Toutes ces espèces sont liées par un cycle complexe, représenté schématiquement par la *Figure I.4*.

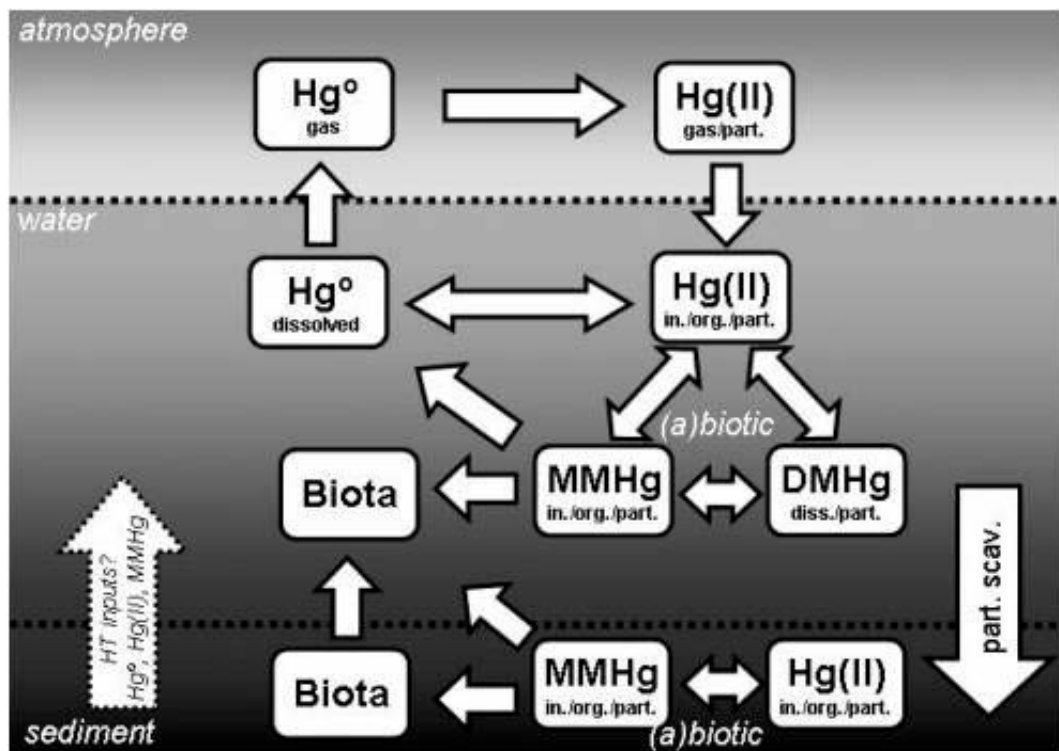


Figure I.4 : Cycle biogéochimique du Hg dans les océans (Fitzgerald *et al.*, 2007)

Les apports de mercure dans les océans se font principalement par dépôts atmosphériques, secs ou humides, par les cours d'eau et les sédiments. L'espèce majoritaire dans les milieux marins est HgCl_4^{2-} (Morel *et al.*, 1998). Le mercure élémentaire gazeux joue un rôle important dans les eaux océaniques. En effet, la part de Hg^0 dans les océans n'est pas négligeable, et représente environ 5 à 30% du mercure total présent dans les océans. Cependant, ce mercure se volatilise assez rapidement dans l'atmosphère par photo-réduction du mercure divalent dans les eaux de surface (Amyot *et al.*, 1997). Le mercure divalent, quant à lui, se retrouve dans les zones plus profondes des océans, en se liant aux particules qui sédimentent. Une partie de ce mercure divalent peut par processus biotique (Pongratz et Heumann, 1999) ou abiotique (Celo *et al.*, 2006) se transformer en méthylmercure, ou diméthylmercure, et ainsi contaminer la chaîne alimentaire.

- Les eaux douces

Le mercure est majoritairement présent dans les systèmes aquatiques sous forme de complexes hydroxo et chloro, et sa spéciation dépendra fortement du pH des eaux. On le retrouve également sous forme de méthylmercure. De plus, les espèces de mercure inorganiques sont souvent liées à la matière organique comme les acides humiques, fulviques ou carboxyliques, etc. (Lindqvist *et al.*, 1991). Les principales sources de mercure, pour les eaux douces, sont essentiellement les dépôts atmosphériques (Graydon *et al.*, 2008), les eaux de ruissellement via le carbone organique dissous (DOC) (Grigal, 2002), et les eaux souterraines (Driscoll *et al.*, 2007). Une partie du mercure est réémis vers l'atmosphère par processus photochimique (Amyot *et al.*, 1997), évacuée par les eaux de drainage, ou alors stockée dans les sédiments, essentiellement sous forme de HgS . Enfin, une partie de ce mercure sera converti en mercure organique : le méthylmercure, soit par processus biologique ou chimique. La présence de méthylmercure dans les lacs dépend de plusieurs sources. Les principales sources sont l'atmosphère, via les dépôts secs et humides (Graydon *et al.*, 2008), les eaux de ruissellement provenant des bassins versants, et la production in situ de MeHg par l'activité microbienne dans la colonne d'eau et les sédiments, en particulier par les bactéries sulfato-réductrices (SRB) présentes dans les sédiments anoxiques (Compeau, 1985; Warner *et al.*, 2003). Maintenant, il est connu que la composition des bassins versants ou une eau riche en matière organique, favorise la méthylation du mercure (Warner *et al.*, 2005; Ribeiro Guevara *et al.*, 2008). Ce méthylmercure, hautement toxique,

est donc capable de contaminer la chaîne alimentaire présente dans les eaux douces, et de se bioaccumuler tout au long de la chaîne trophique.

1.3.1.c Les sols et les sédiments

Les caractéristiques du sol (pH, température et teneur en matière organique) sont généralement favorables à la formation de mercure inorganique divalent, tels que HgCl_2 et/ou $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ou de composés organiques (Schuster, 1991). Une bonne part du mercure présent dans les sols est liée à de la matière organique brute, et il est susceptible d'être entraîné par les eaux de ruissellement lorsqu'il est lié à des particules du sol. De ce fait, le temps de rétention du mercure dans les sols est long et le mercure accumulé dans les sols peut continuer d'être libéré dans les eaux de surface et d'autres compartiments de l'environnement pendant de longues périodes, peut-être des centaines d'années (PNUE, 2002). Les composés de mercure divalent peuvent être réduits en Hg^0 via la lumière ou certaines substances humiques (Carpi et Lindberg, 1997). Cependant, le mercure peut s'accumuler dans les sols en se liant à la matière organique. Des processus de méthylation conduisent alors à la conversion des formes inorganiques en formes organiques via divers processus microbiens (USEPA, 1997).

Le milieu sédimentaire intègre l'historique des apports en Hg dans le système aquatique (Salomons, 1995; Allan, 1997). Dans les sédiments anoxiques, le mercure est principalement présent sous forme de sulfure de mercure HgS , préservé de la méthylation (Stein *et al.*, 1996). Les autres espèces de mercure divalent peuvent être réduites en Hg^0 et transmises à nouveau au système aqueux, ou bien être impliquées dans des cycles de méthylation-déméthylation.

1.3.1.d Le biote

Le biote désigne l'ensemble des plantes, micro-organismes et animaux que l'on trouve dans un biotope (région ou secteur donné). Le cycle du mercure dans la biosphère est très complexe, et met en jeu des processus de dépôt et de réémission des différentes espèces mercurielles. Pratiquement tout le mercure retrouvé dans la végétation a pour origine l'atmosphère (Grigal, 2003). 90% à 95% du mercure retrouvé dans les feuilles, et 30% à 60% du mercure retrouvé dans les racines est d'origine atmosphérique (Mosbæk *et al.*, 1988). Le

feuillage et la végétation retiennent efficacement le mercure. En effet, Graydon *et al.*, (2009), ont étudié le pouvoir de rétention de la végétation du sol et des feuilles, grâce à l'utilisation d'isotopes stables du mercure. Ils démontrent que 50% à 80% du mercure déposé est retenu dans la végétation du sol. Cette rétention, via la végétation du sol, retarde le délai de relargage du mercure vers les eaux de ruissellement et les lacs voisins. De ce fait, la végétation du sol est considérée comme un puits de mercure. En outre, les concentrations de mercure dans les légumes feuillus dépassent généralement celles des légumineuses et des fruits, mais l'origine de ce mercure n'est pas claire (USEPA, 1997).

Chez les mammifères, les plus grandes concentrations de mercure sont retrouvées chez les mammifères marins, situés en haut de la chaîne alimentaire des écosystèmes marins. De nombreuses études révèlent l'existence d'une contamination en mercure des écosystèmes arctiques (Wagemann *et al.*, 1996; Muir *et al.*, 1999; Macdonald *et al.*, 2000). Des concentrations anormalement élevées se retrouvent dans la faune arctique (chez les baleines (Wagemann *et al.*, 1996), chez les phoques (Wagemann *et al.*, 1996), et les ours polaires (Dietz *et al.*, 2000). Plus généralement, tous les poissons et mammifères marins arctiques contiennent de fortes teneurs en mercure, qui varient généralement de 0,05 à 1,4 mg/kg de tissu (PNUE, 2002), avec des concentrations qui augmentent avec la taille et l'âge pour un même niveau trophique (Lockhart et Evans, 2000). Les populations grandes consommatrices de poissons présentent des niveaux internes élevés en méthylmercure, ce qui est toxique pour l'homme.

Outre les fortes concentrations de mercure chez les mammifères marins, on peut également constater la présence de mercure dans l'alimentation des volailles et des animaux d'élevage. La farine de poisson utilisée pour nourrir la volaille et d'autres animaux d'élevage destinés à la consommation humaine, peut entraîner une hausse du niveau de mercure. En Allemagne, par exemple, la volaille contient entre 0,03 et 0,04 mg/kg. Les bovins ayant la capacité de pouvoir déméthyliser le mercure dans le rumen (panse), la viande de bœuf et le lait ne contiennent que de très faibles concentrations de mercure (PNUE, 2002).

Tous ces processus montrent que le mercure est un élément omniprésent dans l'environnement, et qu'il est devenu un problème de santé publique préoccupant.

1.4 Mercure et santé publique : une thématique préoccupante

Depuis la catastrophe de Minamata au Japon, les problèmes de santé publique, liés à la contamination des populations par le mercure, suscitent de plus en plus d'intérêt de la part des organisations internationales. La population en général est avant tout exposée au méthylmercure par l'alimentation. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux problèmes liés à la consommation de poissons et produits de la mer, ainsi qu'à la contamination des populations causée par l'extraction de l'or, en prenant l'exemple de la problématique du mercure en Guyane française. Ces deux exemples ne sont pas les seules sources d'expositions, mais reflètent les problèmes de santé publique liés à la contamination par le mercure.

1.4.1 Poissons et produits de la mer : principales sources d'exposition au mercure

Le mercure, présent dans tout l'environnement, est un élément extrêmement toxique pour l'environnement et l'homme. La contamination des écosystèmes par le mercure et l'empoisonnement des populations consommatrices de produits de la pêche font partis depuis la catastrophe de Minamata (Osame et Takizawa, 2001), des préoccupations majeures des organismes de santé. L'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) a défini depuis de nombreuses années déjà, des critères précis pour la consommation de poisson, qui est la source principale de mercure et de méthylmercure pour les populations humaines. Une Dose Hebdomadaire Tolérable Provisoire (DHTP) de 1,6 µg de MeHg/kg p.c./semaine (soit 0,23 µg/kg p.c./j) et de 5 µg de Hg-T/kg p.c./semaine a été fixée et s'applique dans de nombreux pays comme le Canada. La Commission européenne (Règlement (CE) N°466/2006) a fixé des teneurs maximales en mercure total de 0,5 mg/kg de poids frais pour les produits de la pêche, sauf pour certaines espèces (anguille, mullet, brochet, requin, espadon, marlin, thon, et l'hoplostète orange par exemple) pour lesquelles la valeur a été fixée à 1 mg/kg de poids frais. En France, les avis de l'AFSSA (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments) relatifs aux apports en mercure via la consommation de poisson se multiplient depuis quelques années. La contamination au mercure touche toutes les populations, et principalement les populations fortes consommatrices de poissons. En effet, l'évolution des

concentrations chez les populations Inuites du Canada et du nord du Groenland est bien documentée depuis 1970 (Kosatsky et Dumont, 1991; Wheatley et Paradis, 1995; Hansen et Danscher, 1997). Elle montre une augmentation, et aujourd'hui des niveaux sanguins dépassant la valeur seuil de 20 $\mu\text{g/L}$ recommandée au Canada. Enfin, la *Figure 1.5* montre des mesures de concentrations dans les cheveux des populations groenlandaises qui sont trois à six fois plus élevées aujourd'hui qu'au XVI^{ème} siècle. Les populations arctiques ne sont pas les seules grandes consommatrices de poissons et produits de la pêche. D'autres régions du monde, telles que la Suède, la Finlande, l'Asie, ou les Etats-Unis, présentent chez les populations consommatrices de poissons et produits de la mer, des concentrations élevées en mercure et méthylmercure. En Suède par exemple, les lacs et cours d'eau étant très nombreux et les côtes très longues, le poisson constitue un élément important de l'alimentation des Suédois. D'après Lindqvist *et al.*, (1991), dans environ 50% des quelques 100 000 lacs du pays, le brochet (de 1 kg) contient du mercure à un niveau supérieur à la limite internationale fixée par l'OMS de 0,5 mg/kg de poids frais et, dans 10 % des lacs, il en contient plus de 1 mg/kg de poids frais.

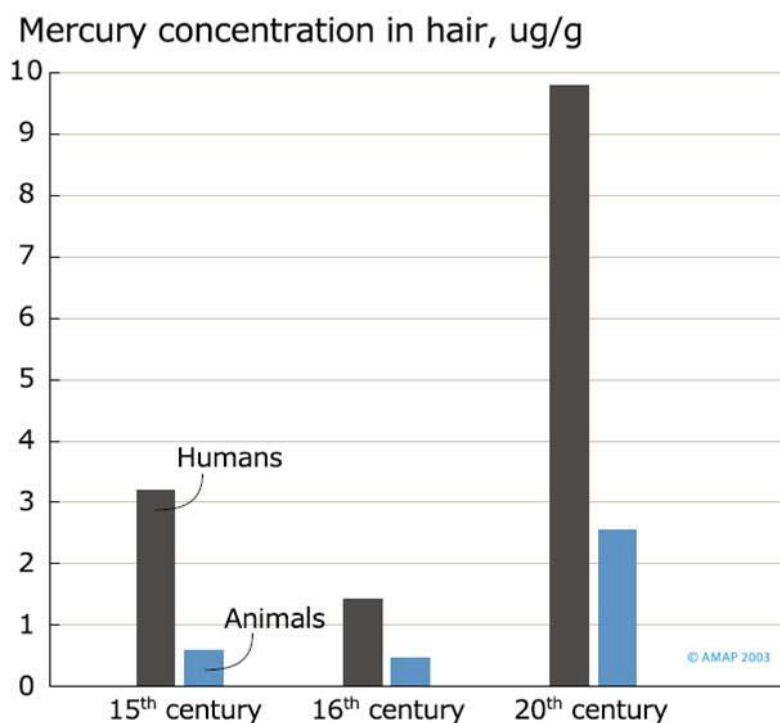


Figure 1.5 : Evolution des concentrations en mercure dans les cheveux humains et les poils d'animaux au Groenland (AMAP, 2002).

Par conséquent, le gouvernement suédois a émis des recommandations détaillées sur la consommation de certaines espèces de poissons (brochet, perche, doré jaune), et recommande aux femmes en âge de procréer de ne pas consommer des poissons provenant des lacs suédois, et au reste de la population de n'en manger qu'une fois par semaine (PNUE, 2002).

1.4.2 Autre source d'exposition au mercure, l'extraction de l'or : Exemple de la Guyane française

La découverte, en 1855, du premier gisement aurifère en Guyane française entraîna une ruée vers l'or en Guyane. L'orpaillage, légal ou illégal, est responsable de forte nuisance sur l'environnement et l'homme. La capacité du mercure à former des amalgames avec l'or fait qu'il est utilisé par les orpailleurs pour extraire les particules d'or les plus fines. Les sols de Guyane sont fortement contaminés en mercure, soit par apport de mercure lié à l'activité ancienne et récente, légale ou illégale, des orpailleurs, soit de manière naturelle, par remobilisation du Hg d'origine atmosphérique accumulé dans les sols (Guédron, 2008). La fonte de l'amalgame mercure-or, ainsi que le lessivage des sols riches en mercure entraînent dans les cours d'eaux des particules chargées en mercure, qui peuvent se transformer en méthylmercure quand les conditions physico-chimiques sont favorables. Les orpailleurs qui inhalent des vapeurs de mercure lors du chauffage de l'amalgame mercure-or, et la population locale, forte consommatrice de poissons, se retrouvent hautement contaminée.

En 1997, une étude menée par l'Institut de Veille Sanitaire (InVS) montre que les populations locales présentent des taux de mercure dans les cheveux supérieurs à 10 µg/g, seuil recommandé par l'OMS. De plus, 90% du mercure était sous forme de méthylmercure. La forte consommation d'espèces de poissons carnivores semble être la principale voie de contamination des populations locales (Frery *et al.*, 2001). La *Figure 1.6* montre la distribution des concentrations de mercure dans la population de Wayana (population étudiée).

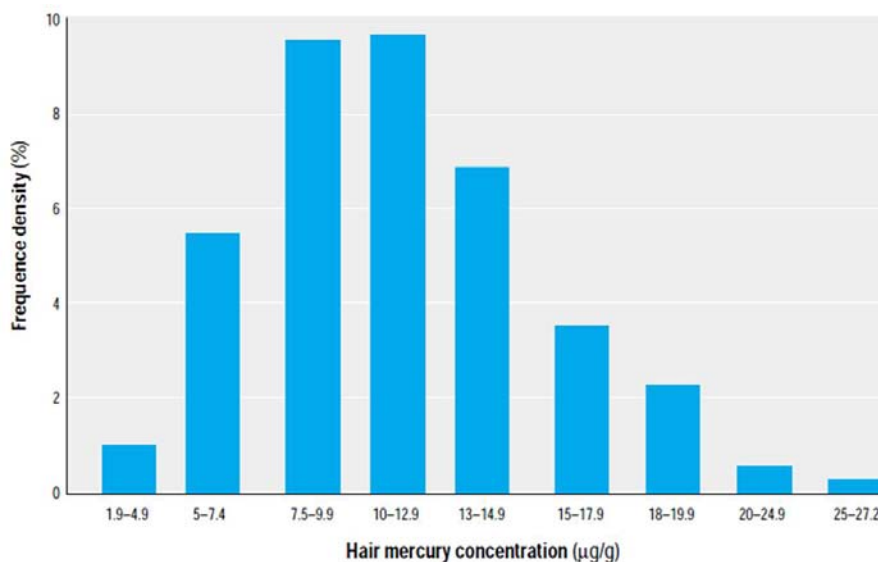


Figure 1.6 : Distribution des concentrations de mercure dans les cheveux de la population Wayana (235 échantillons) (Frery *et al.*, 2001)

1.5 Problématique de l'étude de la contamination par le mercure de l'arc alpin

L'état des connaissances établi précédemment sur le cycle global du mercure montre que le mercure est présent dans tous les compartiments environnemantaux. La contamination de l'environnement et des populations humaines par le mercure, est un enjeu primordial pour les pouvoirs publics et les scientifiques. En effet, nous avons pu voir que de nombreuses études ont été menées dans différentes régions du monde comme en Guyane française (Frery *et al.*, 2001), au Canada (Kosatsky et Dumont, 1991; Wheatley et Paradis, 1995; Hansen et Danscher, 1997), en Arctique (Wagemann *et al.*, 1996; Muir *et al.*, 1999; Macdonald *et al.*, 2000), et en Scandinavie (Lindqvist *et al.*, 1991) par exemple, où cette problématique pose des questions de santé publique évidentes, et que de nombreuses recherches sont aujourd'hui en cours dans le but de mieux comprendre l'origine de ces contaminations. Or, à ce jour, trop peu d'études ont été effectuées à nos latitudes, et notamment dans les Alpes, alors que ces dernières sont désignées comme le « château d'eau du continent ». Il nous a donc paru nécessaire de répondre à plusieurs questions concernant cette problématique :

- Les Alpes, et notamment les lacs d'altitude enregistrent-elle des concentrations en mercure élevées comme dans d'autres régions du monde ?
- L'altitude des sites étudiés joue-t-elle un rôle dans la contamination par le mercure des lacs alpins français ?
- À ces altitudes, quel est le rôle du manteau neigeux sur la contamination ou non des écosystèmes lacustres ?
- La population piscicole présente dans ces lacs est-elle hautement contaminée en mercure, et dont leur consommation présente-t-elle aucun danger pour les populations locales ?
- La modification actuelle du climat, peut-elle être un facteur d'augmentation ou de diminution des concentrations en mercure retrouvées dans les systèmes lacustres alpins français ?

En résumé, ces questions s'orientent vers une seule et même thématique : la dynamique du mercure dans les écosystèmes lacustres alpins, par l'étude du transfert du mercure entre les différents réservoirs, que sont la neige (bassin versant), l'eau des lacs, et la population piscicole présente dans ces lacs.

Pour répondre à cette thématique, nous avons donc articulé nos recherches suivant trois grandes questions : i) comprendre l'origine de la contamination des écosystèmes alpins en mercure par une approche complète, en déterminant avec précision le rôle des dépôts atmosphériques annuels, ii) déterminer le devenir de ce mercure dans le réservoir qu'est la neige au cours du printemps jusqu'à la fonte, iii) comprendre le transfert de ce toxique vers le lac et vers les écosystèmes, notamment la population piscicole présente dans ces lacs. Il s'agit d'une étude complète de la source jusqu'à la cible.

Avant d'étayer et d'analyser les différents résultats de cette étude, il est nécessaire de comprendre et de décrire la méthodologie mise en œuvre. De ce fait, le Chapitre 2 présente les sites d'études choisis, ainsi que la méthodologie employée pour mener à bien cette étude.

Chapitre 2 : Présentation des sites d'études, stratégies d'échantillonnage, techniques analytiques

Afin de répondre à la problématique définie précédemment, il nous a fallu mettre en place une méthodologie stricte de prélèvement et attribuer des critères de sélection des lacs. De plus, des instruments de mesure spécifiques sont nécessaires pour l'analyse du mercure et du méthylmercure dans l'environnement.

Ce chapitre décrit dans un premier temps, les sites d'études choisis pour effectuer cette étude et les critères de sélection. Ensuite, nous décrivons les différentes campagnes de terrain qui ont été nécessaires pour le prélèvement de neige, d'eau et la pêche des poissons présent dans ces lacs. Puis, les techniques utilisées qui ont permis d'effectuer toutes les mesures de mercure total et de méthylmercure dans les différents supports, que sont la neige et les organes des poissons sont décrites de manières précises dans un dernier temps.

Toutes les mesures n'ont pu être effectuées au sein du Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE). Des collaborations nationales (Arcachon) et internationales (Canada) ont permis de bénéficier d'instrument et de techniques de pointe pour analyser notamment le méthylmercure en milieu aqueux et dans les organes des poissons.

2.1 Présentation des sites d'études

2.1.1 L'arc alpin comme lieu d'étude

Les Alpes sont une chaîne de montagne formant un arc de 1200 km entre l'Autriche au nord et la France au sud. Le plus haut sommet des Alpes est le Mont Blanc, culminant à 4810,45 mètres (m) d'altitude. Les Alpes peuvent être subdivisées en trois parties : i) les Alpes occidentales, situées entre la Méditerranée et le Mont Blanc, ii) les Alpes centrales, du Val d'Aoste (Italie) au col du Brenner (Autriche), et iii) les Alpes orientales, du col du Brenner (Autriche) à la Slovénie. Sources de trois grands fleuves européens, le Rhin, le Rhône et le Pô, les Alpes sont aussi appelées le «château d'eau du continent». Elles constituent également l'un des plus vastes écosystèmes d'Europe avec plus de 30000 espèces d'animaux et 13000 espèces de végétaux. Les Alpes françaises, qui forment la frontière naturelle avec la Suisse et l'Italie, constituent la terminaison occidentale de l'arc alpin. Subdivisées en deux grandes parties distinctes, les Alpes du nord et les Alpes du sud, les Alpes françaises couvrent une superficie de 35000 km².

Les Alpes françaises sont pour beaucoup d'entre nous, un environnement pur, préservé et exempt de toute pollution. Situées au carrefour de l'Europe, les Alpes françaises sont tout de même exposées à la pollution de l'air. La présence de vallées encaissées (vallée de la Maurienne, vallée de Chamonix), où les activités humaines et industrielles sont centralisées dans un espace restreint dû à la géographie des Alpes, concentrent les sources de pollution. Ajouter à cela, un trafic urbain en constante augmentation depuis des années : les vallées alpines sont de plus en plus soumises à une pollution de l'air. Cette source de pollution n'est pas la seule source pour les sommets alpins. En effet, ces derniers sont plutôt soumis à une pollution longue distance, c'est-à-dire, provenant de sources d'émissions situées à plusieurs centaines voire milliers de kilomètres. Portés par les grands courants atmosphériques, les polluants atmosphériques peuvent donc se trouver sur les sommets alpins, ou sur des zones sans activités humaines. De ce fait, des réseaux de surveillance de l'air (Atmo RhôneAlpes) ont vu le jour. Leur but est de mesurer les concentrations de polluants atmosphériques (dioxyde soufre, (SO₂), ozone (O₃), et particules en suspension), d'informer les populations locales sur l'état général de la qualité de l'air et sur d'éventuels épisodes de pollution, et enfin d'étudier l'impact de ces polluants. En collaboration avec des

laboratoires de recherche, des programmes d'études scientifiques sur l'impact de ces polluants (POllution des Vallées Alpines -POVA-) ont été mis en place dans le but de comprendre l'origine des sources de pollution, ainsi que la dispersion de ces polluants dans les vallées et en altitude. Ces réseaux de surveillance et ces programmes d'études permettent de mesurer des concentrations de polluants atmosphériques, mais ne traitent pas des problèmes de contamination liés aux métaux lourds notamment ceux du mercure. Cependant plusieurs études ont été menées dans les Alpes françaises (Barbante *et al.*, 2001; Veysseyre *et al.*, 2001a; Veysseyre *et al.*, 2001b; Barbante *et al.*, 2002; Ferrari *et al.*, 2002; Faïn *et al.*, 2007) concernant des concentrations passées ou présentes de métaux lourds dans différents support (neige, glace, mousses, lichens). Ces études ont essentiellement ciblé certains compartiments de l'environnement, et ont permis notamment de comprendre certains processus de transformation du mercure (Ferrari *et al.*, 2002; Faïn *et al.*, 2007) ou l'origine de cette contamination (Veysseyre *et al.*, 2001b).

Les Alpes françaises sont donc un lieu d'étude privilégié pour étudier le transfert du mercure dans l'environnement via l'étude de son comportement au sein de l'écosystème alpin. Sa situation géographique, la présence de nombreux lacs, ainsi que son caractère naturel et vierge de sources de pollution font de l'arc alpin français un lieu d'étude riche.

2.1.2 Choix des sites d'études

Les Alpes françaises comptent plus de 3000 plans d'eau naturels, aménagés et artificiels dont plus de 500 lacs d'une superficie supérieure à 0,5 hectare (ha) réparti sur tout l'arc alpin (Edouard, 1983). Le massif de Belledonne compte à lui seul 72 lacs répertoriés. D'altitudes variables et positionnés de part et d'autre du massif, ces lacs sont majoritairement des cuvettes lacustres naturelles et d'origine glaciaire. Au vu du grand nombre de lacs situés dans le massif de Belledonne, il a fallu sélectionner les lacs propices à cette étude. Pour cela, plusieurs critères ont été choisis. Ces derniers sont énumérés ci-dessous :

- L'altitude : quelle est l'influence de ce paramètre sur la contamination en mercure des lacs ?
- La répartition sur le massif de Belledonne : dans le but d'avoir une vue d'ensemble et quasi-totale de la contamination.

- L'accessibilité pour l'échantillonnage : dans un souci de logistique, ces lacs devaient être accessibles pour les campagnes de pêche en été.
- Choix d'un site de référence pour la mesure du mercure et de sa spéciation au cours des campagnes d'hiver et d'été.

Au vu de ces critères, nous avons choisi quatre lacs, répartis sur le massif de Belledonne, du Taillefer et des Grandes Rousses, avec un gradient d'altitude de 800 m, allant de 1649 m à 2448 m d'altitude. Ces quatre lacs (*Figure 1.7*) sont le lac du Poursollet (1649 m), le lac de Crop (1906 m), le lac de La Sagne (2067 m) et le lac Bramant (2448 m). Ce dernier a été choisi comme lac de référence, c'est-à-dire, comme site complet d'étude où le mercure et sa spéciation ont été suivis, de l'atmosphère jusqu'aux poissons présents dans ce lacs, au cours de campagnes d'hiver et d'été.

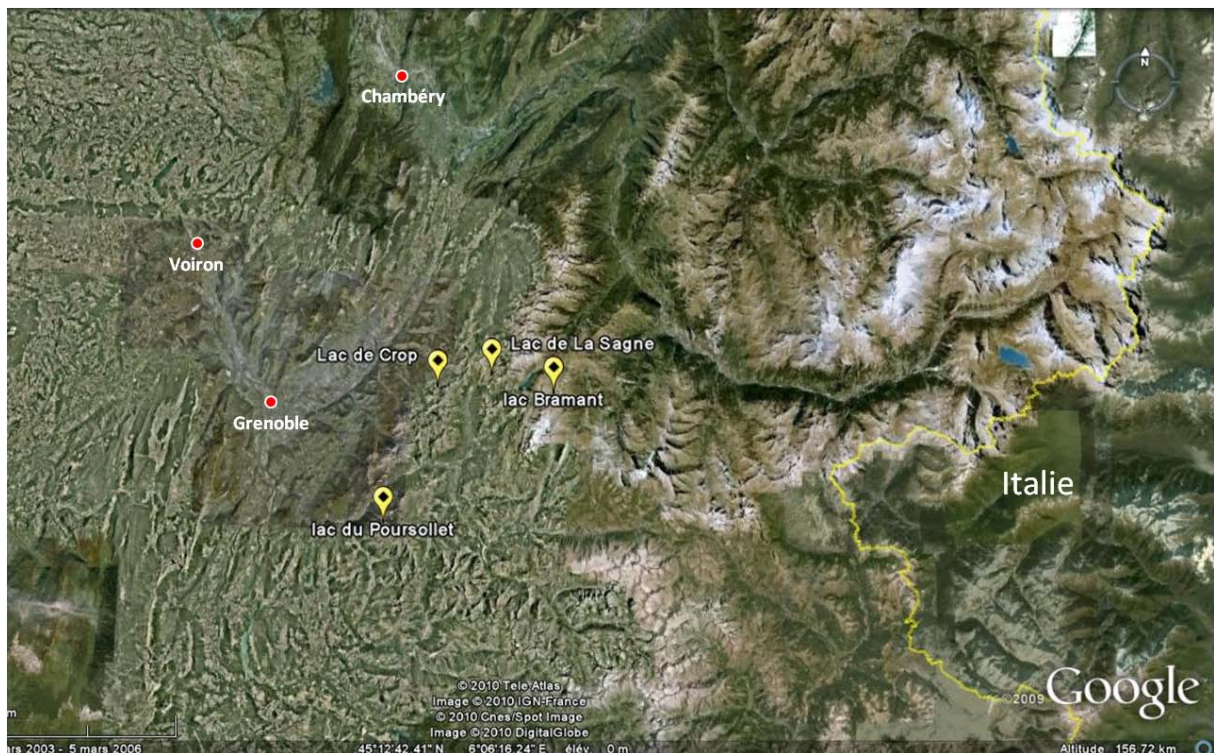


Figure 1.7 : Emplacement des sites d'étude sur l'arc alpins. (D'après Google Earth).

2.1.3 Caractéristiques des sites d'études

2.1.3.a Le lac du Poursollet

Le lac du Poursollet (*Figure 1.8*) est situé dans le massif du Taillefer, à 1649 m d'altitude par 45°03'05'' de latitude Nord et 5°53'56'' de longitude Est. Il s'étend sur une superficie de 1,7 ha, avec une profondeur moyenne de 3,02 m et une profondeur maximale de 8,7 m (la *Figure 1.9* représente la carte bathymétrique du lac). Son volume est de 56789 m³. Il est généralement couvert de glace 5 à 6 mois par an. Il repose sur un socle cristallin (complexe plutono-volcanique de Belledonne), composé de roches métamorphiques (gneiss clair et gneiss leptyno-amphiboliques). Le lac est alimenté en eau par les eaux de ruissellement provenant de son bassin versant. Ce dernier, d'une superficie de 71 ha, est essentiellement végétal, avec une couverture arborée assez dense sur son côté ouest et sud (57,2% de la superficie du bassin versant). Le reste du bassin versant est composé à 33% d'herbages sauvages, et à moins de 1% de roche.



Figure 1.8 : Photo satellite du lac du Poursollet (Google Earth)

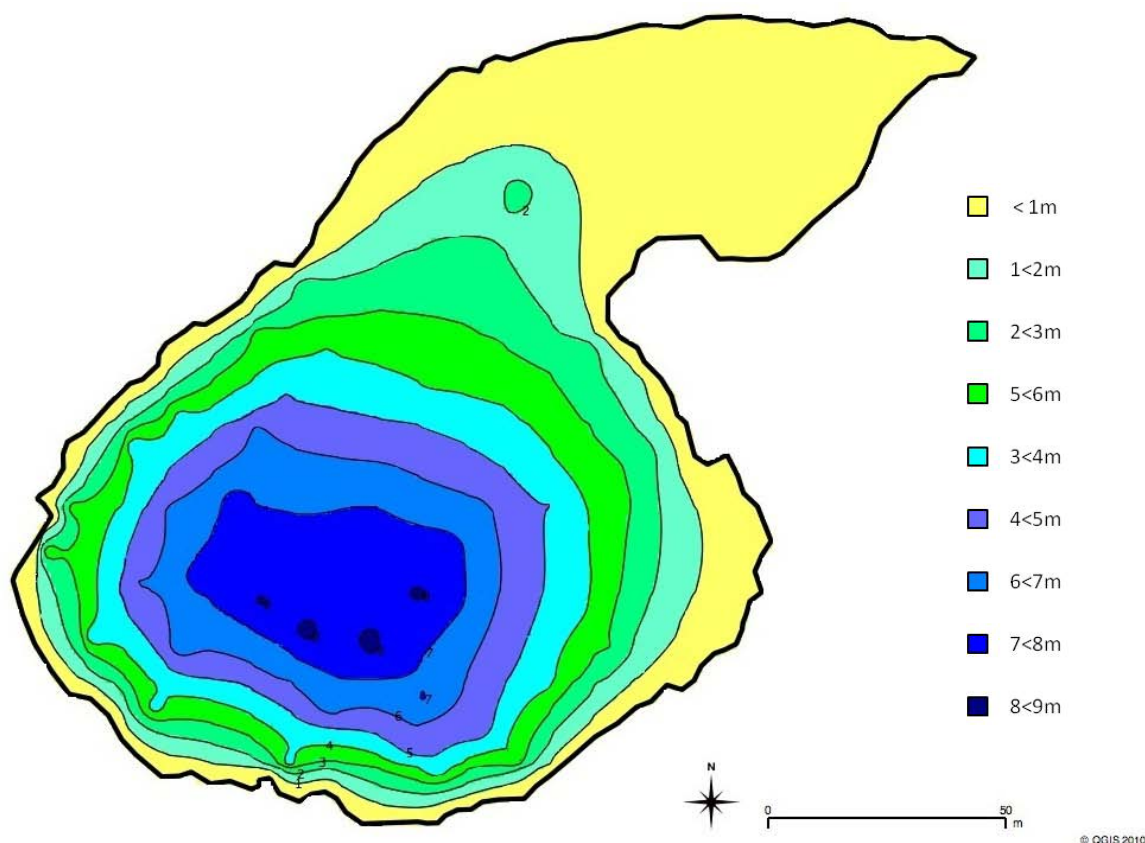


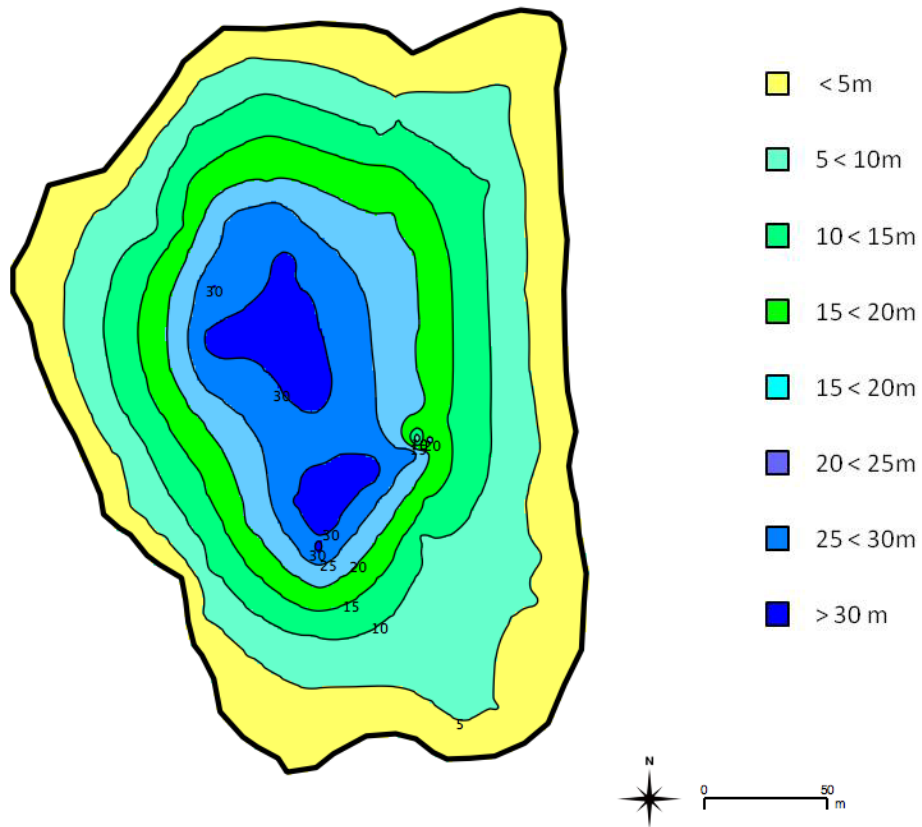
Figure 1.9 : Carte bathymétrique du lac du Poursollet

2.1.3.b Le lac de Crop

Situé dans le massif de Belledonne ($45^{\circ}12'28''$ de latitude Nord et $5^{\circ}59'15''$ de longitude Est) à une altitude de 1906 m, le lac de Crop (Figure 1.10) a une superficie de 5,1 ha, et une profondeur maximale d'environ 35 m (Figure 1.11). Le lac de Crop est dû à un surcreusement dans les gneiss leptyno-amphiboliques du Grand Replomb. Il est logé derrière un verrou armé par les gneiss leptynitiques (plus clairs) et surhaussé par une moraine. Le lac est essentiellement alimenté par les eaux de ruissellement, et donc les eaux de fonte, ainsi que par les précipitations. Son bassin versant d'une superficie de 171 ha est composé à 49% d'herbes sauvages, et d'environ 16% de roche. Le reste du bassin versant se compose de terre (10,5%) et d'arbres (4,1%). La légende du lac de Crop veut qu'en son centre, un îlot appelé « l'île noire », apparaîtrait quand les eaux sont basses, et que à sa vue, cet îlot aurait le pouvoir d'ôter la vue à celui qui le regarderait.



Figure I.10 : Photos du lac de Crop



© QGIS 2010

Figure I.11 : Carte bathymétrique du Lac de Crop

2.1.3.c Le lac de La Sagne

Situé dans le massif de Belledonne à une altitude de 2067 m (45°13'14" de latitude Nord et 6°04'32" de longitude Est), le lac de La Sagne (*Figure I.12*) a une superficie de 65 ha, et une profondeur maximale de 23 m (*Figure I.13*). Il repose sur un socle cristallin, composé essentiellement de granite. Son bassin versant d'une superficie de 1119 ha, est composé à 62,5 % de roche, de 13,5 % d'herbes sauvages. Le lac est alimenté en eau, par les précipitations et par les eaux de ruissellement, ainsi que par des émissaires venant du lac situé en amont, le lac de La Corne. En effet, le lac de La Sagne est un lac d'ordre 5, c'est-à-dire, qu'il est en cinquième position dans le réseau hydrographique du bassin versant.

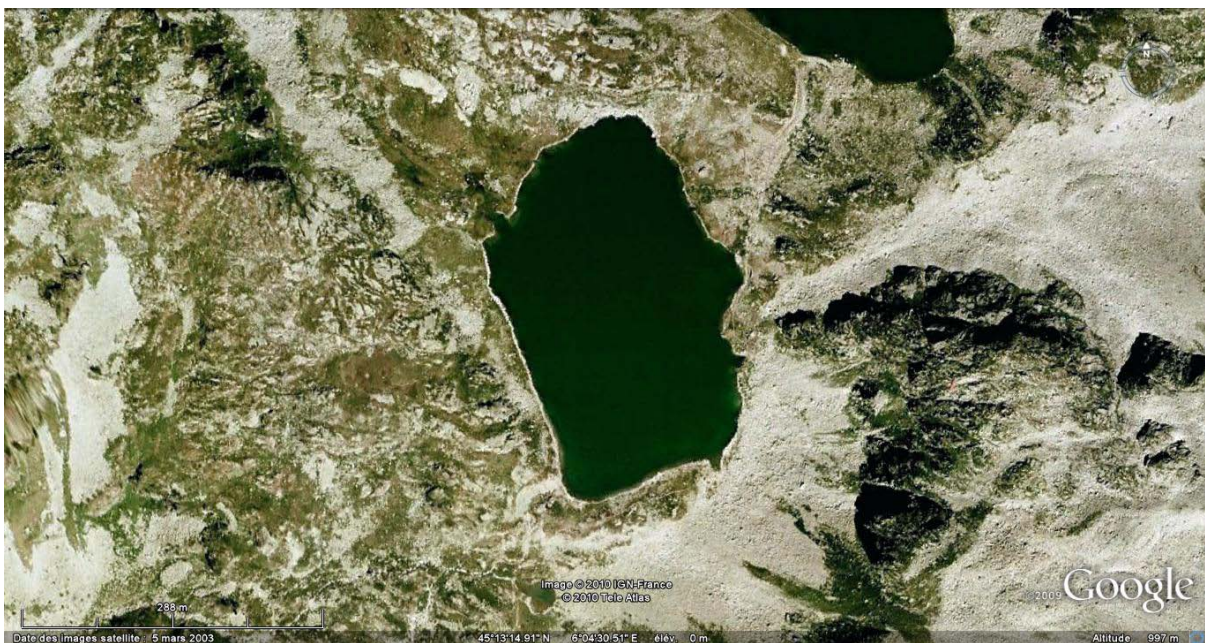


Figure I.12 : Photo satellite du lac de La Sagne (Google Earth)

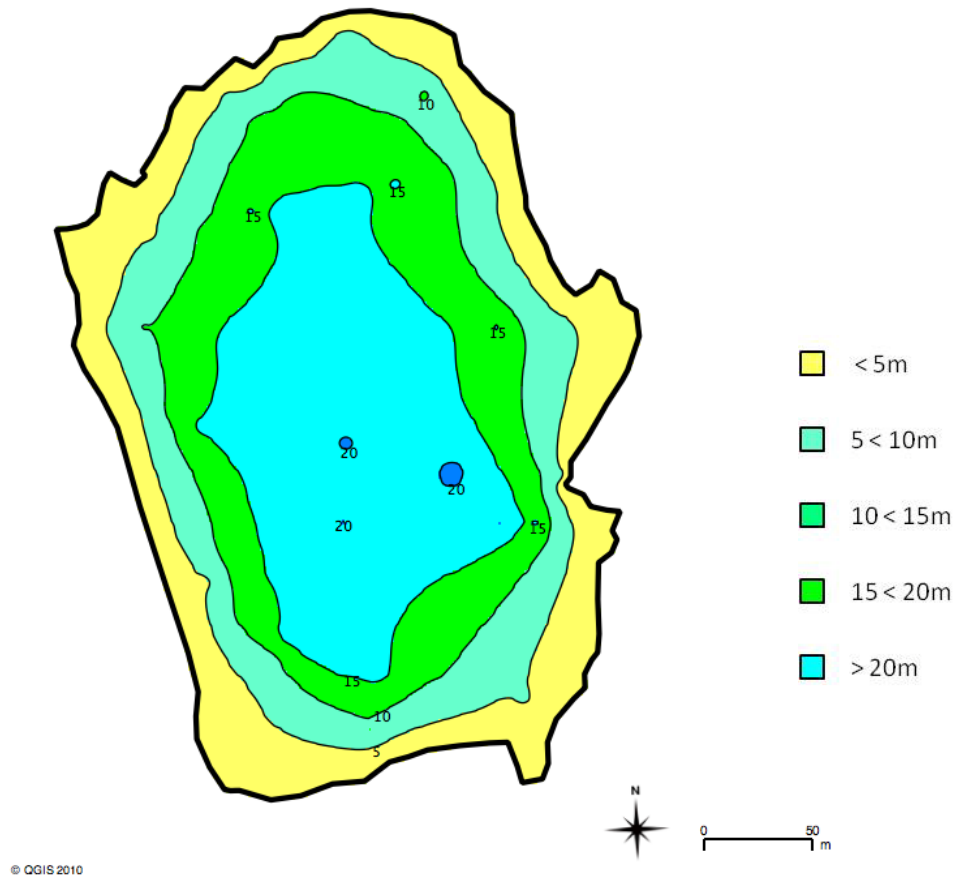


Figure I.13 : Carte bathymétrique du lac de La Sagne

2.1.3.d Le lac Bramant (ou le Grand Lac)

Le lac Bramant (*Figure I.14a* et *I.14b*) est situé dans le massif des Grandes Rousses à 2448 m d'altitude par 45°12'00'' de latitude Nord et 6°10' 34'' de longitude Est. D'une superficie de 144 ha, et d'une profondeur maximale de 34 m (*Figure I.15*), il est orienté sud-nord. D'origine glaciaire, il repose sur un socle cristallin composé de roches métamorphiques (essentiellement des micaschistes). Son bassin-versant a une superficie de 5,81 km², et comprend le glacier de Saint-Sorlin, qui culmine avec le pic de l'Etendard à 3464 m d'altitude. Il se compose essentiellement de roche (40,7%) et de neige/glace (36,9 %), dû à la présence du glacier. L'herbe sauvage, la terre et les arbres ne représentent pas plus de 17,6% du bassin versant. En amont du lac Bramant, on trouve le lac Blanc, de ce fait, le lac Bramant est un lac d'ordre 2. Le lac est alimenté en eau, essentiellement par les précipitations, les eaux de ruissellement et les eaux de fonte. En effet le lac reste entièrement gelé de décembre à juin. La fonte du manteau neigeux du bassin versant

représente un important apport en eau, ainsi que les eaux provenant du glacier de Saint-Sorlin situé au sud-ouest du lac.



Figure I.14a : Lac Bramant en été



Figure I.14b : Lac Bramant en juin

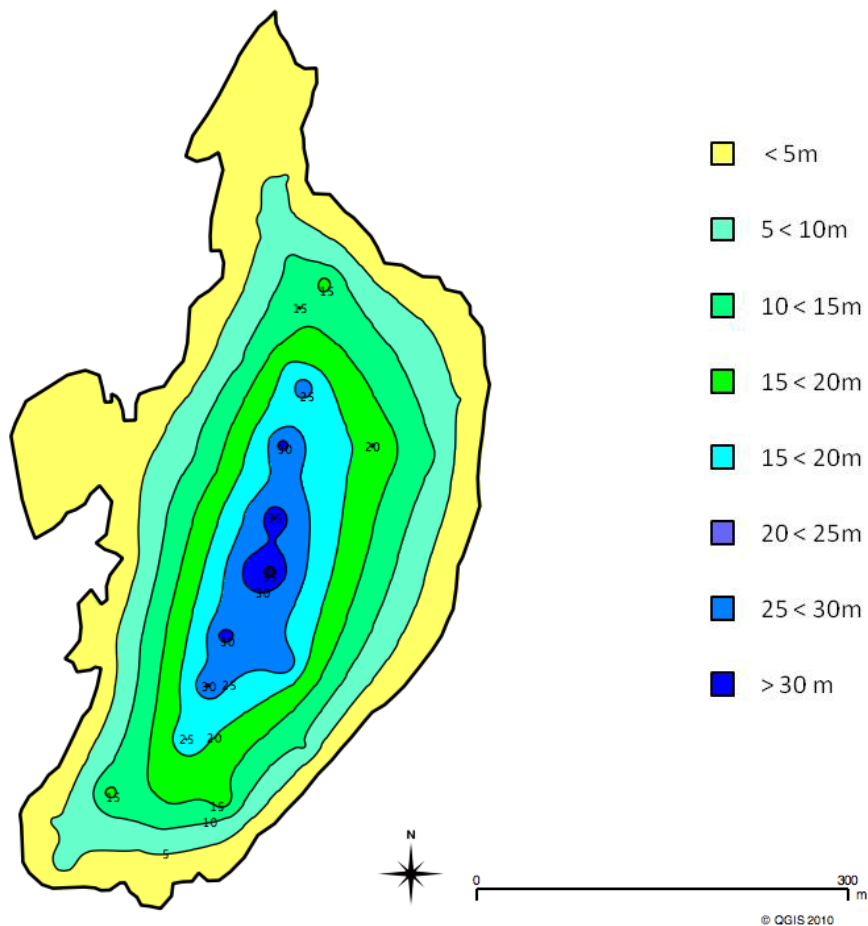


Figure I.15 : Carte bathymétrique du lac Bramant

2.2 Stratégies d'échantillonnages adoptées et préparation des campagnes de terrain

2.2.1 Travail en salle blanche. Préparation des échantillons

Au vu des concentrations de mercure retrouvées dans l'environnement, et notamment dans la neige et les eaux douces (ordre de grandeur du ng/L), il est indispensable de travailler avec du matériel d'échantillonnage (flacons en verre et en Teflon™) extrêmement propre en mercure. Pour cela, un travail de préparation et une décontamination très stricte du matériel, dans un environnement propre tel qu'une salle blanche, est nécessaire. La manipulation du matériel d'échantillonnage à décontaminer, ainsi que des produits chimiques, se fait sous une hotte à flux laminaire de classe 100. Enfin, cette salle est dotée d'un système de production d'eau ultra-pure Elga, permettant d'éliminer toutes les particules et contaminants présents dans une eau normale. La concentration en mercure dans l'eau Elga est de l'ordre de 0,1 ng/L (Ferrari *et al.*, 2000).

La décontamination du matériel d'échantillonnage consiste à effectuer deux bains d'acides différents (HCl, HNO₃), ainsi que des rinçages à l'eau ultra-pure Elga. Le *Tableau 1.3* montre les différentes étapes de décontamination.

Déroulement de la procédure de décontamination	
Prélavage	Lavage à l'eau savonneuse
Bain N°1	Acide nitrique 10% chauffé à 30°C (4 nuits minimum)
Rinçage	Rinçage à l'eau ultra-pure Elga (3 fois à l'extérieur et 3 fois à l'intérieur)
Bain N°2	Acide chlorhydrique ultra-pur 1% chauffé à 30°C (2 nuits minimum)
Rinçage	Rinçage à l'eau ultra-pure Elga (3 fois à l'extérieur et 3 fois à l'intérieur)
Complexation (BrCl)	Ajout de 5 ‰ (v/v) de BrCl (2 jours minimum)
Neutralisation (NH₂OH)	Ajout de 5 ‰ (v/v) de NH ₂ OH
Rinçage	Rinçage à l'eau ultra-pure Elga 3 fois à l'intérieur

Tableau 1.3 : Procédures de décontamination en mercure du matériel d'échantillonnage

2.2.2 Campagnes de terrain : mise en œuvre et méthodologie

Le calendrier des campagnes de terrain et des prélèvements réalisées au cours de ces recherches sont montrés dans le *Tableau 1.4*.

Lacs	2008			2009
	Hiver	Printemps	Eté	Hiver-Printemps
Lac Bramant	Prélèvement de neige de surface et de profondeur. Suivi en continu du Hg ⁰	Prélèvement de neige de surface, de l'eau du lac et de l'eau de fonte	Prélèvement de l'eau du lac et pêche de la population piscicole	Prélèvement hebdomadaire de neige de surface
Eléments analysés	THg, THg ^D , Hg ⁰	THg, THg ^D , Hg ⁰	THg, MeHg	THg, THg ^D , MeHg, particules
Lac de La Sagne	---	---	Prélèvement de l'eau du lac et pêche de la population piscicole	---
Eléments analysés	---	---	THg, MeHg	---
Lac de Crop	---	---	Prélèvement de l'eau du lac et pêche de la population piscicole	---
Eléments analysés	---	---	THg, MeHg	---
Lacs	2008			2009
	Hiver	Printemps	Eté	Hiver-Printemps
Lac du Poursollet	---	---	Prélèvement de l'eau du lac et pêche de la population piscicole	---
Eléments analysés	---	---	THg, MeHg	---

Tableau 1.4 : Calendrier des campagnes de terrain effectuées en 2008 et 2009, montrant les différents prélèvements effectués ainsi que les paramètres analysés.

2.2.2.a Campagnes d'hiver et de printemps au lac Bramant

- Campagne d'hiver 2008

La première campagne de terrain a été réalisée en février 2008, et a consisté à effectuer des prélèvements de neige ponctuels sur le site (*Figure I.16*). Parallèlement, un suivi de la concentration en mercure total a été effectué de janvier à avril. Ces prélèvements ont consisté à prélever les cinq premiers centimètres de la neige de surface. Afin d'éviter toute contamination extérieure, ces prélèvements ont été réalisés en utilisant des méthodes de prélèvement très strictes. Le port d'une combinaison non-émissive, d'une double paire de gants latex et d'un masque, permet d'éviter toute contamination extérieure des échantillons. Les échantillons ont été récoltés dans des bouteilles Teflon™ préalablement décontaminées selon la procédure décrite précédemment.

Il a également été effectué un puits de neige sur le lac (puits n°1, de 40 centimètres (cm) de profondeur) et sur le bassin versant (Puits n°2, de 230 cm de profondeur) du lac. Le but était d'avoir un profil en mercure total dans le manteau neigeux.

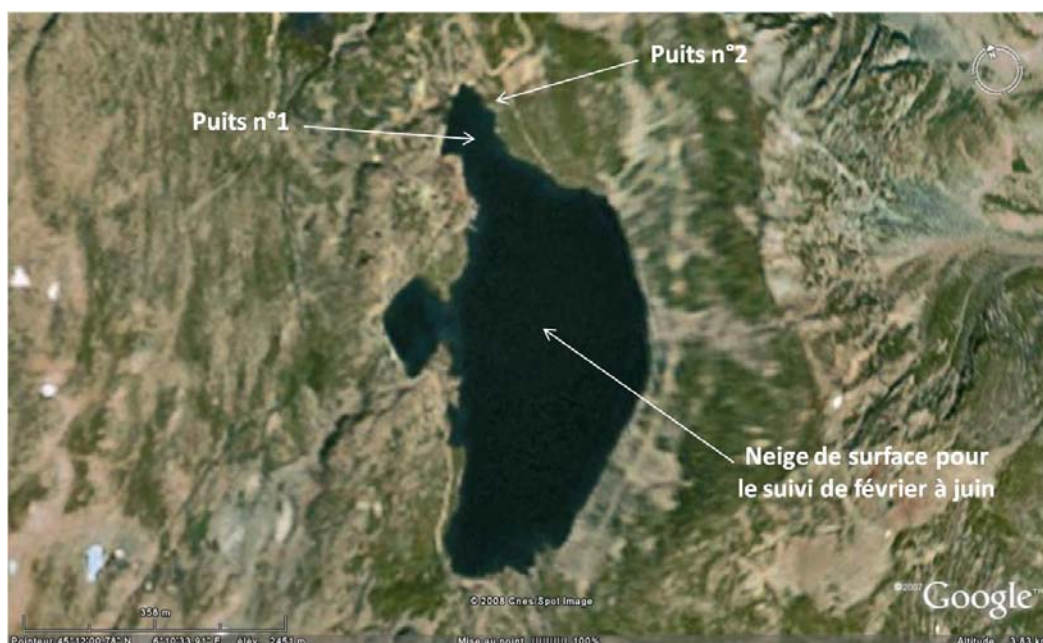


Figure I.16 : Plan d'échantillonnage pour la campagne de terrain d'hiver 2008 au lac Bramant.

- Campagne d'hiver 2009

Au vu des résultats obtenus (Partie 2, chapitre 1) au cours des campagnes de terrain réalisées en 2008, nous avons décidé d'effectuer un suivi régulier de la concentration en THg, en MeHg et en particules dans la neige de surface, de janvier à juin 2009. Pour cela, les

5 premiers centimètres de neige de surface sont collectés une fois par semaine sur le lac lui-même. Les échantillons pour la mesure du THg et du MeHg ont été récoltés dans des bouteilles Teflon™ de 250 mL et 125 mL respectivement, préalablement décontaminées en mercure. Pour ce qui est des échantillons pour la mesure de la concentration en particules, la neige de surface a été récoltée dans des tubes à centrifuger de 50 mL.

2.2.2.b. Campagne d'été 2009

Les campagnes de terrain d'été avaient principalement deux buts : i) effectuer un profil de la concentration en THg et en MeHg le long de la colonne d'eau, et ii) effectuer une pêche de la population piscicole présente dans ces lacs. La campagne de terrain s'est déroulée sur 4 semaines (26 août - 20 septembre). Deux à trois jours de terrain par lac ont été nécessaires pour effectuer les relevés bathymétriques de chaque lac, réaliser le profil le long de la colonne d'eau ainsi que la pêche. La première journée de terrain a été consacrée essentiellement à la bathymétrie du lac, à la réalisation des prélèvements le long de la colonne d'eau, et à la pose des filets de pêche. Le lendemain, les filets de pêche sont relevés, les poissons démaillés et disséqués pour prélever différents organes (muscle, cœur, foie, cerveau et gonades). Le *Tableau 1.5* montre l'échantillonnage le long de la colonne d'eau, ainsi que le nombre d'individus pêchés.

Lacs	Profil dans la colonne d'eau		Nombre d'individus pêchés
	Profondeur (m)	Pas d'échantillonnage (m)	
Bramant	18	2	34
Crop	29	2	37
La Sagne	17	2	23
Poursollet	5	1	7

Tableau 1.5 : Profondeur et pas d'échantillonnage le long de la colonne d'eau, et nombre d'individus capturés dans chaque lac.

- Prélèvement le long de la colonne d'eau

Dans le but d'effectuer un profil en THg et en MeHg dans l'eau des lacs, nous avons procédé à un échantillonnage de la colonne d'eau. Après avoir effectué les relevés bathymétriques du lac, nous avons avec une bouteille Niskin™, échantillonné l'eau à différentes profondeurs. Les échantillons prélevés sont placés dans un double « zip bag » et conservés dans le noir à -20°C. Dans un souci de conservation des échantillons, servant à la mesure du MeHg dans la colonne d'eau, les échantillons ont été acidifiés avec du HCl (5% v/v).

- Campagne de pêche

Les campagnes de pêche ont été réalisées à la fin de l'été sur 3 semaines de terrain (27 et 28 août pour le lac Bramant, 2 et 3 septembre pour le lac du Poursollet, 8 et 9 septembre pour le lac de La Sagne, et 11 et 12 septembre pour le lac de Crop).

Sur chaque lac, trois filets de type araignée d'une longueur de 20 m et de 2 m de hauteur ont été disposés sur les lacs. Les trois filets ont un maillage différent (15 mm, 20 mm et 27 mm). Les filets posés durant 24 heures sont ensuite relevés. Les poissons capturés sont démaillés, identifiés, mesurés et pesés. Enfin, chaque individu est disséqué dans le but de prélever une portion de muscle, le cœur, le foie, les gonades et le cerveau ; les opercules sont également prélevés, permettant par la suite de connaître l'âge de chaque individu. Les espèces capturées sont l'omble chevalier (*Salvelinus alpinus*), le cristivomer (*Salvelinus namaycush*), la truite arc en ciel (*Oncorhynchus mykiss*) et la truite fario (*Salmo trutta fario*).

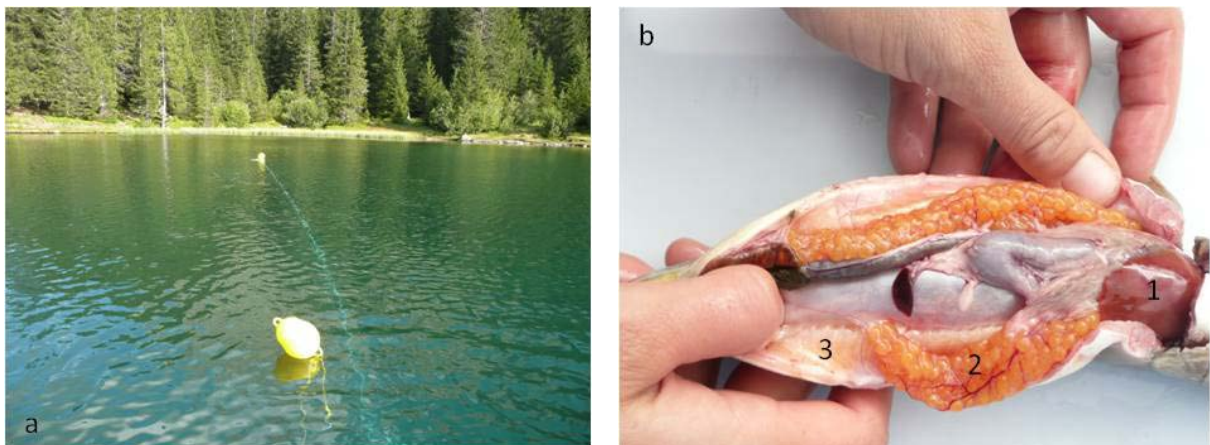


Figure 1.17 : (a) Filet disposé sur le lac du Poursollet. (b) Photo d'un poisson disséqué, montrant une partie du foie (1), les gonades (2) et une portion de muscle (3).

2.3 Techniques analytiques utilisées

2.3.1 Analyse du mercure total et du méthylmercure en milieu aqueux

2.3.1.a Spectrométrie de fluorescence atomique en vapeur froide – Application pour la mesure du mercure total

- Principe

L'analyse des espèces mercurielles totales, d'échantillons liquides est réalisée en laboratoire à l'aide d'un analyseur Tekran® 2600 (Tekran® Inc., Canada) et permet la détermination du mercure total. Il couple une pré-concentration du mercure par piégeage en vapeur froide sur dépôt d'or, une désorption thermique et une détection par spectrophotométrie de fluorescence atomique (CV AFS). Dans l'instrument, deux pièges en or montés en série amalgament Hg⁰. Le chauffage des pièges à 600 °C sous flux d'argon ultra-pur permet de libérer le mercure qui est alors conduit dans une cellule optique de détection. Les atomes y sont excités et un détecteur couplé à un photomultiplicateur mesure leur émission à 253,7 nm.

Les échantillons sont directement injectés avec du SnCl₂ dans une cuve de réaction, dans le but de réduire le mercure (II) en Hg⁰. Le Tekran® 2600 est calibré avant chaque utilisation, en utilisant différents standard établis avec une solution de mercure NIST SRM-3133 standard. La méthode utilisée pour la mesure du mercure total, est la méthode 1631 révision E de l'USEPA.

- Préparation des échantillons

Les échantillons sont fondus dans le noir et à température ambiante. Une fois les échantillons totalement fondus, 0,5 % (v/v) de chlorure de brome (BrCl) est ajouté dans le but de solubiliser les complexes de Hg(II). Après une nuit de réaction, l'ajout de 0,5 % (v/v) d'hydroxylamine hydrochloride (NH₂OH, HCl) permet de neutraliser l'excès de BrCl. A ce stade, les échantillons sont prêts à être analysés.

2.3.1.b Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire couplée à la spectrométrie de fluorescence atomique (GC-AFS). Application pour la mesure du méthylmercure

- Principe

L'analyse du méthylmercure dans les eaux a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire couplée à la spectrométrie de fluorescence atomique. Au préalable, une pré-concentration du méthylmercure sur des « sulphydryl-cotton fiber » absorbants (SCF) (Lee et Mowrer, 1989) est nécessaire (*Figure 1.18*), suivie d'une élution par du bromure de potassium (KBr) et du sulfate de cuivre (CuSO_4). Ensuite le méthylmercure est extrait dans du chlorure de méthylène sous agitation (Cai *et al.*, 1996), et le chlorure de méthylène est transféré dans un vial en verre de 2mL, pour analyse en GC-AFS.

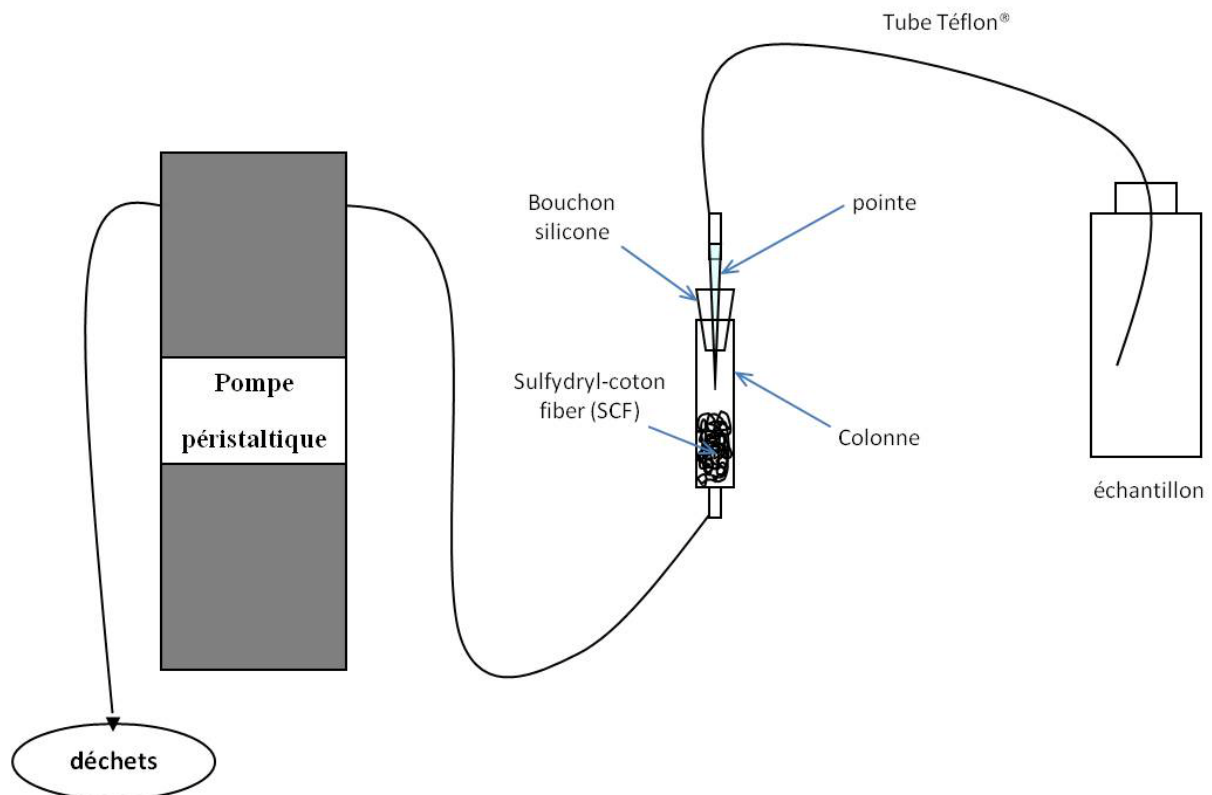


Figure 1.18 : Schéma de l'appareillage permettant la pré-concentration de l'échantillon sur SCF absorbants (D'après Krish Jayachandran -Florida International University- modifié)

- Préparation des échantillons

Avant que l'échantillon soit pré-concentré (*Figure I.18*), le pH doit être déterminé. En effet, pour que le méthylmercure soit détecté, il faut que l'échantillon ait un pH égal à 3 (2,9 - 3,1). Si cela n'est pas le cas le pH doit être ajusté, soit par ajout de HCl 20% soit par ajout de KOH 20 %. Quand le pH est ajusté, 10 mL de tampon pH 3 sont ajoutés à l'échantillon. A ce stade les échantillons sont prêts à être pré-concentrés sur le SCF absorbant. Avant la mise en place des colonnes contenant le SCF absorbant, le système est nettoyé par passage de 500 mL d'eau acidifié à 1%. Une fois la colonne mise en place sur le système, cette dernière est rincée par passage de 500 mL d'eau distillé. Une fois ce passage effectué, l'échantillon est mis en place dans le système. La pré-concentration de l'échantillon peut commencer.

Une fois l'échantillon passé au travers de la colonne, 3 fois 5 mL d'eau distillée est introduit au-dessus du SCF absorbant dans le but de la rincer. Ensuite, la colonne est retirée du système de pré-concentration, pour permettre l'ajout de 6 fois 1 mL d'un mélange de KBr et de CuSO_4 1M (2:1) sur le SCF absorbant, permettant l'élution du méthylmercure. L'éluat est récupéré dans un vial en verre de 7 mL. L'éluat est extrait avec μL de chlorure de méthylène sous agitation durant 30 minutes et par centrifugation à froid à 5000 g durant 10 minutes. Une fois la centrifugation terminée, le chlorure de méthylène est transféré dans un vial de 2 mL au travers de sulfate de sodium (Na_2SO_4), placé dans la pointe de la pipette. A ce stade, l'échantillon est prêt à être analysé par GC-AFS.

2.3.2 Analyse du mercure total et du méthylmercure dans les organes des poissons

Afin de quantifier le mercure total et le méthylmercure dans les organes des poissons, nous avons utilisé deux méthodes différentes.

Un analyseur de mercure LECO® AMA 254 avec la méthode 7473 de l'US EPA a été utilisé pour déterminer les concentrations en mercure total. Pour la détermination du méthylmercure, un Tekran® modèle 2500 a été utilisé selon la méthode 1630 de l'USEPA.

Ci-après, un descriptif des appareillages et des méthodes utilisés.

2.3.2.a Analyseur de mercure LECO® AMA 254. Principe et méthode

• Principe

Le principe de fonctionnement de l'analyseur de mercure LECO AMA 254 est décrit en détail par Ross-Barracough (Ross-Barracough *et al.*, 2002). L'analyseur de mercure LECO® AMA 254, est un spectromètre d'absorption atomique constitué d'un four catalytique en quartz et d'un amalgameur en or. Le mercure est quantifié par spectrométrie d'absorption atomique de vapeur froide (CV AAS). A l'aide d'un passeur, l'échantillon est introduit dans une chambre à combustion, où il est séché à 200 °C, sous un flux d'oxygène, avant d'être décomposé thermiquement à 600 °C. Les gaz produits par la décomposition thermique, sont balayés par un flux d'oxygène vers un four catalyseur, où à 750 °C, les gaz sont complètement décomposés, et où le NO₂, le SO₂ et les composés halogénés sont piégés. Le mercure gazeux produit, est quant à lui piégé sur un amalgameur en or. L'amalgameur est ensuite chauffé à 500°C, permettant de libérer le mercure, qui est quantifié par absorption atomique à une longueur d'onde de 253,7 nm. La *Figure 1.19* présente le principe de l'analyseur de mercure LECO® AMA 254.

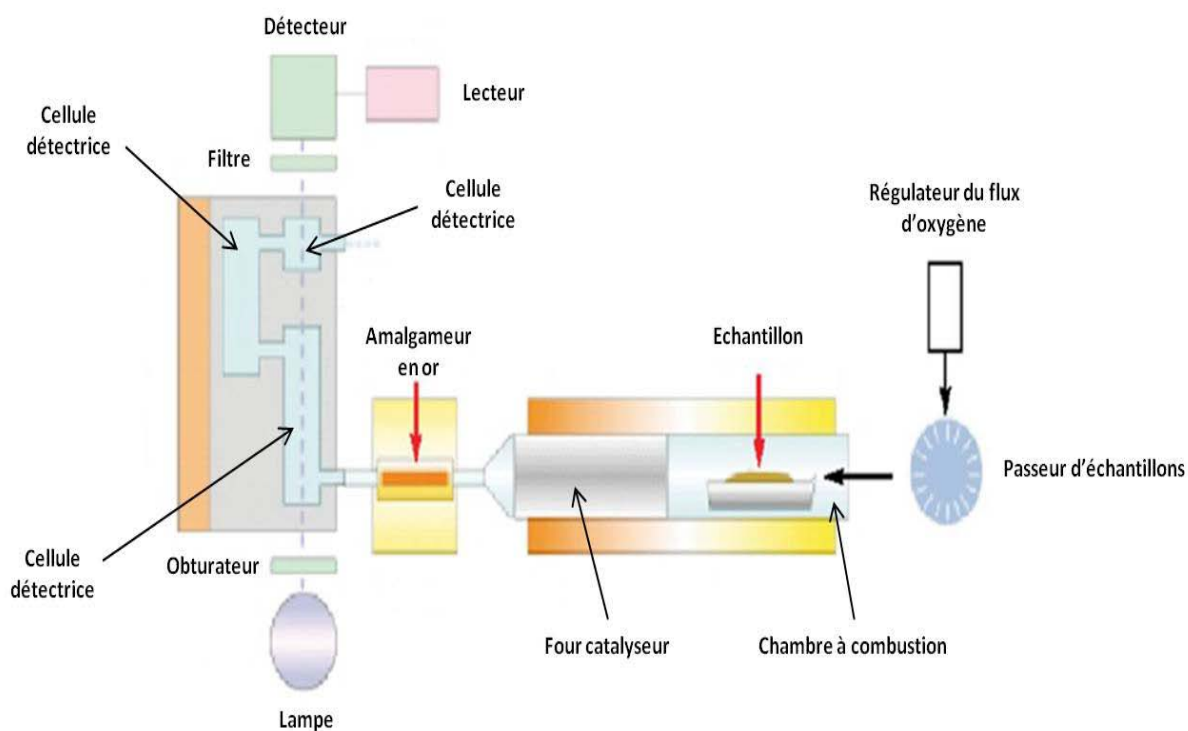


Figure 1.19 : Principe de fonctionnement de l'analyseur de mercure LECO® AMA 254 (D'après le LGIT, modifié)

- Préparation des échantillons

Les échantillons ayant été conservé à -20°C dans le noir, ils sont décongelés à température ambiante. Ensuite, les différentes portions d'organes sont séchées dans un four à 240°C . Une fois séchés, quelques milligrammes (environ 30 mg) sont analysés par l'analyseur de mercure LECO® AMA 254.

2.3.2.b Analyse du méthylmercure selon la méthode 1630 de l'US EPA

- Principe

Le méthylmercure est extrait des échantillons d'eau par distillation et par solubilisation en milieu alcalin (25 % KOH/CH₃OH). Ensuite, une portion de l'extrait est éthylé par le tétraéthylborate de sodium NaB(C₂H₅)₄ à un pH de 4,9, formant de l'éthylméthylmercure (MeHgEt) et du diéthylmercure ((Et)₂Hg) à partir respectivement du méthylmercure et du mercure divalent (Hg²⁺). Ces dérivés organiques du mercure sont entraînés par bullage à l'azote sur un support absorbant Tenax®. Ces derniers sont ensuite désorbés du support absorbant Tenax®, et sont élués par un courant d'argon dans une colonne chromatographique et pyrolysés sous forme de Hg⁰. Ils sont finalement détectés par fluorescence atomique (CV AFS). La *Figure 1.20* montre la chaîne d'analyse du méthylmercure.



Figure 1.20 : Chaîne d'analyse du méthylmercure

- Préparation des échantillons

Avant analyse, les échantillons (environ 300 mg) sont extraits dans 10 mL d'une solution de KOH/CH₃OH 25% à une température de 60°C pendant 4 à 6 heures. Ensuite les échantillons sont sortis et refroidis à température ambiante. A ce stade, les échantillons sont prêts à être analysés selon la méthode 1630 de l'USEPA.

Références

- Allan R. Mining and metals in the environment. *Journal of Geochemical Exploration* 1997; 58: 95-100.
- Amyot M, Gill G, Morel FM. Production and Loss of Dissolved Gaseous Mercury in Coastal Seawater. *Environmental Science & Technology* 1997; 31: 3606-3611.
- Barbante C, Boutron C, Moreau AL, Ferrari C, Van de Velde K, Cozzi G, et al. Seasonal variations in nickel and vanadium in Mont Blanc snow and ice dated from the 1960s and 1990s. *J Environ Monit* 2002; 4: 960-6.
- Barbante C, Van De Velde K, Cozzi G, Capodaglio G, Cescon P, Planchon F, et al. Post-World War II uranium changes in dated Mont Blanc ice and snow. *Environ Sci Technol* 2001; 35: 4026-30.
- Cai Y, Jaffe R, Azaam Alli A, Jones RD. Determination of organomercury compounds in aqueous samples by capillary gas chromatography-atomic fluorescence spectrometry following solid-phase extraction. *Analytica chimica ACTA* 1996; 334: 251-259.
- Carpi A, Lindberg SE. Sunlight-Mediated Emission of Elemental Mercury from Soil Amended with Municipal Sewage Sludge. *Environ Sci Technol* 1997; 31: 2085-2091.
- Celo V, Lean DR, Scott SL. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Sci Total Environ* 2006; 368: 126-37.
- Compeau GC, and Bartha, R. Sulfate-Reducing Bacteria: Principal Methylators of Mercury in Anoxic Estuarine Sediment. *applied and environmental microbiology* 1985; 50: 498-502.
- Dietz R, Riget F, Born EW. Geographical differences of zinc, cadmium, mercury and selenium in polar bears (*Ursus maritimus*) from Greenland. *Sci Total Environ* 2000; 245: 25-47.
- Driscoll CT, Han Y-J, Chen CY, Evers DC, Fallon Lambert K, Holsen TM, et al. Mercury Contamination in Forest and Freshwater Ecosystems in the Northeastern United States. *BioScience* 2007; 57: 17-28.
- Ebinghaus R, Kock H, Coggins AM, Spain T, Jennings G, Temme C. Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmospheric Environment* 2002; 36: 5267-5276.
- Edouard JL. Les lacs des alpes francaises. *Revue de geographie alpine* 1983; 71: 381-397.
- Faïn X, Grangeon S, Bahlmann E, Fritsche J, Obrist D, Dommergue A, et al. Diurnal production of gaseous mercury in the alpine snowpack before snowmelt. *Journal of Geophysical research* 2007.
- Ferrari CP, Dommergue A, Veysseyre A, Planchon F, Boutron CF. Mercury speciation in the French seasonal snow cover. *Sci Total Environ* 2002; 287: 61-9.

- Ferrari CP, Moreau AL, Boutron CF. Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples. *Fresenius J Anal Chem* 2000; 366: 433-7.
- Fitzgerald WF, Lamborg CH, Hammerschmidt CR. Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chem Rev* 2007; 107: 641-62.
- Frery N, Maury-Brachet R, Maillot E, Deheeger M, de Merona B, Boudou A. Gold-mining activities and mercury contamination of native amerindian communities in French Guiana: key role of fish in dietary uptake. *Environ Health Perspect* 2001; 109: 449-56.
- Graydon JA, St Louis VL, Hintelmann H, Lindberg SE, Sandilands KA, Rudd JW, et al. Long-term wet and dry deposition of total and methyl mercury in the remote boreal ecoregion of Canada. *Environ Sci Technol* 2008; 42: 8345-51.
- Grigal. Mercury sequestration in forests and peatlands: a review. *J Environ Qual* 2003; 32: 393-405.
- Grigal DF. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. *Environmental research* 2002; 10: 1-39.
- Guéron S. Impact de l'exploitation minière en Guyane française sur les flux de mercure vers les écosystèmes aquatiques. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008, pp. 322.
- Hansen JC, Danscher G. Organic mercury: an environmental threat to the health of dietary-exposed societies? *Rev Environ Health* 1997; 12: 107-16.
- Kosatsky T, Dumont C. Human exposure as a monitor of environmental contamination: its possibilities and limitations as illustrated by the case of methylmercury in northern Quebec. *Arctic Med Res* 1991; Suppl: 712-4.
- Lee YH, Mowrer J. Determination of methylmercury in natural waters at the sub-nanograms per liter level by capillary gas chromatography after absorbent preconcentration. *Analytica chimica ACTA* 1989; 221: 259-268.
- Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, Andersson A, Bringmark L, Gunnar Hovsenius G, et al. Mercury in the swedish environment - Recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air and Soil Pollution* 1991; 55.
- Lockhart L, Evans M. Mercury in fish from stock surveys of lakes in the western Northwest Territories: Investigations into the factors affecting mercury levels, Synopsis of Research Conducted Under the 1999/2000 Northern Contaminants Program. Vol R71-19/76-2000E, p181-190: Department of Indian and Northern Affairs, Canada, Vol R71-19/76-2000E, p181-190, 2000.
- Macdonald RW, Barrie LA, Bidleman TF, Diamond ML, Gregor DJ, Semkin RG, et al. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Sci Total Environ* 2000; 254: 93-234.
- Mason RP. Mercury Emissions from Natural Sources and their Importance in the Global Mercury cycle. In : *Mercury fate and transport in the Global atmosphere : Measurements, models and policy implications* (Pirrone N. and Mason R. Eds). UNEP, 2008.
- Morel FMM, Kraepiel AML, Amyot M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 1998; 29: 543-566.
- Mosbæk H, Tjell JC, and Sevel T. Plant uptake of airborne mercury in background areas. *Chemosphere* 1988; 17: 1227-1236.
- Muir D, Braune B, DeMarch B, Norstrom R, Wagemann R, Lockhart L, et al. Spatial and temporal trends and effects of contaminants in the Canadian Arctic marine ecosystem: a review. *Sci Total Environ* 1999; 230: 83-144.

- Munthe J. Mercury pollution - Integration and Synthesis, C. J. Watras and J. W. Huckabee. Lewis Publishers 1994: 273-279.
- Osame M, Takizawa Y. Methylmercury poisoning in Minamata and Niigata, Japan. Japan, 2001.
- Pirrone N, Mason R. Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Springer, 2009.
- PNUE. Evaluation mondiale du mercure. PNUE - Substances chimiques Genève, Suisse, 2002.
- Pongratz R, Heumann KG. Production of methylated mercury, lead, and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions. Chemosphere 1999; 39: 89-102.
- Ribeiro Guevara S, Queimalinos CP, Dieguez Mdel C, Arribere M. Methylmercury production in the water column of an ultraoligotrophic lake of Northern Patagonia, Argentina. Chemosphere 2008; 72: 578-85.
- Roos-Barraclough F, Givélet N, Martinez-Cortizas A, Goodsite ME, Biester H, Shotyk W. An analytical protocol for the determination of total mercury concentrations in solid peat samples. Sci Total Environ 2002; 292: 129-39.
- Salomons W. Environmental-Impact of Metals Derived from Mining Activities - Processes, Predictions, Prevention. Journal of Geochemical Exploration 1995; 52(1-2): 5-23.
- Schuster E. The behaviour of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of literature. Water, Air and Soil Pollution 1991; 56: 667-680.
- Slemr F, Schustr G, Seiler W. Distribution, Speciation, and Budget of Atmospheric Mercury. Journal of Atmospheric Chemistry 1985; 3: 407-434.
- Stein ED, Cohen Y, Winer AM. Environmental Distribution and Transformation of Mercury Compounds. Critical reviews in Environmental Science and technology 1996; 26: 1-43.
- USEPA. Mercury Study Report to Congress. *Volume III : Fate and Transport of Mercury in the Environment*. Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, Washington DC, 1997.
- Veysseyre A, Moutard K, Ferrari C, Van De Velde K, Carlo Barbante C, Cozzi G, et al. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. atmospheric Environment 2001a; 35: 415-425.
- Veysseyre AM, Bollhofer AF, Rosman KJ, Ferrari CP, Boutron CF. Tracing the origin of pollution in French Alpine snow and aerosols using lead isotopic ratios. Environ Sci Technol 2001b; 35: 4463-9.
- Wagemann R, Innes S, Richard PR. Overview and regional and temporal differences of heavy metals in Arctic whales and ringed seals in the Canadian Arctic. Sci Total Environ 1996; 186: 41-66.
- Warner KA, Bonzongo JC, Roden EE, Ward GM, Green AC, Chaubey I, et al. Effect of watershed parameters on mercury distribution in different environmental compartments in the Mobile Alabama River Basin, USA. Sci Total Environ 2005; 347: 187-207.
- Warner KA, Roden EE, Bonzongo JC. Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under iron-reducing and other electron-accepting conditions. Environ Sci Technol 2003; 37: 2159-65.
- Wheatley B, Paradis S. Exposure of Canadian Aboriginal Peoples to methylmercury. Water, Air and Soil Pollution 1995; 80: 3-11.

Partie II : Sources et dépôts de mercure dans les Alpes françaises : cas du lac Bramant

La première partie se voulant introductive, et faisant un état bibliographique sur le cycle globale du mercure, montre que peu d'études sur le mercure ont été effectuées dans les Alpes françaises (Ferrari *et al.*, 2002; Faïn *et al.*, 2007; Holy *et al.*, 2009), et notamment des études sur les lacs alpins d'altitude. Au vu des sources naturelles et anthropiques de mercure dans l'environnement, nous avons voulu dans la partie II, comprendre l'origine du mercure dans les lacs alpins, et notamment comment du mercure total et du méthylmercure peuvent se retrouver dans le manteau neigeux alpin, alors que ces sites d'études sont éloignés de sources de pollution directe, puisque situés, à plus de 1600 m d'altitude.

Pour cela, nous avons choisi le lac Bramant, situé dans le massif des grandes Rousses dans les Alpes françaises, comme lieu d'étude de référence, c'est-à-dire, lieu où le mercure total et le méthylmercure ont été suivis en continu sur la surface du manteau neigeux de ce lac.

Cette deuxième partie s'appuie essentiellement sur l'article 1 soumis à publication dans la revue *Science of The Total Environment* (Chapitre 2). Préalablement, dans un premier chapitre, nous exposons les premiers résultats de la campagne de terrain réalisée en 2008, qui ont permis une révision du protocole d'échantillonnage et qui montre qu'une hausse du mercure total dans la neige de surface se produit au cours de la saison, c'est-à-dire de février à juin. Mais cela ne nous a pas permis de conclure quant à l'origine de ce mercure, c'est pourquoi la campagne de terrain 2009 s'est déroulée et a permis de répondre en partie à cette question.

Chapitre 1 : Concentration en mercure total dans le manteau neigeux alpin : premiers résultats

1.1 Problématique

Les lacs choisis sont situés à plus de 1649 m d'altitude. La sélection de ces sites a été dictée par le fait que nous voulions comprendre le rôle du manteau neigeux vis-à-vis du mercure. Comment se comporte le manteau neigeux en présence de mercure ? Le manteau neigeux alpin est-il une source de mercure pour les lacs ? Quel rôle peut-il jouer sur la contamination des lacs ?

Le devenir du mercure déposé sur le manteau neigeux est peu connu aujourd'hui (Ferrari *et al.*, 2004). Une partie importante de ce mercure serait transférée vers les écosystèmes à travers les eaux de fontes et une partie plus faible se volatiliserait à nouveau sous forme Hg^0 vers l'atmosphère (Poissant *et al.*, 2002; Dommergue *et al.*, 2003). Les processus chimiques ont été bien étudiés par le groupe du Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) depuis plusieurs années en zone polaire et alpine et ont montré que le manteau neigeux était le siège de processus d'oxydo-réduction consommant et produisant du mercure élémentaire gazeux. Le manteau neigeux est donc un puits ou une source de mercure (Poissant *et al.*, 2002; Dommergue *et al.*, 2003; Faïn *et al.*, 2007). C'est un réservoir clé de stockage du mercure pendant le printemps.

Ce premier chapitre présente les résultats obtenus lors des campagnes d'hiver et de printemps réalisées en 2008.

1.2 Mesure du mercure total dans la neige de surface

Une première campagne de terrain s'est déroulée durant l'hiver 2008 au lac Bramant. Nous avons décidé de suivre ponctuellement du 25 janvier au 20 juin la concentration en mercure total dans la neige de surface. Le but était d'estimer les concentrations de mercure dans la neige de surface, afin d'améliorer nos perspectives d'échantillonnage pour la campagne de terrain 2009 pour le suivi de la concentration en mercure total et en méthylmercure. La *Figure II.1* montre les résultats obtenus pour la concentration en mercure total dans la neige de surface.

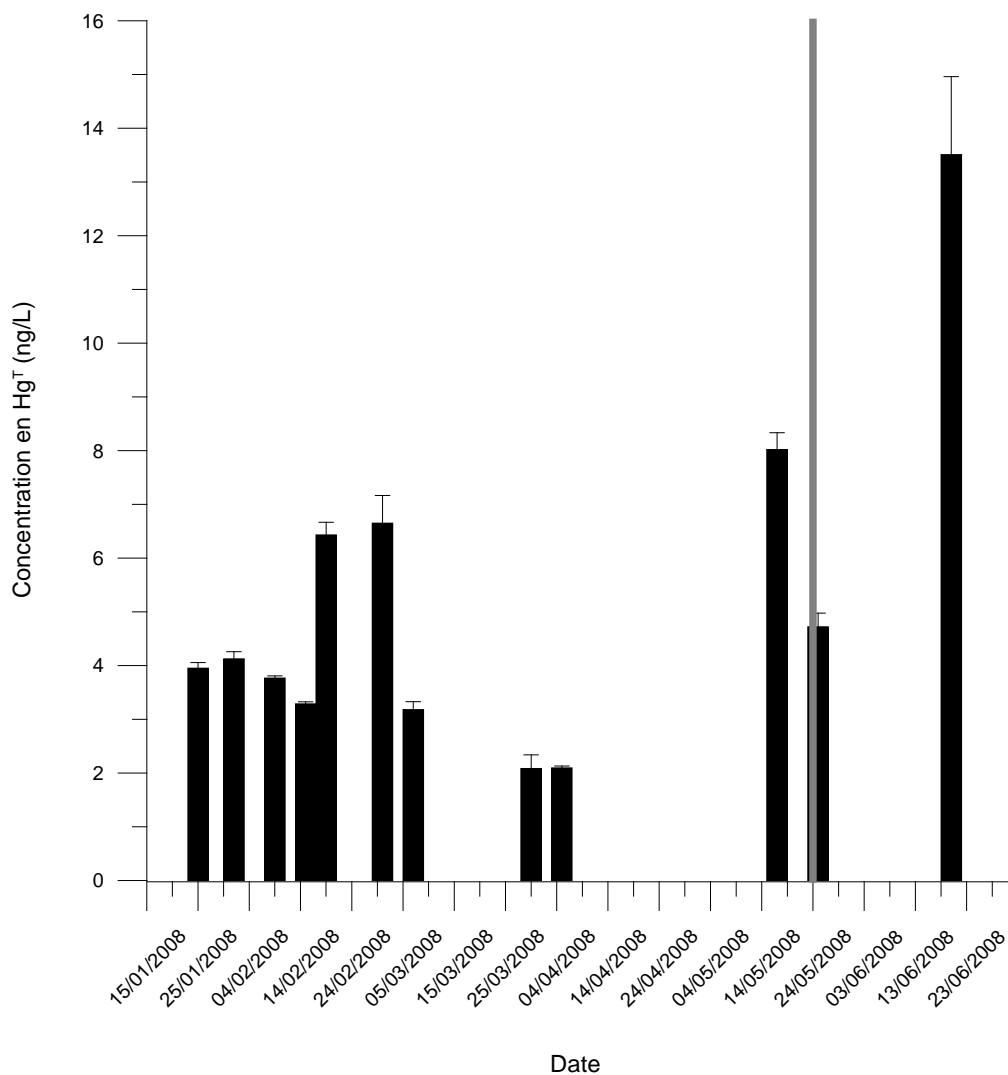


Figure II.1 : Suivi ponctuel de la concentration en THg dans la neige de surface du lac Bramant du 25 janvier 2008 au 20 juin 2008. La ligne grise correspond au début de la fonte du manteau neigeux.

La *Figure II.1*, montre que les concentrations de THg retrouvées dans la neige sont assez constantes de janvier à avril (2,1 - 6,7 ng/L), avant d'augmenter à partir de mai pour atteindre le maximum en juin avec une concentration de 13,5 ng/L. Il semblerait donc que les concentrations en mercure total augmentent au cours de la saison, et notamment au printemps, lorsque le manteau neigeux fond. Or, il a été montré que les concentrations en mercure total, dans la neige de surface, augmente au printemps, notamment en zone polaire (Ferrari *et al.*, 2008; Dommergue *et al.*, 2010). Les auteurs expliquent cela, par le fait qu'au printemps et en zone polaire, une oxydation rapide du mercure se produit dans l'atmosphère, déposant ainsi du mercure divalent sur le manteau neigeux. Ce phénomène, appelé « Atmospheric mercury depletion events » (AMDE), ou pluie de mercure, ne semble pas exister à nos latitudes. De ce fait, nous supposons que l'augmentation des concentrations en mercure total dans la neige de surface serait due à un processus de dépôts atmosphériques secs ou humides via les particules. L'étude de cette hypothèse est présentée dans le chapitre 2.

Lors de la campagne d'hiver, nous avons également effectué des puits dans le manteau neigeux, situé sur le lac, et situé sur le bassin versant. Le but de cet échantillonnage, est d'avoir un profil en mercure total dans le manteau neigeux. Sur la *Figure, II.2*, ■ et ● désigne les puits effectués sur le bassin versant, et ▲ désigne le puits effectué sur le lac lui-même.



Figure II.2 : Plan d'échantillonnage en différents points du lac Bramant, réalisé le 6 juin 2008, pour une analyse du THg de la neige de surface et de l'eau de fonte.

La Figure II.3a, b et c, représente les profils obtenus. Ces derniers montrent que les concentrations en mercure diminuent avec la profondeur, que se soit pour les puits effectués sur le bassin versant ou sur le lac lui-même. Ceux ci confortent l'idée qu'un processus de dépôt de mercure total pourrait être à l'origine des concentrations mesurées dans la neige de surface du manteau neigeux.

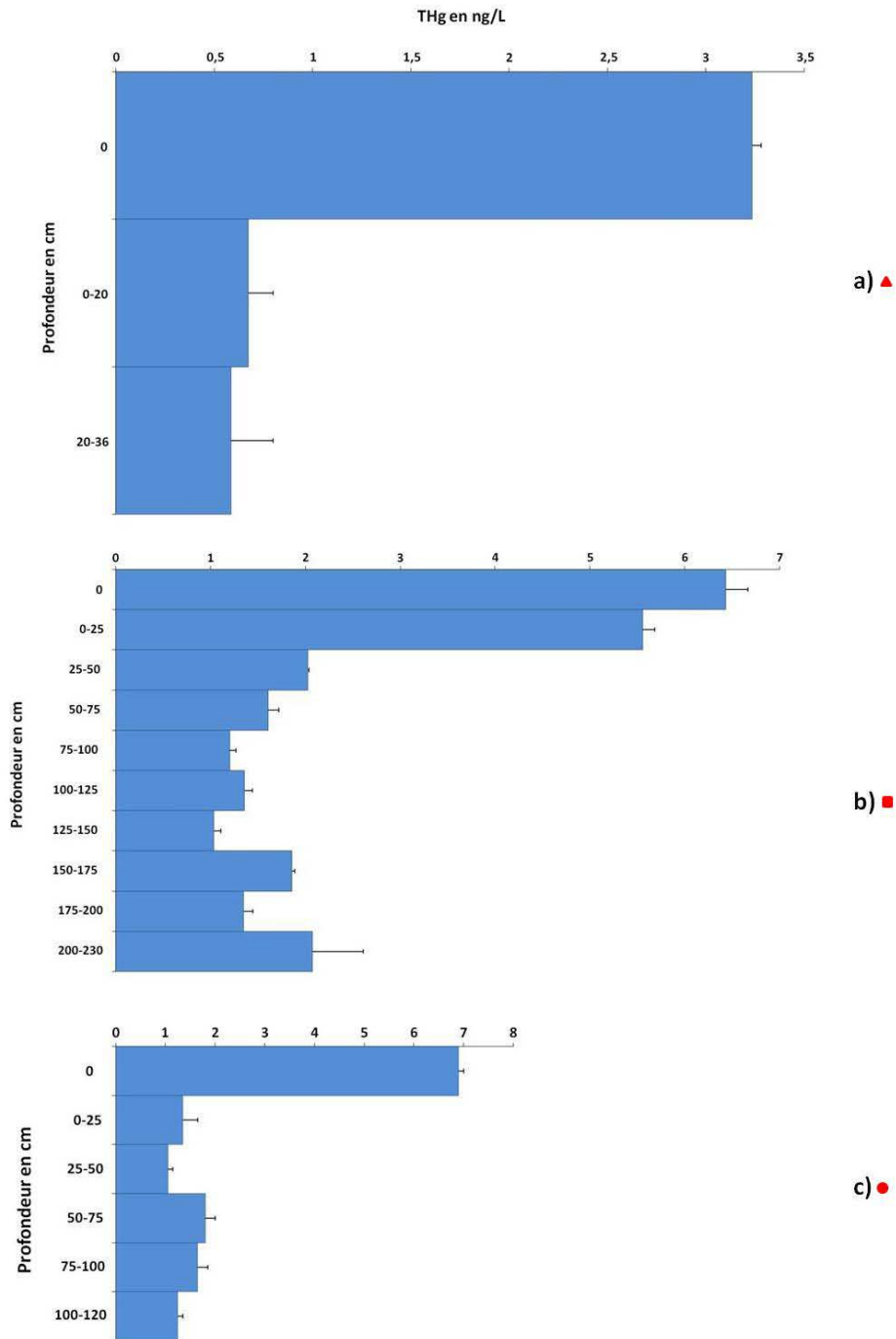


Figure II.3 : Profil de mercure total (THg) sur le manteau neigeux couvrant le lac (a), et couvrant le bassin versant (b et c).

Le 20 juin 2008, des prélèvements de neige et d'eau de fonte sur l'ensemble du lac Bramant (*Figure II.2*) ont été réalisés en différents points.

localisation	THg dans la neige de surface (ng/L)	MeHg dans la neige de surface (ng/L)	% de MeHg dans la neige de surface	THg dans l'eau de fonte (ng/L)	MeHg dans l'eau de fonte (ng/L)	% de MeHg dans l'eau de fonte
P1	9,2 (± 0,2)	0,058	0,63	0,7 (± 0,20)	0,007	1,00
P2	8,7 (± 0,30)	0,061	0,70	1,4 (± 0,21)	0,007	0,51
P3	8,7 (± 0,70)	0,050	0,57	0,8 (± 0,10)	0,003	0,38
P4	8,2 (± 0,6)	0,049	0,60	0,35 (± 0,1)	0,007	2,00
P5	13,5 (± 1,5)	0,025	0,19	0,9 (± 0,2)	0,005	0,55
P6	10,2 (± 0,2)	0,040	0,39	< 0,2 (l.d)	0,007	/

Tableau II.1 : Concentrations en THg (ng/L) et MeHg (ng/L) mesurées dans la neige de surface et dans l'eau de fonte en différents points du lac Bramant (l.d signifie limite de détection).

Les résultats de l'échantillonnage (*Tableau II.1*) montrent les concentrations en THg sont relativement homogènes sur le lac Bramant et pour son bassin versant.

En revanche, on peut noter que les concentrations mesurées dans l'eau de fonte, sont très inférieures à celle mesurées dans la neige de surface. En effet, l'apport de l'eau de fonte en THg ne représente jamais plus de 16% du mercure total mesuré au même endroit. De ce fait, il semblerait que l'eau de fonte se charge peu en THg au moment de la fonte du manteau neigeux. De plus, la mesure de la concentration en MeHg dans ces échantillons, montre que la part de MeHg n'excède jamais 2% du mercure total pour l'eau de fonte et 0,7% pour la neige de surface. Dans l'eau de fonte, le pourcentage de MeHg très faible, suggère également que l'eau de fonte drainée sur le bassin versant se charge très peu en MeHg. Plusieurs études démontrent que l'eau de fonte, est une source de méthylmercure

pour les écosystèmes arctiques (Loseto *et al.*, 2004; Dommergue *et al.*, 2010). Or, aux latitudes et à l'altitude de nos lacs, peu d'études sur le transfert du méthylmercure lors de la fonte du manteau neigeux ont été réalisées.

Ainsi, plusieurs questions restent en suspend, parmi lesquelles : quelle est l'origine de ce méthylmercure ? Est-il déposé par processus atmosphérique via les particules, ou est-il produit *in situ* dans le manteau neigeux par processus chimique et/ou biologique ?

Nous tentons dans le chapitre 2, de répondre à cette question grâce à un suivi temporel de la concentration en MeHg dans la neige de surface du lac Bramant. Ces travaux sont présentés sous forme la forme d'un article scientifique, soumis pour publication.

Chapitre 2 : Mise en évidence d'un processus de dépôt de mercure et de méthylmercure sur le manteau neigeux alpin : cas du lac Bramant

2.1 Présentation de l'article 1

L'article 1 intitulé "Post-winter deposition of total mercury and methylmercury in high altitude surface snow from the French Alps", présenté ci-dessous propose un suivi de la concentration en mercure total et en méthylmercure dans la neige de surface du lac Bramant. Cette étude s'est déroulée du 31 décembre 2008 au 21 juin 2009 sur le lac Bramant, site choisi comme lieu de référence pour notre étude du cycle biogéochimique du mercure en zone alpine. Durant cette période de l'étude, nous avons prélevé des échantillons de neige de surface pour déterminer les concentrations en mercure total et en méthylmercure. Parallèlement, nous avons également prélevé des échantillons de neige pour déterminer la charge en particules. En effet et au vu des résultats obtenus lors des campagnes précédentes, réalisées en 2008, nous avons émis l'hypothèse qu'un processus de dépôt atmosphérique de mercure total et de méthylmercure via les particules présent dans l'atmosphère, pourrait être à l'origine de l'augmentation de ces concentrations dans la neige de surface. C'est pourquoi nous avons également déterminé l'évolution des concentrations en particules présentes dans la neige de surface. Le mercure total dans la neige de surface a été déterminé par Spectrométrie de fluorescence atomique en vapeur froide (Partie I §2.3.1.a), et le méthylmercure par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire couplée à la spectrométrie de fluorescence atomique (Partie I §2.3.1.b). La charge en particules présentes dans la neige de surface est déterminée par un Coulter Counter Multisizer IIe© (cf article 1 §2.6.). Ces analyses ont en partie été effectuées au sein du laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'environnement, mais une collaboration internationale avec le Canada a permis la mesure du méthylmercure.

L'ensemble des résultats et leurs interprétations sont présentés dans l'article ci-dessous, soumis à publication dans *Science of The Total Environment*.

Les principales conclusions de cette étude sont :

- Observation d'une forte augmentation des concentrations en THg et MeHg dans la neige de surface tout au long de la saison, et notamment au printemps.
- Observation d'une augmentation de la concentration en particules dans la neige de surface au cours du printemps.
- Existence d'une forte corrélation entre concentration en MeHg et concentration, en particules dans la neige de surface, ainsi qu'entre les concentrations en THg et la concentration en particules.
- Le ratio MeHg/THg est constant tout au long de la saison
- Ces résultats montrent que les processus de dépôts atmosphérique de THg et de MeHg, via les particules prédominent
- La production *in situ* de MeHg par des processus biologiques au sein du manteau neigeux est faible et incertaine.

Concernant cette article, j'ai entièrement rédigé ce dernier, que ce soit la partie descriptive ou les interprétations scientifiques proposées. J'ai également mis en place la stratégie d'échantillonnage, participé à l'échantillonnage et effectué toutes les analyses de mercure total, de méthylmercure et du nombre de particules.

2.2 Article 1: Post-winter deposition of total mercury and methylmercury in high altitude surface snow from the French Alps

Manuscript submitted for publication to *Science of the Total Environment*

Nicolas Maruszczak^{*a,b}, Catherine Larose^c, Aurélien Dommergue^{a,d}, Rachid Nedjai^b and Christophe Ferrari^{a,d}

^a*Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) CNRS UMR 5183, 54, rue Molière, Domaine Universitaire, B.P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

^b*Politiques publiques, Action politique, Territoires (PACTE) CNRS UMR 5194 – Université Pierre Mendès-France - Grenoble II – Institut d'Études Politiques de Grenoble – Université Joseph Fourier - Grenoble I*

^c*Laboratoire AMPERE, UMR CNRS 5005, Ecole Centrale de Lyon, Université de Lyon, 36 avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully, France.*

^d*Polytech'Grenoble, Université Joseph Fourier, 28 Avenue Benoît Frachon, BP 53, 38041 Grenoble, France*

**Corresponding author phone: +33 476 82 42 24; fax +33 4 76 82 42 01;*

e-mail: Nicolas.Maruszczak@doctorant.univ-grenoble.fr

ABSTRACT

Surface Snow samples were collected weekly from the 31st of December 2008 to the 21st of June 2009 from Lake Bramant in the French Alps. Total mercury (THg), total dissolved mercury (THgD), methylmercury (MeHg) and particle distributions in surface snow were analyzed. Results showed that THg concentrations, MeHg concentrations and load of particles, increase with snow surface temperature, which is an indicator of rising temperatures as the season progresses. Significant correlations exist between MeHg and snow surface temperature and between MeHg and total particles greater than 10µm. It suggests that MeHg found in the snow originates from atmospheric deposition process than in situ snowpack sources. This study shows that an important post-winter atmospheric deposition of MeHg and THg occurs on summital zones of the French Alps and it is likely that this contamination originates from the surrounding valleys.

Keywords: Mercury, Methylmercury, Particles, Atmospheric deposition process, High altitude, Snow, French Alps

1. Introduction.

The impact of heavy metals or persistent organic pollutants (POPs) on the environment and human health is the subject of a number of scientific studies (Blais *et al.*, 2005; Muir *et al.*, 1999). These studies are conducted to better understand the processes involved in the transfer of pollutants between different reservoirs (Poissant *et al.*, 2008). Mercury (Hg), a toxic metal, is emitted by both natural and anthropogenic sources (Pacyna *et al.*, 2006). With an atmospheric residence time of ~1 year (Lamborg *et al.*, 2002; Slemr *et al.*, 2003), elemental mercury (Hg^0) can be transported over long distances and, once oxidized to divalent mercury (Hg^{2+}), it can be deposited onto surfaces and contaminate different reservoirs like soil, water and snow (Poissant *et al.*, 2008; Hammerschmidt *et al.*, 2006). Once deposited onto snow, Hg^{2+} , which is soluble and found in an aqueous phase (Che-Jen Lin, 1999), can either undergo reduction to Hg^0 by photochemical processes and be reemitted to the atmosphere (Dommergue *et al.*, 2003; Lalonde *et al.*, 2002), or can reach other ecosystems upon snowmelt. One fraction of Hg^{2+} can be methylated by both biotic (Pongratz and Heumann, 1999) and abiotic pathways (Celo *et al.*, 2006) leading to an organo-metallic form: methylmercury (MeHg). This form is very toxic and is able to both accumulate in living organisms and to biomagnify through the food web, although its sources in snowpacks are unclear. In high altitude regions, most pollutants are transported and deposited by wet and dry deposition. Snow is a particularly efficient scavenger of certain atmospheric pollutants like organic contaminants or POPs (Daly and Wania, 2004; Kuhn, 2001). Contaminants are then stored temporally in the snowpack where they can undergo a series of chemical and biological transformations. During snowmelt, the contaminants stored in the snow are released to meltwater-fed ecosystems such as streams and lakes thus providing a source of contaminants to food chains. Contamination by methylmercury is an important issue in North America and in the Arctic because it causes severe health problems (Diez, 2009; Mergler *et al.*, 2007). Many studies were conducted in polar regions or in Canada, and showed that the presence of MeHg in different reservoirs, like the surface water of lakes or catchments, is due to atmospheric deposition (Harris *et al.*, 2007; Saint Louis *et al.*, 2007). Is this phenomenon of atmospheric deposition also observed in alpine areas like the French Alps?

A study conducted on a coastal site in the Canadian High Arctic (St Louis *et al.*, 2007) showed that MeHg measured in surface snow could originate from the atmospheric oxidation of dimethylmercury (DiMeHg) emitted from the ocean. In a study on the response of a whole ecosystem to mercury, Hg enriched in different stable isotopes was deposited onto different parts of the watershed. Results from this experiment showed that an important fraction of the MeHg found in fishes was derived from atmospheric deposition of Hg rather than contamination by watershed drainage (Harris *et al.*, 2007). This hypothesis was confirmed by Graydon *et al.*, (2008), who showed that mercury levels in different reservoirs in the remote boreal region of Canada are mainly due to dry or wet deposition from the atmosphere. In Europe, the question of MeHg contamination in remote regions draws less attention. A study in the Pyrénées however, showed that contamination of fishes by persistent pollutants such as PCB or Hg might occur in high altitude lakes (Blais *et al.*, 2005). The importance of atmospheric deposition of Hg to remote regions in the Alps has been poorly investigated. In Europe and particularly in the French Alps, only a few studies have been carried out regarding snowpack mercury contamination. Ferrari *et al.*, (2002) demonstrated that THg concentrations in surface snow vary from 13 to 130 ng.L⁻¹ at different sampling locations, and that Hg speciation is pH dependent. Fain *et al.*, (2007) measured gaseous elemental mercury (Hg⁰), THg and reactive Hg in an alpine snowpack at Col de Porte, close to the Grenoble area in France, and observed Hg⁰ production in the top layer of the snowpack. Hg⁰ production in snow interstitial air may be temperature dependent, since concentrations increased with snow surface temperatures.

Here, we present the results of a 6-month monitoring campaign of THg, MeHg and particle levels in surface snow samples collected from Lake Bramant, located in the French Alps at 2448 m a.s.l. The main objectives of this paper are to document the levels of Hg species including MeHg in a high altitude environment around lakes and to improve our understanding of the origin of THg and MeHg found in the snowpacks of this environment.

2. Material and methods.

2.1. Site description.

Lake Bramant is located in the French Alps, north of the “Grande Rousses Massif” (45°12'00" N, E6°10'34" E) at 2448 m a.s.l. and at about a 35 km east of Grenoble. This lake is 740m long, 380m wide and its maximum depth is about 38 meters (Fig. 1). The lake area is 0.14 km² with a small catchment area of 5.8 km² composed essentially of rock (40.7%). Lake Bramant is covered by snow during 6-7 months a year (December to June).

2.2. Snow sampling.

The five first centimeters of surface snow were sampled weekly from the 31st of December 2008 to the 21st of June 2009, on the surface of the lake, using clean sampling techniques (Ferrari et al., 2000). For THg and THg^D analyses, snow was collected in acid-washed 250 mL Teflon bottles, while snow for MeHg analyses was collected in acid-washed 125 mL Teflon bottles. For particle analyses, snow was collected in 50 mL Falcon tubes. All snow samples were maintained frozen at -20°C and in the dark until analysis.

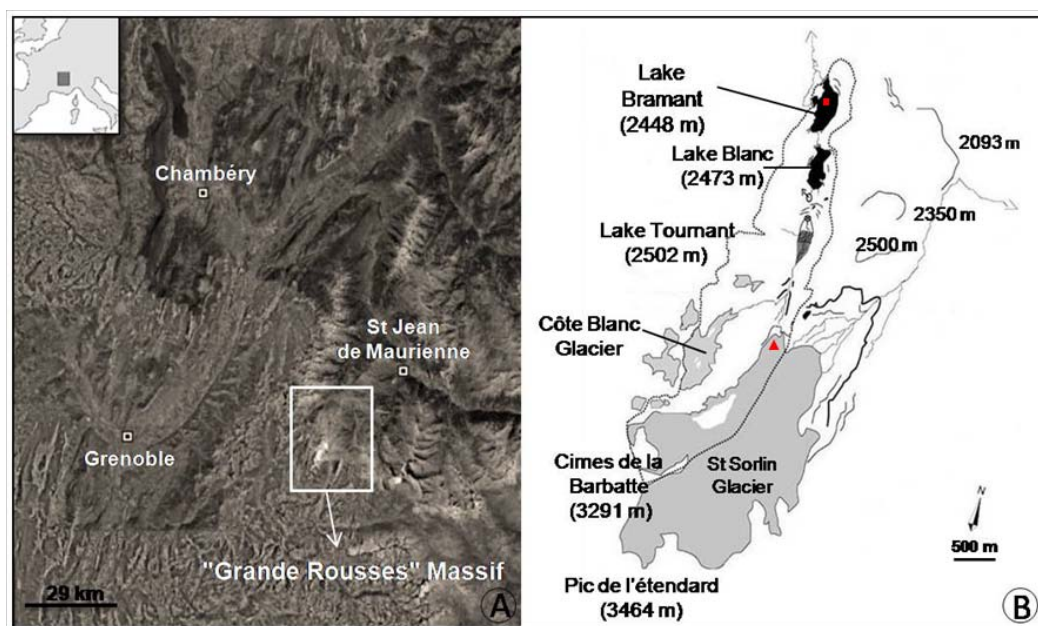


Fig.2. General location of the “Grandes Rousses Massif” in the French Alps (A) and of Lake Bramant in the north of this massif (B). ■ represents the sampling site, and ▲ represents the meteorological station.

2.3. Total Mercury analysis.

Each snow sample was melted in the dark at room temperature. Once snow was melted, 5 ‰ (v/v) of BrCl was added to dissociate all the mercury complexes. Excess BrCl was neutralized with hydroxylamine hydrochloride (5 ‰ v/v), and THg was determined using cold vapor atomic fluorescence spectrometry after reduction of Hg^{2+} to Hg^0 by stannous chloride (Bloom and Crecelius, 1983), using a Tekran 2600 analyzer (Tekran Inc.) according to EPA method 1631 revision E, with a detection limit of 0.1 ng.L^{-1} . Each sample was analyzed in triplicate. THg concentrations are presented as mean \pm 1 standard deviation.

2.4. Dissolved Hg analysis.

Samples were melted in the dark at room temperature and filtered through a $0.45 \mu\text{m}$ filter. THg^{D} concentrations were measured using the protocol outlined above. Each sample was analyzed in duplicate. THg^{D} concentrations are presented as mean \pm 1 standard deviation.

2.5. Methylmercury analysis.

MeHg concentrations were determined by capillary gas chromatography coupled with atomic fluorescence spectrometry (GC-AFS) as described by Cai *et al.*, 1996. Briefly, the determination of organomercury in water samples involves an adsorbent pre-concentration of the organomercurials onto sulfydryl-cotton fibers followed by elution with acidic KBr and CuSO_4 and extraction in methylene chloride.

2.6. Particle concentration and size distribution measurements.

Particle concentration and size distribution were determined using a Coulter Counter Multisizer IIe®. The instrument works on the basis of the detection of the electric signal generated by the particles that are forced to flow through a small aperture tube ($50 \mu\text{m}$ in diameter). The melted snow sample was rendered conductive by addition of NaCl. The method is described in detail elsewhere (Delmonte *et al.*, 2002; Steffensen, 1997). We have

classified size particles in three groups: PM2.5, (particles with a size below to 2.5 μm), PM10 (particles with size below 10 μm) and particles superior to PM10 (annotated >PM10, particles with a size greater than 10 μm).

2.7. Meteorological measurements.

Meteorological data were collected with a weather station (2700 meters a.s.l.) located at the base of the Saint-Sorlin Glacier (45°10' N, 06°10' E), close to the sampling site. The snow surface temperature was obtained and estimated using the physical law of Stefan-Boltzmann: $LW\uparrow = \varepsilon_s \sigma T_s^4$, where $LW\uparrow$ is the emitted long-wave radiation (with an incertitude of $\pm 3\%$), ε_s represents the emissivity of the snow surface, σ the Stefan-Boltzmann constant and T_s , the snow surface temperature.

2.8. Statistical analyses.

Statistical analyses were carried out with JMP 8 software (SAS Institute). Data were log-transformed in order to ensure normality. Correlation analysis was carried out using multivariate analysis. Statistical significance was determined for a probability $\alpha < 0.05$.

3. Results.

3.1. Mercury speciation analysis.

Measurements of THg, THg^D, MeHg and their relative percentage are given in Table 1.

3.1.1. Total mercury concentrations.

Fig. 2a shows THg concentrations in surface snow at Lake Bramant from the 31st of December 2008 until the 21st of June 2009. THg concentrations remained relatively constant from the 31st of December to the 1st of May, with a minimum of 1.8 ng.L⁻¹ between the 14th and 22nd of March, and a maximum of 9 ng.L⁻¹ on the 25th of April. THg concentrations then increased gradually to reach 169.5 ng.L⁻¹ on the 21st of June.

Date	THg ^D (ng.L ⁻¹)	THg (ng.L ⁻¹)	MeHg (pg.L ⁻¹)	% THg ^D	% MeHg
12/31/08	1.10 ± 0.14	3.51 ± 0.05	n.d	31	n.d
01/13/09	0.13 ± 0.06	1.94 ± 0.32	n.d	7	n.d
01/25/09	0.81 ± 0.21	2.23 ± 0.03	n.d	37	n.d
01/31/09	0.16 ± 0.04	2.03 ± 0.14	n.d	8	n.d
02/17/09	0.18 ± 0.08	2.59 ± 0.31	8.1	7	3.1
03/01/09	<0.1	5.69 ± 0.47	30.5	n.d	5.4
03/07/09	0.56 ± 0.04	2.41 ± 0.07	n.d	23	n.d
03/14/09	0.55 ± 0.06	1.82 ± 0.04	22.1	30	12.1
03/22/09	0.10 ± 0.02	1.82 ± 0.07	9.0	6	4.9
03/31/09	1.06 ± 0.03	1.99 ± 0.43	2.8	54	1.4
04/05/09	<0.1	2.67 ± 0.13	6.4	n.d	2.4
04/11/09	<0.1	1.95 ± 0.26	2.4	n.d	1.2
04/18/09	0.98 ± 0.03	6.60 ± 0.24	18.3	15	2.8
04/25/09	3.30 ± 0.14	9.03 ± 0.90	7.6	37	0.8
05/01/09	<0.1	3.40 ± 1.05	n.d	n.d	n.d
05/10/09	<0.1	6.28 ± 0.19	n.d	n.d	n.d
05/17/09	<0.1	9.25 ± 0.01	29.2	n.d	3.2
05/24/09	<0.1	22.34 ± 0.62	n.d	n.d	n.d
05/31/09	0.85	79.97 ± 2.06	121.3	1	1.5
06/14/09	0.10 ± 0.05	52.82 ± 2.26	189.0	0.2	3.6
06/21/09	<0.1	169.50 ± 2.10	328.8	n.d	1.94

Table 1

Total mercury (THg), total dissolved mercury (THg^D) in ng.L⁻¹ and methylmercury (MeHg) concentrations in pg.L⁻¹ in surface snow. Sample date and relative percentage of THg^D: THg and MeHg to THg are also given. (n.d means no data).

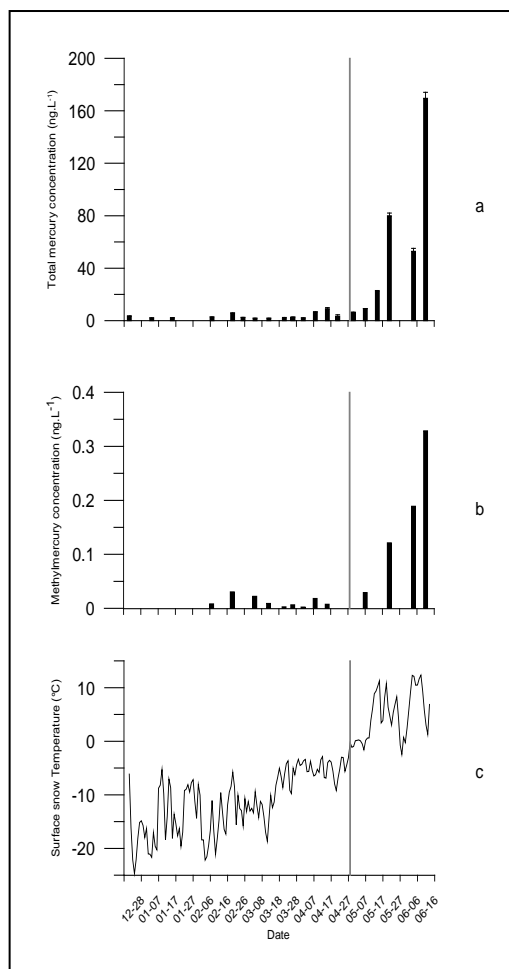


Fig. 2. Total mercury concentrations (ng.L^{-1}) (a), methylmercury concentrations (pg.L^{-1}) (b) and surface snow temperature (c). The onset of snow melt is shown by the grey line.

3.1.2. Dissolved Hg concentrations.

The data presented in Table 1 show that THg^{D} in surface snow is relatively variable but never greater than 1.1 ng.L^{-1} except on the 25th of April when concentrations increased to 3.3 ng.L^{-1} , representing $\sim 37\%$ of THg . The relative fraction of THg^{D} , as compared to THg , is variable throughout the sampling period.

3.1.3. Methylmercury concentrations.

Fig. 2b shows the results of MeHg concentrations in snow samples. MeHg and THg concentration profiles are similar and significantly correlated ($r=0.89$, $p<0.0001$, $n=13$). MeHg concentrations are relatively constant from the 17th of February 2008 to the 1st of May 2009 with a minimum of $\sim 2.4 \text{ pg.L}^{-1}$ on the 11th of April and a maximum of 30.5 pg.L^{-1} on the

1st of March. After this period, we observe a clear increase in MeHg concentrations, with a maximum of $\sim 330 \text{ pg.L}^{-1}$ on June 21st.

3.2. Concentration and size of particles.

The evolution of concentration and size of particles from the 16th of February to the 21st of June is presented in Fig. 3. Results show that until the 18th of April 2009, concentrations of all particles were below $\sim 8\,000$. As of the 25th of April, there is a sudden increase in the number of particles reaching $\sim 1\,540\,000$ for PM2.5 and $\sim 201\,000$ for PM10. Regarding particles with a diameter superior to $10 \mu\text{m}$, we observed an increase in the number of particles that is less pronounced than for PM 2.5 or PM10.

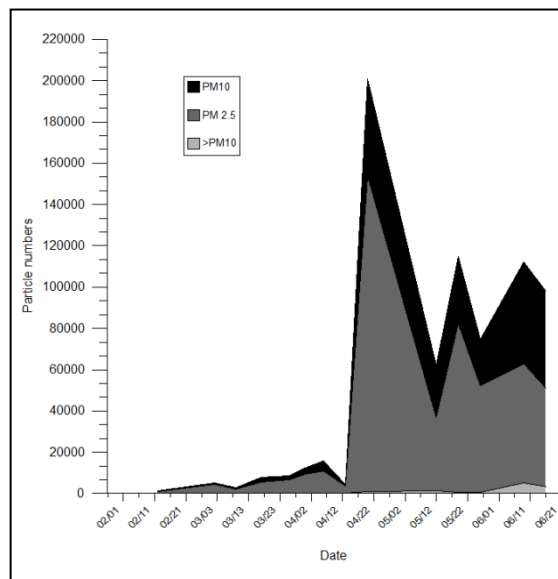


Fig. 3. Number of particles as a function of date. Colors represent different size fractions: PM 10 (■), PM 2.5(□) and >PM 10 (■).

3.3 Significant relationships among different parameters.

Table 2 shows the relationship (by multivariate analyses) between several parameters measured during the field campaign such as THg, MeHg, THg^D, size and number of particles, and snow surface temperature. There is no linear correlation between THg^D and THg ($r=0.10$, $p=0.7449$) or THg^D and MeHg ($r=-0.31$, $p=0.4550$), although THg and MeHg are significantly correlated ($r=0.89$, $p<0.0001$). Finally, THg^D is positively but not significantly correlated with

total particle number and snow surface temperature ($r=0.26$, $p=0.5069$; $r=0.15$, $p=0.6140$ respectively). Regarding size and distribution of particles, we observe that THg is significantly correlated with all sizes of particles, while MeHg is only significantly and positively correlated with particles larger than $10\mu\text{m}$ ($r=0.70$, $p=0.0238$). Snow surface temperature was positively and significantly correlated with THg ($r=0.79$, $p<0.0001$), MeHg ($r=0.69$, $p=0.0085$), sulfate ions ($r=0.81$, $p=0.0082$) and all sizes of particles, but not with chloride ions ($r=0.60$, $p=0.088$). THg is positively and significantly correlated to both chloride and sulfate ions ($r=0.67$, $p=0.05$; $r=0.80$, $p=0.01$ respectively). We observe similar relationships with MeHg ($r=0.91$, $p=0.0018$; $r=0.89$, $p=0.0032$ respectively).

Parameters	Log THg	Log THg ^D	Log MeHg	Snow surface T°	Log PM2.5	Log PM10	Log particles >PM10	Log Total particles	Log Cl ⁻ ions	Log SO ₄ ions
Log THg	1.00 $p=0.0000$	0.10 $p=0.7449$	0.89 $p<0.0001^*$	0.79 $p<0.0001^*$	0.73 $p=0.0032^*$	0.76 $p=0.0018^*$	0.74 $p=0.0056^*$	0.76 $p=0.0017^*$	0.67 $p=0.05^*$	0.80 $p=0.01^*$
Log THg ^D	0.10 $p=0.7449$	1.00 $p=0.0000$	-0.31 $p=0.4550$	0.15 $p=0.6140$	0.31 $p=0.4125$	0.26 $p=0.4960$	-0.31 $p=0.4968$	0.26 $p=0.5069$	-0.53 $p=0.2235$	-0.56 $p=0.1931$
Log MeHg	0.89 $p<0.0001^*$	-0.31 $p=0.4550$	1.00 $p=0.0000$	0.69 $p=0.0085^*$	0.47 $p=0.1192$	0.52 $p=0.0867$	0.70 $p=0.0238^*$	0.52 $p=0.0843$	0.91 $p=0.0018^*$	0.89 $p=0.0032^*$
Log Snow surface T°	0.79 $p<0.0001^*$	0.15 $p=0.6140$	0.69 $p=0.0085^*$	1.00 $p=0.0000$	0.77 $p=0.0012^*$	0.79 $p=0.0007^*$	0.68 $p=0.0155^*$	0.79 $p=0.0007^*$	0.60 $p=0.0880$	0.81 $p=0.0082^*$
Log PM2.5	0.73 $p=0.0032^*$	0.31 $p=0.4125$	0.47 $p=0.1192$	0.77 $p=0.0012^*$	1.00 $p=0.0000$	0.99 $p<0.0001^*$	0.82 $p<0.0001^*$	0.99 $p<0.0001^*$	0.15 $p=0.7092$	0.48 $p=0.1916$
Log PM10	0.76 $p=0.0018^*$	0.26 $p=0.4960$	0.52 $p=0.0867$	0.79 $p=0.0007^*$	0.99 $p<0.0001^*$	1.00 $p=0.0000$	0.86 $p=0.0003^*$	1.00 $p<0.0001^*$	0.20 $p=0.6031$	0.54 $p=0.1318$
Log particles >PM10	0.74 $p=0.0056^*$	-0.31 $p=0.4968$	0.70 $p=0.0238^*$	0.68 $p=0.0155^*$	0.82 $p<0.0001^*$	0.86 $p=0.0003^*$	1.00 $p=0.0000$	0.86 $p=0.0003^*$	0.55 $p=0.2007$	0.86 $p=0.0135^*$
Log Total particles	0.76 $p=0.0017^*$	0.26 $p=0.5069$	0.52 $p=0.0843$	0.79 $p=0.0007^*$	0.99 $p<0.0001^*$	1.00 $p<0.0001^*$	0.86 $p=0.0003^*$	1.00 $p=0.0000$	0.21 $p=0.5963$	0.55 $p=0.1280$
Log Cl ⁻ ions	0.67 $p=0.0500^*$	-0.53 $p=0.2235$	0.91 $p=0.0018^*$	0.60 $p=0.0880$	0.15 $p=0.7092$	0.20 $p=0.6031$	0.55 $p=0.2007$	0.21 $p=0.5963$	1.00 $p=0.0000$	0.83 $p=0.0112^*$
Log SO ₄ ions	0.80 $p=0.01^*$	-0.56 $p=0.1931$	0.89 $p=0.0032^*$	0.81 $p=0.0082^*$	0.48 $p=0.1916$	0.54 $p=0.1318$	0.86 $p=0.0135^*$	0.55 $p=0.1280$	0.83 $p=0.0112^*$	1.00 $p=0.0000$

Table 2 :Table of correlation of different parameters studied (* represents a significant correlation with $\alpha<0.05$).

4. Discussion.

4.1. THg and MeHg origin.

Results presented in this study show high levels of THg similar to values reported in other studies conducted in the French Alps (Fain *et al.*, 2007; Ferrari *et al.*, 2002). Ferrari *et al.*, (2002) found up to 130 ng.L⁻¹ of THg and Fain *et al.*, (2007) measured THg concentrations in the snowpack that ranged between 80 and 160 ng.L⁻¹. Our study confirms that mercury concentrations found in springtime in the French snow Alps are sensibly high. Up until the 1st of May, THg and MeHg levels are relatively constant and then they surge to ~ 170 ng.L⁻¹ for THg and 330 pg.L⁻¹ for MeHg. This surge is correlated with an increase in snow surface temperatures, which are calculated from the atmospheric temperature. Snow temperature is therefore an indicator of rising temperatures as the season progresses. This raises the question of the origin of THg and MeHg measured in the snow surface. THg and MeHg concentrations are significantly and positively correlated. This high correlation suggests that either both mercury species (THg and MeHg) behave in a similar fashion in the atmosphere and have the same origin, or that mercury is being methylated, with a balance between methylation and demethylation rates in the atmosphere. Both hypotheses are described by Hammerschmidt *et al.*, (2007) who suggest that the abiotic methylation of reactive mercury (HgR), a necessary substrate for methylation, can occur in the atmosphere reactive mercury. We can consider that this hypothesis is possible in our study.

4.2. THg and MeHg concentrations related to size particles

Regarding the distribution and size of particles, we show a positive and significant correlation between THg and the number of total particles ($r=0.76$, $p=0.00017$, $n=14$). This relationship shows that THg measured in snow is mainly associated with particles during the increase of atmospheric temperature and with snow surface temperatures. This can be verified by the fact that THg^D concentrations never represent more than 2% of total mercury after the onset of melting, considering that melt is associated with the increase of atmospheric and snow surface temperature. Moreover, we observe that THg^D is not correlated to THg. We can postulate that the fraction of THg^D is negligible in the increase of mercury concentration measured throughout the season and that THg is not deposited as

THg^D, or once deposited THg is not transformed to THg^D. Concerning the relationship between MeHg and size and distribution of particles, we note that MeHg is only significantly correlated with particles superior to 10 μm ($r=0.70$, $p=0.0238$, $n=12$). This suggests that MeHg has a greater affinity for large particles. Particle concentrations for all sizes increase throughout the season. The evolution of particle numbers from the 17th of February to the 21st of June suggests that a seasonal variability in particle deposition exists in high altitude sites. Indeed, the number of particles increases with time through the season. A study conducted at a high altitude site in the Alps (Cozic *et al.*, 2008) confirmed the existence of seasonal variability, with low concentrations of all types of aerosol particles in the winter and higher concentrations in summer. This increase begins at the end of springtime and is described in details by Lagauer *et al.*, 2000. According to the authors, this is due to the fact that particles found in the winter come from the free troposphere, whereas in the springtime, particle numbers increase due to enhanced vertical transport of pollutants situated below the boundary layer in the valley (Lagauer *et al.*, 2000). As air temperatures rise in the valley, the particle-loaded air masses are expelled to higher altitudes by vertical transport in the spring. These particles can then be deposited onto the snowpack by dry deposition or during rain and snow events (wet deposition). Since THg and MeHg are correlated to particles, this phenomenon likely contributes to the observed increases of these contaminants in the snowpack. Finally, the fact that MeHg has a greater affinity for particles superior to PM10 suggests that the contamination of snowpacks is mainly due to a local origin (Maurienne valley).

Finally, we cannot exclude that the increase of particles with time, can be due to an elution of particles, due to snow melting. But if the top centimeters of snow were melting, it would lead to a decrease in THg/MeHg concentrations in the first centimeters due to elution to deeper layers. We do not see any increase in the deeper layers with time. Furthermore, when we go late in time in the spring, the emission flux of Hg to the atmosphere from the surface increase due to both increase in solar irradiation and snow temperature (see Fain *et al.*, 2007). These two points would lead to a decrease in THg/MeHg in the first centimeters.

4.3. THg and MeHg concentrations vs. chloride and sulfate ions

MeHg has a high affinity for chloride and sulfate ions ($r=0.91$, $p=0.0018$; $r=0.89$, $p=0.0032$ respectively). Finally, the strong correlation between MeHg and chloride ions

suggests that MeHg measured in snow may be in the form of methylmercury chloride. What about the origin of chloride? Is it formed in the atmosphere and deposited on the snowpack, or is it formed in the valley, and rises by vertical transport like particles throughout the season? Or is it formed in the snow?

In areas of high altitude, chloride ions are mostly of anthropogenic origin due to a phenomenon of burning, like waste incineration which emits chloride ions or coal burning, although chloride emissions are now regulated and controlled (Legrand and Preunkert, 2002). Chloride ions may also have a marine origin and can be found in temperate regions by long-distance transport, however this hypothesis is unlikely. This suggests that, if MeHg is in chloride mercury form, it can be formed in the atmosphere and deposited onto the snowpack.

4.4. Another source of MeHg in the snowpack?

Although MeHg measured in snow surface samples seems to be the result of dry or wet deposition via particles originating from the valley, we cannot exclude other sources of MeHg. Among the different pathways involved in Hg methylation, MeHg can be produced by bacterial activity through the methylation of bioavailable mercury (Constant *et al.*, 2007), or by biotic or abiotic methylation in the atmosphere (Ariya and Amyot, 2004). The characterization of bacteria in the snow at Svalbard (Amato *et al.*, 2007) and in the south pole (Carpenter *et al.*, 2000) shows that microbial activity exists. Biotic methylation has been shown to involve sulfate-reducing bacteria (SRB) in anoxic sediments Compeau *et al.*, 1985, however (Constant *et al.*, 2007) reported that the production of MeHg in snow is possible despite the absence of correlation with SRB. Based on our results, the MeHg/THg ratio is fairly constant and we did not observe an increase of this ratio with time throughout the season, indicating that biotic production of MeHg in the snowpack is unlikely. Therefore, MeHg levels in surface samples likely originate from atmospheric processes.

5. Conclusion.

The present study provides the first and longest time-series of surface snow THg and MeHg concentrations for an alpine site. We show that THg and MeHg concentrations increase with snow surface temperature, which is an indicator of rising temperatures as the

season progresses. Moreover, this study shows that MeHg and THg are positively and significantly correlated with particles which are mainly of local origin. These particles originate from a nearby industrial valley. We hypothesize that the elevated MeHg concentration found in the snow could be due to a deposition of MeHg bound to particles. Finally, we show that the MeHg measured on snow surfaces in our alpine snowpack is mainly due to atmospheric deposition processes rather than to *in situ* microbial production. A significant effort must be however conducted to identify the source and pathway of MeHg formation.

Acknowledgements.

We would like to thank the Conseil Général de l'Isère for its financial support for this study in the frame of the CECALM (Contamination des ECosystème ALpins par le Mercure) project. We thank the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), the University Joseph Fourier and the Institut Universitaire de France for their financial support. We thank Jean Robert Petit for his help for particle measurements and for his comments on the manuscript. We thank Pr. David Lean and Dr. Emmanuel Yumvihoze for their assistance in analyzing methylmercury. Special thanks also to Bruno Axelrad for his help in the field at Lake Bramant. We are grateful to the GKSS and Ralf Ebinghaus.

References

- Amato P, Hennebelle R, Magand O, Sancelme M, Delort AM, Barbante C, et al. Bacterial characterization of the snow cover at Spitzberg, Svalbard. *FEMS Microbiol Ecol* 2007; 59: 255-64.
- Ariya PA, Amyot M. New Directions: The role of bioaerosols in atmospheric chemistry and physics. *Atmospheric Environment* 2004; 1231-1232.
- Blais JM, Charpentie S, Frances Pick F, Kimpe LE, St. Amand A, Regnault-Roger C. Mercury, polybrominated diphenyl ether, organochlorine pesticide, and polychlorinated biphenyl concentrations in fish from lakes along an elevation transect in the French Pyrénées. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2005; 91-99.
- Bloom NS, Crecelius EA. Determination of Mercury in Sea water at Subnanogram per Liter Levels. *Marine Chemistry* 1983; 14.
- Carpenter EJ, Lin S, Capone DG. Bacterial activity in South Pole snow. *Appl Environ Microbiol* 2000; 66: 4514-7.
- Celo V, Lean DR, Scott SL. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Sci Total Environ* 2006; 368: 126-37.
- Che-Jen Lin SOP. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmospheric Environment*. 33, 1999, pp. 2067-2079.
- Constant P, Poissant L, Villemur R, Yumvihoze E, Lean D. Fate of inorganic mercury and methyl mercury within the snow cover in the low arctic tundra on the shore of Hudson Bay (Québec, Canada). *Journal of Geophysical research* 2007; 112.
- Cozic J, Verheggen B, Weingartner E, Crosier J, Bower KN, Flynn M, et al. Chemical composition of free tropospheric aerosol for PM1 and coarse mode at the high alpine site Jungfraujoch. *Atmospheric Chemistry and physics* 2008; 8: 407-423.
- Daly GL, Wania F. Simulating the influence of snow on the fate of organic compounds. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 4176-86.
- Delmonte B, Petit JR, Maggi V. Glacial to Holocene implications of the new 27000-year dust record from the EPICA Dome C (East Antarctica) ice core. *Climate Dynamics* 2002; 18: 647-660.
- Diez S. Human health effects of methylmercury exposure. *Rev Environ Contam Toxicol* 2009; 198: 111-32.
- Dommergue A, Ferrari CP, Poissant L, Gauchard PA, Boutron CF. Diurnal Cycles of Gaseous Mercury within the Snowpack at Kuujuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada. *Environ Sci Technol* 2003; 37: 3289-3297.
- Fain X, Grangeon S, Bahlmann E, Fritsche J, Obrist D, Dommergue A, et al. Diurnal production of gaseous mercury in the alpine snowpack before snowmelt. *Journal of Geophysical research* 2007.
- Ferrari CP, Dommergue A, Veyseyre A, Planchon F, Boutron CF. Mercury speciation in the French seasonal snow cover. *Sci Total Environ* 2002; 287: 61-9.
- Graydon JA, St Louis VL, Hintelmann H, Lindberg SE, Sandilands KA, Rudd JW, et al. Long-term wet and dry deposition of total and methyl mercury in the remote boreal ecoregion of Canada. *Environ Sci Technol* 2008; 42: 8345-51.
- Hammerschmidt CR, Fitzgerald WF, Lamborg CH, Balcom PH, Tseng CM. Biogeochemical cycling of methylmercury in lakes and tundra watersheds of Arctic Alaska. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 1204-11.

- Harris RC, Rudd JWM, Marc M, Babiarz CL, Beaty KG, Blanchfield PJ, et al. Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *PNAS* 2007; 104: 16586–16591.
- Kuhn M. The nutrient cycle through snow and ice, a review. *Aquatic science* 2001; 63: 150-167.
- Lalonde AD, Poulain AJ, Amyot M. The Role of Mercury Redox Reactions in Snow on Snow-to-Air Mercury Transfer. *Environ Sci Technol* 2002; 36: 174-178.
- Lamborg CH, Fitzgerald WF, O'donnell J, Torgensen T. A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2002; 66 1105-1118.
- Legrand M, Preunkert S. Seasonally resolved Alpine and Greenland ice core records of anthropogenic HCl emissions over the 20th century. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH* 2002; 107.
- Mergler D, Anderson HA, Chan LH, Mahaffey KR, Murray M, Sakamoto M, et al. Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern. *Ambio* 2007; 36: 3-11.
- Muir D, Braune B, DeMarch B, Norstrom R, Wagemann R, Lockhart L, et al. Spatial and temporal trends and effects of contaminants in the Canadian Arctic marine ecosystem: a review. *Sci Total Environ* 1999; 230: 83-144.
- Pacyna EG, Pacyna JM, Fudala J, Strzelecka-Jastrzab E, Hlawiczka S, Panasiuk D. Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Sci Total Environ* 2006; 370: 147-56.
- Poissant L, Zhang HH, Canario J, Constant P. Critical review of mercury fates and contamination in the Arctic tundra ecosystem. *Sci Total Environ* 2008; 400: 173-211.
- Pongratz R, Heumann KG. Production of methylated mercury, lead, and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions. *Chemosphere* 1999; 39: 89-102.
- Saint Louis VL, Hintelmann H, Graydon JA, Kirk JL, Barker J, Dimock B, et al. Methylated mercury species in Canadian high Arctic marine surface waters and snowpacks. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 6433-41.
- Slemr F, Brunke EG, Ebinghaus R, Temme C, Munthe J, Wängberg I, et al. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophysical Research Letters* 2003.
- St Louis VL, Hintelmann H, Graydon JA, Kirk JL, Barker J, Dimock B, et al. Methylated mercury species in Canadian high Arctic marine surface waters and snowpacks. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 6433-41.
- Steffensen JP. The size distribution of microparticles from selected segments of the Greenland Ice Core Project ice core representing different climatic periods. *J. Geophys. Res.* 1997; 102: 26755-26763.

2.3 Conclusions

L'étude en continu de la concentration en mercure total et en méthylmercure réalisé au cours de l'année 2009, reste à ce jour la première étude de ce genre menée dans les Alpes françaises.

Les campagnes de terrain réalisées sur le lac Bramant au cours de l'année 2008 et 2009, ont permis de mettre en évidence le fait que les processus de dépôt atmosphérique de mercure total et de méthylmercure, via les particules, prédominent dans les Alpes françaises, notamment à haute altitude. Cependant, nous n'avons pas fait la lumière sur l'origine et la formation du MeHg, même si nous montrons dans l'article 1 que la production de MeHg dans le manteau neigeux est faible ou encore incertaine.

Les prochaines investigations, afin d'affiner le cycle biogéochimique du mercure en zone alpine, pourraient consister en des prélèvements de neige dans le but de quantifier et de caractériser les micro-organismes présents dans le manteau neigeux, qui seraient susceptibles d'interagir avec le mercure et/ou le méthylmercure. Il serait également intéressant de mesurer la part du mercure biodisponible présent dans la neige de surface (par biodisponibilité, nous entendons, le fait que le mercure puisse franchir les membranes biologiques telles que les membranes des micro-organismes). Ces mesures permettraient de connaître la part de mercure susceptible de se transformer chimiquement et/ou biologiquement en MeHg.

Les concentrations de mercure et de méthylmercure mesurées dans la neige de surface du lac Bramant sont relativement élevées, et il est légitime de se demander quel sera le devenir du mercure total et de ce méthylmercure, lors de la fonte totale du manteau neigeux. Il est certain qu'une grande partie se retrouvera dans le lac, et sera susceptible de se retrouver dans l'écosystème lacustre de ces lacs, notamment dans les poissons.

La troisième partie présente les résultats des analyses en mercure total et en méthylmercure dans les poissons présents dans les quatre lacs étudiés.

Partie III : Les Alpes françaises, un écosystème particulier ?

Les Alpes françaises comptent plus de 3000 plans d'eau naturels, aménagés et artificiels dont plus de 500 lacs d'une superficie supérieure à 0,5 hectares (ha) répartis sur tout l'arc alpin (Edouard, 1983). Plusieurs de ces lacs sont des lacs en partie gérés par des Associations Agréées de Pêche et de Protection des Milieux Aquatiques (AAPPMA) dont le rôle est de mettre en œuvre un plan de gestion piscicole conforme aux orientations fixées par la fédération départementale. La présence de plusieurs espèces piscicoles, telles que l'omble chevalier (*Salvelinus alpinus*), l'omble de fontaine (*Salvelinus fontinalis*), la truite fario (*Salmo trutta fario*), la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*), et le cristivomer (*Salvelinus namaycush*), font que les lacs de montagne proposent une activité de pêche de loisirs assez conséquente. La pêche de loisir est donc populaire dans les lacs de montagne.

Or, ces lacs peuvent être sensibles à des contaminations en polluants, malgré leur altitude. En effet, les récentes investigations menées sur plusieurs lacs de l'arc alpin (lac d'Annecy, lac du Bourget, et lac Léman), ont révélé des teneurs en polychlorobiphényles (PCB) et en dioxines élevées, et supérieures aux teneurs maximales autorisées dans les denrées, pour l'omble chevalier, espèce très prisée par les pêcheurs amateurs et professionnels. Ces résultats ont ainsi mené les autorités publiques à interdire la pêche de l'omble chevalier à des fins de consommation et de commercialisation dans ces lacs. Ces résultats montrent donc qu'une contamination en polluants peut exister dans les lacs de montagne, mais qu'en est-il par rapport au mercure ? L'eau et les poissons des lacs alpins d'altitude sont-ils fortement contaminés en mercure et méthylmercure ? Quelle peut-être l'origine de cette contamination ? Quelle est l'influence des bassins versants sur les concentrations en mercure retrouvées dans les poissons des quatre lacs étudiés ?

Nous avons montré dans la partie I que les concentrations en mercure total et en méthylmercure dans la neige sont relativement élevées. Ainsi, il nous a semblé nécessaire et intéressant d'étudier le devenir de ce mercure, en étudiant la colonne d'eau de ces lacs, ainsi

que les concentrations en mercure total et en méthylmercure dans les poissons, notamment dans l'omble chevalier, espèce commune aux quatre lacs de l'étude.

Cette troisième partie propose donc, en deux chapitres de répondre à ces questions, principalement à travers deux articles scientifiques soumis à publication. L'article 2 présenté dans le premier chapitre, décrit les concentrations mesurés dans la colonne d'eau de chaque lac et dans le muscle de l'omble chevalier, espèce commune aux quatre lacs de l'étude. Dans ce même chapitre, nous discutons ensuite de la distribution du mercure total dans différents organes de l'omble chevalier (muscle, foie, cœur, gonades et cerveau).

Enfin dans un deuxième et dernier chapitre, nous proposons une étude originale de la distribution du mercure total et des composés perfluorés dans le foie de certains poissons de ces lacs. Ce deuxième chapitre, s'articule autour de l'article 3, écrit dans le cadre d'une collaboration scientifique avec une équipe de recherche allemande de l'institut pour la recherche côtière du GKSS (Institute for Coastal Research), basée à Geesthacht.

Chapitre 1 : Concentration et distribution du mercure total dans les poissons des lacs alpins

1.1 Présentation de l'article 2

L'article 2 intitulé "Mercury and methylmercury concentrations in high altitude lakes and fish (Arctic charr) from the French Alps related to watershed characteristics" proposé ci-dessus, présente les résultats des campagnes d'été effectuées à partir du 24 août 2008, jusqu'au 25 septembre 2008. Lors de cette campagne d'été, nous avons effectué des profils de mercure total et de méthylmercure le long de la colonne d'eau, ainsi que des pêches de la population piscicole, dans le but d'analyser les teneurs en mercure dans le muscle des poissons. L'omble chevalier, étant l'espèce commune aux quatre lacs de l'étude, nous nous sommes spécialement intéressés à cette espèce. La mesure du mercure total dans la colonne d'eau, a été réalisé au sein du Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement par spectrométrie de fluorescence atomique en vapeur froide (Partie I §2.3.1.a). La détermination du méthylmercure dans la colonne d'eau a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire couplée à la spectrométrie de fluorescence atomique (Partie I §2.3.1.b). Pour ce qui est du mercure total dans le muscle de l'omble chevalier, il a été déterminé par spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide (Partie I §2.3.2.a) au sein du laboratoire EPOC d'Arcachon.

L'ensemble des résultats et leurs interprétations sont présentés dans l'article ci-dessous, soumis à publication dans *Science of The Total Environment*.

Les principales conclusions de cette étude sont :

- Les concentrations en mercure total et en méthylmercure mesurées dans la colonne d'eau sont faibles, mais comparables à d'autres études effectuées au Canada (Eckley et Hintelmann, 2006) ou au Etats-Unis d'Amérique (Barbiaz et Andren, 1995; Monson et Brezonik, 1998).
- Les concentrations en mercure total observées dans le muscle des ombles chevaliers (Arctic charr) ne dépassent pas la limite autorisée par l'OMS qui est de 0.5 mg/kg de poids frais. Ces concentrations restent relativement faibles.

- Un fort renouvellement des eaux en été dans ces lacs permet l'évacuation rapide du mercure total et du méthylmercure présent dans la colonne d'eau, expliquant aussi les faibles concentrations mesurées.
- L'occupation du sol des bassins-versant, permet également d'expliquer ces faibles concentrations.
- Le faible temps de séjour du mercure total dans la colonne d'eau peut expliquer les concentrations observées dans le muscle des poissons.
- La caractéristique de la chaîne alimentaire, qui est courte en altitude peut également expliquer ces concentrations
- En revanche aucune corrélation significative entre le taux de croissance et le mercure total dans le muscle des poissons n'a été observée.

Concernant cette article, j'ai entièrement rédigé ce dernier, que ce soit la partie descriptive ou les interprétations scientifiques proposées. J'ai également mis en place la stratégie d'échantillonnage, participé à l'échantillonnage et effectué toutes les analyses de mercure total dans la colonne d'eau ou dans le muscle des poissons.

1.2. Article 2: Mercury and methylmercury concentrations in high altitude lakes and fish (Arctic charr) from the French Alps related to watershed characteristics

Manuscript submitted for publication to *Science of the Total Environment*

Nicolas Maruszczak^{*a,b}, Catherine Larose^a, Aurélien Dommergue^a, Serge Paquet^c, Jean-Sébastien Beaulne^c, Régine maury-Brachet^d, Marc Lucotte^c, Rachid Nedjai^b, and Christophe.P Ferrari^a.

^aLaboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) CNRS UMR 5183, 54, rue Molière, Domaine Universitaire, B.P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France

^bPolitiques publiques, Action politique, Territoires (PACTE) CNRS UMR 5194 – Université Pierre Mendès-France - Grenoble II – Institut d'Études Politiques de Grenoble – Université Joseph Fourier - Grenoble I

^cUniversité du Québec à Montréal, GEOTOP, CP 8888, Succ. Centre-Ville, Montréal (Québec), Canada H3C 3P8

^dUniversité de Bordeaux UMR 5805 EPOC, Avenue des Facultés, 33405 Talence, France

*Corresponding author phone: +33 476 82 42 24; fax +33 4 76 82 42 01;

e-mail: nicolas.maruszczak@doctorant.univ-grenoble.fr

Abstract

Total mercury (THg) and methylmercury (MeHg) concentrations were measured in the muscle of Arctic charr (*Salvelinus alpinus*) and in the water column of 4 lakes that are located in the French Alps. Watershed characteristics were determined (6 coverage classes) for each lake in order to evaluate the influence of watershed composition on mercury and methylmercury concentrations in fish muscle and in the water column. THg and MeHg concentrations in surface water were relatively low and similar among lakes and watershed characteristics play a major role in determining water column Hg and MeHg levels. THg muscle concentrations for fish with either a standardized length of 220 mm, a standardized age of 5 years or for individuals did not exceed the 0.5 mg.kg⁻¹ fish consumption advisory limit established for Hg by the World Health Organization (WHO, 1990). These relatively low THg concentrations can be explained by watershed characteristics, which lead to short Hg residence time in the water column, and also by the short trophic chain that is characteristic of mountain lakes. Growth rate did not seem to influence THg concentrations in fish muscles of these lakes and we observed no relationship between fish Hg concentrations and altitude. This study shows that in the French Alps, high altitude lakes have relatively low THg and MeHg concentrations in both the water column and in Arctic charr populations. Therefore, Hg does not appear to present a danger for local populations and the fishermen of these lakes.

Keywords : Total mercury, methylmercury, lakes, Arctic charr, French Alps.

1. Introduction

Mercury (Hg) is a toxic metal, which can be transported far from its emission sources and bioaccumulate in aquatic organisms. Hg is emitted by both natural and anthropogenic sources (Pacyna *et al.*, 2006) and is mainly transported to remote areas like altitude lakes via atmospheric circulation. Elemental gaseous mercury (Hg^0), the predominant form of this heavy metal in the atmosphere, can be oxidized to divalent mercury (Hg^{2+}), which is then deposited on lake watersheds and surface waters. In the aquatic environment, a fraction of Hg^{2+} can be methylated by both biotic (Benoit *et al.*, 2002) and abiotic pathways (Celo *et al.*, 2006) leading to organo-metallic forms such as methylmercury (MeHg). These forms are highly toxic and are able to both accumulate in living organisms and to biomagnify through the food web.

In a monitoring study on Hg and organochlorine levels in fish from high altitude lakes in Europe, Rognerud *et al.* (2002) (Rognerud *et al.*, 2002) reported relatively low Hg concentrations in fish populations ($0.02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) and in a study conducted in the Pyrenees, Blais *et al.*, (Blais, 2006) found a positive relationship between fish Hg concentrations and lake altitude. The authors suggested that enhanced deposition and/or retention of mercury may be taking place in high altitude aquatic foodwebs. Few studies exploring the origin of Hg in fish have been undertaken in Europe and, to the best of our knowledge, Hg concentrations in fish from high altitude lakes in the French Alps has yet to be examined.

MeHg sources to lakes are numerous and include the atmosphere, via dry and wet deposition (Graydon *et al.*, 2008), watershed runoff, and thus meltwater (Loseto *et al.*, 2004), and in-situ production of MeHg. In situ production through microbial activity has been reported in the anoxic hypolimnion (Watras *et al.*, 1995) and in the water column and sediments of lakes and has been linked to sulfate-reducing bacteria (SRB) (Compeau, 1985; Warner *et al.*, 2003). Although Hg contamination of lakes has been widely attributed to atmospheric sources, a study conducted in Sweden by Lindqvist *et al.* (1991) showed an increase in fish Hg levels, despite the reduction in Hg emissions during the 1970's and 1980's. It is now widely accepted that the nature of the watershed influences both the production of methylmercury, and its accumulation by aquatic organisms (Belger and Forsberg, 2006; Bonzongo and Lyons, 2004; Roue-Legall *et al.*, 2005; Warner *et al.*, 2005). Therefore, high Hg concentrations in an aquatic reservoir do not necessarily lead to high Hg

levels in fish populations. Hg levels in fish populations have been shown to be extremely variable and are likely related, in part, to the nature of ecosystems (Bjorklund *et al.*, 1984; Drevnick *et al.*, 2007; Lindeberg *et al.*, 2007). Indeed, watershed composition, such as vegetation, slope, and trees, has been shown to influence mercury methylation (Warner *et al.*, 2005). Lake water with elevated organic matter content can promote mercury methylation (Ribeiro Guevara *et al.*, 2008), therefore, watersheds with abundant vegetation and thus with high levels of organic matter, are likely to increase THg and MeHg concentrations in the water column (Driscoll *et al.*, 1995) and sediment (Teisserenc *et al.*, 2010). Inorganic Hg and MeHg concentrations also increase with the size of the ecosystem and with the trophic level of fish. Since MeHg bioaccumulates in organisms, the length of the food chain can impact MeHg levels in fish, i.e. the longer the food chain, the higher the MeHg concentrations. Biological factors, such as growth rate, also influence Hg concentrations in fish (Lavigne *et al.*, 2010; Simoneau *et al.*, 2005; Surette *et al.*, 2006; Ward *et al.*, 2010), and Hg levels in fast-growing fish are generally lower than those of fish of equivalent size but with slow growth rates. In a large-scale field experiment conducted by Ward *et al.* (2010), the relationship between Hg concentrations and fish growth rate was examined and the results from this study show that some of the variability in fish Hg concentrations can also be explained by the Hg levels of their prey. Hg accumulation in fish is complex and in order to gain insight into the origin of Hg levels in fish populations, both environmental and biological factors must be taken into account.

Here, we present the results of a study conducted in four lakes situated in the French Alps (Bramant Lake, Crop Lake, la Sagne Lake and Poursollet Lake). The main objectives of this paper are to explore the origin of mercury levels in fish populations and to understand the influence of the watershed composition on mercury and methylmercury levels in lake waters.

2. Methods

2.1. Site description:

The four lakes are situated in the French Alps in Belledonne Mounts and Grandes Rousses Mounts. Table 1 summarizes the lake characteristics including the different types of land

cover as determined by Landsat 5 satellite images. The snapshots were interpolated to cover the whole region using GRASS 6.0 and then analyzed with Quantum GIS for vegetation coverage. Six classes of coverage, including tree stands, wild prairies, bare soil, rock, ice/snow and lakes, were considered. (Figure 1).

2.2. Water sampling and analysis:

The water columns of the lakes were sampled in September 2008 for THg and MeHg concentrations using a Niskin™ bottle. For Bramant Lake (depth of 18 meters), La Sagne Lake (depth of 17 meters) and Crop Lake (depth of 29 meters), samples were collected at 2-meter intervals, while Poursollet Lake (depth of 5 meters), was sampled every meter. Samples were collected in acid-washed Teflon bottles using clean sampling techniques (Ferrari *et al.*, 2000a). Samples were maintained frozen at -20°C in the dark until analysis.

Lakes	Location	Altitude (meter)	Lake area (km ²)	Catchment area (km ²)	Tree stands (%)	Wild prairies (%)	Bare soil (%)	rocks (%)	snow/ice (%)
Poursollet	45°03'08" N, E5°54'00" E	1649	0.017	0.71	57.16	33.01	2.43	0.97	0.12
Crop	45°12'28" N, 5°59'16" E	1906	0.051	1.71	4.11	48.4	10.49	15.51	1.01
La Sagne	45°13'15" N, E6°04'33" E	2067	0.065	11.19	0.31	13.47	8.8	62.48	3.64
Bramant	45°12'00" N, E6°10'34" E	2448	0.144	5.81	0.78	9.33	7.59	40.74	36.85

Table 1: Lakes and watershed characteristics.

2.2.1. Total Mercury analysis

Water samples were oxidised with 5 % (v/v) of BrCl to dissociate all the mercury complexes. Excess BrCl was neutralized with hydroxylamine hydrochloride (5 % v/v), and THg was determined by cold vapor atomic fluorescence spectrometry using a Tekran 2600 analyser (Tekran Inc.) according to EPA method 1631 revision E. A detection limit of 0.1 ng.L⁻¹ was

achieved and samples were analyzed in triplicate. THg concentrations are presented as mean \pm 1 standard deviation.

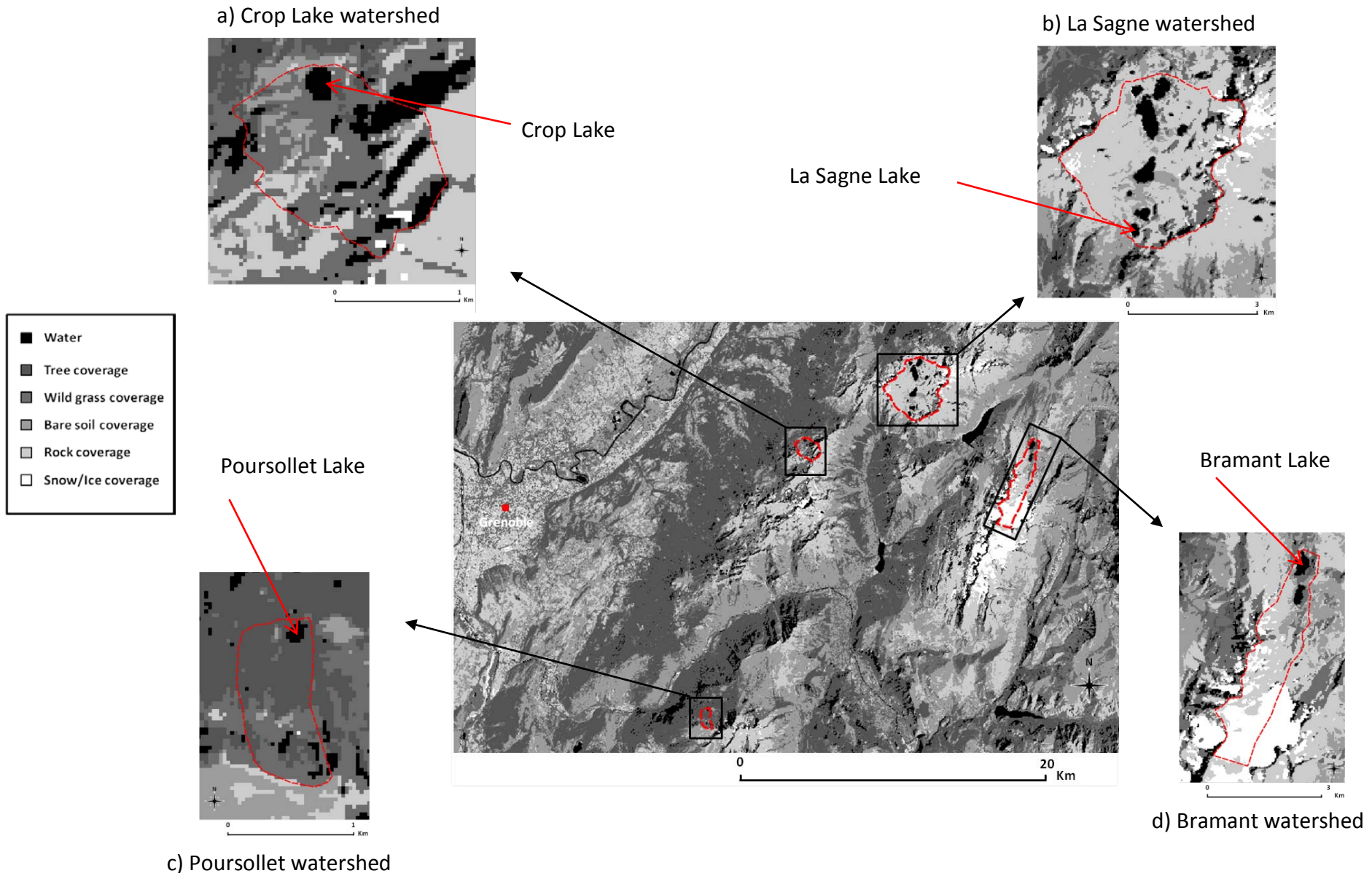
2.2.2. Methylmercury analysis

MeHg concentrations were determined by capillary gas chromatography coupled with atomic fluorescence spectrometry (GC-AFS) as described by Cai *et al.*, (Cai *et al.*, 1996). Briefly, the determination of organomercury in water samples involves an adsorbent pre-concentration of the organomercurials onto sulfydryl-cotton fibers followed by elution with acidic KBr and CuSO₄ and extraction in methylene chloride. Since there are no certified references for MeHg in water, matrix spikes that undergo the same analytical procedure as samples were used for quality control, which is established by determining matrix percentage recoveries. Recovery variations ranged between 80 and 110 %.

2.3. Fish sampling and analysis:

Lakes were fished using three different experimental nets of 20 m length and 2 m width, with mesh sizes of 15, 20 or 27 mm. A total of 109 fishes, including *Salvelinus alpinus* (n=66), *Salvelinus namaycush* (n=32), *Oncorhynchus mykiss* (n=10) and *Salmo trutta fario* (n=1) were caught. Since Arctic charr is the only species common to all lakes, it was the only species considered for further analysis for this study. Eight fishes were captured in Poursollet Lake, 27 in Crop Lake, 18 in La Sagne Lake, and 14 in Bramant Lake. Fish species, total length, weight and sex were determined whenever possible. The anatomic structures needed for age determination were also collected. Samples of fish muscle were taken from the caudal region for mercury analysis and kept frozen at -20°C and in the dark until analysis.

Figure 1: Map of the nature of the watershed at Crop Lake (a), La Sagne Lake (b), Poursollet Lake (c) and Bramant Lake (d). Red line shows watershed limits



2.3.1. Age determination and fish growth rate

Fish age was determined using the operculum method (Campbell and Babaluk 1979; Pépin and Lévesque 1985; Babaluk and Campbell 1987; Babaluk *et al.*, 1993). All age estimates were performed at least twice by two different and independent readers. In the case of a disagreement on the age value, a third reading was performed. If a disagreement persisted after the third reading, the structure was discarded and the age data rejected.

To determine the growth rate of each Arctic charr population, we modeled the relationship between total fish length and fish age using the Von Bertalanffy growth rate model (Ricker, 1980),

$$LT = L_{\infty}(1 - e^{-K(t-t_0)}).$$

LT is the total fish length, L_{∞} the asymptotic length, K the growth coefficient, and t the fish age. The growth models were computed using JMP® 8 software (SAS Institute).

2.3.2. Total mercury analysis

Total Hg concentrations in the fish muscles were determined by flameless atomic absorption spectrometry. Analyses were carried out after drying by thermal decomposition at 750°C, under an oxygen flow (AMA 254; Courtage Analyse Service (CAS)-France). The validity of the analytical method was verified during each measurement series with standard biological reference materials (TORT-2, lobster hepatopancreas from NRCC-CNRC, Ottawa, Canada). THg values obtained for standard biological reference materials were always within the certified ranges ($0.27 \pm 0.06 \mu\text{g/g}$).

2.3.3. Standardized fish length (L_{std}) and standardized fish age (Age_{std})

Fish length and fish age distribution were determined for each lake. Since the size distribution of fish varied significantly among the lakes ($r^2 = 0.83$; $p < 0.0001$), fish length and fish age were standardized in order to compare lakes. Given the size and age distribution

results, we decided to compare Hg in muscles in fishes for a standardized length of 220 mm and also for a standardized age of 5 years.

Variable	Unit	n	Mean	Standard deviation	range
Poursollet					
Length	mm	8	263.62	25.54	215-300
Weight	g	8	308.62	52.77	215-374
Age	yr	8	6	1.85	3-8
[THg]	mg.kg ⁻¹	8	0.097	0.019	0.077-0.140
[THg] _{220 mm}	mg.kg ⁻¹	/	0.135	0.106	/
[THg] _{5 years}	mg.kg ⁻¹	/	0.086	0.058	/
Crop					
Length	mm	27	165.74	53.52	130-425
Weight	g	27	91.59	42.7	25-12000
Age	yr	27	4.63	1.04	3-8
[THg]	mg.kg ⁻¹	27	0.168	0.065	0.097-0.353
[THg] _{220 mm}	mg.kg ⁻¹	/	0.209	0.090	/
[THg] _{5 years}	mg.kg ⁻¹	/	0.168	0.026	/
La Sagne					
Length	mm	18	204.44	14.33	180-230
Weight	g	18	90.61	15.59	63-117
Age	yr	18	5.33	1.08	4-8
[THg]	mg.kg ⁻¹	18	0.185	0.084	0.079-0.456
[THg] _{220 mm}	mg.kg ⁻¹	/	0.226	0.041	/
[THg] _{5 years}	mg.kg ⁻¹	/	0.147	0.028	/
Bramant					
Length	mm	14	239.29	2.49	185-270
Weight	g	14	184.79	57.23	77-222
Age	yr	14	6	1.96	3-10
[THg]	mg.kg ⁻¹	14	0.147	0.064	0.060-0.248
[THg] _{220 mm}	mg.kg ⁻¹	/	0.095	0.050	/
[THg] _{5 years}	mg.kg ⁻¹	/	0.134	0.034	/

Table 2: Physiological characteristics for *Salvinus alpinus* and mercury concentrations in fish muscles. The predicted THg concentration, for a standard length of 210mm and for a standard age of 5 years, are shown.

2.3.4 THg in standardized fish length and standardized fish age

The relationships between Hg level in fish and fish length were modeled using quadratic regressions (Tremblay *et al.*, 1998),

$$[Hg] = a + b.LTC + c.LTC^2$$

[Hg] is the Hg concentration in fish muscle (mg.kg^{-1} ; w/w), LTC is the total fish length (in mm) and (a) represents the intercept. (b) and (c) are coefficients for LTC and LTC^2 .

The relationship between Hg levels in fish and fish age was determined using quadratic regressions (Tremblay *et al.* 1998),

$$[Hg] = a + b.Age + c.Age^2$$

[Hg] is the Hg concentration in fish muscle (mg.kg^{-1} ; w/w), Age is the age (in years) and (a) represents the intercept. (b) and (c) are coefficients for Age and Age^2 .

3. Results

3.1. Watershed characteristics.

Watershed composition analysis by interpolation of the snapshots using Grass 6.0 software and Quantum GIS software showed that watershed composition varied among lakes. Six coverage classes (tree stands, wild prairies, bare soil, rock, ice/snow and lakes) were extracted. The watersheds of la Sagne Lake and Bramant Lake are dominated by rocks, with 62.48 % and 40.74 % of total watershed coverage, respectively. The watershed of Crop Lake is essentially composed of wild prairies (48.4 %) and rocks represent 15.51 % of the watershed. Regarding the watershed of Poursollet Lake, we found essentially tree stands (57.16 %), with rocks representing less than 1 %. Detailed watershed characteristics are presented in Table 1 and the nature of the watersheds are presented in Figure 1.

3.2. Total mercury and methylmercury concentrations in the water column.

THg concentrations ranged between 1.5 ng.L⁻¹ and 0.35 ng.L⁻¹ over the 18 meter depth profile of Bramant Lake (Figure 2a). MeHg concentrations ranged between 2.1 pg.L⁻¹ and 3.7 pg.L⁻¹ for the first twelve meters. A maximum of 9.3 pg.L⁻¹ was observed at a depth of 16 meters and MeHg values returned to a background value of 3.6 pg.L⁻¹ below that depth. THg was only detected in surface and subsurface samples of the 29 meters profile for Crop lake (Figure 2b), with concentrations of 0.1 ng.L⁻¹ and 0.9 ng.L⁻¹, respectively. MeHg concentrations ranged between 1.90 and 9.06 pg.L⁻¹ and two maxima of 9.06 pg.L⁻¹ and of 8.97 pg.L⁻¹ were observed at depths of 20 and 29 meters, respectively. THg concentrations measured for La Sagne Lake (Figure 2c) were relatively high as compared to other lakes with a surface THg concentration of 3.12 ng.L⁻¹. THg peaked around 4.34 ng.L⁻¹ at a depth of 10 meters. MeHg concentrations ranged between 2.19 and 6.61 pg.L⁻¹ with maxima at depths of 4, 10 and 17 meters. While THg for Poursollet Lake (Figure 2d) was low and constant in the top 4 meters, a four-fold increase was measured at the bottom of the water column. MeHg levels ranged between 4.73 and 9.21 pg.L⁻¹ with a maximum recorded at a depth of 4 meters.

3.3. THg muscle concentration in fish

A total of 67 Arctic charr were captured in the four lakes: 8 in Poursollet Lake, 14 in Bramant Lake, 18 in La Sagne Lake and 27 in Crop Lake. THg concentrations in muscles were predicted for a standardized length of 220mm (Figure 3a) and the concentrations were comparable in all lakes (Figure 3a). No significant difference was observed between Poursollet Lake (0.135 mg.kg⁻¹), La Sagne Lake (0.226 mg.kg⁻¹) and Crop Lake (0.209 mg.kg⁻¹). THg concentration at standardized length of 220 mm (0.095 mg.kg⁻¹) was significantly lower in Bramant Lake (0.095 mg.kg⁻¹) than in La Sagne Lake (0.226 mg.kg⁻¹), but does not differ significantly from those in Poursollet Lake and Crop Lake. Regarding THg concentrations in muscles predicted for a standardized age of 5 years (Figure 3b), no significant differences were observed among lakes (Poursollet Lake = 0.086 mg.kg⁻¹, Crop Lake = 0.168 mg.kg⁻¹, La Sagne Lake = 0.147 mg.kg⁻¹, Bramant Lake = 0.134 mg.kg⁻¹).

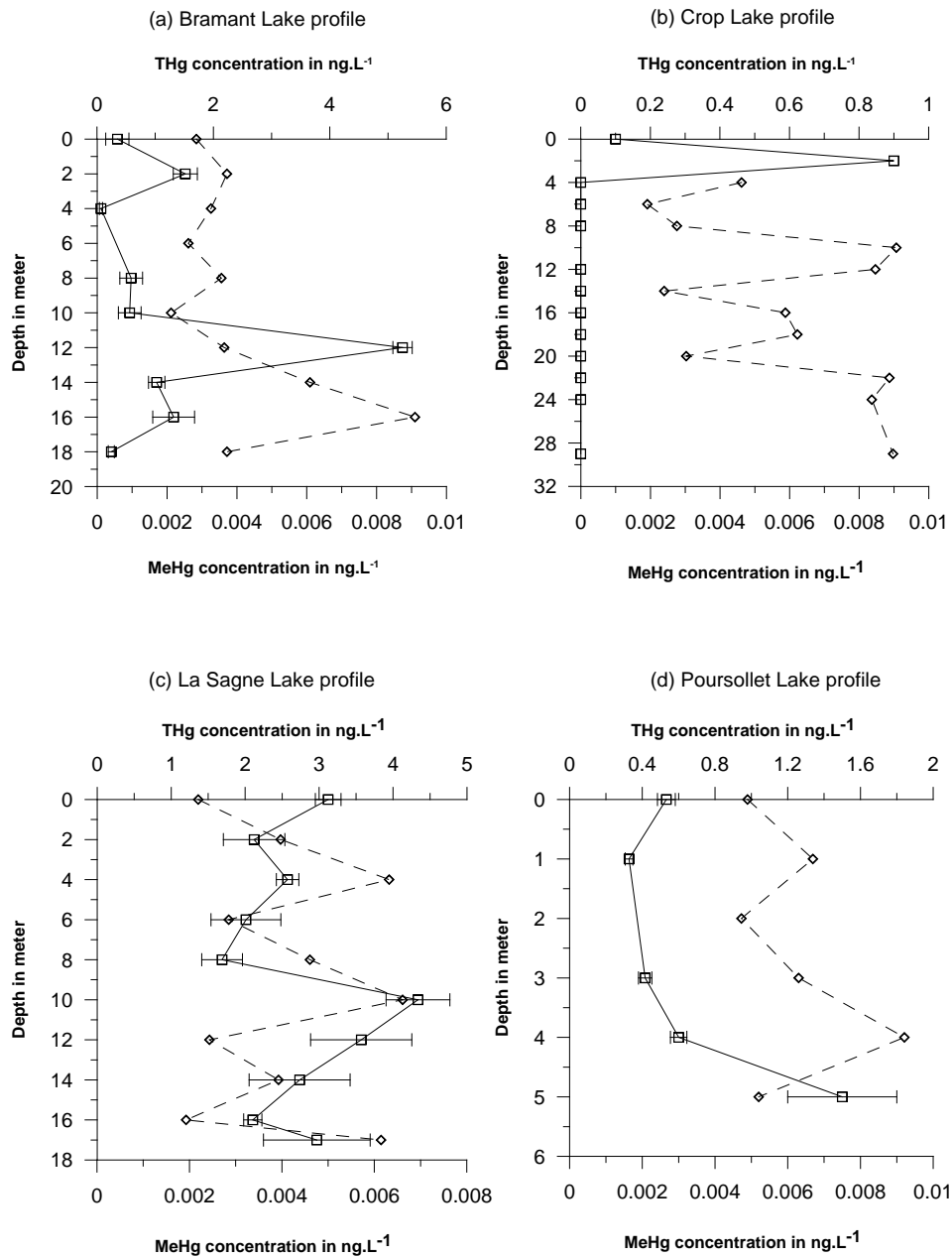


Figure 2 : THg and MeHg profiles in ng.L⁻¹ in water column (—) represent THg and (---)represent MeHg profiles.

4. Discussion

4.1. Total mercury and methylmercury concentrations in lakes.

Total mercury concentrations in the water column are relatively low, but similar in comparison to those measured in lakes of the United-States (Barbiaz and Andren, 1995; Monson and Brezonik, 1998) and Canada (Hall *et al.*, 2009). With regard to MeHg in the water column, the concentrations are very low, about a hundred times lower than those

measured in certain lakes situated in Saskatchewan, Canada (Eckley and Hintelmann, 2006), and ten times lower than many lakes of the United States (Monson and Brezonik, 1998) and Canada (Hall *et al.*, 2009). In surface waters, total mercury comes mainly from atmospheric deposition (dry or wet), runoff and groundwater (Driscoll *et al.*, 2007). In our study, the four lakes are covered by ice and snow from December to June. In these lakes, water is supplied by runoff and meltwater. These waters are drained by the watershed and Hg transport is primarily mediated by dissolved organic carbon (DOC), a leading carrier of mercury through the watershed (Grigal, 2002). Also, a forest or vegetation coverage on watersheds promotes mercury adsorption (Graydon *et al.*, 2009) and Hg may be leached by throughfall (Lindberg *et al.*, 2005). Three of the four lakes have very limited tree coverage and scarce vegetation. The watersheds are mainly composed of rocks (Figure 1). Therefore, total mercury is likely to be eluted more easily toward the lakes. In addition, the renewal of the lake in summer is very important due to meltwater runoff. As the ice and snow cover melts, the lake volume increases rapidly and a mixing of water occurs, allowing for a substantial renewal of the lake waters. As a result, atmospheric-derived mercury deposited onto the snowpack (Maruszczak *et al.*, 2010, Submitted) and the watershed is partially drained out of the lake. Since the Hg residence time in the water column is limited, sedimentation and/or methylation processes in the water column are unlikely to occur at significant rates. In addition, these lakes are dimictic, i.e. two stratifications occur per year; an inverse stratification in the winter when the lake is frozen, and a thermal stratification in the warmer season. With stratification, the hypolimnion becomes anoxic, which may promote mercury methylation (Watras *et al.*, 1995). However, based on our data set, methylmercury concentrations do not exceed 2 % of total mercury, which would suggest limited methylation rates. Since important mixing and renewal of the lake water occurs in summer, it is likely that anoxia in the hypolimnion is restricted to short periods of time in our lakes, thus reducing the potential for mercury methylation.

In the four lakes, total mercury concentrations never exceeded 0.5 ng.L^{-1} , with the exception of La Sagne Lake, which had levels 6 times greater. This may be related to differences in watershed composition among the lakes. La Sagne Lake is situated in a watershed composed of numerous lakes connected to one another (Figure 1), while Crop and Poursollet lakes are not connected to others lakes, and Bramant Lake is connect to only one lake. Different Hg inputs from multiple upstream runoff sources may increase Hg levels in the water column of

La Sagne Lake. To explore possible runoff inputs of total mercury to La Sagne Lake, we sampled runoff water and results showed that THg concentrations are equivalent (1.8 to 4.3 ng.L^{-1}) to those measured in the water column.

Finally, we cannot exclude the possibility that the low Hg and MeHg concentrations in water may be due to Hg(II) reduction to Hg^0 by photochemical processes (Amyot *et al.*, 1997) or by microbial activities in the water (Siciliano *et al.*, 2002).

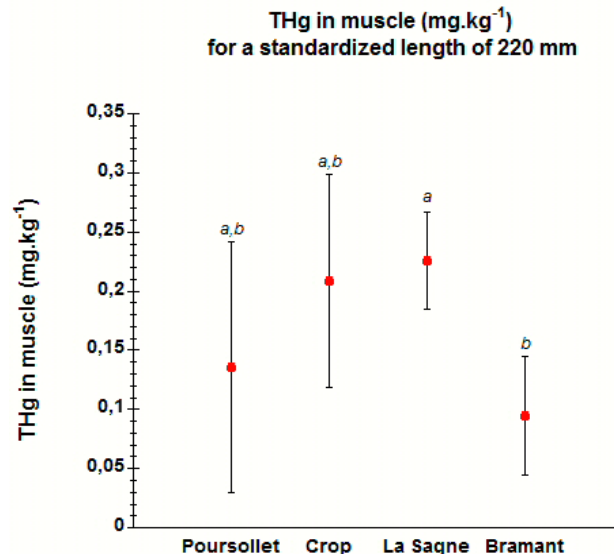


Figure 3a: THg concentrations in fish populations for a standardized length of 220mm. Values with the same letter are not significantly different.

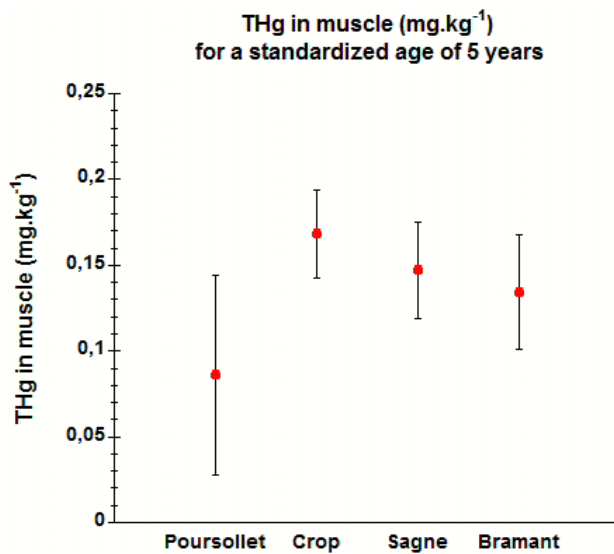


Figure 3b : THg concentrations in fish populations for a standardized Age of 5 years.

4.2. Total mercury concentration in Arctic charr

Total mercury concentrations in Arctic charr (for a standard length of 220 mm and for a standard age of 5 years) are relatively low (inferior to 0.230 mg.kg^{-1} for a standard length of 220 mm and 0.168 mg.kg^{-1} for a standard age of 5 years) and do not exceed the 0.5 mg.kg^{-1} fish consumption advisory limit established for mercury by the World Health Organization (WHO, 1990). In addition, total Hg concentrations are comparable to those reported in other fish studies conducted in Europe (Blais, 2006; Rognerud *et al.*, 2002). Blais *et al.* showed that in the French Pyrenees, altitude could be a factor explaining higher mercury concentrations in fish populations. Based on their results, these authors suggested that deposition and/or retention of Hg would be greater in high altitude lakes leading to high fish Hg levels. However, this was not observed in the Arctic charr populations sampled for this study since the fish populations from the most elevated lake, Bramant Lake (2448m a.s.l), had the lowest THg concentrations (0.090 mg.kg^{-1} for a standard length of 220 mm) and no relationship between lake altitude and Hg concentrations in fish was observed (Figure 3a and Figure 3b). This would suggest that other factors, such as watershed characteristics, play a larger role in governing Hg concentrations in fish and must be taken into account in future studies. Watershed characteristics influence Hg concentrations in the water column, and, due to water renewal in the summer, Hg residence time is shorter, thus potentially limiting Hg uptake and methylation. In addition, the watershed composition of our lakes is mainly rock, consequently, when runoff reaches the lakes, little particulate matter and DOC is transported. Both of these elements have been shown to be essential for elevated methylation rates. Reduced uptake and methylation at the base of the food web likely translates to the low mercury concentrations observed in our fish populations.

Another factor that may explain the low Hg levels is lake water temperature. Bodaly *et al.*, (1993) hypothesized that lake temperature had an influence on methylation rates and on mercury contamination in fishes. This hypothesis was confirmed by Harris *et al.*, (1998), who observed that higher water temperature increased metabolic needs, food consumption and mercury uptake in fish (Harris *et al.*, 1998). Given that the temperatures of high altitude lakes are low all year around, it could be possible that methylation rates are lower than in temperate environments, and this could also contribute to the low mercury and methylmercury concentrations observed in our fish populations.

Food web characteristics of mountain lakes may also explain the low Hg concentrations. Trophic chains in these environments are usually short, which is consistent with our observations in the field. The Arctic charr populations fed mainly on insects, but cannibalism has also been shown to occur in Arctic charr populations (Hobson and Welch, 1995; Svenning and Borgstrom, 2005) and we have observed this phenomenon during fishing campaigns. This may also explain the low mercury levels observed in the fish populations of our study.

Some recent work suggests that growth rate can influence THg concentrations in fish (Lavigne *et al.*, 2010; Simoneau *et al.*, 2005; Ward *et al.*, 2010). However, in this study, no significant correlation was found between predicted THg concentrations from the polynomial regression models and age for each population of Arctic charr at a standardized length of 220 mm ($r^2=0.58$; $p>0.2329$). Therefore, the growth rate does not seem to influence mercury concentrations in the Arctic charr populations of these lakes and cannot explain low total mercury concentrations in fish muscle.

5. Conclusions

This report provides the first study on mercury contamination in the water column and fish populations of high altitude lakes in the French Alps. We showed that Hg and MeHg concentrations in lake water and fish muscles were very low in comparison to others studies in North America, but similar to studies conducted elsewhere in Europe. The low Hg concentrations could be explained by watershed composition and water renewal. However, other parameters that were not taken into account during this study, such as foodweb structure, should not be discounted. Our results show the importance of considering multiple factors when attempting to determine the origin of contaminants in aquatic ecosystems.

Acknowledgements.

We would like to thank the Conseil Général de l'Isère for their financial support for this study in the frame of the CECALM (Contamination des ECosystème ALpins par le Mercure) project. We thank the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), the University Joseph

Fourier and the Institut Universitaire de France for their financial support. We thank Pr. David Lean and Dr. Emmanuel Yumvihoze for their assistance in MeHg analysis. Special thanks also to Bruno Axelrad for his help in the field at Lake Bramant.

References

- Amyot M, Gill G, Morel FM. Production and Loss of Dissolved Gaseous Mercury in Coastal Seawater. *Environmental Science & Technology* 1997; 31: 3606-3611.
- Barbiaz CL, Andren AW. Total concentration of mercury in Wisconsin (USA) lakes and rivers. *Water, Air and Soil Pollution* 1995; 83: 173-183.
- Belger L, Forsberg BR. Factors controlling Hg levels in two predatory fish species in the Negro river basin, Brazilian Amazon. *Sci Total Environ* 2006; 367: 451-9.
- Benoit JM, Gilmour CC, Heyes A, Mason RP, Miller CL. Geochemical and Biological Controls over Methylmercury Production and Degradation in Aquatic Ecosystems. *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*. 835. American Chemical Society, 2002, pp. 262-297.
- Bjorklund I, Borg H, Johansson K. Mercury in Swedish lakes-its regional distribution and causes. *AMBIO* 1984; 13: 118-121.
- Blais JM, Charpentie, S., Pick, F., Kimpe, L. E., St Amand, A., Regnault-Roger, C. Mercury, polybrominated diphenyl ether, organochlorine pesticide, and polychlorinated biphenyl concentrations in fish from lakes along an elevation transect in the French Pyrenees. *Ecotoxicol Environ Saf* 2006; 63: 91-9.
- Bodaly RA, Rudd JWM, Fudge RJP, Kelly CA. Mercury concentrations in fish related to size of remote Canadian Shield lakes. *Can J Fish Aquat Sci* 1993;50:980– 7.
- Bonzongo JC, Lyons WB. Impact of land use and physicochemical settings on aqueous methylmercury levels in the Mobile-Alabama River System. *Ambio* 2004; 33: 328-33.
- Cai Y, Jaffe R, Azaam Alli A, Jones RD. Determination of organomercury compounds in aqueous samples by capillary gas chromatography-atomic fluorescence spectrometry following solid-phase extraction. *Analytica chimica ACTA* 1996; 334: 251-259.
- Celo V, Lean DR, Scott SL. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Sci Total Environ* 2006; 368: 126-37.
- Compeau GC, and Bartha, R. Sulfate-Reducing Bacteria: Principal Methylators of Mercury in Anoxic Estuarine Sediment. *applied and environmental microbiology* 1985; 50: 498-502.
- Drevnick PE, Canfield DE, Gorski PR, Shinneman AL, Engstrom DR, Muir DC, et al. Deposition and cycling of sulfur controls mercury accumulation in Isle Royale fish. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 7266-72.
- Driscoll CT, Blette V, Yan C, Schofield CL, Munson R, Holsapple J. The role of dissolved organic carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack lakes. *Water, Air, & Soil Pollution* 1995; 80: 499-508
- Driscoll CT, Han Y-J, Chen CY, Evers DC, Fallon Lambert K, Holsen TM, et al. Mercury Contamination in Forest and Freshwater Ecosystems in the Northeastern United States. *BioScience* 2007; 57: 17-28.

- Eckley CS, Hintelmann H. Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada. *Sci Total Environ* 2006; 368: 111-25.
- Ferrari CP, Moreau AL, Boutron CF. Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples. *Journal of Analytical chemistry* 2000; 366: 433-437.
- Graydon JA, St Louis VL, Hintelmann H, Lindberg SE, Sandilands KA, Rudd JW, et al. Long-term wet and dry deposition of total and methyl mercury in the remote boreal ecoregion of Canada. *Environ Sci Technol* 2008; 42: 8345-51.
- Graydon JA, St Louis VL, Hintelmann H, Lindberg SE, Sandilands KA, Rudd JW, et al. Investigation of uptake and retention of atmospheric Hg(II) by boreal forest plants using stable Hg isotopes. *Environ Sci Technol* 2009; 43: 4960-6.
- Grigal DF. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. *Environmental research* 2002; 10: 1-39.
- Hall BD, Baron LA, Somers CM. Mercury concentrations in surface water and harvested waterfowl from the prairie pothole region of Saskatchewan. *Environ Sci Technol* 2009; 43: 8759-66.
- Harris R, Bodaly RA. Temperature, growth and dietary effects on fish mercury dynamics in two Ontario lakes. *Biogeochemistry* 1998; 40: 175-187.
- Hobson K, Welch H. Cannibalism and trophic structure in a high Arctic lake: insights from stable-isotope analysis. *Can. J. Fish. Aquat. Sci* 1995; 52: 1195-1201.
- Lavigne M, Lucotte M, Paquet S. Relationship between mercury concentrations and growth rates for walleye, northern pike, and lake trout from Quebec lakes (Canada). *North American Journal of Fisheries Management* 2010; 30: 1221-1237.
- Lindeberg C, Bindler R, Bigler C, Rosen P, Renberg I. Mercury pollution trends in subarctic lakes in the northern Swedish mountains. *Ambio* 2007; 36: 401-5.
- Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, Andersson A, Bringmark L, Gunnar Hovsenius G, et al. Mercury in the Swedish environment - Recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air and Soil Pollution* 1991; 55.
- Loseto LL, Lean DR, Siciliano SD. Snowmelt sources of methylmercury to high arctic ecosystems. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 3004-10.
- Maruszczak N, Larose C, Dommergue A, Nedjai R, Ferraria CP. Post-winter deposition of total mercury and methylmercury in high altitude surface snow from the French Alps. *Science of the total environment* 2010, Submitted.
- Monson BA, Brezonik PL. Seasonal patterns of mercury species in water and plankton from softwater lakes in Northeastern Minnesota. *Biogeochemistry* 1998; 40: 147-162.
- Pacyna EG, Pacyna JM, Fudala J, Strzelecka-Jastrzab E, Hlawiczka S, Panasiuk D. Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Sci Total Environ* 2006; 370: 147-56.
- Ribeiro Guevara S, Queimalinos CP, Dieguez Mdel C, Arribere M. Methylmercury production in the water column of an ultraoligotrophic lake of Northern Patagonia, Argentina. *Chemosphere* 2008; 72: 578-85.
- Ricker WE. Calcul et interprétation des statistiques biologiques des populations de poissons. Ottawa, Ontario: Bulletin of the Fisheries Research Board of Canada, 1980.
- Rognerud S, Grimalt JO, Rosseland BO, Fernandez P, Hofer R, Lackner R, et al. Mercury and organochlorine contamination in brown trout (*Salmo trutta*) and arctic charr (*Salvelinus alpinus*) from high mountain lakes in Europe and the Svalbard archipelago. *Water, Air, and Soil Pollution* 2002: 209-232.

- Roue-Legall A, Lucotte M, Carreau J, Canuel R, Garcia E. Development of an ecosystem sensitivity model regarding mercury levels in fish using a preference modeling methodology: application to the Canadian boreal system. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 9412-23.
- Siciliano SD, O'Driscoll NJ, Lean DRS. Microbial Reduction and Oxidation of Mercury in Freshwater Lakes. 36. American Chemical Society, 2002, pp. 3064-3068.
- Simoneau M, Lucotte M, Garceau S, Laliberte D. Fish growth rates modulate mercury concentrations in walleye (*Sander vitreus*) from eastern Canadian lakes. *Environ Res* 2005; 98: 73-82.
- Surette C, Lucotte M, Tremblay A. Influence of intensive fishing on the partitioning of mercury and methylmercury in three lakes of Northern Quebec. *Sci Total Environ* 2006; 368: 248-61.
- Svenning MA, Borgstrom R. Cannibalism in Arctic charr: do all individuals have the same propensity to be cannibals ? *Journal of fish biology* 2005; 66: 957-965.
- Teisserenc R, Lucotte M, Houel S. Terrestrial organic matter biomarkers as tracers of Hg sources in lake sediments. *Biogeochemistry* 2010: 1-10.
- Tremblay G, Legendre P, Doyon JF, Verdon R, Schetagne R. The use of polynomial regression analysis with indicator variables for interpretation of mercury in fish data. *Biogeochemistry* 1998; 40: 189-201.
- Ward DM, Nislow KH, Chen CY, Folt CL. Rapid, efficient growth reduces mercury concentrations in stream-dwelling Atlantic salmon. *Trans Am Fish Soc* 2010; 139: 1-10.
- Warner KA, Bonzongo JC, Roden EE, Ward GM, Green AC, Chaubey I, et al. Effect of watershed parameters on mercury distribution in different environmental compartments in the Mobile Alabama River Basin, USA. *Sci Total Environ* 2005; 347: 187-207.
- Warner KA, Roden EE, Bonzongo JC. Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under iron-reducing and other electron-accepting conditions. *Environ Sci Technol* 2003; 37: 2159-65.
- Watras CJ, Bloom NS, Claas SA, Morrison KA, Gilmour CC, and Craig SR. Methylmercury production in the anoxic hypolimnion of a Dimictic Seepage Lake. *Water, Air and Soil Pollution* 1995; 80: 735-745.
- WHO (World Health Organization) Environmental Health Criteria. Methylmercury 1990, vol. 101. Geneva, Switzerland : WHO/IPCS; 1990

1.3 Conclusions

L'étude menée sur les quatre lacs choisis pour cette étude a permis notamment de mettre en évidence le fait que les poissons de ces lacs ne sont pas fortement contaminés en mercure total. De plus, l'étude des concentrations en mercure total et en méthylmercure le long de la colonne d'eau, montre que ces lacs ne présentent pas des concentrations élevées en mercure total (< 0,5 ng/L pour 3 lacs 3,1 ng/L pour le lac de La Sagne) et en méthylmercure (< 5 pg/L). Ces travaux ont permis de mettre en évidence que dans ces lacs, qui sont gelés 6 à 7 mois par an, un fort renouvellement et un fort brassage des eaux en été, peuvent expliquer les faibles concentrations mesurées en mercure total, et que le faible taux de séjour du mercure total dans la colonne d'eau ne favorise pas la méthylation de ce dernier. De plus, l'occupation des sols des bassins versant, peu riche en végétation permet également d'expliquer ces faibles concentrations, puisque peu de matière organique est véhiculée dans les lacs.

Enfin, concernant les concentrations en mercure total dans le muscle de l'omble chevalier, aucun individu ne présente des concentrations supérieures ou égale à 0,5 mg/Kg de mercure, norme fixée par la Commission européenne (Règlement (CE) N°466/2006). De plus ces concentrations relativement faibles, peuvent s'expliquer par un faible temps de séjour du mercure dans la colonne d'eau, donc une exposition faible, ainsi qu'une chaîne trophique relativement courte dans les lacs d'altitude. En effet, l'omble chevalier se nourrit essentiellement de larves d'insectes, de zooplancton, et parfois de poissons.

La chair des poissons est le tissu le plus étudié vis-à-vis du mercure. En effet, le muscle est l'organe où le mercure se bioaccumule et réside le plus longtemps dans les poissons, et se révèle être un bon indice de contamination. Or durant nos campagnes de pêches, nous avons également prélevé d'autres organes tels que le foie, le cœur, les gonades, et le cerveau. La prochaine sous-partie propose d'établir la distribution du mercure total dans ces organes.

1.4 Distribution du mercure dans les différents organes de l'omble chevalier (*Salvelinus alpinus*). Comparaison entre les lacs, et entre les organes

L'étude des contaminants et des métaux lourds dans les poissons, est souvent axée sur le muscle dans le but d'étudier le transfert de ces éléments vers les populations humaines via leur alimentation, et permet aussi d'évaluer la contamination des populations de poissons (De Souza Lima *et al.*, 2002). Des études comparant les concentrations en mercure dans le muscle des poissons, entre lacs même proches géographiquement ont montrées que des différences existaient (Cope *et al.*, 1990; Bodaly *et al.*, 1993; Driscoll *et al.*, 1994; Simoneau *et al.*, 2005). Les différences de concentration en mercure observées dans le muscle des poissons d'un lac à l'autre sont le résultat de plusieurs facteurs géomorphologiques, physico-chimiques et biologiques qui interagissent entre eux (Parkman et Meili, 1993; Lucotte *et al.*, 1999; Gorski *et al.*, 2003; Kainz *et al.*, 2003).

De nombreuses études ont mis en évidence la distribution du mercure et du méthylmercure dans différents tissus des poissons, tels que le foie, les reins, le cerveau, les gonades et les branchies (Has-Schon *et al.*, 2006; Riget *et al.*, 2007; Has-Schon *et al.*, 2008a; Has-Schon *et al.*, 2008b; Mieiro *et al.*, 2009; Le *et al.*, 2010; Mieiro *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2010). Concernant la distribution du mercure dans différents tissus de l'omble chevalier, et notamment dans le muscle, plusieurs études ont été réalisées (Muir *et al.*, 1999; Riget et Dietz, 2000; Dufour *et al.*, 2001; Oliveira Ribeiro *et al.*, 2002; Muir *et al.*, 2005). L'omble chevalier étant une espèce de poisson se retrouvant principalement dans les eaux froides, ces études ont été menées à des hautes latitudes, notamment au Groenland (Riget *et al.*, 2000) ou dans l'Arctique canadien (Muir *et al.*, 1999; Oliveira Ribeiro *et al.*, 2002; Muir *et al.*, 2005; Swanson et Kidd, 2010). De plus, les études de bioaccumulation du mercure dans différents organes de l'omble chevalier, sont principalement des études de laboratoire, qui consistent à mettre des ombles chevaliers dans un environnement enrichi en mercure marqué, dans le but de « cartographier » et de localiser ce mercure (Oliveira Ribeiro *et al.*, 2000; Oliveira Ribeiro *et al.*, 2002). En Europe, Rognerud et al., (Rognerud *et al.*, 2005) ont étudié les concentrations en mercure total dans la chair des ombles chevaliers dans

différents lacs, mais n'ont pas étudié la distribution du mercure dans différents organes de l'omble chevalier.

Ici nous proposons une étude quantitative de la distribution du mercure total dans le foie, le cœur, le cerveau et les gonades à une longueur standardisé de 220 mm de 67 ombles chevaliers, dont 14 pêchés au lac Bramant, 18 pêchés au lac de La Sagne, 27 pêchés au lac de Crop et 8 au lac du Poursollet.

1.4.1 Longueur standardisée et concentration en mercure total

L'omble chevalier étant l'espèce commune aux quatre lacs de notre étude, nous pouvons donc comparer les concentrations en mercure total dans les différents organes. Cependant, la distribution des tailles des poissons entre ces lacs étant différentes, nous avons comparé les concentrations de mercure entre les lacs, à une taille standardisée. Pour cela, nous avons modélisé les concentrations en mercure total dans chaque organe pour une longueur standardisée de 220 mm en utilisant une régression polynomiale (Tremblay *et al.*, 1998). Cette méthode est présentée dans l'article 2.

1.4.2. Comparaison de la distribution des concentrations en mercure total dans les lacs par organe

1.4.2.a. Distribution du mercure dans le foie

Le foie est l'organe qui participe à la distribution, la détoxification et la transformation de contaminants, et c'est la cible préférentielle du mercure inorganique (Havelková *et al.*, 2008). Les concentrations de mercure retrouvées dans le foie reflètent également une ingestion récente de mercure dans l'organisme. Le foie joue également un rôle essentiel dans l'accumulation et la transformation du mercure chez les poissons (Elia *et al.*, 2003; Drevnick *et al.*, 2008; Mieirol *et al.*, 2010).

La *Figure III.1* montre des concentrations significativement différentes entre trois lacs, le lac de La Sagne (0,63 mg/Kg), le lac Bramant (0,23 mg/Kg) et le lac du Poursollet (0,13 mg/Kg). Aucune différence de concentration en THg dans le foie entre le lac du Poursollet (0,13 mg/Kg), le lac de Crop (0,35 mg/Kg) et le lac Bramant (0,23 mg/Kg) n'a été enregistrée.

De plus, il n'existe aucune différence entre les poissons du lac de la Sagne et ceux du lac de Crop. Or, on a vu précédemment que le lac de La Sagne présente des concentrations en THg dans la colonne d'eau supérieures à celles des autres lacs.

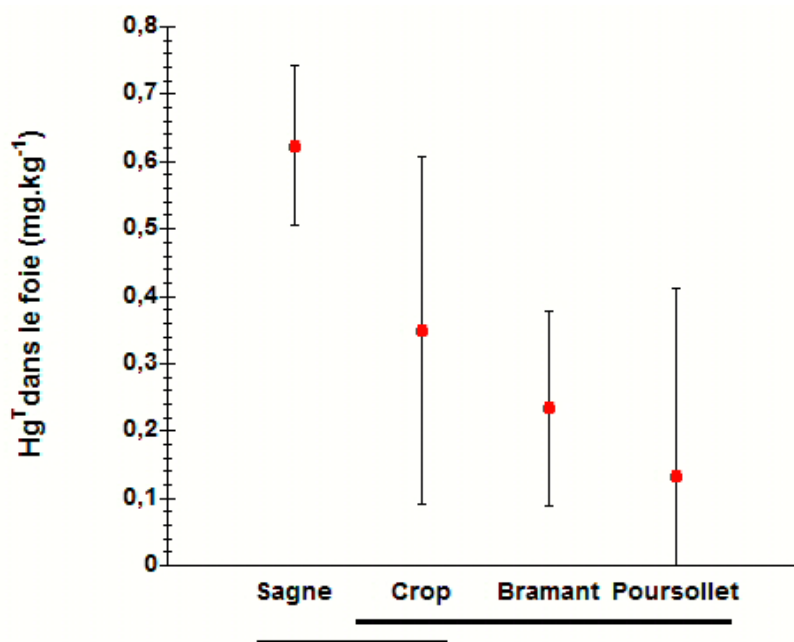


Figure III.1 : Comparaison de la concentration en mercure total dans le foie des ombles chevaliers, pour une longueur standard de 220 mm.

Les poissons ont deux voies principales pour ingérer des métaux tels que le mercure, soit à partir de l'eau (voie directe) via les branchies principalement, soit à partir de la nourriture (voie trophique) (Hall *et al.*, 1997; Ciardullo *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2010), bien que la voie trophique semble être la principale voie d'entrée du mercure dans les poissons (Hall *et al.*, 1997). De ce fait, une plus grande quantité de mercure est en contact direct avec les poissons, et peut donc expliquer que dans le foie de ces poissons, on rencontre des concentrations plus élevées, puisque le foie est considéré comme étant l'organe de détoxification (Havelková *et al.*, 2008; Mieiro *et al.*, 2010). Les concentrations mesurées dans le foie sont plus élevées que les concentrations retrouvées dans d'autres études, et pour d'autres espèces (Has-Schon *et al.*, 2006; Has-Schon *et al.*, 2008b; Mieiro *et al.*, 2009), mais relativement similaires à d'autres études faites sur la concentration en mercure dans le foie de salmonidés (Has-Schon *et al.*, 2008a).

1.4.2.b Distribution du mercure dans le cœur

Le cœur, organe essentiel pour la distribution du sang dans l'organisme, est un muscle strié composé de fibres musculaires cardiaques. A la différence du muscle squelettique, le cœur est muni d'un système propre de contractions, sensible aux stimulations hormonales. Le cœur est donc un lieu de passage pour beaucoup de contaminants, une fois que ceux-ci se retrouvent dans le système circulatoire.

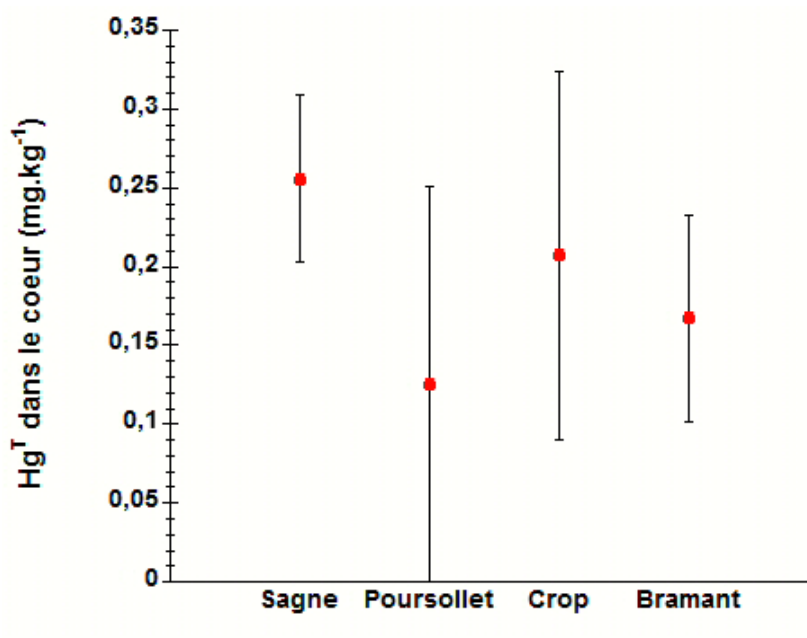


Figure III.2 : Comparaison de la concentration en mercure total dans le cœur des ombles chevaliers, pour une longueur standard de 220 mm.

La Figure III.2 ne montre aucune différence entre les lacs. Les concentrations mesurées sont assez homogènes. Le lac de La Sagne est le lac où la concentration en THg dans le cœur est la plus élevée (0,26 mg/Kg), et le lac du Poursollet, le lac où la concentration est la plus basse (0,13 mg/Kg). De plus, il semble que ces concentrations soient similaires aux concentrations mesurées dans le muscle (cf. article 2). De ce fait, il ne semble pas que le type de fibre musculaire puisse entrer en jeu quant à l'accumulation du mercure.

1.4.2.c Distribution du mercure dans le cerveau

Le mercure, et particulièrement le MeHg est connu pour être un neurotoxique puissant pour l'homme et les animaux sauvages (PNUE, 2002). La capacité du méthylmercure à franchir la barrière hémato-encéphalique, peut provoquer des troubles neurologiques irréversibles (PNUE, 2002). Chez les poissons, le cerveau est la cible du méthylmercure, qui est capable d'interagir avec des récepteurs importants (Mieiro *et al.*, 2009). La *Figure III.3* présente les concentrations de mercure total dans le cerveau des ombles chevaliers pêchés dans les quatre lacs de l'étude.

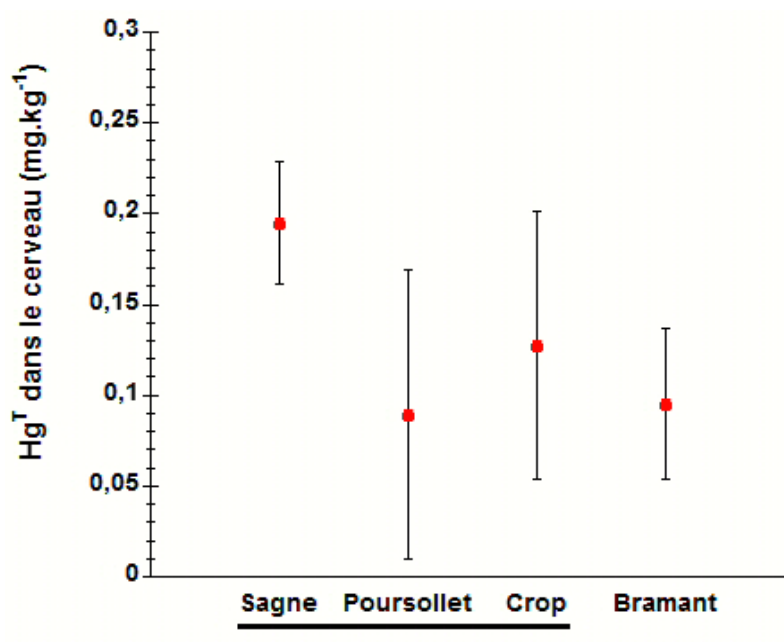


Figure III.3 : Comparaison de la concentration en mercure total dans le cerveau des ombles chevaliers, pour une longueur standard de 220 mm.

La *Figure III.3* révèle qu'une différence de concentration de mercure dans le cerveau existe entre le lac de La Sagne (0,19 mg/Kg) et le lac Bramant (0,09 mg/Kg). Les concentrations sont relativement plus faibles que d'autres concentrations déterminées dans d'autres études (Yang *et al.*, 2010). En effet, Yang *et al.*, ont déterminé des concentrations de mercure total dans le cerveau cinq à dix fois plus élevées que celles mesurées ici. En revanche, Mieiro *et al.*, (2009) mesurent des concentrations similaires dans des poissons situés dans un estuaire portugais plus ou moins pollué en mercure. Les poissons ont été

pêchés à différents endroits de l'estuaire, et montrent que la distribution du mercure dans les tissus dépend essentiellement de l'endroit où ils ont été pêchés.

1.4.2.d Distribution du mercure dans les gonades

Les gonades correspondent aux testicules chez le mâle et aux ovaires chez la femelle, et sont le siège de la production des cellules reproductrices, les gamètes. Chez l'omble chevalier, la première maturité sexuelle est atteinte à 2-3 ans chez les mâles et à 3-4 ans chez les femelles (Bruslé et Quignard, 2001). Les analyses des teneurs en THg dans les gonades sont utilisées dans les études sur le transfert et/ou sur l'influence de ce métal dans le processus de reproduction des poissons (De Souza Lima *et al.*, 2002). La *Figure III.4* montre la concentration de mercure total dans les gonades pour un omble chevalier de longueur standard de 220 mm.

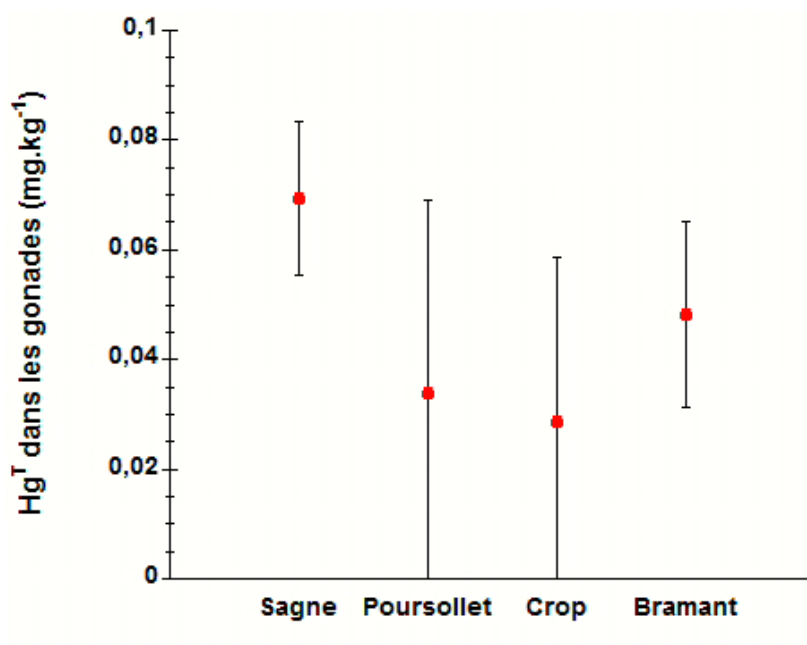


Figure III.4 : Comparaison de la concentration en mercure total dans les gonades des ombles chevaliers, pour une longueur standard de 220 mm.

Les concentrations retrouvées dans les gonades sont très largement inférieures aux concentrations enregistrées dans les autres organes, puisqu'elles ne sont jamais supérieures à 0,07 mg/Kg. Elles sont similaires aux résultats d'autres études sur d'autres espèces de poissons (Has-Schon *et al.*, 2006; Has-Schon *et al.*, 2008a; Has-Schon *et al.*, 2008b). Ceci

suggère donc que les gonades ne sont pas la cible préférentielle du mercure total par rapport au muscle ou au foie par exemple. En effet, c'est surtout le MeHg qui est considéré comme reprotoxique (Crump et Trudeau, 2009), et qui peut engendrer des lésions sur les gonades (Drevnick et Sandheinrich, 2003; Drevnick *et al.*, 2006). Il peut donc réduire le succès de reproduction chez certaines espèces de poissons (Matta *et al.*, 2001; Hammerschmidt *et al.*, 2002) .

1.4.3 Comparaison des concentrations de THg dans les lacs par organe

Après avoir étudié et comparé les concentrations en mercure total dans les organes entre les lacs, nous nous intéressons ici à la distribution du mercure total dans l'omble chevalier à une longueur standardisée à 220 mm, pour chaque lac. Pour chaque représentation, *G* signifie gonades, *M* signifie muscle, *Co* signifie cœur, *C* signifie cerveau et *F* signifie foie.

1.4.3.a Distribution du mercure total dans les organes pour le lac du Poursollet

Huit ombles chevalier sont été capturés dans le lac du Poursollet. La *Figure III.5* montre la distribution du mercure total dans les différents organes étudiés.

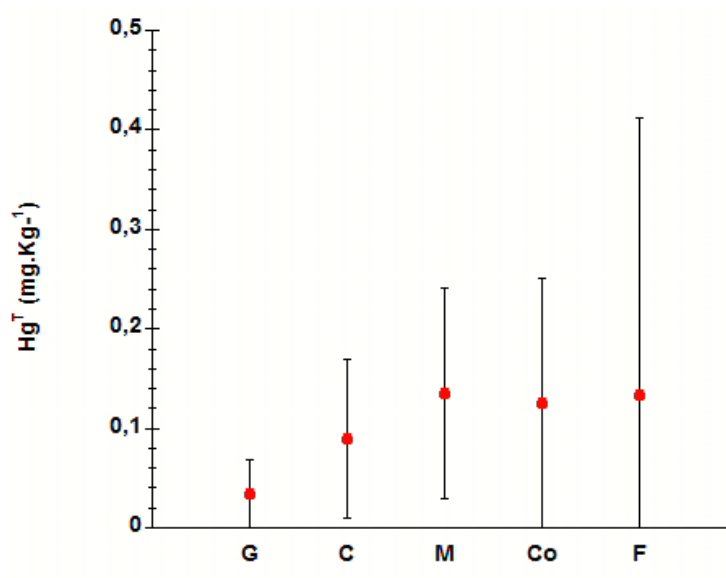


Figure III.5 : Distribution du mercure total dans les organes de l'omble chevalier (lac du Poursollet), pour une longueur standard de 220 mm.

La distribution de mercure total entre les organes est assez homogène et aucune différence significative n'existe. Le muscle présente la concentration en THg la plus élevée (0,14 mg/Kg), alors que les gonades ont la concentration en mercure total la plus faible (0,03 mg/Kg). La concentration en mercure total dans le cœur (0,13 mg/Kg), dans le muscle (0,14 mg/Kg), et dans le foie (0,13 mg/Kg) est similaire.

1.4.3.b Distribution du mercure total dans les organes pour le lac de Crop

Vingt-sept ombles chevaliers ont été capturés au lac de Crop durant la campagne de pêche réalisée en septembre 2008. La *Figure III.6* montre que les concentrations dans le muscle (0,21 mg/Kg), le cœur (0,21 mg/Kg) et le foie (0,35 mg/Kg) sont différentes de celles mesurées dans les gonades (0,03 mg/Kg), plus faible concentration mesurée. Le foie représente l'organe où la concentration est la plus élevée, ce qui peut se traduire par une ingestion récente de mercure. De plus, la concentration mesurée dans le muscle n'excède pas la valeur seuil de 0,5 mg/Kg, fixée par la Commission européenne (Règlement (CE) N°466/2006).

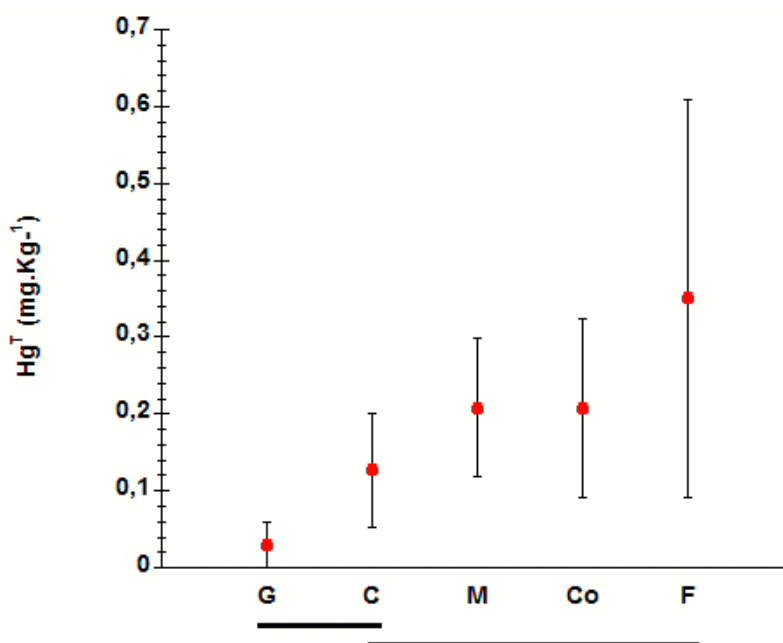


Figure III.6 : Distribution du mercure total dans les organes de l'omble chevalier (lac de Crop), pour une longueur standard de 220 mm

1.4.3.c Distribution du mercure total dans les organes pour le lac de La Sagne

Dix-huit ombles chevaliers ont été capturés dans le lac de La Sagne. Ce dernier est le lac où les concentrations en THg dans la colonne d'eau sont les plus élevées. Or, il a été montré que les poissons peuvent ingérer des métaux, soit par voie directe (eau), via les branchies, ou par voie trophique (nourriture) (Hall *et al.*, 1997; Ciardullo *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2010). La *Figure III.7* montre que des différences de concentrations existent entre les organes de l'omble chevalier pour une longueur standard de 220 mm. En effet, la concentration THg dans le foie (0,62 mg/Kg) est très nettement supérieure et différente à celle des autres organes. Ceci suggère qu'une ingestion récente de mercure, via l'eau et/ou la nourriture s'est produite. On n'observe aucune différence entre les concentrations mesurées dans le cerveau (0,19 mg/Kg), le cœur (0,26 mg/Kg), et le muscle (0,23 mg/Kg). En revanche, la concentration de mercure total dans les gonades (0,07 mg/Kg) est très inférieure et différente de celle des autres organes.

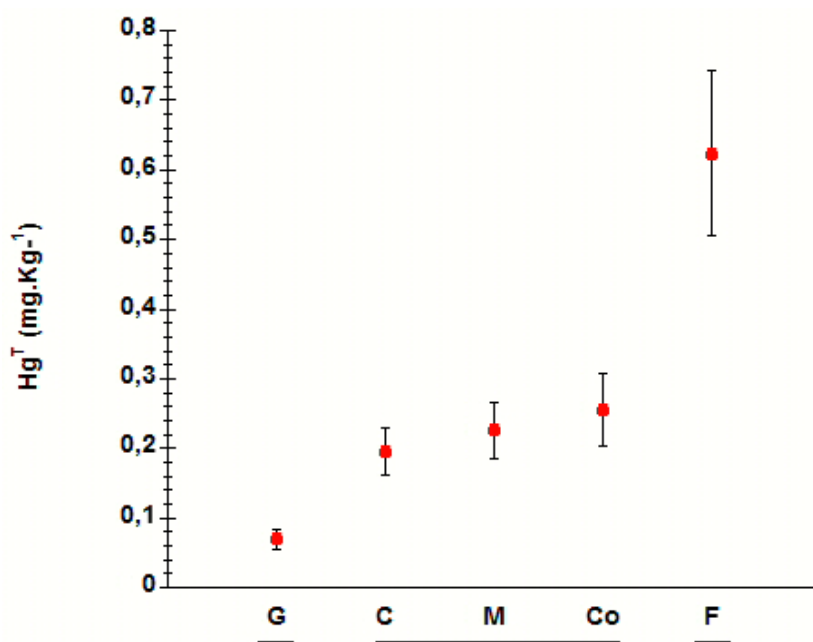


Figure III.7 : Distribution du mercure total dans les organes de l'omble chevalier (lac de La Sagne), pour une longueur standard de 220 mm

1.4.3.d Distribution du mercure total dans les organes pour le lac Bramant

Au lac Bramant, nous avons capturé 14 ombles chevaliers lors de la campagne d'été 2008. Les concentrations en mercure total mesurées dans les différents organes de l'omble chevalier (*Figure III.8*) sont relativement semblables à celles rencontrées dans les autres lacs. On note toutefois que la concentration en THg est différente entre les gonades (0,02 mg/Kg) et le foie (0,15 mg/Kg). En revanche aucune différence notable entre le cerveau (0,04 mg/Kg), le cœur (0,07 mg/Kg), le muscle (0,05 mg/Kg) et le foie (0,15mg/Kg). Le foie reste l'organe où la concentration en THg est la plus élevée, comme dans deux des lacs de l'étude (lac de Crop et lac de La Sagne).

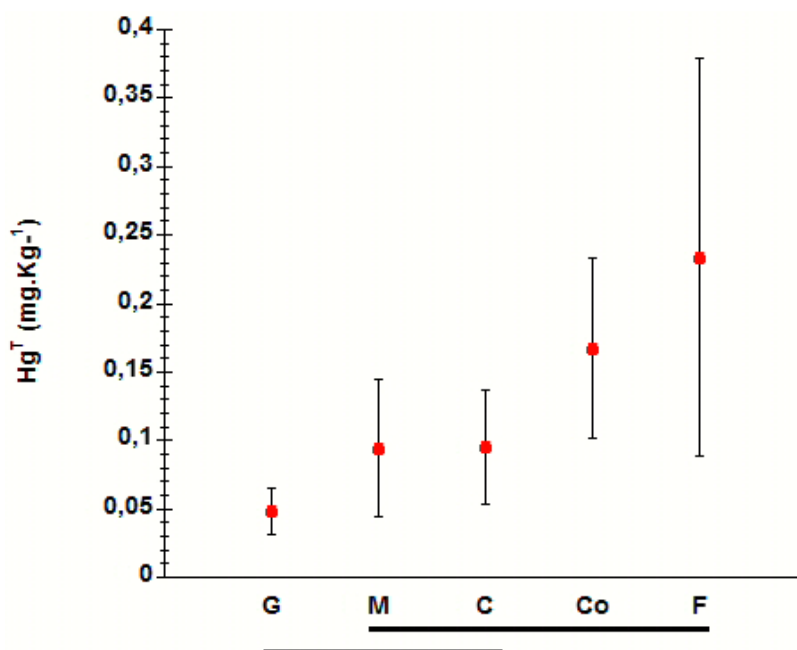


Figure III.8 : Distribution du mercure total dans les organes de l'omble chevalier (lac Bramant), pour une longueur standard de 220 mm

1.5 Conclusions

Ce chapitre présentant les données de mercure total dans différents organes de l'omble chevalier, a permis de mettre en évidence plusieurs résultats intéressants, à travers l'article 2, et les recherches concernant la distribution du mercure total dans différents organes de l'omble chevalier.

On constate que le faible niveau de concentration en mercure total dans le muscle des ombles chevaliers (article 2) peut être expliqué par les caractéristiques des bassins versants, et par un fort renouvellement des eaux, qui est initié au moment de la fonte du manteau neigeux. En effet, le faible temps de séjour du mercure dans la colonne d'eau, ainsi qu'une chaîne trophique courte expliquent ces concentrations. Les concentrations de mercure total mesurées dans la chair des poissons (0,14 mg/Kg pour le lac du Poursollet, 0,21 mg/Kg pour le lac de Crop, 0,23 mg/Kg pour le lac de La Sagne, et 0,09 mg/Kg pour le lac Bramant) ne dépassent pas la limite de 0,05 mg/Kg de poids frais autorisé par l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO, 1990). Or, Le muscle des poissons étant considérée comme un indicateur de la contamination, il est utilisé comme indice pour le transfert des contaminants aux populations consommatrices. Les ombles chevaliers de ces lacs ne présentent donc aucun danger pour les pêcheurs et consommateurs de cette espèce, poisson prisé dans ces lacs d'altitude.

Enfin, l'eau de ces lacs n'affiche pas de concentration en mercure total et en méthylmercure (article 2) importante, bien que des fortes teneurs de mercure total et de méthylmercure aient été mesurées dans la neige de surface de printemps et au moment de la fonte du manteau neigeux. Ceci s'explique notamment par un renouvellement important des eaux dans ces lacs en été, et par les caractéristiques particulières de leurs bassins versant (article 2).

Quant à la distribution du mercure dans les organes de l'omble chevalier, on note que très peu de différences existent entre les organes, mise à part pour les gonades, qui restent l'organe le moins contaminé en mercure total, d'après les résultats obtenus. En revanche, le foie des poissons présente des concentrations plus importantes que dans les autres organes, traduisant ainsi une ingestion récente de mercure, entraînant de ce fait un processus probable de détoxification du mercure.

Bien que l'impact des métaux lourds sur l'environnement soit particulièrement étudié par la communauté scientifique, beaucoup d'autres substances et composés chimiques, dont les composés perfluorocarbures (PFCs), font aujourd'hui l'objet de nombreuses études. Le prochain chapitre propose de comprendre l'origine et la distribution de mercure total et des PFCs dans le foie de certains poissons des quatre lacs de l'étude.

Références

- Bodaly RA, Rudd JWM, Fudge RJP, Kelly CA. Mercury concentrations in fish related to size of remote canadian shield lakes. *Can. J. Aquat. Sci.* 1993; 50: 980-987.
- Bruslé J, Quignard J-P. *Biologie des poissons d'eau douce européens*. Paris: TEC & DOC Lavoisier, 2001.
- Ciardullo S, Aureli F, Coni E, Guandalini E, Iosi F, Raggi A, et al. Bioaccumulation potential of dietary arsenic, cadmium, lead, mercury, and selenium in organs and tissues of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) as a function of fish growth. *J Agric Food Chem* 2008; 56: 2442-51.
- Cope WG, Wiener JG, Rada RG. Mercury Accumulation in Yellow Perch in Wisconsin Seepage Lakes: Relation to Lake Characteristics. *Environ. Tox. Chem.* 1990; 9: 931-940.
- Crump KL, Trudeau VL. Mercury-induced reproductive impairment in fish. *Environ Toxicol Chem* 2009; 28: 895-907.
- De Souza Lima RG, Jr., Araujo FG, Maia MF, da Silveira Braz Pinto AS. Evaluation of heavy metals in fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. *Environ Res* 2002; 89: 171-9.
- Drevnick PE, Roberts AP, Otter RR, Hammerschmidt CR, Klaper R, Oris JT. Mercury toxicity in livers of northern pike (*Esox lucius*) from Isle Royale, USA. *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol* 2008; 147: 331-8.
- Drevnick PE, Sandheinrich MB. Effects of dietary methylmercury on reproductive endocrinology of fathead minnows. *Environ Sci Technol* 2003; 37: 4390-6.
- Drevnick PE, Sandheinrich MB, Oris JT. Increased ovarian follicular apoptosis in fathead minnows (*Pimephales promelas*) exposed to dietary methylmercury. *Aquat Toxicol* 2006; 79: 49-54.
- Driscoll CT, Yan C, Schoeld CL, Munson R, Holsapple J. The mercury cycle and fish in the Adirondack lakes. *Environ. Sci. Technol.* 1994; 28: 136A-143A.
- Dufour E, Gerdeaux D, Corvi C, Khim-Heang S, Mariotti A. Assessment of the contaminant concentration variability among Lake Geneva Arctic char using stable isotopic composition ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$). *Environ Toxicol* 2001; 16: 185-91.
- Elia AC, Galarini R, Taticchi MI, Dorr AJ, Mantilacci L. Antioxidant responses and bioaccumulation in *Ictalurus melas* under mercury exposure. *Ecotoxicol Environ Saf* 2003; 55: 162-7.
- Gorski PR, Cleckner LB, Hurley JP, Sierszen ME, Armstrong DE. Factors affecting enhanced mercury bioaccumulation in inland lakes of Isle Royale National Park, USA. *Sci Total Environ* 2003; 304: 327-48.
- Hall BD, Bodaly RA, Fudge RJP, Rudd JWM, Rosenberg DM. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish. *Water, Air, and Soil Pollution* 1997; 100: 13-24.
- Hammerschmidt CR, Sandheinrich MB, Wiener JG, Rada RG. Effects of dietary methylmercury on reproduction of fathead minnows. *Environ Sci Technol* 2002; 36: 877-83.
- Has-Schon E, Bogut I, Kralik G, Bogut S, Horvatic J, Cacic M. Heavy metal concentration in fish tissues inhabiting waters of "Busko Blato" reservoir (Bosnia and Herzegovina). *Environ Monit Assess* 2008a; 144: 15-22.
- Has-Schon E, Bogut I, Rajkovic V, Bogut S, Cacic M, Horvatic J. Heavy metal distribution in tissues of six fish species included in human diet, inhabiting freshwaters of the

- Nature Park "Hutovo Blato" (Bosnia and Herzegovina). Arch Environ Contam Toxicol 2008b; 54: 75-83.
- Has-Schon E, Bogut I, Strelec I. Heavy metal profile in five fish species included in human diet, domiciled in the end flow of river Neretva (Croatia). Arch Environ Contam Toxicol 2006; 50: 545-51.
- Havelková M, Ladislav Dušek L, Némethová D, Poleszczuk G, Svobodová Z. Comparison of Mercury Distribution Between Liver and Muscle – A Biomonitoring of Fish from Lightly and Heavily Contaminated Localities. Sensors 2008; 8: 4095-4109.
- Kainz M, Lucotte M, Parrish CC. Relationships between organic matter composition and methyl mercury content of offshore and carbon-rich littoral sediments in an oligotrophic lake. Can. J. Fish. Aquat. Sci 2003; 6: 888-896.
- Le DQ, Nguyen DC, Harino H, Kakutani N, Chino N, Arai T. Distribution of trace metals and methylmercury in soft tissues of the freshwater eel *Anguilla marmorata* in Vietnam. Arch Environ Contam Toxicol 2010; 59: 282-90.
- Lucotte M, Schetagne R, Thérien N, Langlois C, Tremblay A. Mercury in the biogeochemical cycle : Natural environments and hydroelectric reservoirs of northern Québec. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1999.
- Matta MB, Linse J, Cairncross C, Francendese L, Kocan RM. Reproductive and transgenerational effects of methylmercury or Aroclor 1268 on *Fundulus heteroclitus*. Environ Toxicol Chem 2001; 20: 327-35.
- Mieiro CL, Pacheco M, Pereira ME, Duarte AC. Mercury distribution in key tissues of fish (*Liza aurata*) inhabiting a contaminated estuary-implications for human and ecosystem health risk assessment. J Environ Monit 2009; 11: 1004-12.
- Mieiro CL, Pacheco M, Pereira ME, Duarte AC. Mercury Organotropism in Feral European Sea Bass (*Dicentrarchus labrax*). Arch Environ Contam Toxicol 2010.
- Muir D, Braune B, DeMarch B, Norstrom R, Wagemann R, Lockhart L, et al. Spatial and temporal trends and effects of contaminants in the Canadian Arctic marine ecosystem: a review. Sci Total Environ 1999; 230: 83-144.
- Muir D, Wang X, Bright D, Lockhart L, Kock G. Spatial and temporal trends of mercury and other metals in landlocked char from lakes in the Canadian Arctic archipelago. Sci Total Environ 2005; 351-352: 464-78.
- Oliveira Ribeiro CA, Belger L, Pelletier E, Rouleau C. Histopathological evidence of inorganic mercury and methyl mercury toxicity in the arctic charr (*Salvelinus alpinus*). Environ Res 2002; 90: 217-25.
- Oliveira Ribeiro CA, Pelletier E, Pfeiffer WC, Rouleau C. Comparative Uptake, Bioaccumulation, and Gill Damages of Inorganic Mercury in Tropical and Nordic Freshwater Fish. Environmental research section A 2000; 83: 286-292.
- Parkman H, Meili M. Mercury in macroinvertebrates from Swedish forest lakes: Influence of lake type, habitat, life cycle, and food quality. Can. J. Fish. Aquat. Sci 1993; 50: 521-534.
- PNUE. Evaluation mondiale du mercure. PNUE - Substances chimiques Genève, Suisse, 2002.
- Riget F, Asmund G, Aastrup P. Mercury in Arctic char (*Salvelinus alpinus*) populations from Greenland. Sci Total Environ 2000; 245: 161-72.
- Riget F, Dietz R. Temporal trends of cadmium and mercury in Greenland marine biota. Sci Total Environ 2000; 245: 49-60.
- Riget F, Dietz R, Born EW, Sonne C, Hobson KA. Temporal trends of mercury in marine biota of west and northwest Greenland. Mar Pollut Bull 2007; 54: 72-80.

- Rognerud S, Grimalt JO, Rosseland BO, Fernandez P, Hofer R, Lackner R, et al. Mercury and organochlorine contamination in brown trout (*Salmo trutta*) and arctic charr (*Salvelinus alpinus*) from high mountain lakes in Europe and the Svalbard archipelago. *Water, Air, and Soil Pollution* 2005; 209–232.
- Simoneau M, Lucotte M, Garceau S, Laliberte D. Fish growth rates modulate mercury concentrations in walleye (*Sander vitreus*) from eastern Canadian lakes. *Environ Res* 2005; 98: 73-82.
- Swanson HK, Kidd KA. Mercury concentrations in Arctic food fishes reflect the presence of anadromous Arctic charr (*Salvelinus alpinus*), species, and life history. *Environ Sci Technol* 2010; 44: 3286-92.
- Tremblay G, Legendre P, Doyon JF, Verdon R, Schetagne R. The use of polynomial regression analysis with indicator variables for interpretation of mercury in fish data. *Biogeochemistry* 1998; 40: 189-201.
- Wang R, Wong MH, Wang WX. Mercury exposure in the freshwater tilapia *Oreochromis niloticus*. *Environ Pollut* 2010; 158: 2694-701.
- WHO. Environmental Health Criteria. Methylmercury. 101. WHO/IPCS, Geneva, Switzerland, 1990.
- Yang DY, Ye X, Chen YW, Belzile N. Inverse relationships between selenium and mercury in tissues of young walleye (*Stizosedion vitreum*) from Canadian boreal lakes. *Sci Total Environ* 2010; 408: 1676-83

Chapitre 2 : Origine et distribution du mercure et des composés perfluorocarbures (PFCs) dans le foie des poissons

2.1 Problématique

Les PFCs sont des composés synthétiques de la famille des fluorocarbures très stables et très utilisés dans les produits industriels. Ils sont également utilisés dans des produits courants, comme dans la fabrication d'emballages pour la nourriture ou de revêtements d'ustensiles ménagers. Ils sont aussi de plus en plus utilisés, comme agents adhésifs et comme imperméabilisants. Les PFCs sont également des produits dopants, puisqu'ils facilitent le transport de l'oxygène dans le sang.

Il est connu que les PFCs sont des composés volatils et de grands perturbateurs environnementaux. En effet, ils contribuent notamment à l'effet de serre, malgré qu'ils ne soient pas considérés comme dangereux pour la couche d'ozone, et participent largement à la contamination environnementale, de part le fait de leur volatilité. Par conséquent, de nombreuses instances politiques internationales ont tenté d'initier des accords internationaux limitant leur utilisation avant qu'ils ne deviennent un problème grave pour le climat. Les PFCs sont suivis et réglementés dans le cadre du Protocole de Kyoto, sous la forme d'une large classe de PFCs incluant les perfluorooctane sulfonate (PFOS) et les acides perfluorooctanoïque (PFOA). De plus, les PFCs risquent d'être classés comme perturbateurs endocriniens avérés, puisque une étude scientifique menée en 2009 a montré qu'un lien entre concentration de PFCs dans le sang et trouble de la fertilité féminine existait (Fei et al., 2009). Enfin, on sait que les PFCs ont déjà largement contaminé l'environnement via les eaux et/ou l'air, et qu'ils sont déjà détectés dans le sang et dans le corps de nombreux animaux (mammifères, oiseaux, amphibiens, poissons).

Or, à ce jour, aucune étude sur les PFCs dans des lacs d'altitude alpins n'a été réalisée. Quelles sont les teneurs en PFCs dans le foie des poissons des lacs alpins ? Existe-t-il une

corrélation entre mercure total et PFCs dans le foie des poissons des lacs alpins ? Quelle peut-être l'origine des PFCs dans les lacs d'altitude alpins ?

Pour répondre à ces questions, nous présentons dans ce chapitre les résultats d'une étude menée sur les quatre lacs alpins, étude qui a donné lieu à un article scientifique intitulé "Distribution of perfluoroalkyl compounds and mercury in fish liver from high-mountain lakes in France originating from atmospheric deposition" publié dans la revue *Environmental Chemistry*.

2.2 Présentation de l'article 3

L'article 3, propose une étude originale sur l'origine et la distribution du mercure et des PFCs dans le foie de certains poissons des quatre lacs de l'étude. Une portion de foie de 29 poissons, dont 20 ombles chevaliers (*Salvelinus alpinus*), 6 cristivomers ou Ombles du Canada (*Salvelinus namaycush*), 1 truite fario (*Salmo trutta fario*), et 2 truites arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) a été prélevé lors de la campagne de pêche réalisée en 2008 sur les quatre lacs de l'étude (lac du Poursollet, lac de Crop, lac de La Sagne, et lac Bramant). Toutes ces espèces, appartiennent à la famille des salmonidés.

Le but de cette étude est d'étudier l'influence des dépôts atmosphériques secs ou humides des PFCs et du mercure total dans les lacs de haute montagne, et d'évaluer l'importance des sources atmosphériques, par l'étude de deux classes de PFCs (PFCAs et PFSA) et du mercure total.

La mesure du mercure total dans le foie des poissons collectés, a été réalisée par spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide (Partie I §2.3.2.a) au sein du laboratoire EPOC d'Arcachon. Concernant la mesure des PFCs dans le foie, leur détection à été réalisée par chromatographie en phase liquide, couplée à un spectromètre de masse. La méthode d'analyse est décrite par Ahrens *et al.*, (2009).

Les principales conclusions de cette étude sont :

- Les concentrations des perfluorooctane sulfonate (PFOS) sont similaires dans les quatre lacs de l'étude, suggérant un dépôt atmosphérique homogène entre les lacs.

- La distribution spatiale des perfluorocarboxylates (PFCAs) et du mercure total est fortement influencée par différentes sources d'émissions locales, probablement situées près de la ville de Grenoble, suggérant que le mercure total et les PFCAs ont des voies de transport et de bioaccumulation similaires.

2.3 Article 3: Distribution of perfluoroalkyl compounds and mercury in fish liver from high-mountain lakes in France originating from atmospheric deposition

L'article présenté ci-dessous est le fruit d'une collaboration avec une équipe de recherche allemande. Pour cet article, j'ai établi avec précision la stratégie d'échantillonnage, l'échantillonnage, et j'ai également participé à la rédaction, notamment dans la parties « Experimental ».

Distribution of perfluoroalkyl compounds and mercury in fish liver from high-mountain lakes in France originating from atmospheric deposition

Lutz Ahrens,^{A,B,F} Nicolas Maruszczak,^{C,D} Janne Rubarth,^{A,E}
Aurélien Dommergue,^C Rachid Nedjai,^D
Christophe Ferrari^C and Ralf Ebinghaus^A

^AInstitute for Coastal Research, GKSS Research Centre Geesthacht, D-21502 Geesthacht, Germany.

^BAtmospheric Science and Technology Directorate, Environment Canada, Toronto, M3H 5T4, Canada.

^CLaboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, F-38402 St Martin Dheres, France.

^DLaboratoire Politiques publiques, Action Politique Territoires, F-38100 Grenoble, France.

^EInstitute of Inorganic and Analytical Chemistry, Friedrich-Schiller-University of Jena, D-07743 Jena, Germany.

^FCorresponding author. Email: lutz.ahrens@ec.gc.ca

Environmental context. Perfluoroalkyl compounds and mercury are of rising concern because of their persistency, bioaccumulation potential and possibly adverse effects on humans and wildlife. In the present study, perfluoroalkyl compounds and mercury were quantified in fish liver from high-mountain lakes in which the contamination originated from atmospheric deposition. This study improves our understanding of atmospheric transport and deposition of these contaminants.

Abstract. Perfluoroalkyl compounds (PFCs) and total mercury (THg) were investigated in fish liver collected from four high-mountain lakes in the French alps in which the water was fed only by atmospheric deposition. Concentrations of various PFCs, including C₉–C₁₅ perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) were quantified. The PFOS concentration was similar in all high-mountain lakes with mean concentrations ranging from 3.61–4.24 ng g⁻¹ wet weight (ww) indicating homogeneous atmospheric deposition. Conversely, the spatial distribution of PFCAs and THg was strongly influenced from a different emission source, which is probably the city of Grenoble, which resulted in significantly higher concentration levels of \sum PFCAs in three lakes ($P < 0.001$) and of THg in two lakes ($P < 0.05$) located easterly from Grenoble. Furthermore, the positive correlation between PFCAs and THg suggest similar transport and bioaccumulation pathways. The contribution of the longer chain PFCAs decreased with increasing distance from the local source area of Grenoble, which could be attributed to their less pronounced transport potential. Results from this study demonstrate that the contamination of PFCs and THg in the fish of the high-mountain lakes originated from atmospheric deposition and subsequent bioaccumulation.

Introduction

Perfluoroalkyl compounds (PFCs) and mercury contamination of fish in aquatic ecosystems is of rising concern globally and can have adverse effects on human and wildlife.^[1,2] PFCs with a chain length longer than C₂ are exclusively man-made chemicals (e.g. trifluoroacetic acid (TFA) with a chain length of C₂ also has natural sources),^[3] whereas the distribution of mercury is affected by natural and anthropogenic sources. On a global basis, anthropogenic mercury emissions (e.g. coal-fired energy production, waste combustion and cement production)^[4] have been similar to natural sources since the industrial period.^[5,6] PFCs have been widely used in a lot of consumer products because of their unique physicochemical properties such as polymerisation aids and stain repellents on carpets, textiles, leather, and paper products for over 50 years.^[7]

Mercury is subject to long-range atmospheric transport,^[5] whereas three main hypotheses have been proposed for the long-range transport for PFCs. First, PFCs could be transported directly by oceanic currents or by means of sea spray.^[8,9] Second, neutral, volatile precursors, such as fluorotelomer alcohols (FTOHs), fluorinated sulfonamides, and sulfonamidoethanols (FOSAs and FOSEs), could undergo long-range atmospheric transport and be degraded in remote regions to perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) and perfluoroalkyl sulfonates (PFSAs),^[10] or third, direct atmospheric gas phase or aerosol-mediated transport of PFCAs and PFSAs is possible.^[8,11,12] The last two hypotheses are supported by the determination of precursors in urban and remote atmosphere and PFCAs/PFSAs in aerosols.^[13,14] In addition, PFCAs and PFSAs were detected in arctic snow samples, which indicates a

direct atmospheric deposition of these compounds or a degradation of their volatile precursors.^[15]

Atmospheric deposition of mercury is widely considered to be the primary input pathway to the aquatic ecosystem.^[16,17] After methylation, mercury can bioaccumulate in the aquatic food web.^[5] PFSAs and longer chain PFCAs have also a high bioaccumulation potential,^[18] but little is known about the influence of atmospheric deposition on the PFC contamination in the aquatic environment.

The aim of this study is to investigate the influence of the atmospheric deposition of PFCs and total mercury (THg) in high-mountain lakes. For this purpose, fish liver samples were collected from four high-mountain lakes that had no direct source for PFCs and THg and therefore receive these contaminants mainly by wet or dry atmospheric deposition. Three of the four high-mountain lakes are located to the east of an urban area and are probably influenced by its emissions, because of the dominating westerly wind in this area. The fourth lake is located in the south and is more preserved from anthropogenic inputs. The spatial distribution of two PFC classes (i.e. PFCAs and PFSAs) and THg were compared in the four lakes to assess the importance of atmospheric sources of PFCs and THg to remote aquatic ecosystems.

Experimental

Sample collection

The fish liver samples ($n = 29$) were collected in high-mountain lake 1 (Lac de Crop, 45°12'28"N, 5°59'16"E), lake 2 (Lac de la Sagne, 45°13'15"N, 6°04'33"E) and lake 3 (Lac Bramant, 45°12'00"N, 6°10'35"E) to the east of Grenoble and lake R (Lac du Poursollet, 45°03'08"N, 5°54'00"E) as a reference lake to the south of Grenoble in 2008 (see Fig. A1 in the Accessory publication). Grenoble is situated at the foot of the French Alps with a population of ~530 000 (2009). The industry in Grenoble composes mainly one waste incineration plant and a few chemical and microelectronic industries. The altitude of lakes 1, 2, 3 and R is 1906, 2067, 2448 and 1649 m above sea level (ASL) respectively, and their distance from Grenoble is ~20, ~27, ~35 and ~21 km respectively. The lakes are enclosed and receive all their water from precipitation or melt water. In addition, there are no tourist activities (e.g. skiing) close to the lakes and their access by people is insignificant. The fish samples were collected by trawling the lakes and the hepatic tissue was sampled from Lake trout (*Salvelinus namaycush*), Arctic char (*S. alpinus*), brown trout (*Salmo trutta fario*), and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). All tissue samples were taken with stainless steel instruments, placed into polypropylene (PP) bags and stored in a -20°C freezer until analysis.

Extraction and analysis

THg concentrations in the liver fish samples were determined by atomic absorption spectrometry according to the EPA Method 1631.^[19] The liver samples were dried by thermal decomposition at 750°C, and analysed using a LECO AMA 254.

The standards and reagents for the PFC analysis have been previously reported.^[20] The target analytes include 33 ionic PFCs (i.e. PFCAs, PFSAs, perfluoroalkyl sulfonates (PFSiAs), fluorotelomer carboxylic acids (FTCAs) and unsaturated fluorotelomer carboxylic acids (FTUCAs)) as well as 7 neutral PFC precursors (i.e. fluorinated sulfonamides, and sulfonamidoethanols). Liver sample extraction for PFC analysis was based on the solid-liquid extraction method described by Powley

et al.^[21] with a modified cleanup step.^[20] The separation and detection of PFCs were performed by liquid chromatography with a tandem mass spectrometer interfaced with an electrospray ionisation source in a negative-ion mode (LC(-)ESI-MS/MS) as previously described.^[20] Quantification was done using response factors calculated by a ten-point calibration curve (1, 5, 10, 25, 50, 100, 500, 1000, 2000 and 3000 pg injected). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) showed more than one peak in the chromatogram, which is a result of the presence of branched isomers resulting from the production process.^[22] These branched isomers were not quantified because of the lack of calibration standards, instead the area of the branched isomers were compared with the linear isomer.

Quality assurance

The analytical quality of the laboratory has been approved in interlaboratory studies of PFCs in fish tissue.^[23] As standard procedure, blanks, instrument detection limits (IDLs), method quantitation limits (MQLs), and recoveries of spiked samples were examined. A variety of laboratory products contain fluoropolymers such as polytetrafluoroethylene (PTFE).^[24] All fluorinated or mercury materials that could come into contact with the sample during the sampling, sample preparation, and instrumental analysis were removed. All procedure blanks, which were extracted in the same manner as the samples, were below the MQL. The MQL for PFCs ranged between 0.17 and 0.46 ng g⁻¹ wet weight (ww) (see Table A1 in the Accessory publication). A standard biological reference material (TORT-2, lobster hepatopancreas, from NRCC-CNRC, Ottawa, Canada) was used for the THg analysis for every batch of ten liver samples.

Statistical analyses were performed using *SPSS for Windows* (version 16) and *Microsoft Excel* at a significance level of $\alpha = 0.05$. For statistical analyses the PFC and THg data were natural-log-transformed and levels were corrected based on the standardised fish length (mean fish length was 260 mm, for details see Accessory publication). A Pearson correlation analysis was used for correlations between individual compound concentrations and a Student's *t*-test was used to assess significant correlations between PFC and THg concentrations in the different lakes.

Results and discussion

Spatial distribution of PFCs

An overview of the PFC concentrations in livers of individual fish species is shown in Table 1. No significant differences were observed between the different fish species and the PFC pattern within the respective lakes ($P > 0.05$) (see Fig. A2 in the Accessory publication), for this reason the statistical analyses were performed including all fish species. In this study, 8 of 40 target analytes were found (i.e. PFOS and C₉-C₁₅ PFCAs). PFOS was the only compound that could be found in all samples, whereas perfluorooctanoate (PFOA) was not detected because of its low bioaccumulation potential.^[18]

The mean \sum PFC concentration in lakes 1, 2 and 3 was 20.7, 36.1 and 28.8 ng g⁻¹ ww respectively. A significantly lower \sum PFC mean concentration was found in lake R with 0.41 ng g⁻¹ ww ($P < 0.001$, see Fig. 1). These data suggest an atmospheric transport of PFC or their precursors like the FTOHs^[10,11] from the westerly source area of Grenoble city, and deposition in the easterly lakes 1-3. However, the formation of PFCAs by the degradation of their precursors decrease with

Table 1. Average concentrations (ranges) of individual perfluoroalkyl compounds (PFCA) and total mercury (THg) in liver tissue and average fish length \pm standard deviation of different fish species from high-mountain lakes in France

Concentrations are given in nanograms per gram (wet weight). Fish length is given in millimetres. <x, below the respective method detection limit (MDL). The values in parentheses refer to the minimum and maximum concentration levels. See text for definition of different PFCA measured. ASL, above sea level

Lake	PFOS	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTriDA	PFTeDA	PFPeDA	THg	Fish length
Lake 1 (Lac de Crop, 1906 m ASL)										
Lake trout (<i>n</i> = 4)	3.91 (0.94–9.30)	0.2 (<0.05–0.55)	2.32 (0.71–5.06)	6.43 (2.65–14.5)	3.2 (0.68–7.83)	4.09 (0.8–10.8)	3.73 (<0.13–11.9)	1.5 (<0.07–5.02)	498 (172–822)	424 \pm 198
Lake trout or Arctic char (<i>n</i> = 1)	3.13	<0.05	2.55	8.00	5.24	3.10	<0.13	<0.07	129	425
Lake 2 (Lac de la Sagne, 2067 m ASL)										
Arctic char (<i>n</i> = 3)	4.1 (2.24–7.17)	0.89 (<0.05–1.38)	4.77 (3.88–5.69)	9.05 (7.26–10.2)	4.14 (3.04–4.89)	3.83 (2.35–4.88)	3.45 (2.21–5.88)	<0.07	387 (339–427)	210 \pm 18
Brown trout (<i>n</i> = 1)	4.13	<0.05	11.4	30.0	10.92	9.27	6.52	2.97	914	525
Rainbow trout (<i>n</i> = 1)	4.78	2.33	7.65	9.01	3.35	5.43	3.35	<0.07	512	275
Lake 3 (Lac Bramant, 2448 m ASL)										
Arctic char (<i>n</i> = 8)	3.31 (1.55–5.09)	1.99 (<0.05–4.3)	5.96 (<0.11–11.4)	10.7 (<0.09–30.0)	3.03 (<0.06–10.9)	2.9 (<0.08–9.27)	1.26 (<0.13–6.52)	0.48 (<0.07–2.97)	208 (37–372)	254 \pm 11
Lake trout (<i>n</i> = 2)	5.46 (4.37–6.55)	3.89 (1.72–6.06)	12.2 (6.59–17.8)	18.4 (7.33–29.4)	4.72 (1.30–8.13)	4.38 (1.13–7.63)	0.31 (<0.13–0.61)	<0.07	89 (68–110)	24.3 \pm 46
Rainbow trout (<i>n</i> = 1)	2.33	0.9	5.10	8.45	1.8	1.42	0.62	<0.07	81	27
Lake R (Lac du Poursollet, 1649 m ASL)										
Arctic char (<i>n</i> = 7)	4.61 (2.00–8.95)	<0.05	<0.11	0.17 (<0.09–1.19)	<0.06	0.07 (<0.08–0.52)	<0.13	<0.07	100 (70–136)	277 \pm 18

increasing content of nitrogen oxide (NO_x) in the atmosphere, which can therefore be ruled out as an important input mechanism in this geographical region.^[10,25,26] After deposition the longer chain PFCAs can be accumulated in the fish of the lakes.^[18] Lakes 1–3 were influenced by Grenoble because of the prevailing westerly wind direction in this region and the atmosphere background concentration, whereas lake R in the south of Grenoble was therefore practically only influenced by the background levels and not by atmospheric emissions from the city. However, the processes of transport are more complex and can be influenced by the weather conditions. During winter time, pollutants are mostly confined in the Grenoble valley, because of the strong temperature inversion, whereas as soon as the air warms in spring and summer, the boundary layers are well mixed and thus the emissions from the city can reach higher altitudes. A completely different spatial distribution was found for PFOS, for which no significant differences were observed between the four lakes with a concentration range of 3.61–4.24 ng g^{-1} ww. These data suggest that PFOS originated not mainly from the industrial area of Grenoble, but rather is present in the atmosphere at a nominal homogeneous concentration. Because of the global phase-out of perfluorooctane sulfonyl fluoride (POSF) by the 3M Co. in 2002, emissions from consumer use and disposal have dominated^[27] and thus a more homogeneous distribution of PFOS or their precursors in the atmosphere can be assumed. Concentrations of PFCAs in lakes 1–3 were similar to concentrations in Lake trouts from the Great Lakes, but the concentrations of PFOS were 5–35 times higher in the Great Lakes than in this study^[28] indicating that direct emissions, such as from waste water treatment plants, are the major source of PFOS into the aqueous environment.^[29] Higher PFOS concentrations were also found in smallmouth (*Micropterus dolomieu*) and largemouth bass (*M. salmoides*) from remote mountain lakes in the New York State (14–207 ng g^{-1} ww), but contrary to this study, they also detect PFOA (< 1.5–6.1 ng g^{-1} ww).^[30] Similar to this study, perfluoroundecanoate (PFUnDA) was the predominant PFCa in melon-headed whales (*Peponocephala electra*) from the Japanese Coast and skipjack tuna (*Katsuwonus pelamis*) collected from the Sea of Japan, the East China Sea, the Indian Ocean, and the Western North Pacific Ocean.^[31,32] Interestingly, the PFOS concentration in the skipjack tuna correlated with the PFOS levels in the seawater indicating the high bioaccumulation potential of PFOS.

Ultimately, the PFC and THg contamination of the fish in high-mountain lakes originated from atmospheric deposition.

A previous study reported increasing FTOH and FOSE concentrations with altitude (800–2740 m ASL), conversely, concentration levels of PFCAs and PFSA in lake water did not increase with the altitude.^[33] In this study, the altitude of the lakes played a minor role because of their similarity (1649–2448 m ASL).

Interestingly, PFOS contained a sum contribution of $13.5 \pm 7.4\%$ branched isomers, whereas for the PFCAs no branched isomers were observed. It was previously hypothesised that the presence of branched isomers may indicate exposure from historical releases of electrochemical fluorination (ECF) manufacturing processes^[34] or may be a sign of local ECF production, whereas the presence of exclusively linear isomers indicate that it results from telomerisation processes. However, the isomeric pattern was also influenced by their different physical and partitioning properties. For example, branched PFOAs tended to partition more to aerosols, whereas the linear PFOA has a greater potential to partition in the gas phase.^[8] The absence of branched PFCAs could support the hypothesis of gas-phase transport as the source of contamination or it could be attributed to the faster elimination of branched PFCa isomers in comparison to the corresponding linear isomers.^[35] Therefore, the isomer profiles in biota may not represent the isomer profile in the exposure medium and cannot be used for tracking sources of PFC exposure.

PFC composition profile

In lakes 1–3 the highest contribution had PFUnDA with $\sim 33\%$ followed by perfluorodecanoate (PFDA) with $\sim 17\%$ and PFOS with $\sim 15\%$ based on the \sum PFC concentration (see Fig. A3 in the Accessory publication). The contribution of the PFCAs increased with increasing chain length (C_9 – C_{11}), but decreased with a chain length between C_{11} and C_{15} . Conversely to the three lakes located to the east of Grenoble, perfluorononanoate (PFNA), PFDA, perfluorododecanoate (PFDoDA), perfluorotetradecanoate (PFTeDA) and perfluorotridecanoate (PFPeDA) were not detected in lake R, whereas PFOS became the predominant compound with a contribution of over 90%.

Interestingly, the composition of PFNA, PFDA and PFUnDA increased with increasing distance from Grenoble from 0.63 to 6.9% for PFNA, from 9.6 to 22% for PFDA and from 27 to 37% for PFUnDA, whereas the contribution of longer chain PFCAs (C_{12} – C_{15}) decreased (see Fig. A4 in the Accessory publication). This spatial distribution pattern indicates compound-specific transport behaviour for PFCAs depending on their physico-chemical properties. According to the stronger sorption of

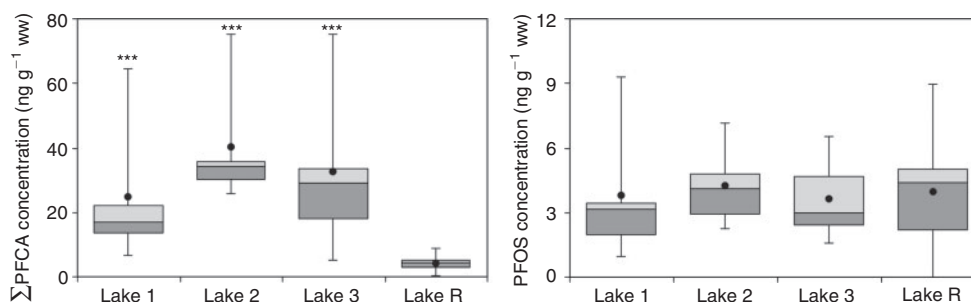


Fig. 1. Sum of C_9 – C_{15} perfluoroalkyl carboxylates (\sum PFCa) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) concentration in fish liver in lakes 1–3 and R. \sum PFCa concentrations in lakes 1–3 are significantly higher than in lake R ($P < 0.001$ (***)), whereas the concentration levels of PFOS was statistically not different in all lakes. Mean concentrations are indicated as a black circle, whereas the boxes show 25 and 75 percentiles and medians.

longer chain PFCAs to particles,^[36] their transport potential is expected to be less pronounced than the shorter chain PFCAs.

The PFCa in fish liver showed the typical odd–even pattern with higher concentrations of the odd number of carbons than the next shorter even carbon homologues (i.e. PFUnDA > PFDA and PFTriDA > PFDoDA) that was reported previously.^[31,37] It has been interpreted that the degradation of FTOHs is the main source of exposure for this pattern.^[10] However, the odd–even pattern can also originate from direct atmospheric transport of PFCAs or the higher bioaccumulation potential of the longer chain PFCAs.^[18] Thus, the homologue pattern cannot support the hypothesis that the PFCa exposure in fish originated from the degradation of FTOHs.

Comparison of the PFC and THg concentrations

A comparison of the \sum PFCs with the THg concentration is shown in Fig. 2. Significantly higher mean concentrations of THg were found in lakes 1 (424 ng g⁻¹ ww) and 2 (517 ng g⁻¹ ww) in comparison to lake R (100 ng g⁻¹ ww, $P < 0.05$ and $P < 0.001$

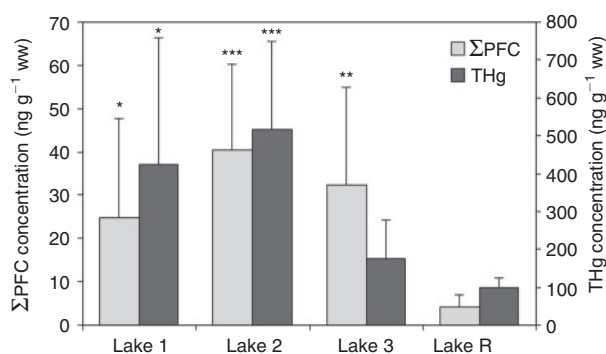


Fig. 2. Comparison of the mean concentrations of the sum of perfluoroalkyl compounds (\sum PFCs) and total mercury (THg) in fish liver in lakes 1–3 and R. Asterisks indicate significant differences from lake R at $P < 0.05$ (*), $P < 0.01$ (**) and $P < 0.001$ (***) respectively.

respectively). But the THg concentration in lake 3 (175 ng g⁻¹ ww) and R was not significantly different. The higher THg concentration in lakes 1 and 2 corresponds to the higher \sum PFC concentrations in these lakes. No significant correlation was found between THg and \sum PFC concentrations: however, the concentrations of THg and PFCAs were significantly correlated ($P < 0.05$). This indicates that THg and PFCAs had a similar source, which is possibly the area of Grenoble. However, mercury concentrations in the lakes could be influenced from high variable background contamination of mercury in the sediment of the lakes,^[38] snow melting^[39] and physicochemical factors such as organic material, pH, sulphur cycling and biological productivity.^[16] The mercury concentrations in the fish of this study are in the range of neurological diseases,^[40] whereas the PFC concentration may not be harmful for the fish; however, the toxicity of PFCs in fish is poorly understood.^[2] Ultimately, the contamination of PFCs and THg originated from atmospheric deposition and subsequent bioaccumulation in the fish of the high-mountain lakes. Point sources for THg were a waste incinerating plant and a chlor-alkali electrolysis plant located in Grenoble, whereas for PFCs the identification of the sources is difficult^[13] because it is not clear whether diffuse sources (e.g. emissions from houses) or point sources (e.g. textile industry) were responsible for the emissions.

Conclusions

Until now, no reference data have been available for levels of PFCs in fish from high-mountain lakes where the input of PFCs is exclusively based on atmospheric deposition. The results indicate that atmospheric deposition of PFOS or their precursors in high-mountain lakes is homogeneous whereas the deposition of PFCAs and THg depends strongly on local contamination sources. The positive correlation between PFCAs and THg indicate similar transport and bioaccumulation pathways. Therefore, atmospheric distribution processes should not be overlooked when the environmental fate of PFCs is investigated

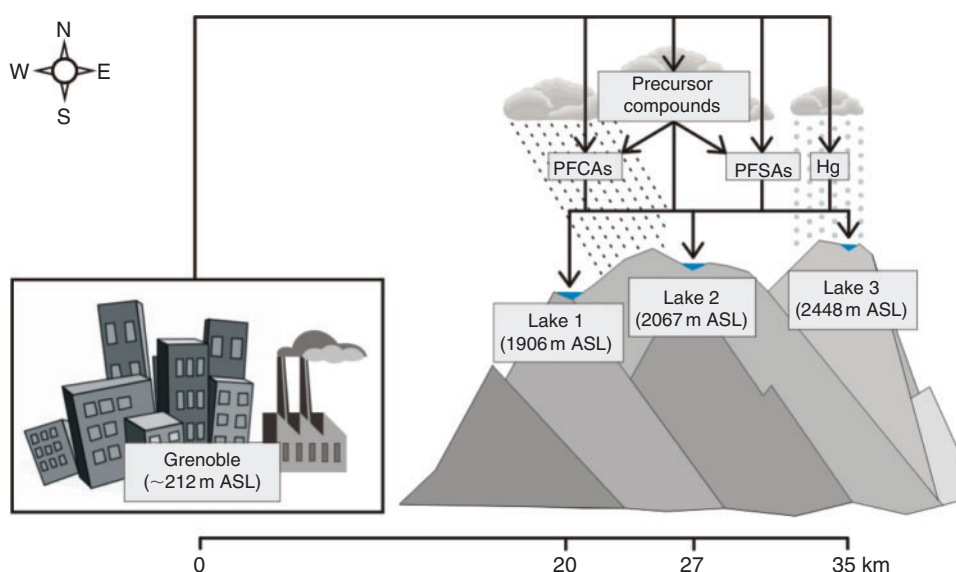


Fig. 3. Map showing the sampling locations of the fish liver in the three high mountains lakes 1, 2 and 3 easterly of Grenoble, France, and the proposed transport route of perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) and perfluoroalkyl sulfonates (PFSA), their precursor compounds and mercury (Hg). Neutral, volatile precursor compounds can be atmospherically degraded to PFCAs and PFSA, the final breakdown products. (ASL, above sea level.)

(see Fig. 3). However, uncertainties in the flux estimates are large and continued laboratory and field studies are required to understand the mechanisms responsible for the fluxes of PFCs between the atmosphere and the high-mountain lakes. In particular, dry deposition of particles and volatilisation of PFCs from the lake surfaces are the major sources of uncertainty for mass balance calculations.

Accessory publication

Additional information about the quality assurance, sampling campaign, overview of PFC and mercury concentrations, PFC composition profile and spatial distribution is available in the Accessory publication (see http://www.publish.csiro.au/?act=view_file&file_id=EN10025_AC.pdf).

Acknowledgements

The authors thank the Conseil Général de l'Isère for its financial support for this study in the frame of the CECALM (Contamination des Ecosystème ALpins par le Mercure) project. They also thank the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), the University Joseph Fourier and the Institut Universitaire de France for their financial support. The authors finally thank Jean-Charles Massabuau and Régine Maury-Brachet for their help with THg analyses.

References

- [1] T. W. Clarkson, The three modern faces of mercury. *Environ. Health Perspect.* **2002**, *110*, 11.
- [2] C. Lau, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens, J. Seed, Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol. Sci.* **2007**, *99*, 366. doi:10.1093/TOXSCI/KFM128
- [3] H. Frank, E. H. Christoph, O. Holm-Hansen, J. L. Bullister, Trifluoroacetate in ocean waters. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 12. doi:10.1021/ES0101532
- [4] L. D. Hylander, M. Meili, 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Sci. Total Environ.* **2003**, *304*, 13. doi:10.1016/S0048-9697(02)00553-3
- [5] W. F. Fitzgerald, D. R. Engstrom, R. P. Mason, E. A. Nater, The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1. doi:10.1021/ES970284W
- [6] N. Pirrone, P. Costa, J. M. Pacyna, R. Ferrara, Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 2997. doi:10.1016/S1352-2310(01)00103-0
- [7] E. Kissa, *Fluorinated Surfactants and Repellents* **2001** (Marcel Dekker: New York).
- [8] C. J. McMurdo, D. A. Ellis, E. Webster, J. Butler, R. D. Christensen, L. K. Reid, Aerosol enrichment of the surfactant PFO and mediation of the water-air transport of gaseous PFOA. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 3969. doi:10.1021/ES7032026
- [9] J. Armitage, I. T. Cousins, R. C. Buck, K. Prevedouros, M. H. Russell, M. Macleod, S. H. Korzeniowski, Modeling global-scale fate and transport of perfluorooctanoate emitted from direct sources. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 6969. doi:10.1021/ES0614870
- [10] D. A. Ellis, J. W. Martin, S. A. Mabury, A. O. De Silva, M. D. Hurley, M. D. Sulbaek Anderson, T. J. Wallington, Degradation of fluorotelomer alcohols: a likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 3316. doi:10.1021/ES049860W
- [11] E. Webster, D. A. Ellis, L. K. Reid, Modeling the environmental fate of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanoate: an investigation of the role of individual species partitioning. *Environ. Toxicol. Chem.* **2010**, *29*, 1466. doi:10.1002/ETC.181
- [12] E. Webster, D. A. Ellis, Potential role of sea spray generation in the atmospheric transport of perfluorocarboxylic acids. *Environ. Toxicol. Chem.* **2010**, *29*, 1703. doi:10.1002/ETC.228
- [13] A. Jahnke, L. Ahrens, R. Ebinghaus, C. Temme, Urban versus remote air concentrations of fluorotelomer alcohols and other polyfluorinated alkyl substances in Germany. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 745. doi:10.1021/ES0619861
- [14] J. L. Barber, U. Berger, C. Chaemfa, S. Huber, A. Jahnke, C. Temme, K. C. Jones, Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe. *J. Environ. Monit.* **2007**, *9*, 530. doi:10.1039/B701417A
- [15] C. J. Young, V. I. Furdul, J. Franklin, R. M. Koerner, D. C. Muir, S. A. Mabury, Perfluorinated acids in arctic snow: new evidence for atmospheric formation. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 3455. doi:10.1021/ES0626234
- [16] C. R. Hammerschmidt, W. F. Fitzgerald, Methylmercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 7764. doi:10.1021/ES061480I
- [17] J. G. Wiener, B. C. Knights, M. B. Sandheinrich, J. D. Jeremiason, M. E. Brigham, D. R. Engstrom, L. G. Woodruff, W. F. Cannon, S. J. Balogh, Mercury in soils, lakes, and fish in voyageurs national park (Minnesota): importance of atmospheric deposition and ecosystem factors. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 6261. doi:10.1021/ES060822H
- [18] J. W. Martin, S. A. Mabury, K. R. Solomon, D. C. G. Muir, Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, *22*, 196.
- [19] *Method 1631, Revision E: Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry. EPA-821-R-02-019* **2002**, pp. 1–38. (United States Environmental Protection Agency: Washington, DC).
- [20] L. Ahrens, U. Siebert, R. Ebinghaus, Total body burden and tissue distribution of polyfluorinated compounds in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the German Bight. *Mar. Pollut. Bull.* **2009**, *58*, 520. doi:10.1016/J.MARPOLBUL.2008.11.030
- [21] C. R. Powley, S. W. George, T. W. Ryan, R. C. Buck, Matrix effect-free analytical methods for determination of perfluorinated carboxylic acids in environmental matrixes. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 6353. doi:10.1021/AC0508090
- [22] J. P. Giesy, K. Kannan, Peer reviewed: perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 146A. doi:10.1021/ES022253T
- [23] S. P. J. Van Leeuwen, C. P. Swart, J. De Boer, Significant improvements in the analysis of perfluorinated compounds in water and fish: results from an interlaboratory method evaluation study. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 401. doi:10.1016/J.CHROMA.2008.11.029
- [24] N. Yamashita, K. Kannan, S. Taniyasu, Y. Horii, T. Okazawa, G. Petrick, T. Gamo, Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 5522. doi:10.1021/ES0492541
- [25] T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. Xia, D. J. Wuebbles, S. Sillman, A. Ito, J. E. Penner, D. A. Ellis, J. Martin, S. A. Mabury, O. J. Nielsen, M. P. Sulbaek Anderson, Formation of C₇F₁₅COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 924. doi:10.1021/ES051858X
- [26] M. B. Blanco, I. Bejan, I. Barnes, P. Wiesen, M. A. Teruel, Atmospheric photooxidation of fluoroacetates as a source of fluorocarboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 2354. doi:10.1021/ES903357J
- [27] A. G. Paul, K. C. Jones, A. J. Sweetman, A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 386. doi:10.1021/ES802216N
- [28] V. I. Furdul, N. L. Stock, D. A. Ellis, C. M. Butt, D. M. Whittle, P. W. Crozier, E. J. Reiner, D. C. Muir, S. A. Mabury, Spatial distribution of perfluoroalkyl contaminants in lake trout from the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 1554. doi:10.1021/ES0620484
- [29] S.-K. Kim, K. Kannan, Perfluorinated acids in air, rain, snow, surface runoff, and lakes: relative importance of pathways to contamination of urban lakes. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 8328. doi:10.1021/ES072107T

- [30] E. Sinclair, D. T. Mayack, K. Roblee, N. Yamashita, K. Kannan, Occurrence of perfluoroalkyl surfactants in water, fish, and birds from New York State. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2006**, *50*, 398. doi:10.1007/S00244-005-1188-Z
- [31] K. Hart, K. Kannan, L. Tao, S. Takashani, S. Tanabe, Skipjack tuna as a bioindicator of contamination by perfluorinated compounds in the oceans. *Sci. Total Environ.* **2008**, *403*, 215. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2008.05.035
- [32] K. Hart, K. Kannan, T. Isobe, S. Takashani, T. Yamada, A. Miyazaki, S. Tanabe, Time trends and transplacental transfer of perfluorinated compounds in melon-headed whales stranded along the Japanese coast in 1982, 2001/2002, and 2006. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 7132. doi:10.1021/ES801224V
- [33] M. Loewen, F. Wania, F. Wang, G. Tomy, Altitudinal transect of atmospheric and aqueous fluorinated organic compounds in western Canada. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 2374. doi:10.1021/ES702276C
- [34] A. O. De Silva, S. A. Mabury, Isomer distribution of perfluorocarboxylates in human blood: potential correlation to source. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 2903. doi:10.1021/ES0600330
- [35] A. O. De Silva, J. P. Benskin, L. J. Martin, G. Arsenaault, R. McCrindle, N. Riddell, S. A. Mabury, J. W. Martin, Disposition of perfluorinated acid isomers in sprague-dawley rats: part 2: subchronic dose. *Environ. Toxicol. Chem.* **2009**, *28*, 555. doi:10.1897/08-254.1
- [36] C. P. Higgins, R. G. Luthy, Sorption of perfluorinated surfactants on sediment. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 7251. doi:10.1021/ES061000N
- [37] J. W. Martin, M. M. Smithwick, B. M. Braune, P. F. Hoekstra, D. C. G. Muir, S. A. Mabury, Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 373. doi:10.1021/ES034727+
- [38] P. E. Rasmussen, Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 2233. doi:10.1021/ES00062A006
- [39] C. P. Ferrari, P.-A. Gauchard, K. Aspino, A. Dommergue, O. Magand, E. Bahlmann, S. Nagorski, C. Temme, R. Ebinghaus, A. Steffen, C. Banic, T. Berg, F. Planchon, C. Barbante, P. Cescon, C. F. Boutron, Snow-to-air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack in Ny-Alesund, Svalbard. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 7633. doi:10.1016/J.ATMOSENV.2005.06.058
- [40] J. G. Wiener, D. P. Krabbenhoft, G. H. Heinz, A. M. Scheuhammer, Ecotoxicology of mercury, in *Handbook of Ecotoxicology* (Eds D. J. Hoffman, B. A. Rattner, G. A. Burton, J. Cairns) **2003**, pp. 409–463 (Lewis Publishers: Boca Raton, FL).

Manuscript received 16 March 2010, accepted 17 August 2010

Accessory publication**Distribution of perfluoroalkyl compounds and mercury in fish liver from high-mountain lakes in France originating from atmospheric deposition**

Lutz Ahrens,^{A,B,F} Nicolas Maruszczak,^{C,D} Janne Rubarth,^{A,E} Aurélien Dommergue,^C Rachid Nedjai,^D Christophe Ferrari^C and Ralf Ebinghaus^A

^AInstitute for Coastal Research, GKSS Research Centre Geesthacht, D-21502 Geesthacht, Germany.

^BAtmospheric Science and Technology Directorate, Environment Canada, Toronto, M3H 5T4, Canada.

^CLaboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, F-38402 St Martin Dheres, France.

^DLaboratoire Politiques publiques, Action Politique Territoires, F-38100 Grenoble, France.

^EInstitute of Inorganic and Analytical Chemistry, Friedrich-Schiller-University of Jena, D-07743 Jena, Germany.

^FCorresponding author. Email: lutz.ahrens@ec.gc.ca

Quality assurance

The standard fish length represents the arithmetic mean fish length over all fish samples. Fish length varied between samples collected from each lake. In particular the Lake trouts ($n = 4$) and Lake trout/Arctic char ($n = 1$) from the Lac de Crop and the Brown trout ($n = 1$) from Lac de la Sagne had a higher fish length than in the other samples. Positive relationships were found between fish length and Hg^[1-4] and PFC levels, respectively.^[5,6] However, data for PFCs are limited and, for example, Shi et al. found no relationship between fish characteristics and PFC levels.^[7] In this study, the fish length-adjusted concentrations were determined by a regression of individual fish mercury/PFC concentration on fish lengths, and then solving the regression equation for the predicted mercury/PFC concentration associated with the length of the standard-sized fish. In subsequent analyses for comparing data between the lakes, the predicted mercury/PFC concentrations were natural log-transformed.

Table A1. Method detection limits (MDLs), method quantification limits (MQLs) and blank concentrations ($n = 6$) for fish liver samples in nanograms per gram (wet weight)

MDL and MQL (ng L^{-1}) at 3 and 10 times of the signal to noise in natural samples ($n = 6$) respectively. n.d., not detected

Analyte	MDL	MQL	blanks
Perfluorooctane sulfonate (PFOS)	0.14	0.46	n.d.
Perfluorononanoic acid (PFNA)	0.05	0.17	n.d.
Perfluorodecanoic acid (PFDA)	0.11	0.37	n.d.
Perfluoroundecanoic acid (PFUnDA)	0.09	0.30	n.d.
Perfluorododecanoic acid (PFDoDA)	0.06	0.20	n.d.
Perfluorotridecanoic acid (PFTriDA)	0.08	0.28	n.d.
Perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA)	0.13	0.43	n.d.
Perfluorotridecanoic acid (PFPeDA)	0.07	0.23	n.d.

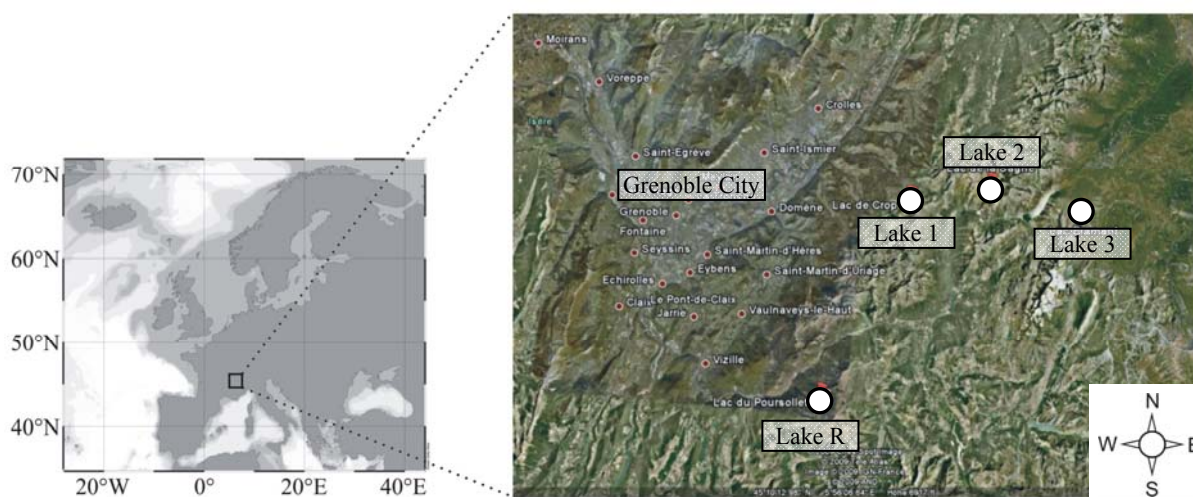
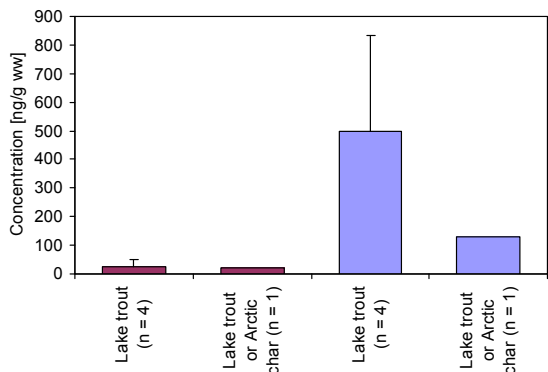


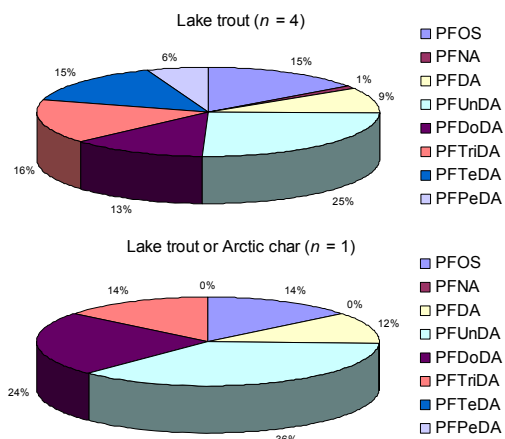
Fig. A1. Map showing the sampling locations at the lake 1 (Lac de Crop, $45^{\circ}12'28$ N, $5^{\circ}59'16$ E), lake 2 (Lac de la Sagne, $45^{\circ}13'15$ N, $6^{\circ}04'33$ E) lake 3 (Lac Bramant, $45^{\circ}12'00$ N, $6^{\circ}10'35$ E) and lake R (Lac du Poursollet, $45^{\circ}03'08$ N, $5^{\circ}54'00$ E) close to Grenoble City ($45^{\circ}11'37$ N, $5^{\circ}43'50$ E), France. Note: The prevailing wind direction in this region is the west.

PFC and THg concentration

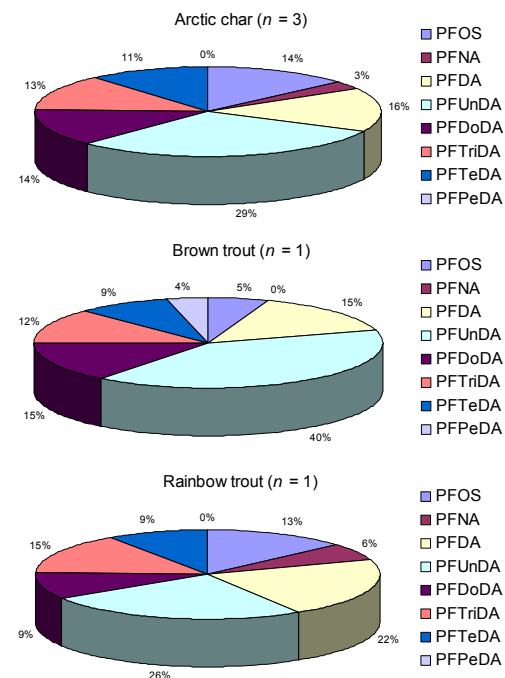
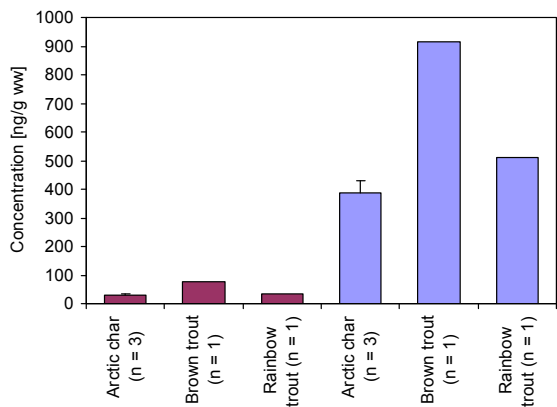
Lake 1 (Lac de Crop, 1906 m ASL) ■ ΣPFC ■ THg



PFC pattern



Lake 2 (Lac de la Sagne, 2067 m ASL)



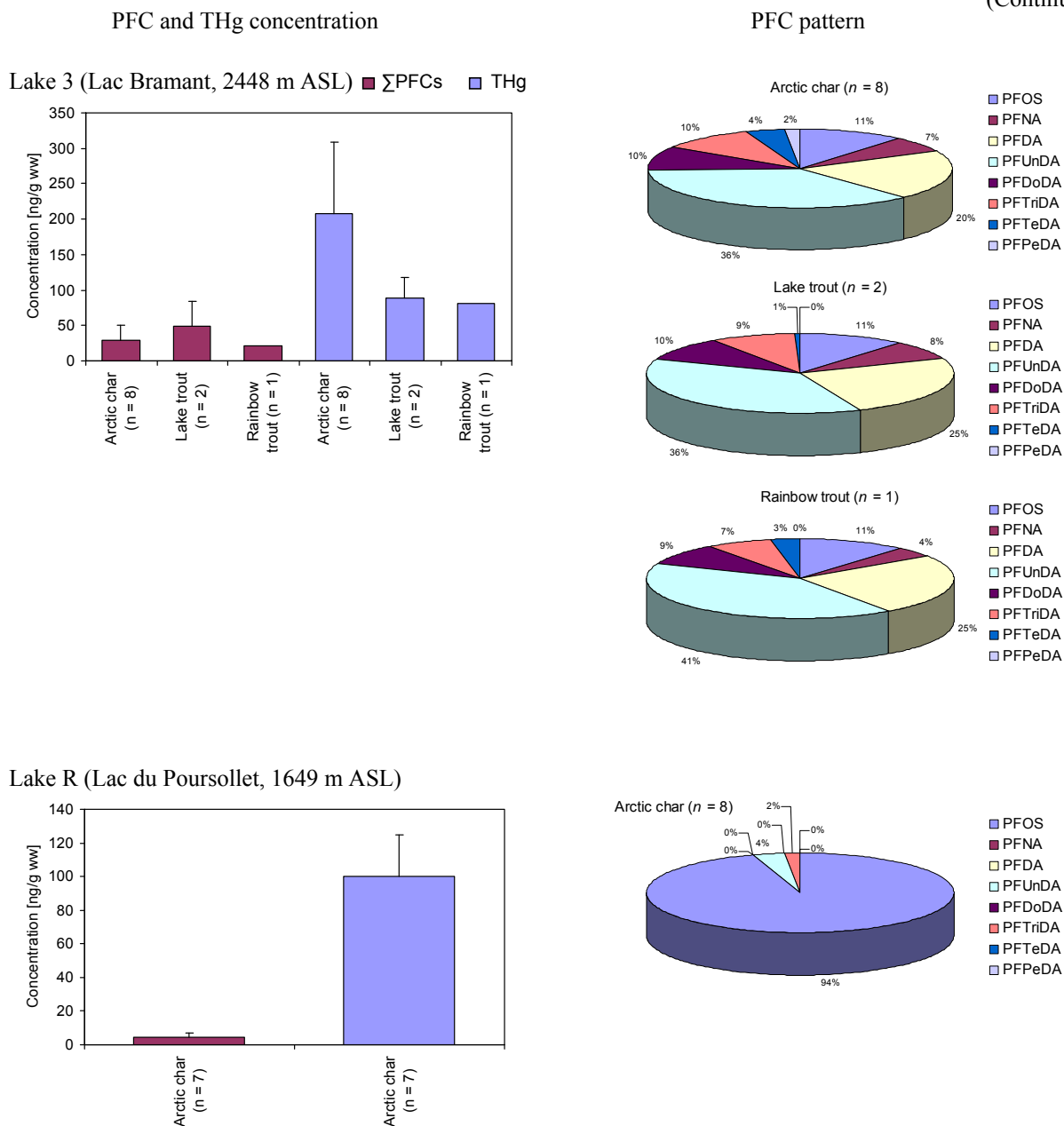


Fig. A2. Comparison of the mean concentration and pattern of Σ PFC and THg in the different fish species in the lakes Lac de Crop, Lac de la Sagne, Lac Bramant and Lac du Poursollet.

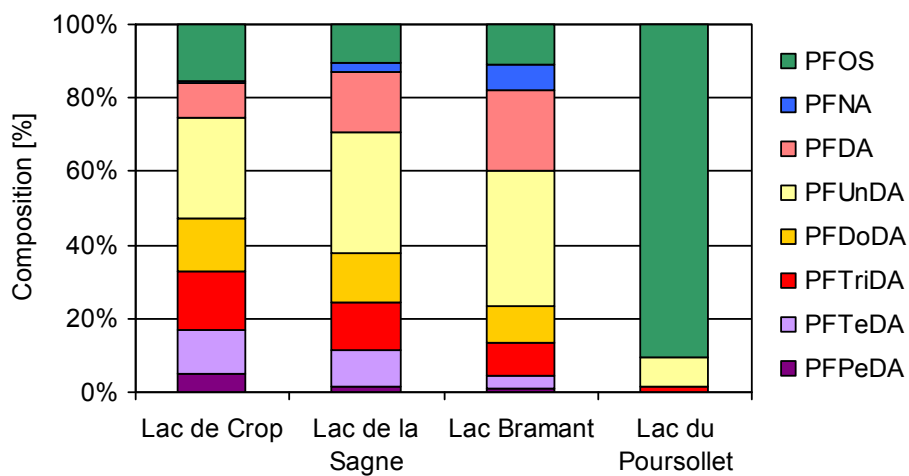


Fig. A3. Composition profile of individual PFCs in fish liver from the lakes Lac de Crop, Lac de la Sagne, Lac Bramant and Lac du Poursollet.

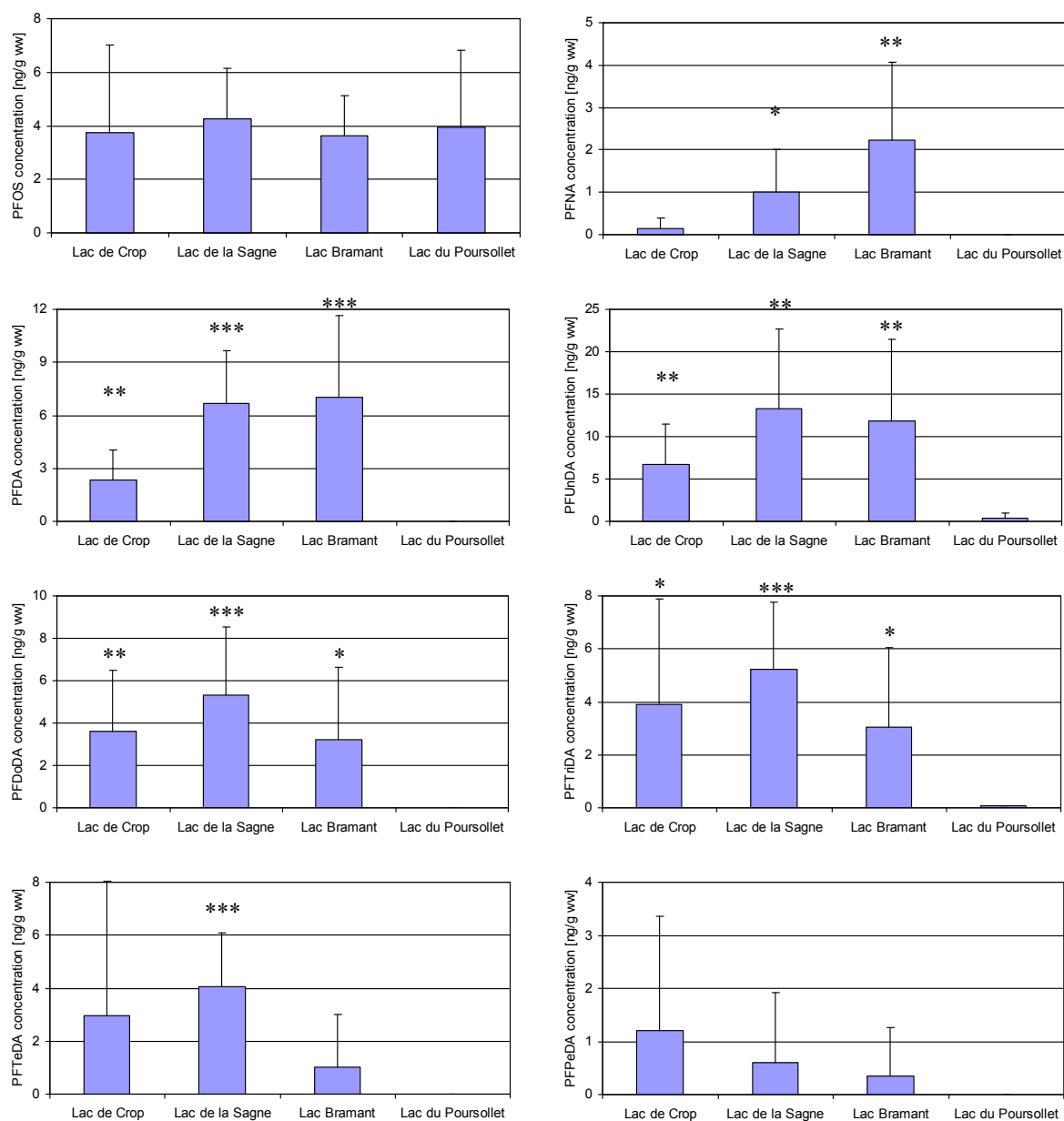


Fig. A4. Spatial distribution of geometric mean concentrations of individual PFCs in fish liver in the lakes Lac de Crop, Lac de la Sagne, Lac Bramant and Lac du Poursollet. Asterisks indicates significant difference from the lake Lac du Poursollet at $P < 0.05$ (*); $P < 0.01$ (**); and $P < 0.001$ (***) respectively.

References

- [1] D. P. Scott, F. A. J. Armstrong, Mercury concentration in relation to size in several species of freshwater fishes from Manitoba and northwestern Ontario. *Fish Res. B Can.* **1972**, 29, 1685.
- [2] H. R. MacCrimmon, C. D. Wren, B. L. Gots, Mercury uptake by lake trout, *Salvelinus namaycush*, relative to age, growth and diet in Tadénac Lake with comparative data from other Precambrian Shield lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1983**, 40, 114. doi:10.1139/f83-020
- [3] J. A. Sorensen, G. E. Glass, K. W. Schmidt, J. K. Huber, G. R. Rapp Jr., Airborne mercury deposition and watershed characteristics in relation to mercury concentrations in water, sediments, plankton and fish of eighty northern Minnesota lakes. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 1716. doi:10.1021/es00081a015
- [4] W. H. Gutenmann, J. G. Ebel, H. T. Kuntz, K. S. Yourstone, D. J. Lisk, Residues of *p,p'*-DDE and mercury in Lake Trout as a function of age. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1992**, 22, 452. doi:10.1007/BF00212566
- [5] L. Ahrens, R. Ebinghaus, Spatial distribution of polyfluoroalkyl compounds in dab (*Limanda limanda*) bile fluids from Iceland and the North Sea. *Mar. Pollut. Bull.* **2010**, 60, 145. doi:10.1016/j.marpolbul.2009.10.007
- [6] J. W. Martin, S. A. Mabury, K. R. Solomon, D. C. G. Muir, Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 189.
- [7] Y. Shi, Y. Pan, R. Yang, Y. Wang, Y. Cai, Occurrence of perfluorinated compounds in fish from Qinghai–Tibetan Plateau. *Environ. Int.* **2010**, 36, 46. doi:10.1016/j.envint.2009.09.005

2.4 Conclusions

Cette troisième partie avait pour but de comprendre le transfert du mercure total et du méthylmercure dans l'eau des lacs et dans la population piscicole de ces derniers.

Au vu des concentrations en THg et en MeHg mesurées dans la neige de surface du lac Bramant (article 1), nous étions en droit de nous demander quel impact auraient ces concentrations sur le lac en lui-même, et quel serait l'impact sur la population piscicole de ces lacs.

Les résultats présentés dans le chapitre 1 de cette partie, nous montrent que l'eau des lacs, ainsi que les poissons, sont peu contaminés en mercure total et en méthylmercure. On explique cela notamment par :

- Un fort renouvellement de l'eau en été, entraînant un temps de séjour du mercure dans la colonne d'eau très court, et qui ne permet pas de ce fait une possible méthylation par processus chimique et/ou biologique.
- La caractéristique des bassins versants. En effet, les bassins versant de ces lacs sont essentiellement composés de roche et ne présentent pratiquement pas de végétation, élément participant fortement à la rétention du mercure dans le bassin versant, permettant le cas échéant une possible méthylation du mercure.
- Le fort renouvellement de l'eau en été ne permet pas au mercure présent dans la colonne d'eau de rester au fond du lac, et de ce fait une possible méthylation dans la couche anoxique (hypolimnion) reste peu probable
- Les caractéristiques de la chaîne alimentaire qui est courte en altitude, peuvent expliquer les faibles concentrations en mercure mesurés chez l'omble chevalier.

Au vu de ces résultats, il semblerait intéressant dans de futurs travaux, de se focaliser sur la biodisponibilité du mercure. En effet, par le biais de la mesure du mercure biodisponible dans la colonne d'eau du lac, dans les sédiments du lac et dans le sol du bassin versant, on serait en mesure d'estimer et/ou de connaître avec plus de précision les lieux de méthylation susceptibles d'être prédominants. Avec ce type de mesure, on serait capable d'identifier des « hotspots » où la méthylation serait favorisée.

Nous avons pu, grâce à cette troisième partie, comprendre et estimer le devenir du mercure déposé dans la neige de surface des lacs alpins d'altitude. Or, dans un contexte de changement climatique et de réduction des émissions de mercure anthropique, il serait intéressant de pouvoir comprendre et estimer les quantités de mercure qui seraient présentes dans les lacs, ainsi que dans les poissons de ces lacs.

La quatrième et dernière partie de ce manuscrit présente l'utilisation d'un modèle de prédiction et d'aide à la décision (WARMF), couplé aux résultats obtenus lors des différentes campagnes de terrain. Cet outil permet de modéliser la contamination par le mercure des écosystèmes alpins.

Partie IV : Modélisation de la contamination par le mercure : cas du lac Bramant

L'impact des métaux lourds ou des Polluants Organiques Persistants (POP) sont sujets à de nombreuses études scientifiques (Muir *et al.*, 1999; Blais, 2006), notamment leur impact sur l'environnement et les hommes. Ces études sont menées pour mieux comprendre les processus mis en jeu lors du transfert de ces polluants entre les différents réservoirs environnementaux. Aujourd'hui, les études sur l'environnement, doivent être accompagnées et couplées à des outils de modélisation afin de mieux comprendre et d'appréhender cette problématique. Pour mieux interpréter la contamination des écosystèmes alpins par le mercure, nous proposons ici, d'utiliser un outil de modélisation afin d'approfondir, grâce à différents scénarii la problématique soulevée dans ce projet. Pour cela, une collaboration avec une société américaine, Systech Water Resources, Inc. (<http://www.systechwater.com>) s'est mise en place. L'utilisation d'un logiciel d'aide à la décision (WARMF) couplé aux résultats obtenus lors des différentes campagnes de terrain (mercure dans la neige, chimie de la neige, etc...) a permis de modéliser la contamination par le mercure des écosystèmes alpins. Ce modèle a fait l'objet de plusieurs études aux Etats-Unis (Chen *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2008; Chen et Herr, 2010) et n'a encore jamais été utilisé sur des lacs et bassins versants européens.

Cette quatrième partie propose donc, à partir de l'utilisation d'un modèle de prédiction, et de manière originale, de modéliser la contamination par le mercure des lacs alpins par l'étude de différents scénarii. Dans un premier temps, nous présenterons le modèle WARMF, en expliquant le fonctionnement de ce modèle d'aide à la décision et de prévision. Par la suite, ce modèle est appliqué au lac Bramant, dans le but de le valider, puis dans un dernier temps, nous appliquerons différents scénarii d'évolutions de paramètres environnementaux.

Chapitre 1 : Présentation et validation du modèle

1.1 Présentation du modèle WARMF

Le modèle Watershed Analysis Risk Management Framework (WARMF) est un outil de prévision et d'aide à la décision, permettant notamment de calculer la charge quotidienne maximale totale (TMDL) de certains polluants. Aussi, le modèle permet de suivre le cheminement et le devenir de certains métaux lourds, comme le mercure dans les différents réservoirs et permet de simuler l'accumulation de ces métaux dans les réseaux trophiques. Ce modèle s'applique pour la gestion de la qualité des eaux et des bassins versants, et permet de répondre à des questions environnementales majeures.

Le logiciel WARMF comprend cinq modules (le module « Engineering », le module « Consensus », le module « Data », le module « Knowledge » et le module « TMDL ») organisé autour d'une interface simple d'utilisation. Le module « Engineering » est utilisé pour simuler l'hydrologie et la qualité des eaux, les module « Consensus » et « Knowledge » permettent de stocker des connaissances sur les lois et contraintes juridiques, en vue d'une décision, et permet à un groupe d'intervenants d'arriver à un consensus à la vue des résultats obtenus. Le module « Data » permet quant à lui, de compiler les données d'entrées du modèle, telles que les données météorologiques journalières, les données de qualités de l'air, ainsi que les données observées, pour pouvoir les comparer avec les valeurs données par le modèle. Enfin, le module TMDL permet un calcul étape par étape de la charge quotidienne maximale totale d'un polluant dans le bassin versant, ou les eaux.

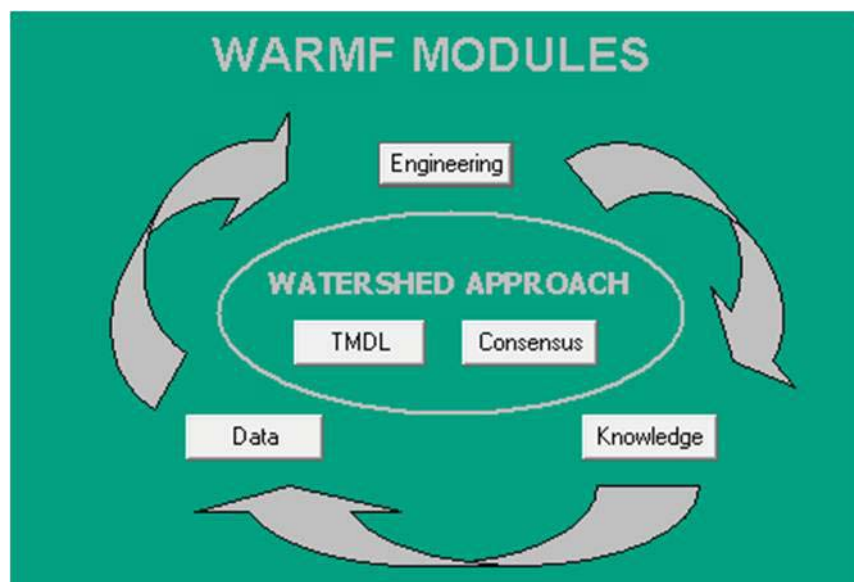


Figure IV.1 : Les cinq modules de WARMF (EPRI, 2001)

A partir de données météorologiques (température atmosphérique, vitesse et direction du vent, précipitations, couverture nuageuse, *etc...*) récoltées sur le site choisi comme lieu d'étude, WARMF est capable de modéliser et de prédire, les concentrations en mercure total dans le bassin versant, dans la colonne d'eau du lac et dans les poissons du lac. De ce fait, à partir d'observations et de mesures réelles de concentrations de polluants sur le terrain, WARMF est capable de comparer les données observées avec les données calculées par le modèle. Enfin, une fois que le modèle est validé, il est possible de prédire les concentrations en appliquant différents scénarii, comme par exemple une augmentation des températures atmosphériques, ou une augmentation des précipitations. On peut également faire varier les concentrations des polluants présents dans l'atmosphère dans le but de comprendre et d'analyser comment le système étudié réagit.

1.2 Préparation et mise en œuvre du modèle

1.2.1 Numérisation du bassin versant, du lac et des rivières

Avant d'utiliser le modèle, il est nécessaire de connaître et traiter les données relatives aux bassins versants (morphologie, composition, occupation des sols, altitude, pentes, *etc...*). A partir de la carte topographiques IGN TOP 25 3335 ET, le bassin versant est délimité, puis la section correspondante est numérisée. A l'aide du logiciel ArcView 3.2, le modèle

numérique de terrain (DEM, MNT), la carte d'occupation des sols, ainsi que la carte pédologique sont intégrés. Ensuite, l'utilisation du logiciel SWAT, permet la création des bassins versants, et de calculer les paramètres physiques de ces derniers (pente moyenne, orientation), ainsi que les différents débits aux exutoires.

A ce stade, les différents éléments nécessaires pour le modèle WARMF sont prêts à être importés dans le logiciel WARMF pour créer le projet correspondant.

1.2.2 Création du modèle

Avant l'utilisation du modèle, il est nécessaire de créer un projet comprenant l'ensemble des paramètres pour faire fonctionner le modèle. Pour cela, les fichiers créés en amont sont importés dans le module « Engineering » de WARMF. Ensuite, les connections entre le bassin versant, les rivières et le lac sont effectuées (*Figure IV.2*).

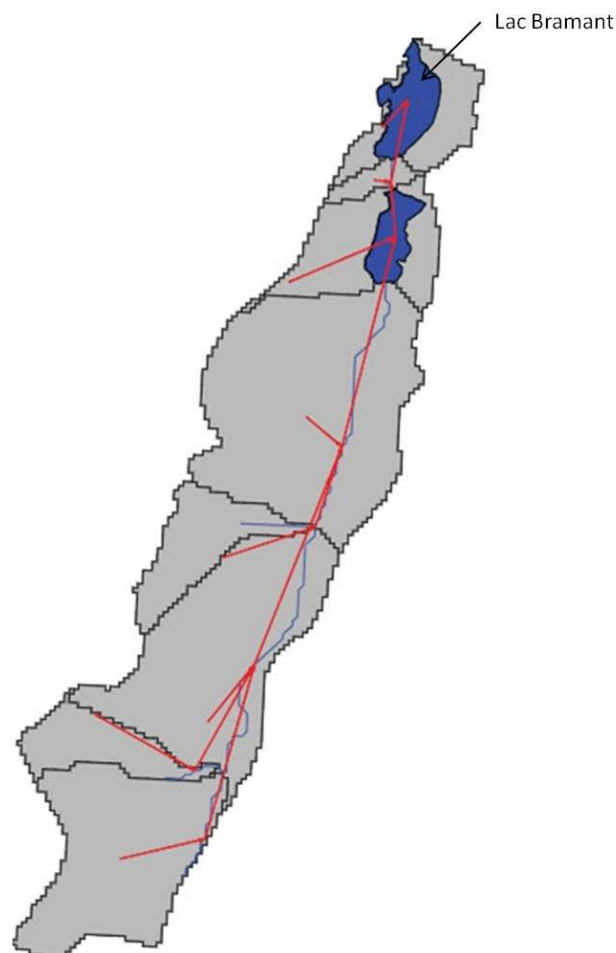


Figure IV.2 : Représentation du bassin versant du lac Bramant dans le modèle WARMF. Les flèches rouges représentent les connections entre les éléments.

Une fois le projet créé, il est nécessaire d'importer dans le module « Data » les données météorologiques (précipitations, Températures maximales et minimales, le point de rosée, la couverture nuageuse, la pression atmosphérique et la vitesse du vent) et les données de qualité de l'air.

- Données météorologiques

Les données météorologiques (Annexe) ont été obtenues à partir d'une station météorologique située sur le glacier de Saint-Sorlin (situé sur le bassin versant du lac, à 2700 m d'altitude) appartenant au LGGE, ainsi que la station 73280001 de Météo France, située à Saint-Sorlin-d'Arves. Ces stations ont permis d'obtenir :

- Les températures minimales et maximales journalières (°C)
- Les précipitations (cm)
- La vitesse du vent (m/s)

Or, le modèle WARMF nécessite en plus d'autres données météorologiques, comme la couverture nuageuse et le point de rosée. N'ayant pas ces données disponibles avec les stations météorologiques, il est nécessaire de les calculer. Le point de rosée a été calculé en utilisant la formule de Magnus-Tetens :

$$T_d = \frac{b \cdot \alpha(T;RH)}{a - \alpha(T;RH)}$$

Avec,

$$\alpha(T;RH) = \frac{aT}{b+T} + \ln RH$$

(a = 17,27 et b = 237,7 °C, RH correspondant à l'humidité relative en %)

Concernant la couverture nuageuse (C.C), nous avons effectué une approximation de celle-ci (communication personnelle, J.Herr), à partir des précipitations (P), de la température moyenne journalière (T° moy), ainsi que du point de rosée (Td). L'estimation est donnée par les situations suivantes :

Si $P > 2$, alors $C.C = 1$

Si $2 > P > 0$, alors $C.C = 0,8 + P/10$

Si $P = 0$, alors : si $(T^{\circ}\text{moy} - T_d) > 6$, alors $C.C = 0$

Si $(T^{\circ}\text{moy} - T_d) < 0$, alors $C.C = 0,8$

Si $6 > (T^{\circ}\text{moy} - T_d) > 0$, alors $C.C = 0,8 - 0.133 * (T^{\circ}\text{moy} - T_d)$

- Données de la qualité de l'air

Ne disposant pas de données de qualité de l'air, à cette altitude, nous avons estimé les concentrations de mercure élémentaire gazeux (Hg^0) égale à 1.7 ng/m^3 d'air (concentration moyenne dans l'hémisphère Nord (Ebinghaus et al., 2002)). En revanche dans la pluie, nous considérons que le mercure élémentaire gazeux est absent, car non soluble.

Concernant le mercure divalent (Hg(II)), nous estimons que dans l'air, sa concentration est constante, représentant environ 50 pg/m^3 (Selin et al., 2007), et que tout le Hg(II) présent dans l'atmosphère se retrouve en phase aqueuse. De ce fait, nous estimons qu'en fonction de la température moyenne de l'atmosphère (0°C) et de l'humidité relative moyenne (60%), la concentration de mercure divalent dans la pluie est égale à 16.6 ng/L .

Pour ce qui est des données observées sur le terrain, nous avons utilisé les données de THg et de MeHg dans la colonne d'eau, ainsi que les données de THg dans l'omble chevalier. Nous avons également utilisé les données de température et de pH du lac

Le projet est maintenant créé, et peut faire l'objet d'une simulation, pour dans un premier temps valider les données du modèle en les comparant aux données observées. Enfin, dans un deuxième temps, nous avons modifié certains paramètres (précipitations, température, concentrations de Hg^0 et Hg(II) dans l'air), pour comprendre comment le système répond à ces différents scénarii.

1.3 Modélisation de la contamination en mercure du lac Bramant.

Validation du modèle

1.3.1 Températures simulées vs. températures observées

Après simulation, la *Figure IV.3.a* et la *Figure IV.3.b* ci-dessous, montrent les résultats obtenus pour la température de la couche de surface du lac, et la température le long de la colonne d'eau.

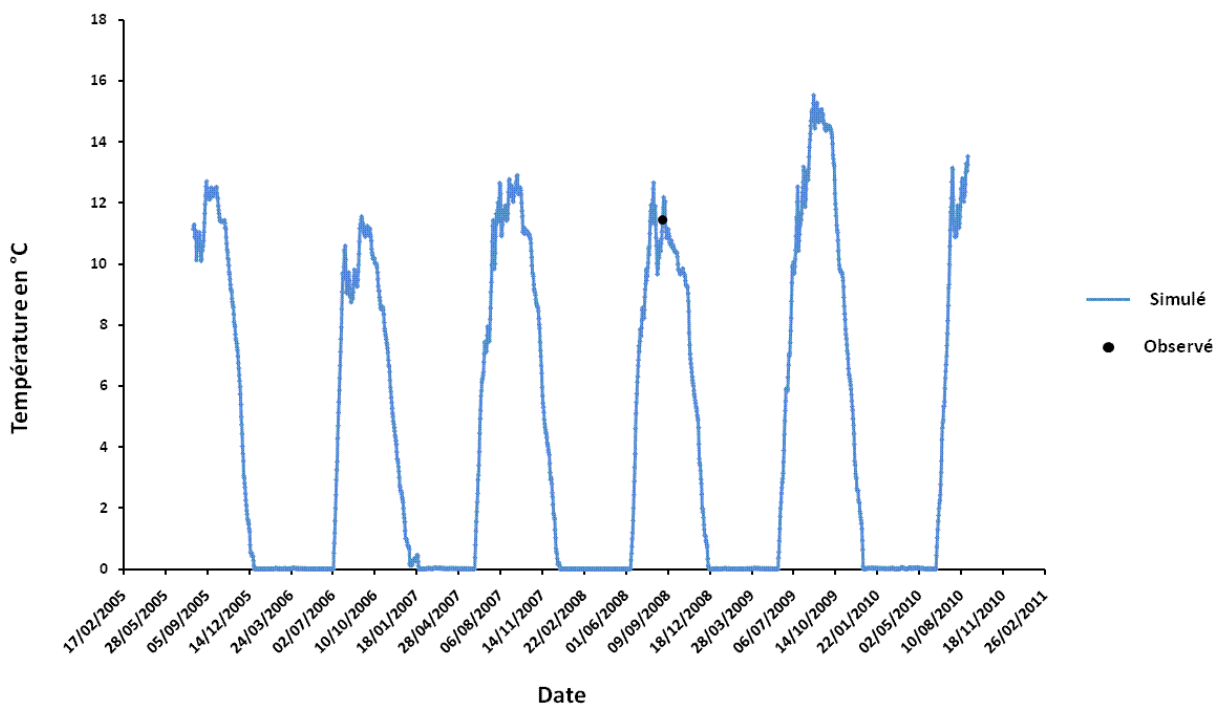


Figure IV.3.a : Températures simulées et observées dans l'eau de surface du lac

D'après la Figure IV.3.a, on observe que la température dans la couche de surface du lac suit un cycle temporel. En effet, le lac étant gelé 6 à 7 mois de l'année, la température de l'eau augmente avec la hausse des températures atmosphériques, pour atteindre son maximum en été (~12,5°C) et atteindre 0°C en hiver, quand le lac gèle. Lors de la campagne de terrain, réalisée le 27 août 2008, nous avons mesuré une température en surface égale à 11,45°C. D'après la prédiction du modèle, la température de surface à cette date est égale à 11,31 °C. Pour ce qui est du profil de température dans la colonne d'eau du lac (Figure IV.3.b), on observe que le lac est stratifié en été.

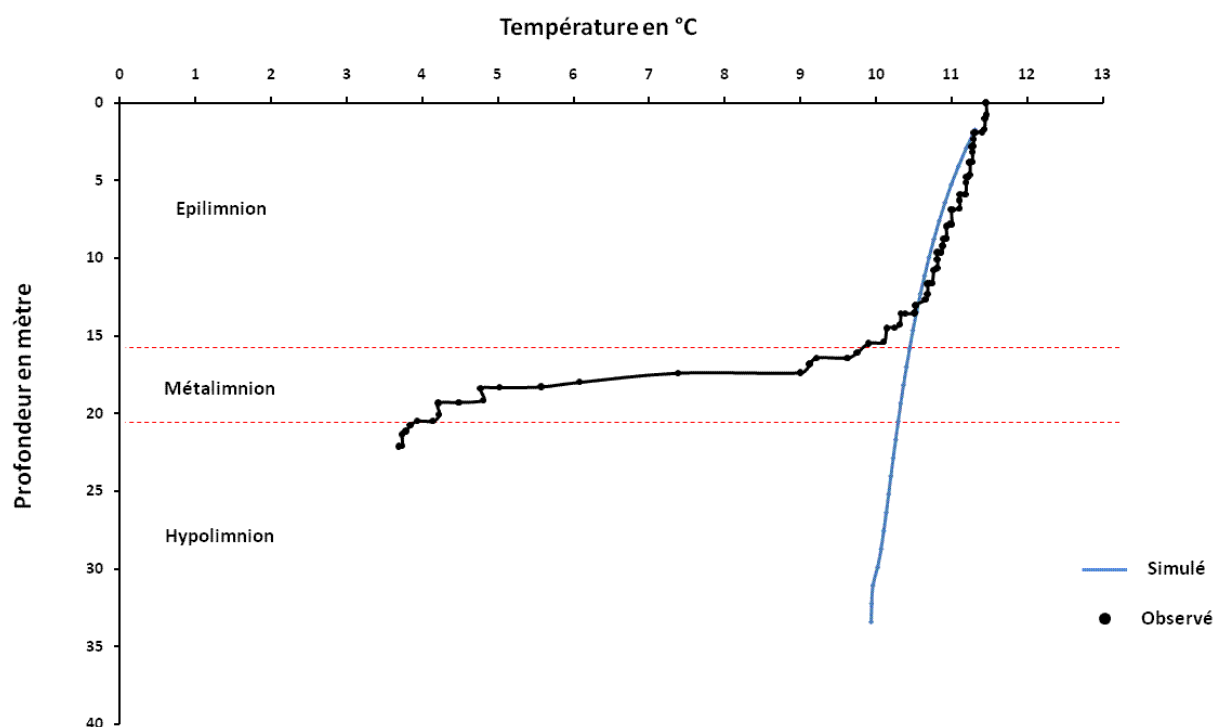


Figure IV.3.b : Profil de température simulé et observé (27 août 2008) le long de la colonne d'eau du lac

En effet, les lacs d'altitude sont des lacs dimictiques, c'est-à-dire, qu'ils subissent deux stratifications thermiques par an, une stratification inverse en hiver lorsque le lac est gelé, et une inversion thermique pendant la saison chaude. L'épilimnion (couche d'eau plus chaude), se trouve au-dessus de l'hypolimnion, couche située en profondeur beaucoup plus froide ($T^{\circ} < 4^{\circ}\text{C}$). Entre les deux, on trouve une zone de transition appelée le métalimnion. Or les données du modèle ne montrent pas cette stratification, mais montre que les températures dans l'épilimnion sont proche de celle observées ($\sim 11^{\circ}\text{C}$). D'après les données calculées par le modèle, il semblerait que l'hypolimnion soit beaucoup plus profond ($\sim 32\text{m}$) que ce que nous avons observé ($\sim 21\text{m}$).

1.3.2 pH simulé vs. pH observé

Lors de notre campagne de terrain, nous avons également mesuré le pH de l'eau du lac. Nos observations, montre que le pH de l'eau de surface est égale à 6.9, ce qui est un pH quasi neutre, est semblable à des pH mesurés dans d'autres études (Allen-Gill *et al.*, 1997; Surette *et al.*, 2006).

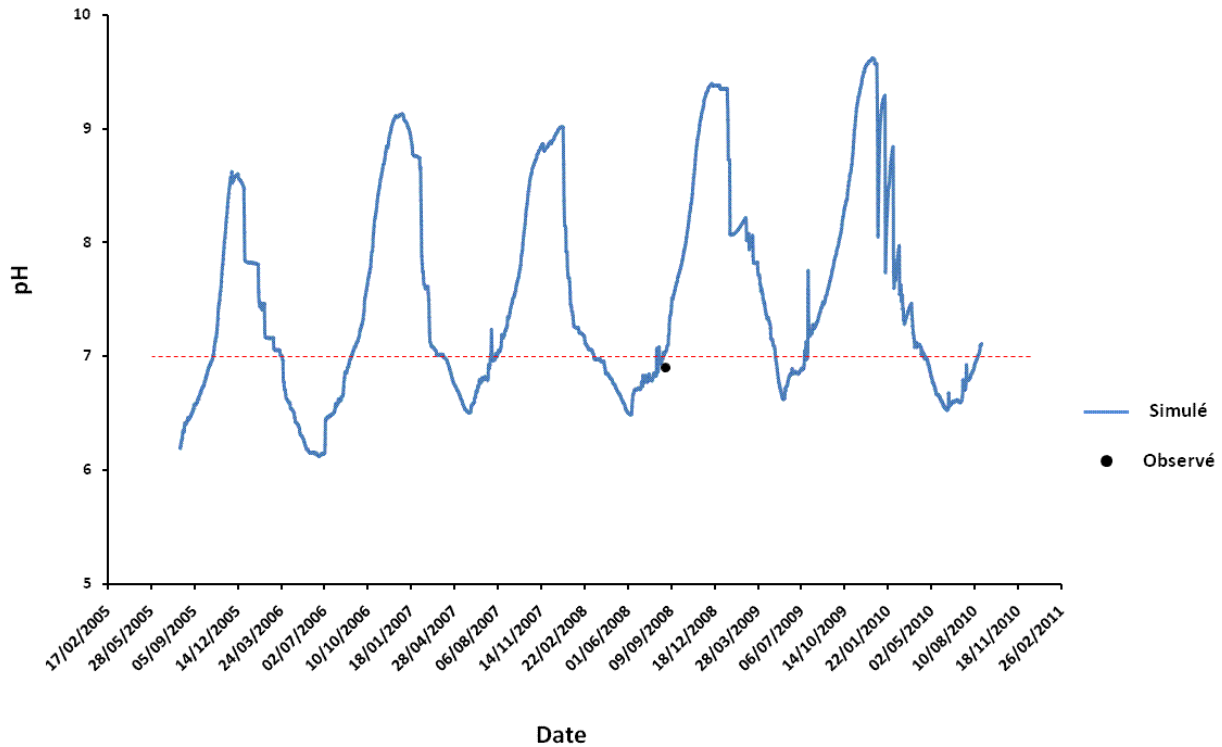


Figure IV.4 : pH observé et simulé dans l'eau de surface du lac

Le pH varie de manière cyclique au cours du temps, avec un maximum observé au cours du mois de décembre et un minimum au mois de juin de chaque année. Or il a été montré qu'une diminution de pH est souvent associée à une augmentation du DOC dans les lacs, dû à un apport de matière organique lié aux apports des eaux de ruissellement. A noter que le pH ne descend jamais en dessous de 6.1

1.3.3 THg simulé vs. THg observé dans l'eau du lac

Le principal but de cette modélisation est de pouvoir prédire et montrer les concentrations en THg dans la couche de surface et dans la colonne d'eau du lac. Les valeurs de THg dans la couche de surface (*Figure IV.5.a*) montrent également que la concentration en THg varie de manière cyclique dans la couche de surface du lac, ainsi que le long de la colonne d'eau (*Figure IV.5.b*). Les valeurs maximales sont atteintes durant les périodes de dégel du lac et les valeurs minimales sont atteintes lorsque le lac est gelé, c'est-à-dire, quand aucun apport d'eau arrive au lac, et que ce dernier fonctionne comme un système fermé. On note également, que la valeur observée (0,35 ng/L) est très proche de la simulation (0,33 ng/L) pour le 27 septembre 2008, jour de l'échantillonnage.

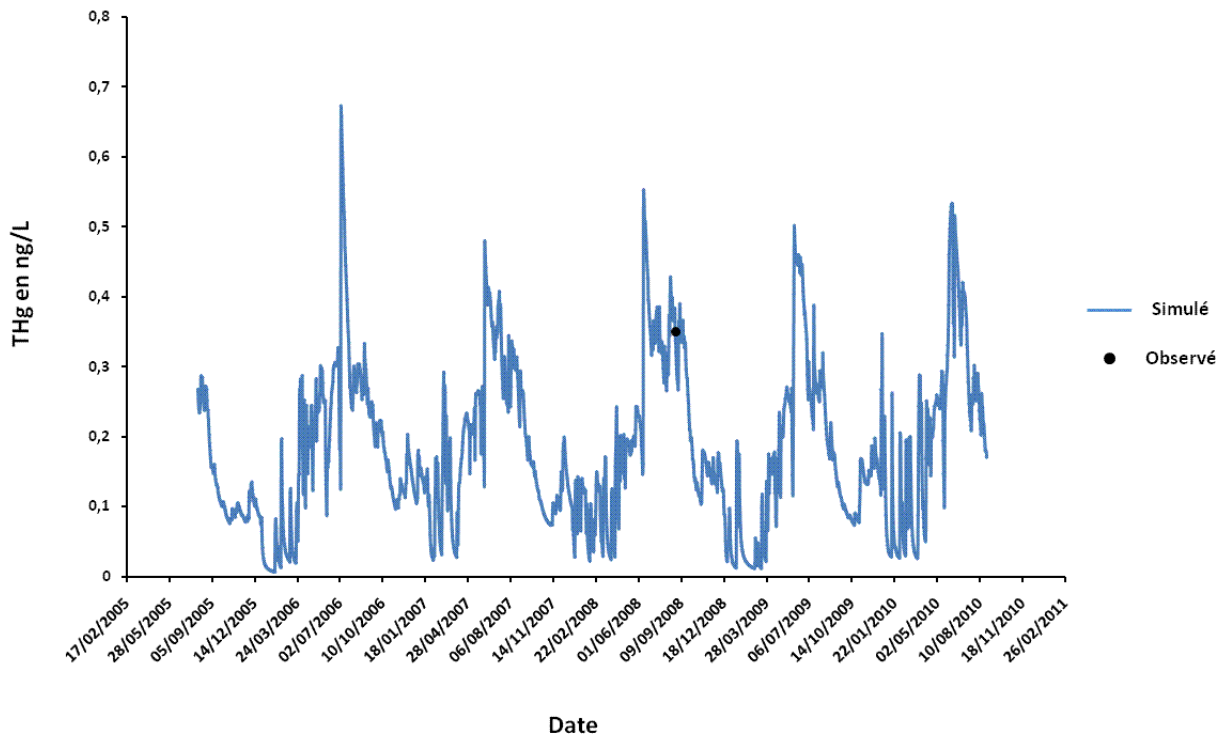


Figure IV.5.a : THg observé et simulé dans l'eau de surface du lac

Pour ce qui est du profil de THg dans la colonne d'eau, comme nous l'avons vu dans l'article 2, une variation des concentrations en THg entre 0,1 ng/L et 5,6 ng/L. Les concentrations données par le modèle (Figure IV.5.b), ne montre pas ces variations.

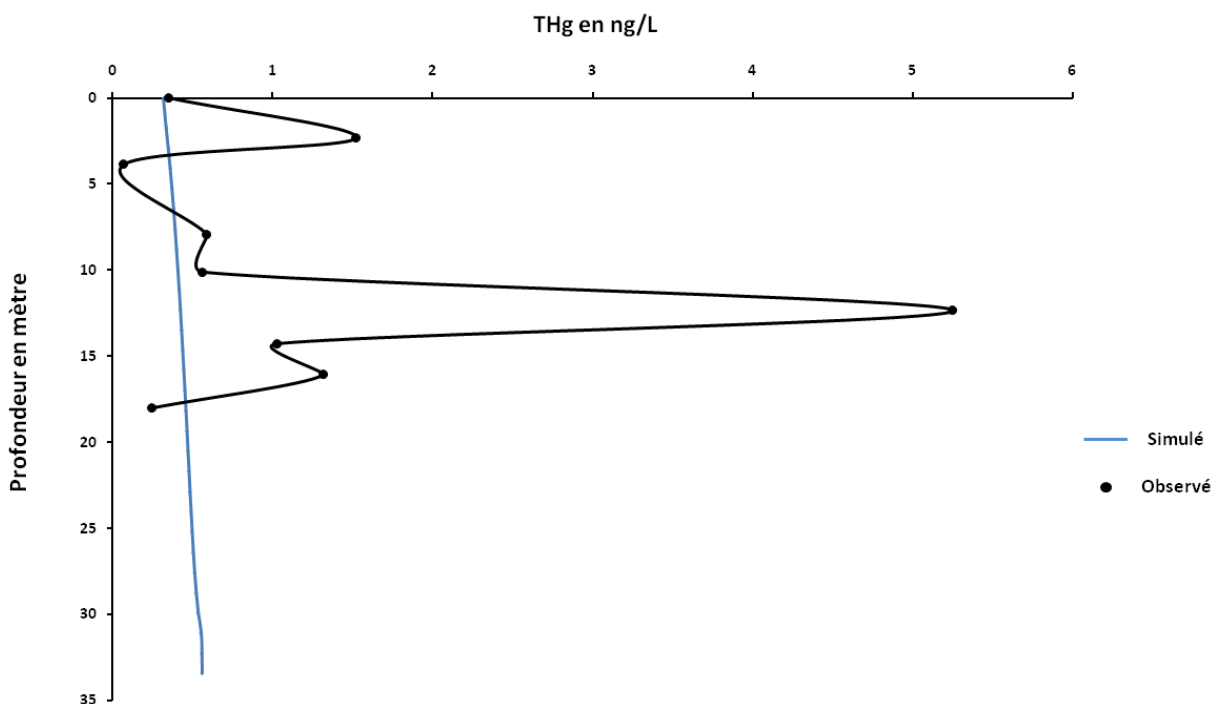


Figure IV.5.b : Concentrations en THg simulées et observées le long de la colonne d'eau

Toutefois, la simulation montre que les concentrations en THg varient très peu le long de la colonne d'eau, et que finalement les concentrations en THg sont assez homogènes et faibles.

1.3.4 THg simulé vs. Température simulée

Au vu des résultats de la simulation des températures, du pH et de la concentration en THg dans l'eau de surface, on observe finalement que ces trois paramètres varient de manière cyclique au cours du temps. La *Figure IV.6* superpose les trois simulations sur la période de temps observée.

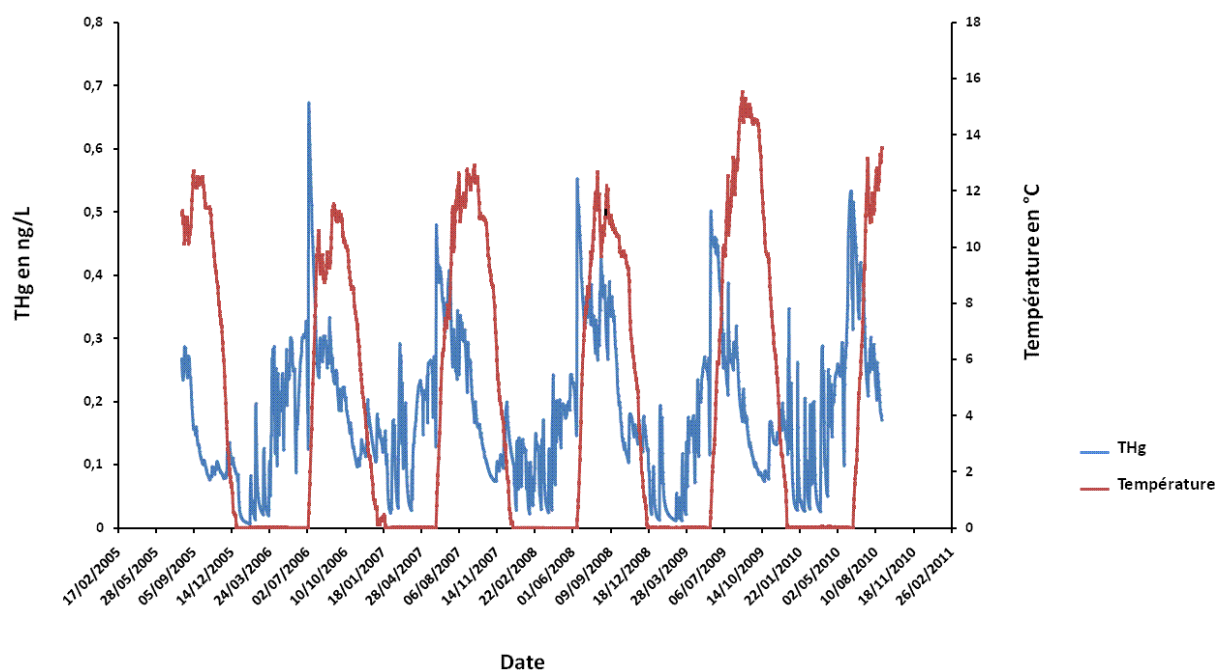


Figure IV.6 : Température, pH et concentrations en THg, simulés dans l'eau de surface du lac

En effet, lorsque la température de l'eau de surface du lac augmente, la concentration en THg augmente. On a montré précédemment (article 1), qu'un processus de dépôt de THg, via les particules, prédomine dans les lacs d'altitude des Alpes françaises, à travers les concentrations de THg mesurées dans la neige de surface. Or, ces processus de dépôts sont également liés à la hausse des températures de l'atmosphère, et donc indirectement liés à la température des eaux de surface du lac, puisque quand les températures atmosphériques

augmentent, le lac dégel, et donc il se réchauffe. Par conséquent, les simulations montrent que les concentrations en THg dans l'eau de surface augmente au cours du printemps (mars à juin) et commence à diminuer au début de l'été, confirmant également l'hypothèse qu'un fort renouvellement et brassage des eaux entraînent le mercure présent dans le lac en direction des exutoires (article 2).

1.3.5 MeHg simulé vs. MeHg observé dans l'eau du lac

La *Figure IV.7.a* montre les concentrations en MeHg dans l'eau de surface du lac. On remarque, que les concentrations en MeHg varient selon la saison, de manière cyclique comme le THg. La concentration maximale est atteinte en été (~10 pg/L), lorsque le lac est complètement ouvert, pour décroître par la suite et atteindre des valeurs très proche de zéro pg/L les mois d'hiver. Enfin, la valeur mesurée lors de la campagne de terrain (2,8 pg/L), est très proche de celle donnée par le modèle (2,9 pg/L).

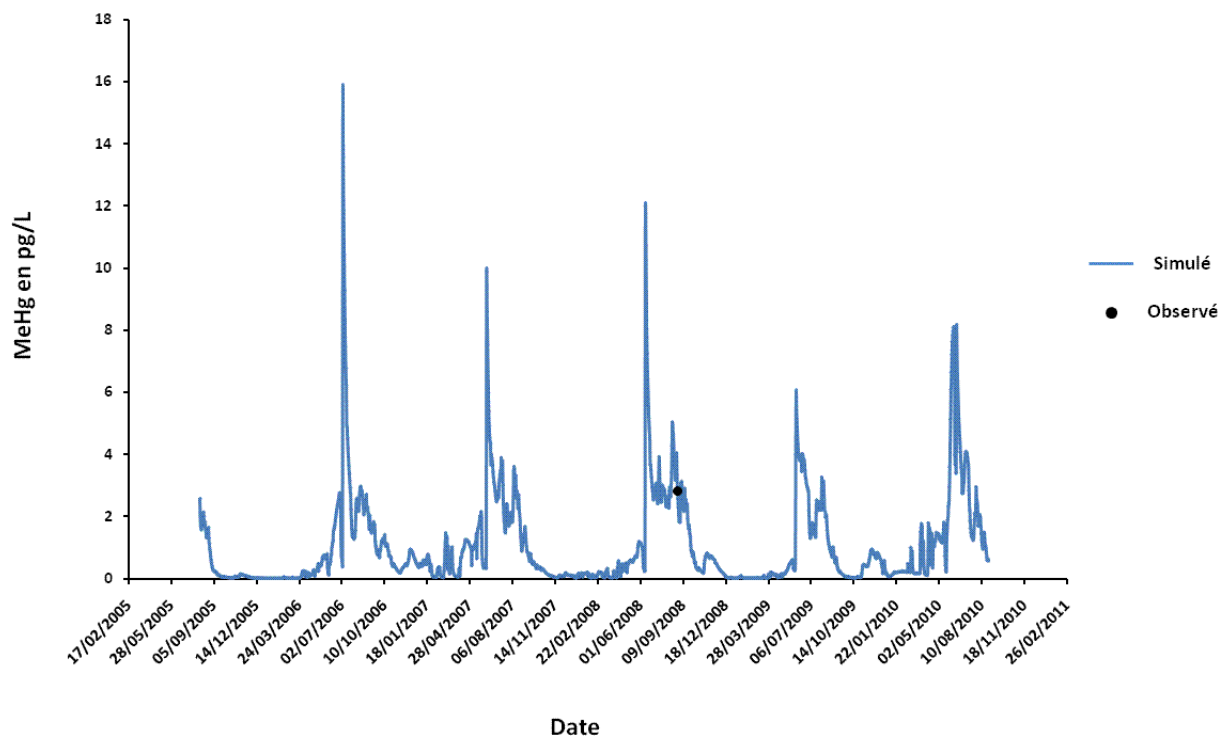


Figure IV.7.a : Concentration en MeHg dans l'eau de surface du lac

Concernant le profil de méthylmercure le long de la colonne d'eau (*Figure IV.7.b*), les valeurs mesurées sur le terrain, montrent que le MeHg varie de 2,1 pg/L à 3,7 pg/L dans les douze premiers mètres, et atteint un maximum de 9,3 p/L à 16 mètres de profondeur. Le profil simulé pour la même date (27 septembre 2008), montre toutefois quelques différences, puisque le MeHg augmente constamment avec la profondeur.

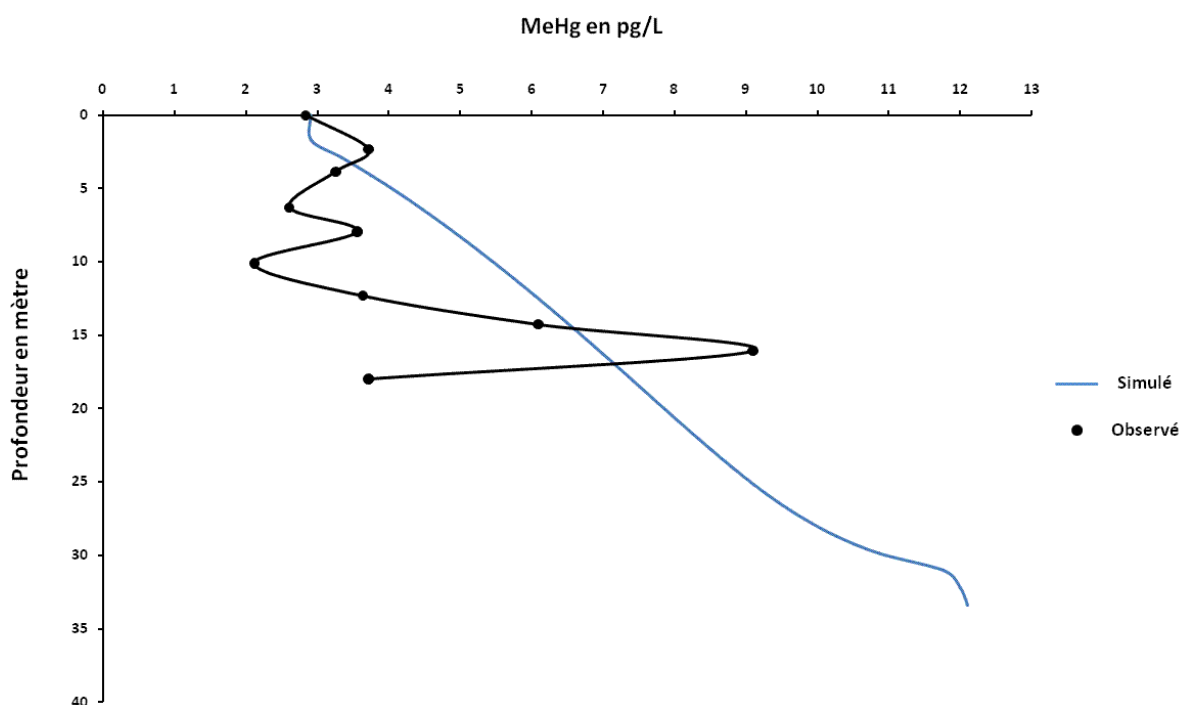


Figure IV.7.b : Concentration en MeHg observées et simulées le long de la colonne d'eau

1.3.6 MeHg simulé vs. pH simulé

Il est connu que le pH influe sur la production et donc les concentrations en MeHg dans l'eau des lacs (Baker *et al.*, 1983; Bloom *et al.*, 1991; Mailman *et al.*, 2006; Marvin-Dipasquale *et al.*, 2009). La *Figure IV.8* montre que lorsque le pH baisse, les concentrations en MeHg augmentent, et que le maximum est atteint au pH les plus bas. Ceci peut s'expliquer par un apport supplémentaire de DOC dans les lacs dû au ruissellement des eaux de fonte sur le bassin versant, véhiculant de la matière organique. Or les plus faibles pH sont observés au printemps et en été, lorsque le lac est ouvert, et quand les eaux de ruissellement atteignent le lac.

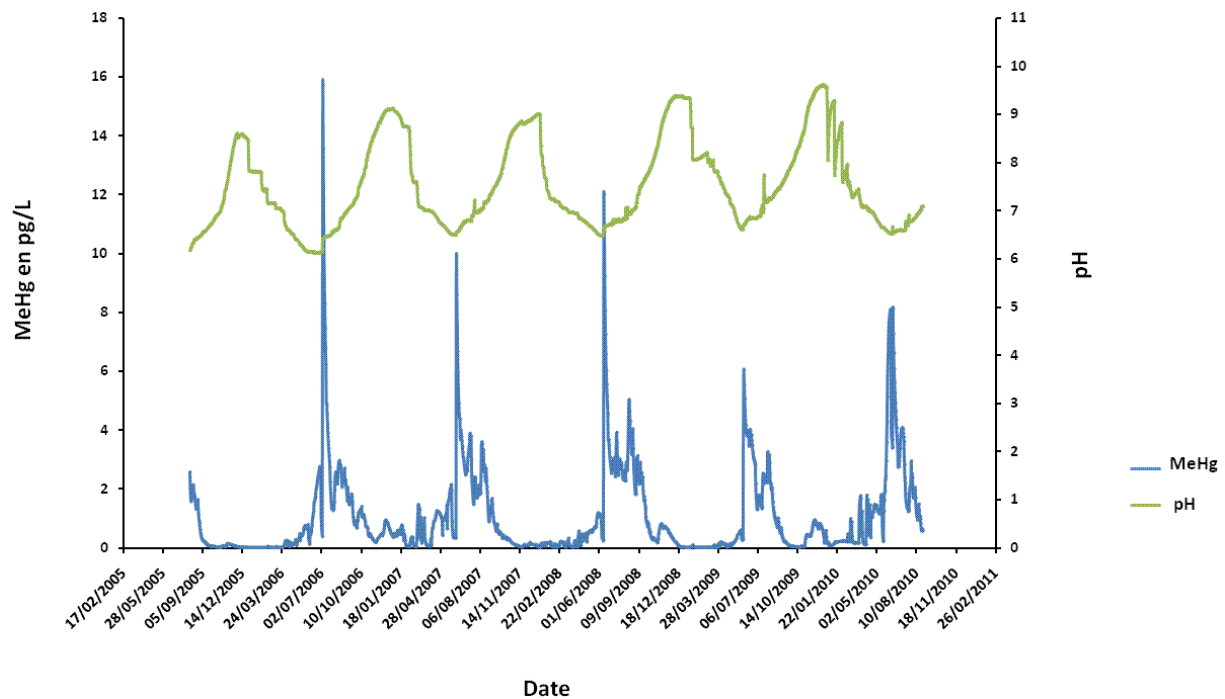


Figure IV.8 : MeHg et pH simulés dans l'eau du lac

1.3.7 THg observé dans l'omble chevalier vs. THg simulé

Le modèle WARMF permet également de simuler la contamination des espèces piscicoles présentes dans le lac. Pour cela, nous avons simulé la concentration en THg pour l'omble chevalier. La *Figure IV.9* montre que la concentration en THg dans le muscle de l'omble chevalier, (pour un poisson âgé de 3 ans au début de la simulation), augmente au cours du temps. De plus, à la date de l'échantillonnage (27 septembre 2008), nous avons observé une concentration de 0,15 mg/Kg pour l'omble chevalier âgé de 6 ans. De ce fait, la simulation montre que la concentration mesurée (0,148 mg/Kg) est très similaire à la concentration simulée (0,145 mg/Kg) à cette même date et pour un même poisson. Ceci confirme donc que le THg se bioaccumule dans le muscle des poissons. Aussi, on peut remarquer que sur la période de simulation (5 ans), l'omble chevalier aurait une concentration en THg toujours inférieure à la norme autorisée (0,5 mg/Kg) au bout de 5 ans.

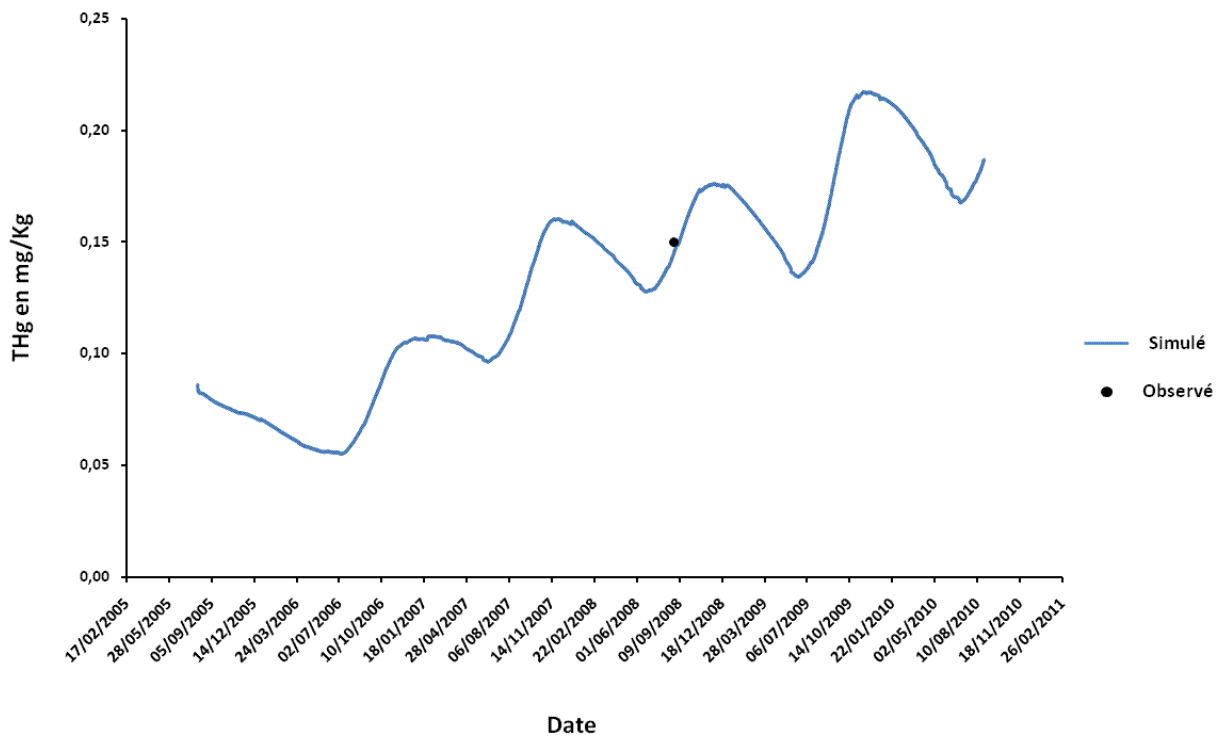


Figure IV.9 : Concentration en THg dans l'omble chevalier

1.4 Conclusions

Les résultats précédemment montrent que notre modèle est calibré, et qu'il peut donc être validé. En effet, toutes les mesures effectuées sur le terrain (THg dans l'eau de surface, mesure du pH, mesure de la température, concentration dans l'omble chevalier), ont été retrouvées grâce à la simulation.

A partir des données météorologiques observées, ainsi que des données morphologiques des bassins versants, nous avons retrouvé les niveaux de concentrations en mercure total dans l'eau de surface du lac, ainsi que dans les poissons pêchés. De ce fait, nous pouvons maintenant appliquer différents scénarii météorologiques (augmentation des températures, ou des précipitations), ou des scénarii d'augmentation des concentrations atmosphériques en mercure élémentaire gazeux et divalent.

Chapitre 2 : Application au modèle WARMF de différents scénarii

Dans le chapitre 1, nous avons validé le modèle en comparant les données simulées à celles observées sur le terrain. Maintenant, il nous semble intéressant d'appliquer au modèle WARMF, différents scénarii.

Ce chapitre, présente les résultats de la simulation de différents scénarii météorologiques (augmentation des températures de l'atmosphère, augmentation des précipitations) et les résultats d'une simulation, en supposant que les concentrations en mercure élémentaire gazeux et divalent dans l'atmosphère augmentent. Or, comme vu précédemment, nous ne disposons des données météorologiques sur le lac Bramant que depuis 2005. N'ayant pas couplé nos données météorologiques, avec des données de modèle climatiques, nous ne disposons pas de données pour les années futures. De ce fait, nous avons décidé de comprendre comme le système étudié (lac bramant) aurait réagit si les conditions météorologiques et/ou les concentrations en mercure dans l'atmosphère avaient été différentes sur la période 2005-2010.

2.1 Influence des températures

2.1.1 Comparaison des concentrations en THg et en MeHg dans l'eau de surface

- THg dans l'eau de surface du lac

Dans le premier chapitre, nous avons montré que les concentrations en THg dans l'eau de surface du lac, est fortement corrélés à la température de l'eau du lac. Ici, nous avons fait le choix d'augmenter les températures atmosphériques de 1°C et de 2°C, dans le but d'observer les concentrations en THg et en MeHg dans l'eau du lac.

La *Figure IV.10.a*, montre qu'une augmentation des températures de 1°C n'a quasiment pas d'influence sur la teneur en THg dans l'eau du lac. On observe tout de même, que les concentrations maximales rencontrées durant les périodes plus chaudes, auraient tendance à baisser.

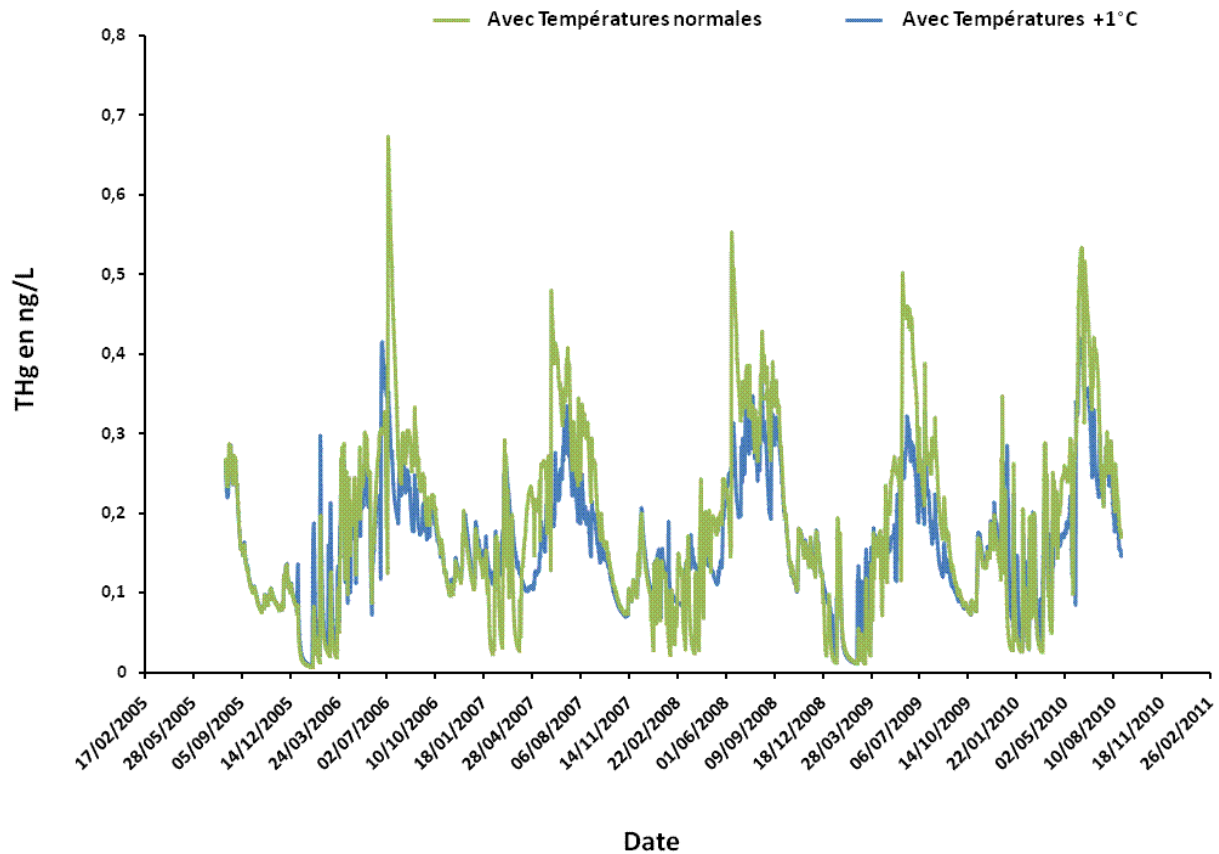


Figure IV.10.a : Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface du lac, en fonction des températures de l'atmosphère (+1°C).

Si on augmente les températures de 2°C, la *Figure IV.10.b*, on note également que la concentration en THg dans l'eau de surface du lac diminue.

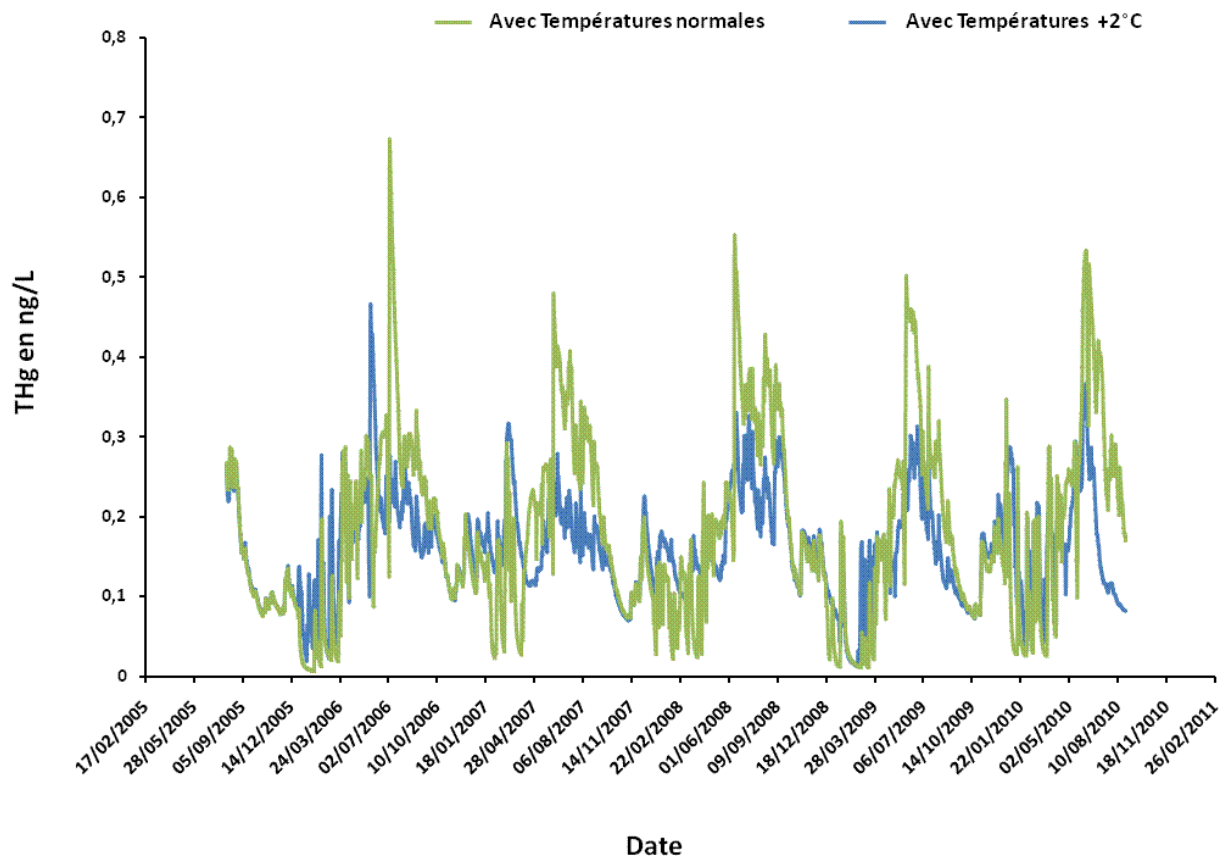


Figure IV.10.b : Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface du lac, en fonction des températures de l'atmosphère (+2°C).

L'augmentation des températures atmosphériques, permettrait donc une diminution des concentrations de THg dans l'eau de surface du lac. Ceci peut s'expliquer par le fait, que si les températures atmosphériques augmentent, alors le lac serait gelé beaucoup moins longtemps, et sera donc dépourvu de glace de surface plus longtemps. Or on a vu, que dans ces lacs un fort renouvellement et qu'un important brassage des eaux a lieu durant les périodes chaudes. De ce fait, le THg arrivant dans le lac serait évacué en plus grande quantité et plus rapidement vers l'exutoire ; ceci est confirmé par le fait, qu'en hiver, les concentrations en THg dans l'eau de surface sont quasi identiques, que se soit avec les températures observées, ou avec une augmentation des températures atmosphériques de 1°C à 2°C.

■ MeHg dans l'eau de surface du lac

Concernant le MeHg dans l'eau de surface, la *Figure IV.11.a* et la *Figure IV.11.b* confirme les observations montrées pour les concentrations en THg, à savoir que durant les périodes chaudes, la concentration en MeHg dans l'eau de surface du lac diminue.

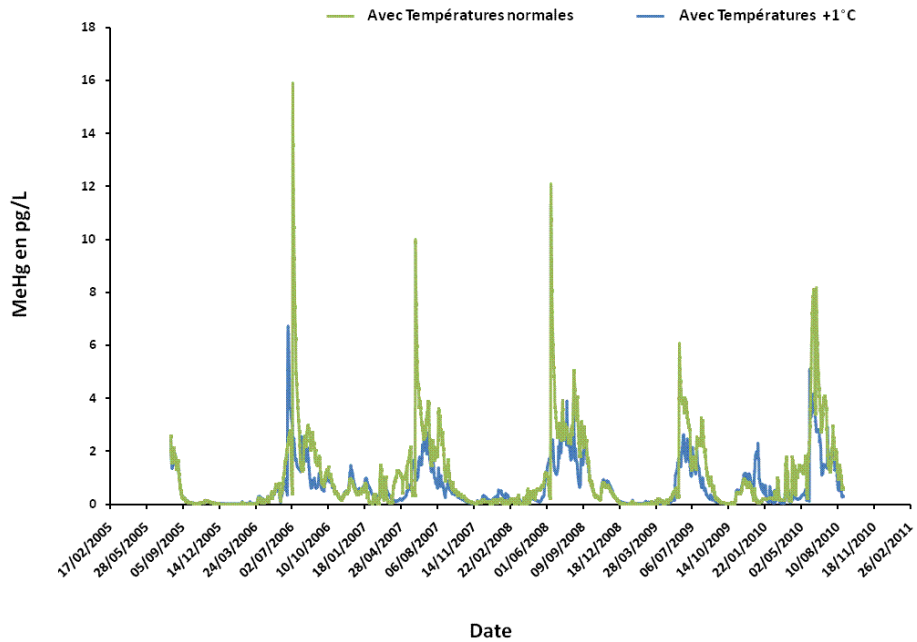


Figure IV.11.a : Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface du lac, en fonction des températures de l'atmosphère (+1°C).

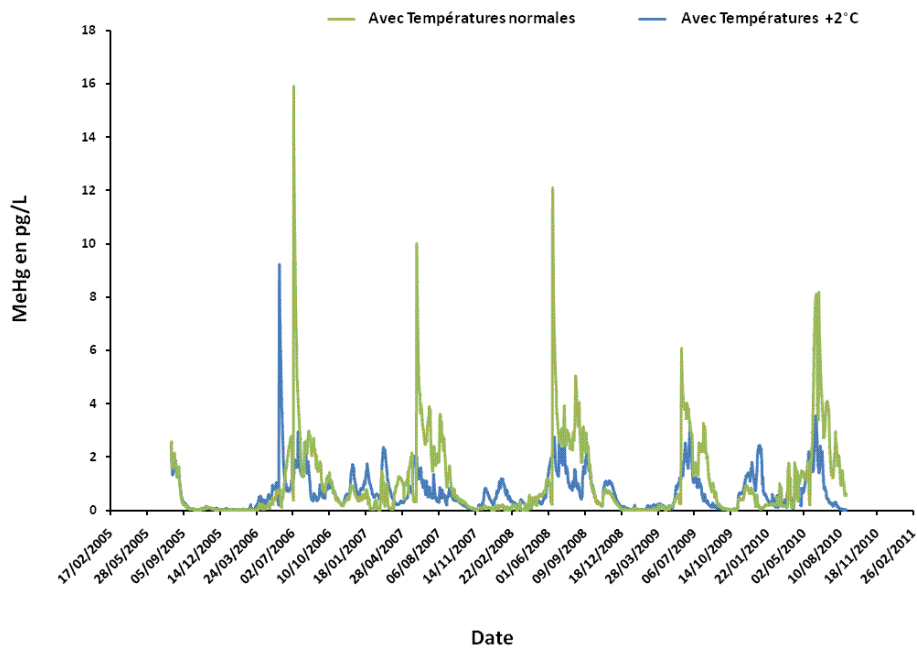


Figure IV.11.b : Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface du lac, en fonction des températures de l'atmosphère (+2°C).

2.1.2 Comparaison des concentrations de THg dans l'omble chevalier

L'utilisation du modèle, à montré qu'avec les données météorologiques observés, et sur cette période de 5 ans, l'omble chevalier avait une concentration en THg croissante, mais ne dépassant jamais les 0,5 mg/Kg, valeur limite fixée par la Commission européenne (Règlement (CE) N°466/2006).

La figure ci-dessous, montre les concentrations en THg dans l'omble chevalier, si sur cette période de 5 ans, les températures atmosphériques avaient été supérieures de 1°C (*Figure IV.12.a*) et de 2°C (*Figure IV.12.b*).

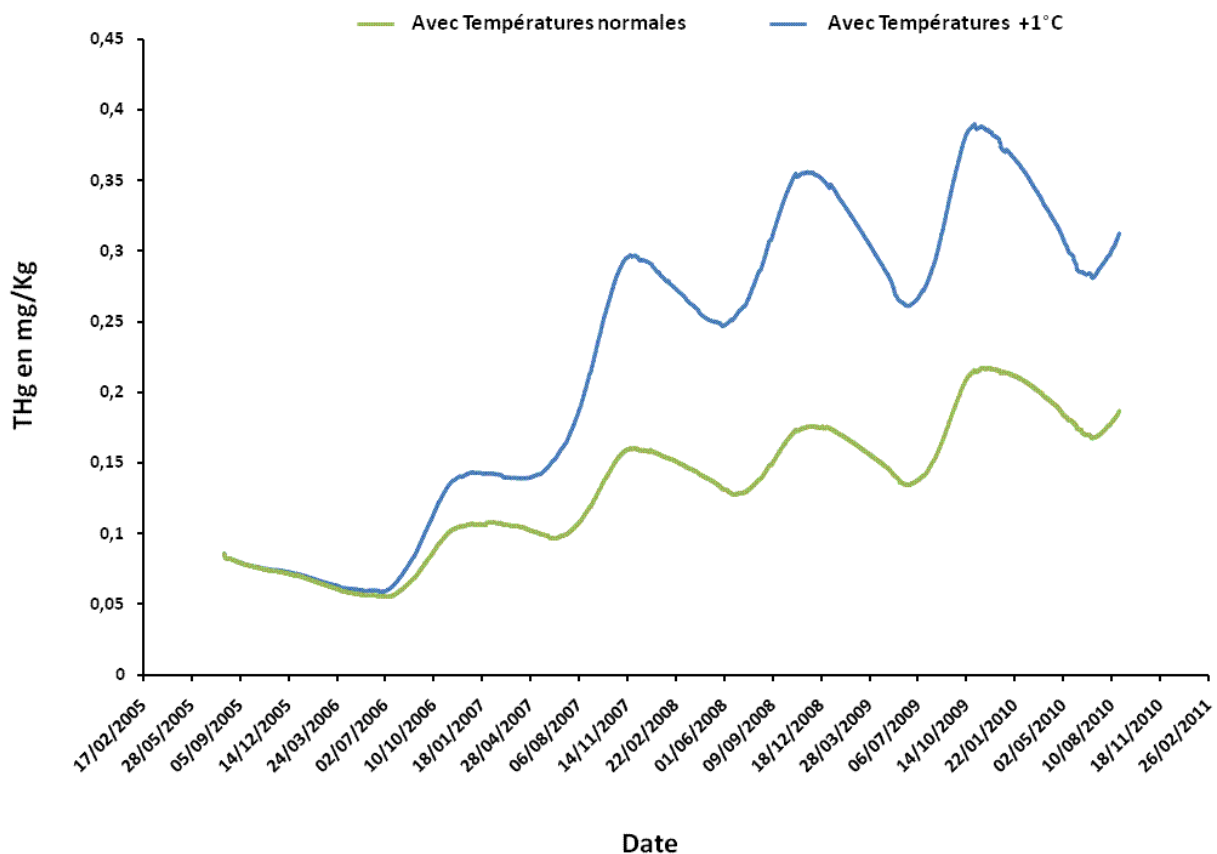


Figure IV.12.a : Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction des températures atmosphériques (+1°C)

L'observation de la *Figure IV.12.a*, montre qu'une augmentation de 1°C de la température atmosphérique influencerait fortement la concentration en THg dans l'omble chevalier. En effet, on constate que la concentration en THg augmenterait considérablement avec une hausse de 1°C de la température atmosphérique. Cette forte hausse est

difficilement explicable, sachant que l'on a montré que les concentrations en THg dans l'eau de surface du lac varient peu avec une hausse de 1°C. Or, on sait que les poissons ont deux voies principales pour ingérer des métaux tels que le mercure, soit à partir de l'eau (voie directe) via les branchies principalement, soit à partir de la nourriture (voie trophique) (Hall *et al.*, 1997; Ciardullo *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2010). On donc penser que la voie trophique est prédominante pour les ombles chevaliers du lac Bramant, ce qui pourrait expliquer cette forte hausse des concentrations, puisque l'ensemble de l'écosystème aurait des concentrations en THg plus élevées. Une hausse des températures de 2°C, provoquerait les mêmes conséquences, puisque qu'une hausse significative est observée, on atteint même la limite de 0,5 mg/Kg.

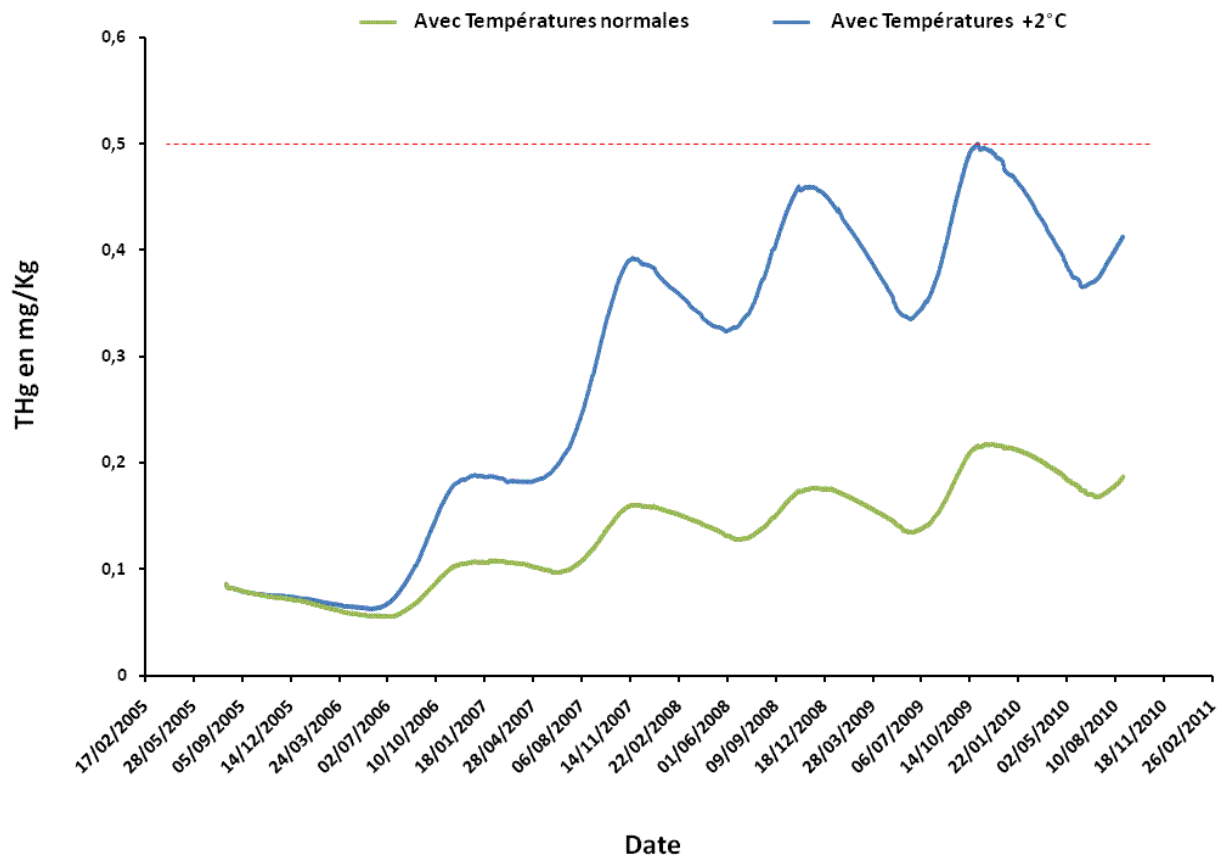


Figure IV.12.b : Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction des températures atmosphériques (+2°C)

Il est connu que le pH a une influence sur les taux de mercure dans les poissons. En effet, un faible pH de l'eau (~5,0) augmente les concentrations en mercure dans les poissons (Suns et Hitchin, 1990; Andersson *et al.*, 1995; Boening, 2000). Des études ont montré,

qu'une augmentation du pH permet de baisser significativement les concentrations en THg dans les poissons (Andersson *et al.*, 1995; Rask et Verta, 1995). Ces deux études montrent qu'après addition de chaux dans le lac (donc une basification des eaux du lac) la concentration en THg dans les poissons baisse. Or, la *Figure IV.13* montre que le pH augmente avec une hausse des températures de +1°C et +2°C.

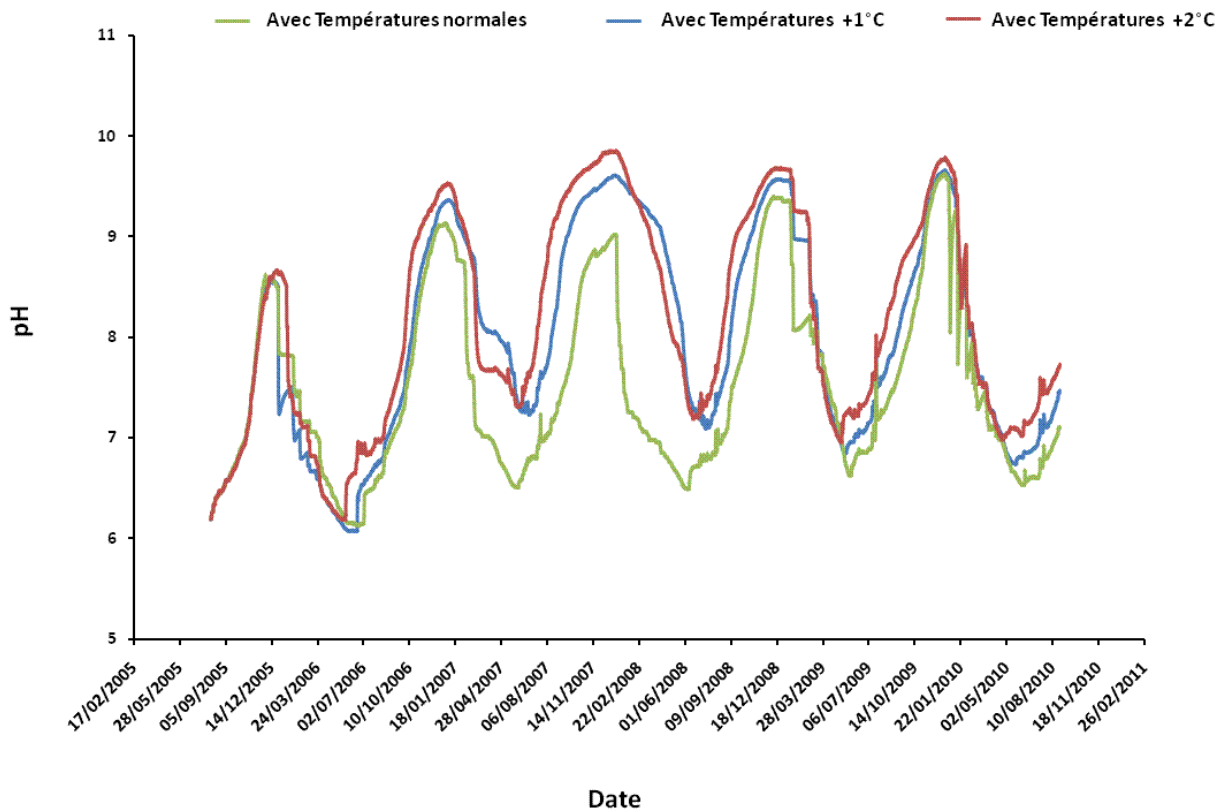


Figure IV.13 : Comparaison du pH dans le couche d'eau de surface du lac, en fonction des températures atmosphériques (+1°C et +2°C)

Ces observations vont donc à l'inverse des certaines études (Andersson *et al.*, 1995; Rask et Verta, 1995), qui préconisaient une hausse du pH de l'eau pour réduire les concentrations en THg dans les poissons. Mais, ici le pH devient fortement basique, avec un maximum de 10 en hiver. Ce pH élevé pourrait avoir des conséquences néfastes pour l'écosystème, et la structure de la chaîne trophique. Enfin, bien que de nombreuses études montrent des corrélations négatives entre le pH et le THg dans le poisson, les changements de pH pourraient également influencer sur la méthylation du mercure (Ramlal *et al.*, 1985; Mailman *et al.*, 2006), bien que les effets des variations de pH sur la méthylation de Hg sont contradictoires et les mécanismes ne sont pas claires.

2.2 Influence des précipitations

2.2.1 Comparaison des concentrations en THg et en MeHg dans l'eau de surface

Précédemment, nous avons montré l'influence d'une hausse des températures sur les concentrations en THg et MeHg dans l'eau de surface du lac. Ici, nous nous intéressons à l'influence des précipitations. Pour cela, nous avons choisi arbitrairement d'appliquer aux données de précipitations, une hausse de 10% et 20%.

- THg dans l'eau de surface du lac

La *Figure IV.14.a* montre les concentrations de THg dans l'eau de surface avec les précipitations normales, comparées aux concentrations dans l'eau de surface avec des précipitations augmentées de 10%

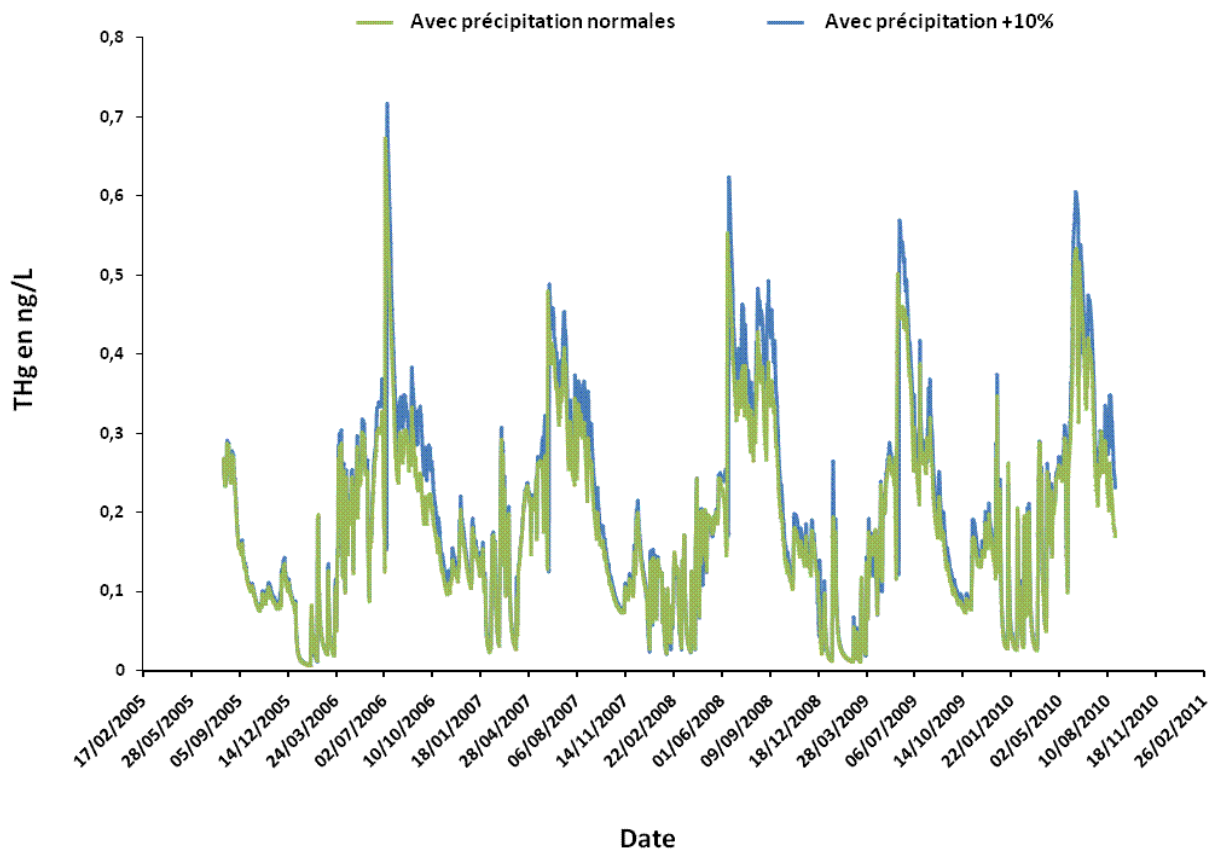


Figure IV.14.a : Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface, en fonction des précipitations (+10%).

L'augmentation des précipitations de 10%, aurait peu d'influence sur les concentrations en THg dans l'eau de surface, même si on observe tout de même, une légère augmentation des concentrations en THg dans l'eau du lac durant les périodes chaudes. Ceci est confirmé avec une augmentation des précipitations de 20% (Figure IV.14.b).

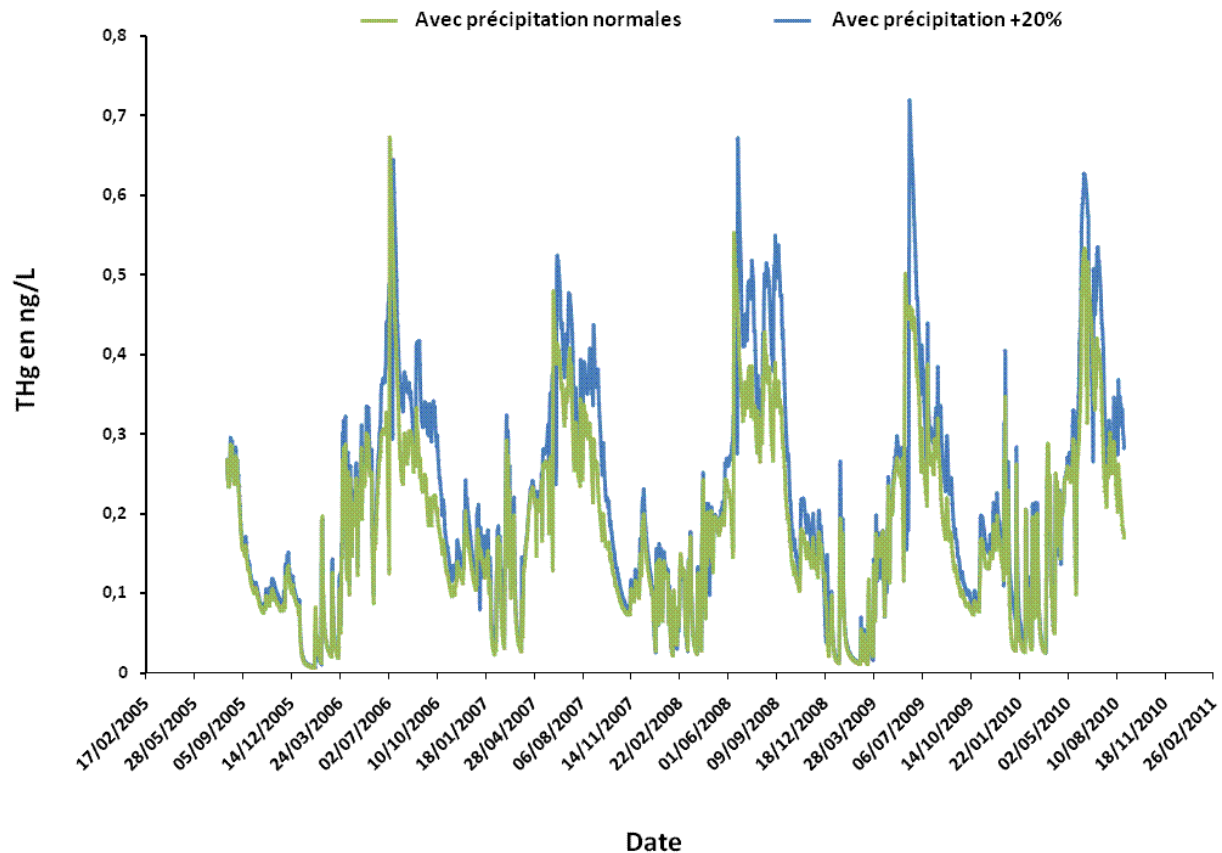


Figure IV.14.b : Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface, en fonction des précipitations (+20%).

Une hausse des précipitations, entrainerait donc une hausse des concentrations en THg dans l'eau de surface du lac durant les saisons chaudes. Or, une augmentation des précipitations, permet à de plus grandes quantités de neige et d'eau de se déposer sur le bassin versant du lac. Lorsque le manteau neigeux fond, une plus grande quantité d'eau arrive dans le lac, ce qui devrait entrainer un plus long brassage et renouvellement de l'eau. Or nous avons montré que les processus de dépôts atmosphériques de THg et de MeHg sont prédominants en altitude. De ce fait, avec une augmentation des précipitations, les dépôts humides de THg et de MeHg augmentent. Par conséquent, une plus grande quantité de THg et de MeHg rejoindraient dans le lac.

■ MeHg dans l'eau de surface du lac

Pour ce qui est des concentrations en MeHg, la *Figure IV.15.A* et la *Figure IV.15.b* confirment l'observation faite pour les concentrations en THg, à savoir une augmentation des concentrations en MeHg durant les saisons chaudes.

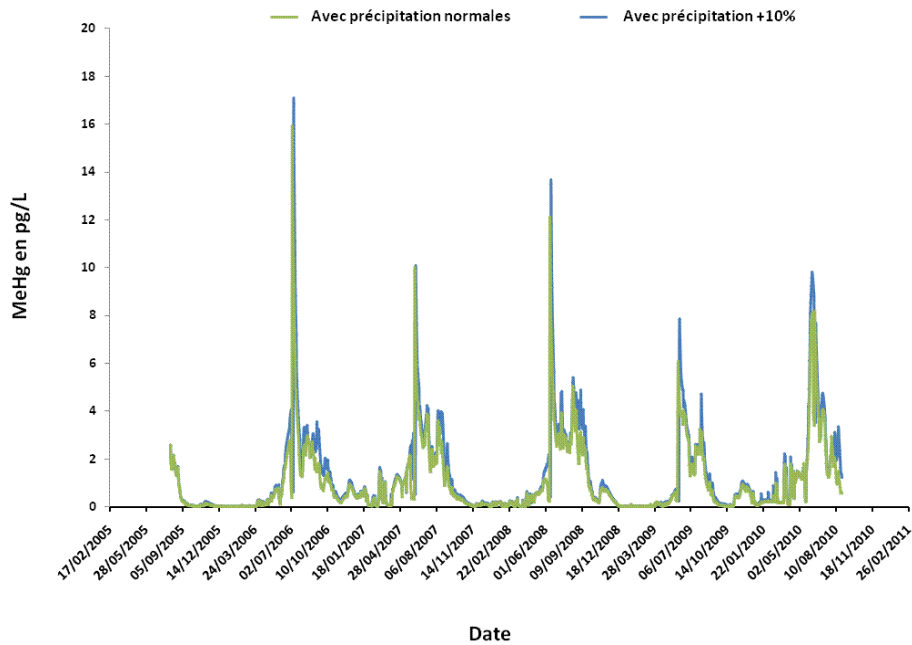


Figure IV.15.a : Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface, en fonction des précipitations (+10%).

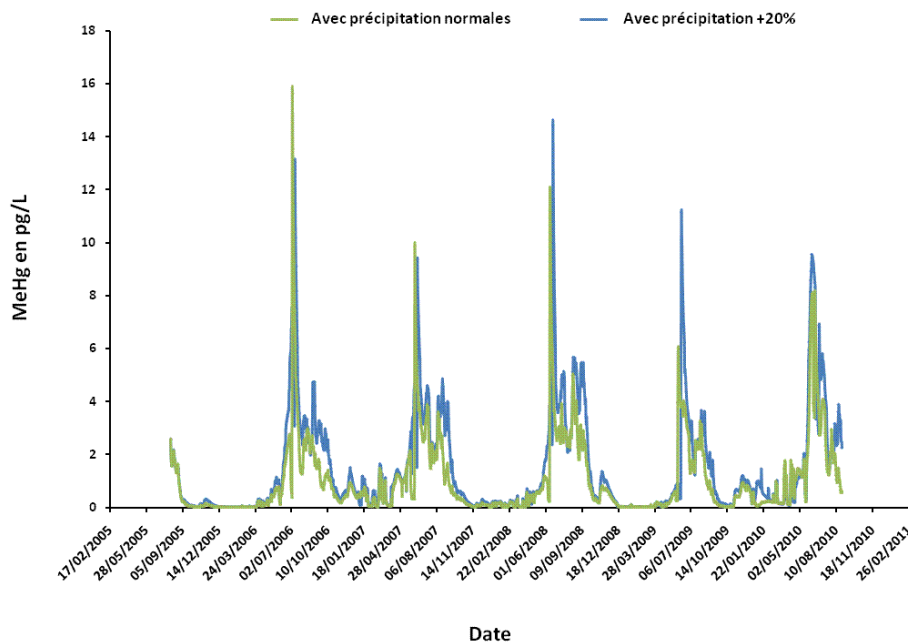


Figure IV.15.b : Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface, en fonction des précipitations (+20%).

2.2.2 Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier

Nous avons montré qu'une hausse des températures de l'atmosphère aurait une grande influence sur les concentrations en THg dans l'omble chevalier. La *Figure IV.16.a* et la *Figure IV.16.b*, montrent qu'elles seraient les concentrations en THg dans l'omble chevalier avec une augmentation de 10% et 20% des précipitations.

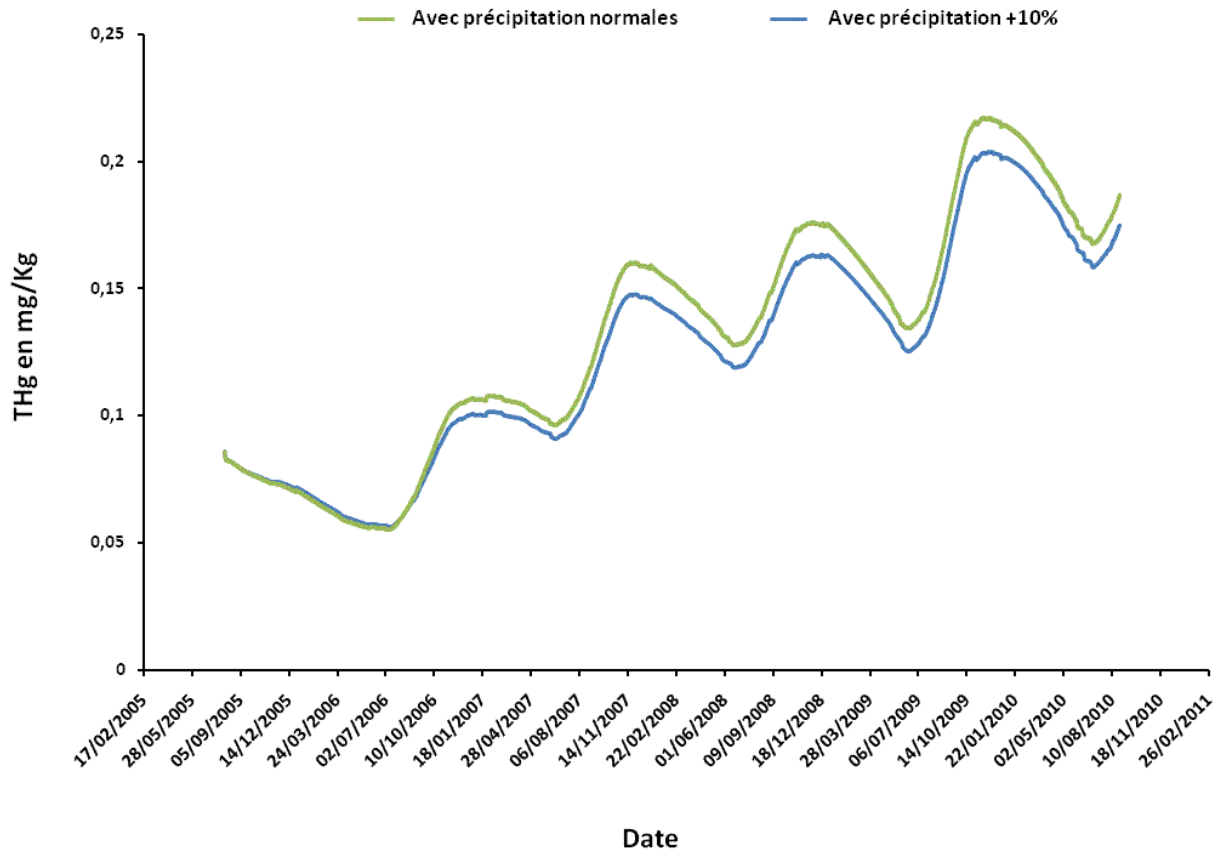


Figure IV.16.a : Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction des précipitations (+10%).

L'augmentation des précipitations de 10% aurait pour conséquence une baisse des concentrations en THg dans l'omble chevalier. Cette observation est confirmée avec une hausse des précipitations de 20% (*Figure IV.16.b*). Or, il a été montré qu'une baisse du pH de l'eau des lacs favorisait l'augmentation des concentrations en THg chez les poissons. Or, avec une augmentation des précipitations de 10% et 20%, le pH aurait tendance à baisser de manière homogène sur l'ensemble de la période simulée (*Figure IV.17*). Mais la variation de pH n'est pas aussi importante qu'avec une augmentation des températures atmosphériques,

et il semblerait que la baisse des concentrations en THg dans les poissons ne soit pas corrélée au pH de l'eau du lac.

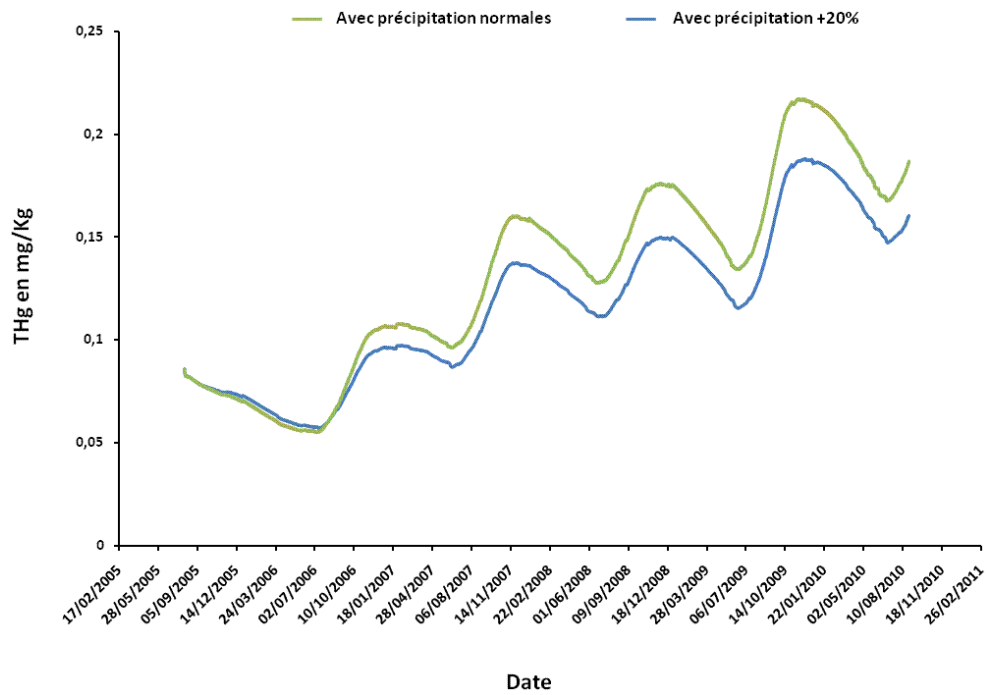


Figure IV.16.b : Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction des précipitations (+20%).

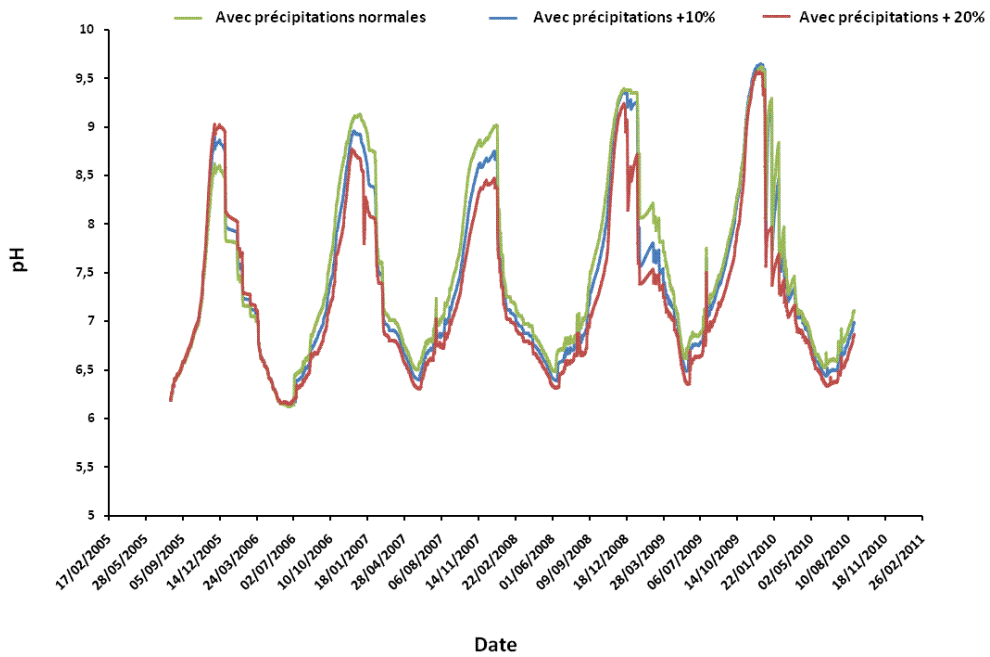


Figure IV.17 : Comparaison du pH dans le couche d'eau de surface du lac, en fonction des précipitations (+10% et +20%)

Il semblerait donc, que d'autres paramètres entrent en jeu pour la contamination par le mercure de l'omble de chevalier.

2.3 Influence d'une augmentation combinée des précipitations et des températures atmosphériques

Comme nous l'avons vu précédemment, une augmentation des températures atmosphérique ou une augmentation des précipitations joueraient un rôle prépondérant sur les teneurs en THg et MeHg dans les différents réservoirs.

Nous avons combiné, une hausse des températures atmosphériques (+2°C) et des précipitations (+20%).

2.3.1 Comparaison des concentrations en THg et en MeHg dans l'eau de surface

- THg dans l'eau de surface du lac

La *Figure IV.18.a* montre la comparaison d'une hausse combinée des températures atmosphériques et des précipitations par rapport aux conditions initiales.

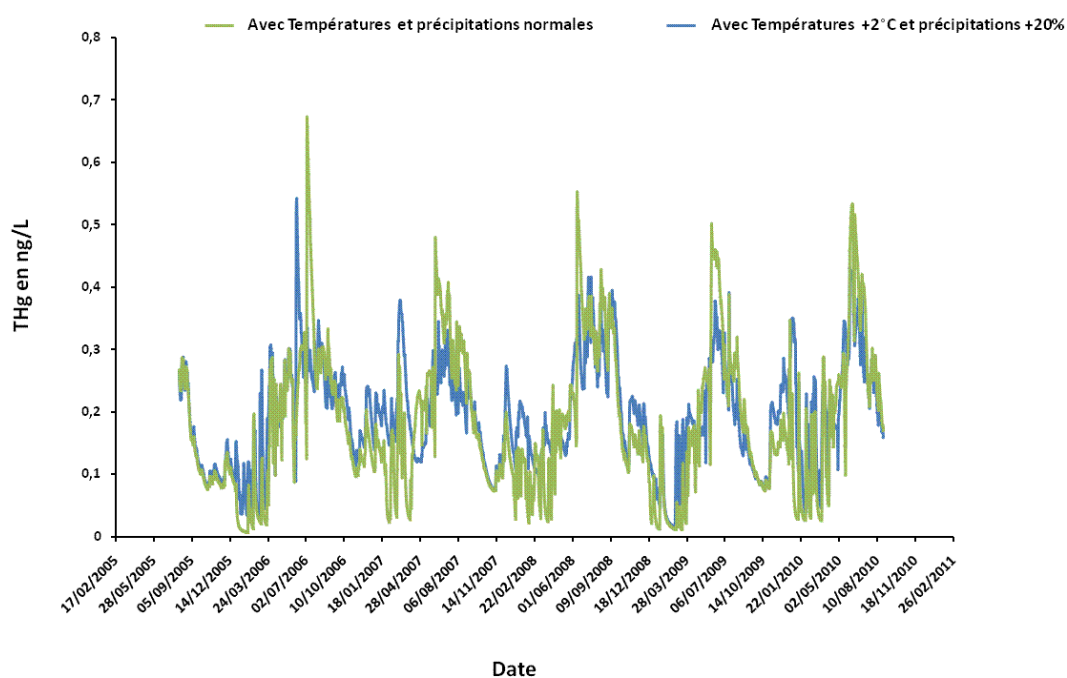


Figure IV.18.a : Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface, en fonction des précipitations (+20%) et des températures atmosphériques (+2°C)

Les résultats obtenus montrent, une légère baisse des concentrations en THg dans l'eau du lac, notamment durant les saisons chaudes de la période étudiée. Il semblerait donc, qu'une hausse des précipitations et des températures seraient bénéfiques au lac, même si cette diminution n'est pas franche. On a vu qu'une hausse des précipitations entrainerait une hausse des concentrations en THg dans le lac certainement due à une augmentation des dépôts humides. Or une hausse des températures, entrainerait notamment un plus fort brassage des eaux et donc une évacuation plus rapide et plus longue dans le temps du mercure vers l'exutoire.

Par conséquent une combinaison d'une hausse des précipitations et des températures, augmenteraient certes les dépôts de mercure dans le lac via les précipitations, mais ce mercure déposé serait tout de même évacué vers les exutoires, expliquant cette légère baisse des concentrations de THg dans l'eau du lac.

- MeHg dans l'eau de surface du lac

La *Figure IV.18.b* montre les concentrations en MeHg dans l'eau du lac en fonction des températures atmosphériques (+2°C) et des précipitations (+20%)

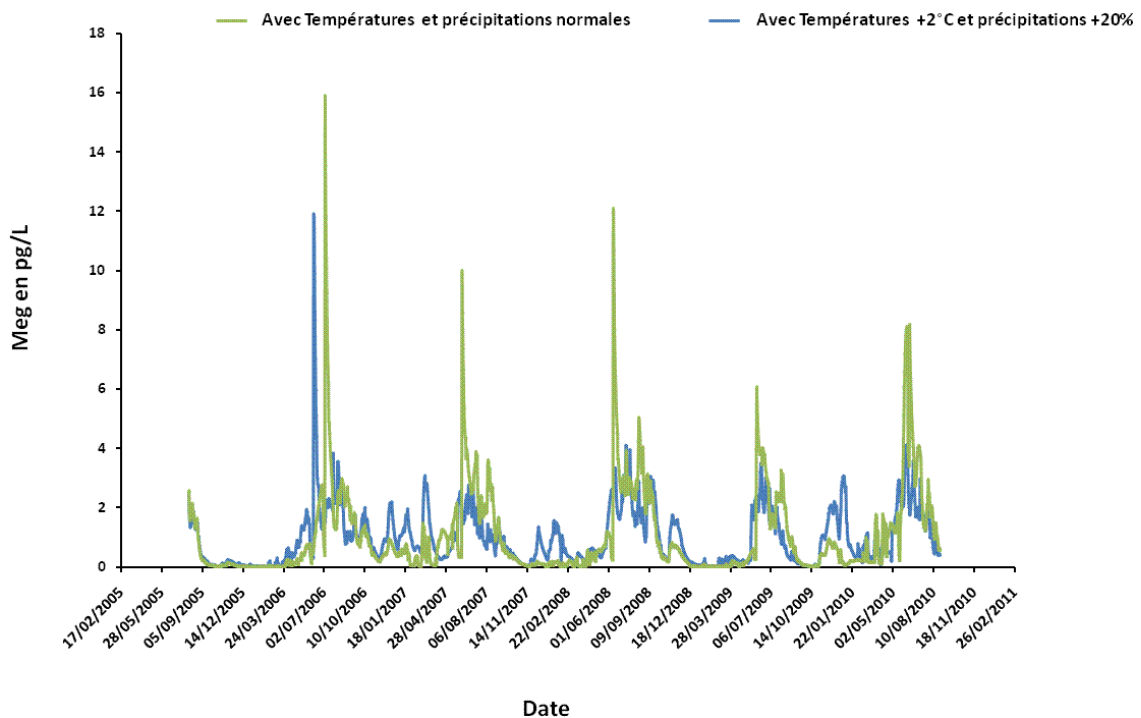


Figure IV.18.b : Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface, en fonction des précipitations (+20%) et des températures atmosphériques (+2°C)

La *Figure IV.18.b* montre également que les concertations en MeHg dans l'eau des lacs baisseraient durant les saisons chaudes. En revanche, on peut noter que la concentration en MeHg dans l'eau du lac augmenterait en hiver. De ce fait, il semblerait que des processus de méthylation (chimique et/ou biologique) se produiraient en hiver, alors que ce constat n'a pas été fait avec une simple hausse des températures ou des précipitations prises individuellement.

2.2.2 Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier

Nous avons vu qu'une hausse des précipitations, entraînerait une diminution des concentrations en THg dans les poissons, alors qu'une hausse des températures favoriserait une augmentation de ces concentrations.

La *Figure IV.19* montre les résultats obtenus pour une hausse combinée des précipitations et des températures.

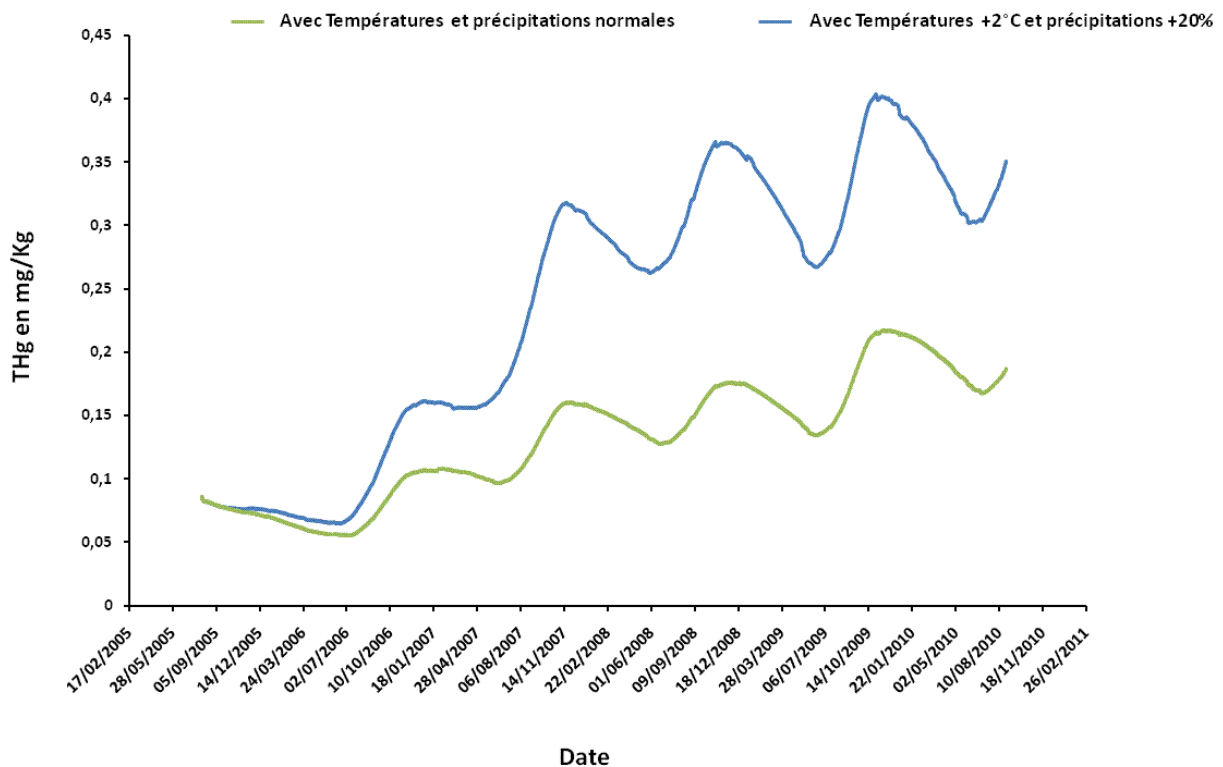


Figure IV.19 : Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction des précipitations (+20%) et des températures atmosphériques (+2°C)

L'observation des résultats ci-dessus, montre que la concentration en THg dans l'omble chevalier augmenterait significativement par rapport à la concentration observée dans les conditions de températures et de précipitation initiales.

Par conséquent, une augmentation des précipitations, combinée à une augmentation des températures, favoriseraient une augmentation considérable des concentrations en THg dans les poissons (facteur x2), et seraient donc néfaste pour cette espèce. Ceci pourrait s'expliquer par une modification des paramètres physico-chimiques du lac.

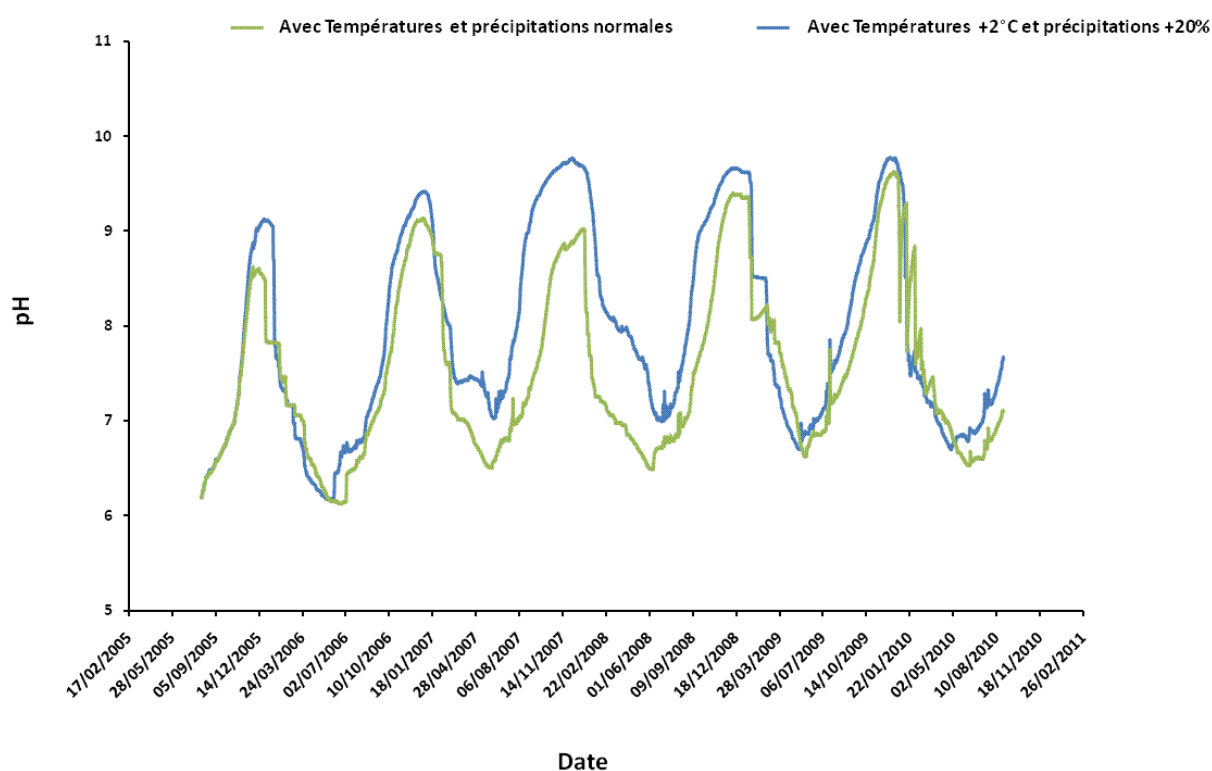


Figure IV.20: Comparaison du Ph dans l'eau de surface du lac, en fonction des précipitations (+20%) et des températures atmosphériques (+2°C)

En effet on remarque que le pH du lac tend à augmenter (Figure IV.20). On a vu précédemment, que le pH influe grandement sur les concentrations en THg dans les poissons. De ce fait, il semblerait qu'ici la relation soit inverse, puisque l'on observe une augmentation des concentrations en THg dans les poissons, ainsi qu'une augmentation du pH.

L'augmentation des précipitations, combinées à une augmentation des températures atmosphériques, pourraient également modifier la structure de la chaîne alimentaire, ainsi que la chaîne trophique.

2.4 Influence des concentrations en mercure atmosphérique

Après avoir appliqué au modèle des changements de données météorologiques, nous nous intéressons aux concentrations de mercure élémentaire gazeux et de mercure divalent dans l'atmosphère. La concentration en mercure élémentaire gazeuse étant relativement homogène et de l'ordre de $1,7 \text{ ng/m}^3$ dans l'hémisphère nord, nous avons fait le choix d'augmenter cette valeur à 3 ng/m^3 . Cette concentration en mercure élémentaire gazeux, correspondrait à la concentration en mercure présent dans l'atmosphère pour les années 1970 (Fain *et al.*, 2009) pour l'hémisphère Nord. Dans l'optique d'une augmentation à venir de ces concentrations dans l'atmosphère, dû notamment à des émissions anthropiques plus importantes notamment dû aux émissions asiatiques, nous avons donc utilisé ces valeurs, pour comprendre et observer la réponse du système étudié. De plus, nous avons également fait une simulation en supposant que les concentrations en mercure élémentaire gazeux et divalent dans l'atmosphère baissaient de 50%, dans une optique de diminution des émissions anthropiques de mercure à l'échelle de l'hémisphère Nord.

2.4.1 Comparaison des concentrations en THg et en MeHg dans l'eau de surface

- THg dans l'eau de surface du lac

Nous avons donc simulé sur la période étudiée les conséquences d'une augmentation et d'une diminution des concentrations de mercure élémentaire gazeux et divalent dans l'atmosphère. La *Figure IV.21.a* présente les résultats de la simulation avec une augmentation de la concentration en mercure élémentaire gazeux et divalent dans l'atmosphère. On observe que la concentration en THg dans l'eau de surface du lac augmenterait en comparaison à celle observée dans les conditions initiales. Ceci s'expliquerait par une augmentation des dépôts secs et humides de THg sur le lac et le bassin versant.

En revanche, une diminution par deux des concentrations en mercure élémentaire gazeux et en mercure divalent dans l'atmosphère (*Figure IV.21.b*) provoquerait une baisse des concentrations en THg dans l'eau de surface.

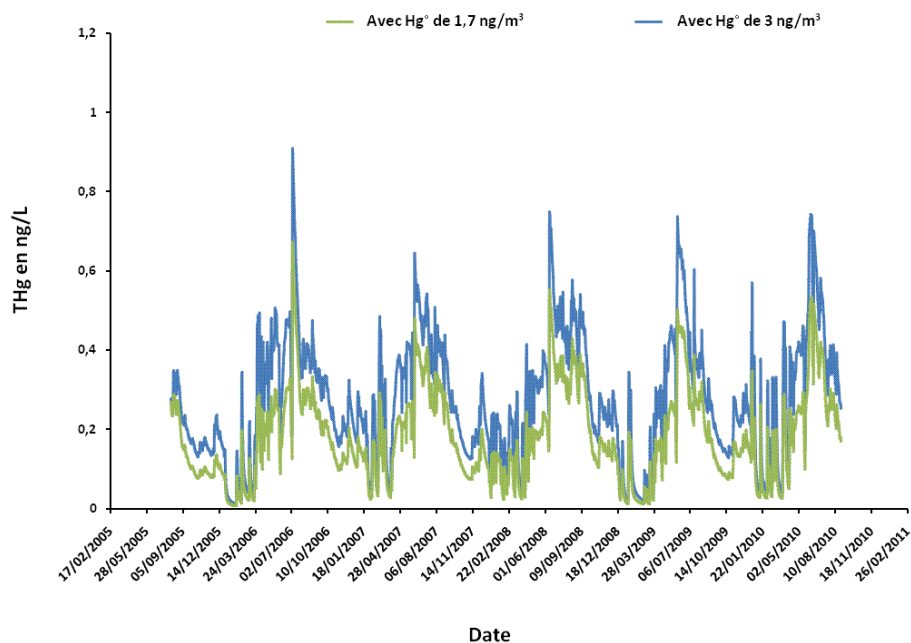


Figure IV.21.a : Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface, en fonction de la concentration en mercure élémentaire gazeux (3 ng/m^3) et en mercure divalent dans l'atmosphère.

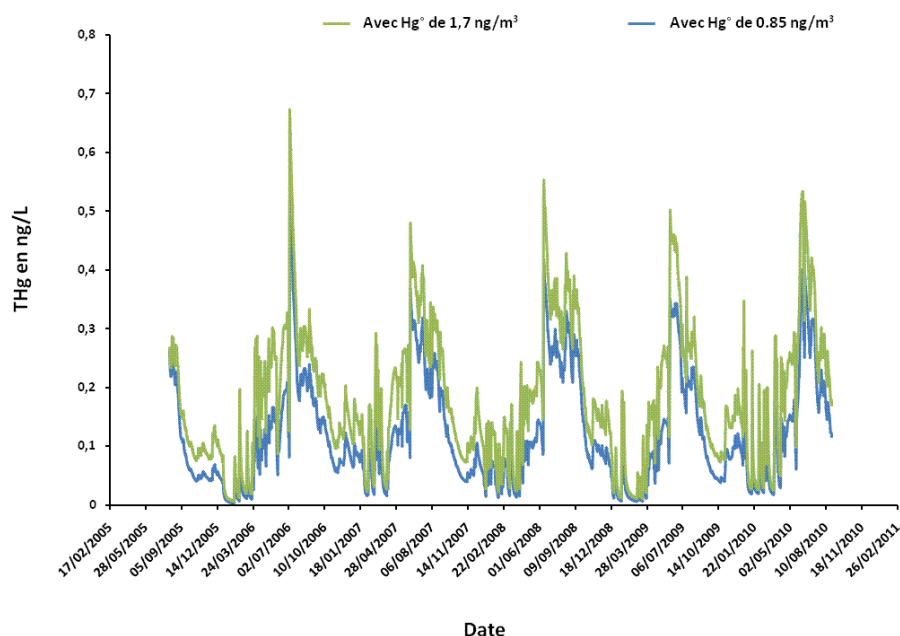


Figure IV.21.b : Comparaison des concentrations en THg dans l'eau de surface, en fonction de la concentration en mercure élémentaire gazeux (0.85 ng/m^3) et en mercure divalent dans l'atmosphère.

Comme nous l'avons montré dans l'article 1, les processus de dépôts atmosphériques de THg dans les alpes françaises prédomine. Donc au vu des résultats obtenus, lorsque l'on augmente les concentrations en mercure élémentaire gazeux et en mercure divalent dans

l'atmosphère les dépôts seraient plus importants, augmentant ainsi les concentrations de THg dans l'eau du lac d'environ 50%. A l'inverse, une baisse des concentrations atmosphériques en mercure élémentaire gazeux et en mercure divalent provoquerait une baisse des concentrations en THg dans l'eau du lac. Cela montre ici, que l'atmosphère et le lac sont couplés de façon simple et que l'essentiel du mercure présent dans le lac provient du dépôt atmosphérique

- MeHg dans l'eau de surface du lac

La Figure IV.22.a et la Figure IV.22.b montre les concentrations en MeHg dans l'eau du lac, après avoir augmenté d'un facteur deux les concentrations en Hg^0 et en $Hg(II)$ dans l'atmosphère, et abaisser ces concentrations de 50% (Figure IV.22.b).

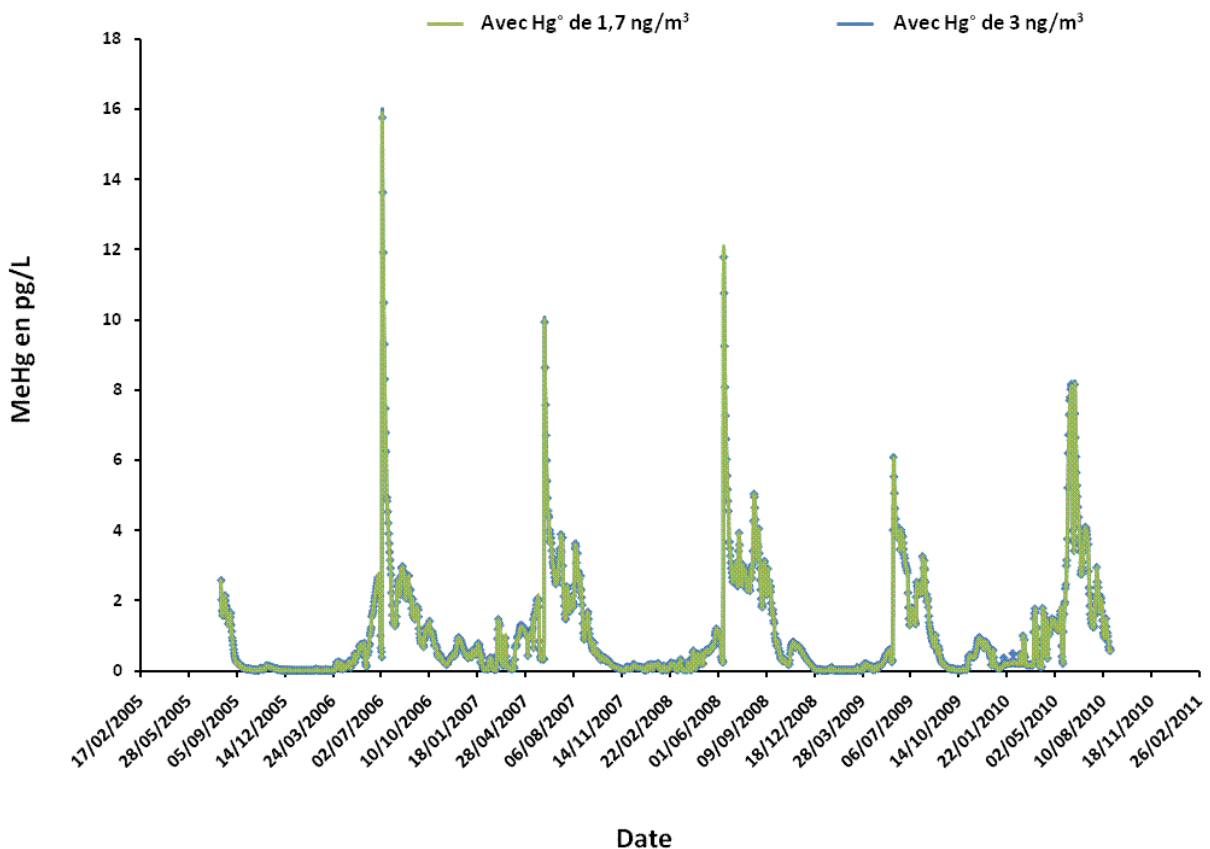


Figure IV.22.a : Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface, en fonction de la concentration en mercure élémentaire gazeux (3 ng/m^3) et en mercure divalent dans l'atmosphère.

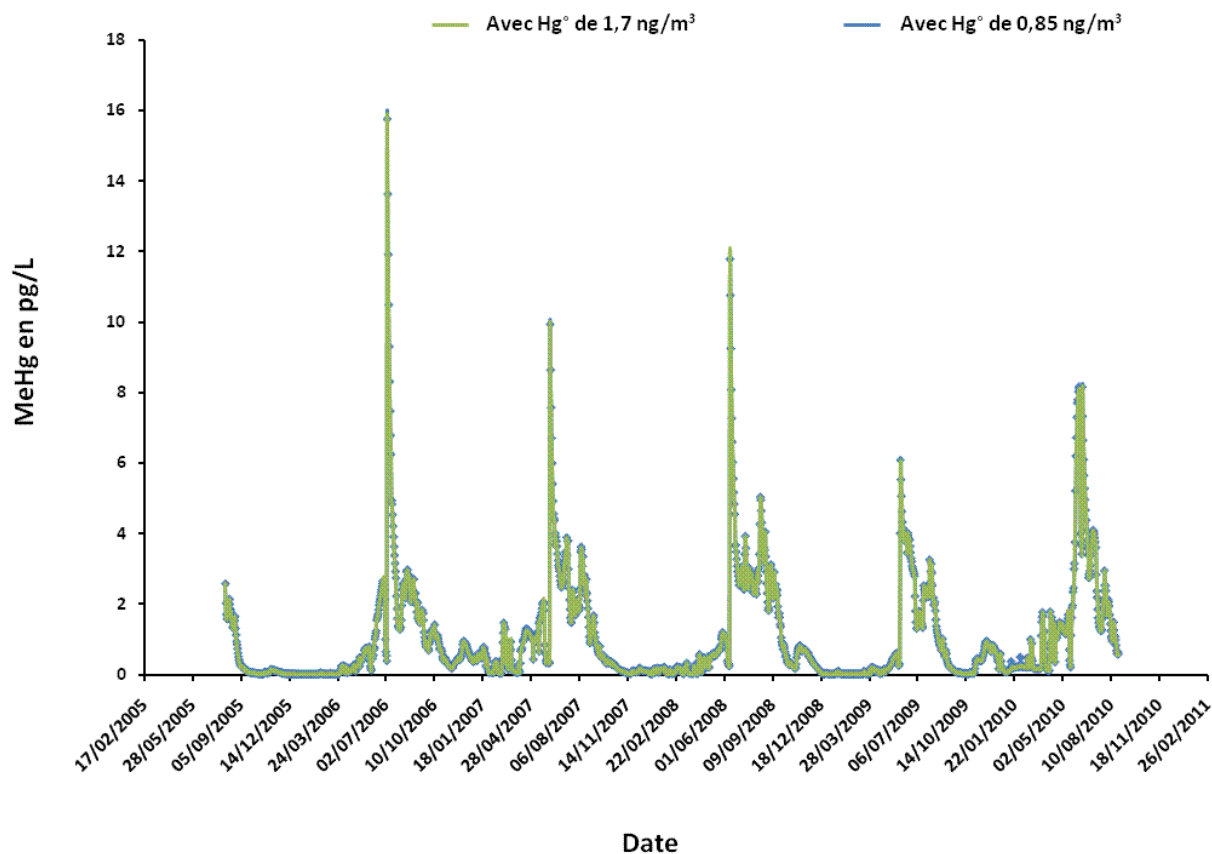


Figure IV.22.b : Comparaison des concentrations en MeHg dans l'eau de surface, en fonction de la concentration en mercure élémentaire gazeux ($0,85 \text{ ng/m}^3$) et en mercure divalent dans l'atmosphère.

Au vu des résultats, présentés par les Figures précédentes, on remarque les concentrations en MeHg dans l'eau de surface du lac ne sont aucunement affectées par une augmentation ou une diminution des concentrations atmosphériques en Hg^0 et en Hg(II) .

Ces résultats montrent que les processus de méthylation ne sont pas dépendants des concentrations atmosphériques en Hg^0 et en Hg(II) , mais seulement des paramètres physico-chimiques du lac et du bassin versant. Les processus de méthylation dans le lac sont dépendants essentiellement des paramètres physico-chimiques du lac. Il semble que ce soit ces paramètres qui contrôlent cinétiquement la production de MeHg ; la concentration en THg atteignant sans doute un seuil. On pourrait donc être en présence d'un mécanisme réactionnel indépendant de la concentration en réactif initial (ici THg) mais par un contrôle cinétique par les paramètres physico-chimiques du lac. Cela ne veut donc pas dire qu'en cas

d'évolutions conjointes de la concentration en THg et les paramètres physico-chimiques du lac nous n'assisterons pas à des effets cumulatifs.

Une meilleure connaissance des paramètres physico-chimiques qui contrôlent la production s'avère nécessaire.

On a observé qu'en modifiant les paramètres météorologiques, les concentrations en MeHg augmentaient ou diminuaient. Or cette évolution des paramètres météorologiques, avait un effet sur le comportement physique (volume d'eau, température) et chimique du lac (pH, ...), entraînant une hausse ou une baisse des concentrations en MeHg.

2.4.2 Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier

On a montré que l'évolution des conditions météorologiques (augmentation des précipitations ou des températures) avait un effet positif ou négatif sur la concentration en THg dans l'omble chevalier. La *Figure IV.23.a* et la *Figure IV.23.b* montrent la concentration en THg dans l'omble chevalier, après avoir augmenté d'un facteur deux les concentrations en Hg^0 et en $Hg(II)$ dans l'atmosphère, et abaissé ces concentrations de 50%.

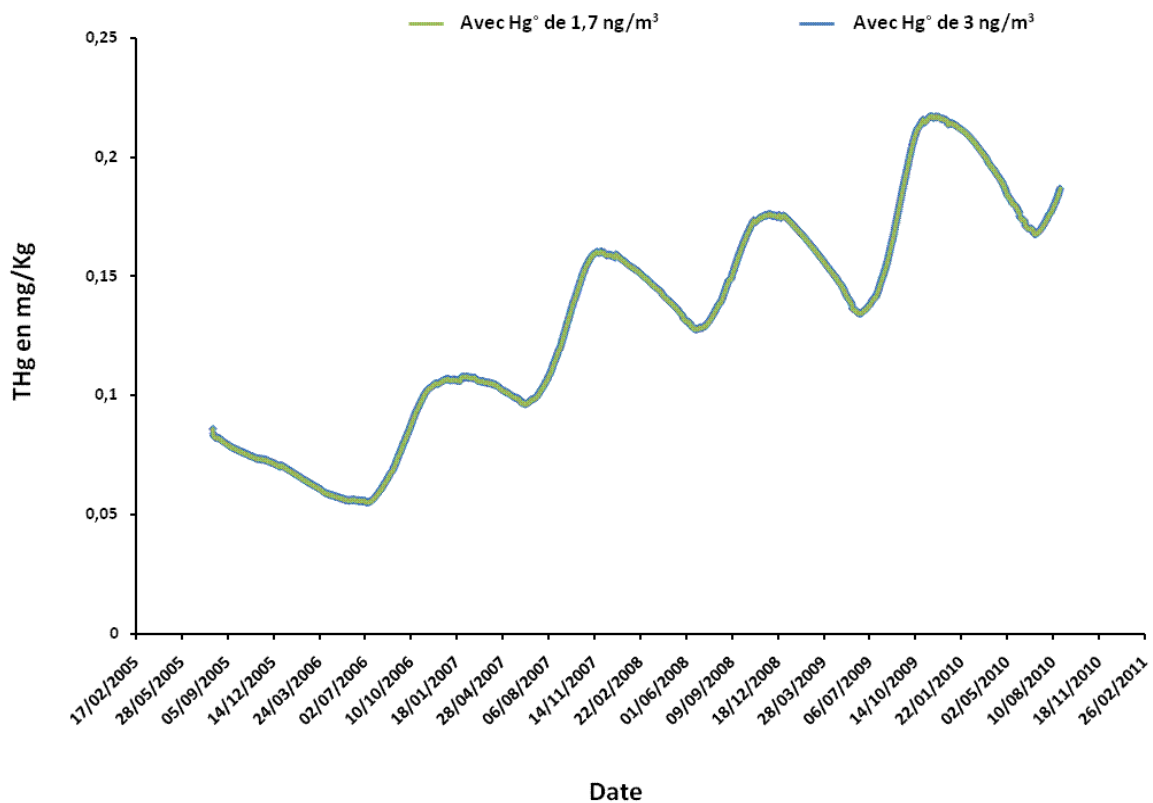


Figure IV.23.a : Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction de la concentration en mercure élémentaire gazeux (3 ng/m^3) et en mercure divalent dans l'atmosphère.

La *Figure IV.23.a* et la *Figure IV.23.b* montrent qu'aucune différence n'est observée pour une augmentation d'un facteur 2, ou d'une diminution de 50% des concentrations en Hg⁰ et en Hg(II) dans l'atmosphère.

Ceci suggère donc, que la concentration et l'accumulation de mercure dans les espèces piscicole de ce lac ne sont pas dépendantes des concentrations atmosphériques de Hg⁰ et de Hg(II), mais il semblerait au vu des résultats précédent, que seuls les paramètres physico-chimiques (températures, pH) du lac auraient un impact sur l'accumulation et les concentrations en THg dans l'omble chevalier.

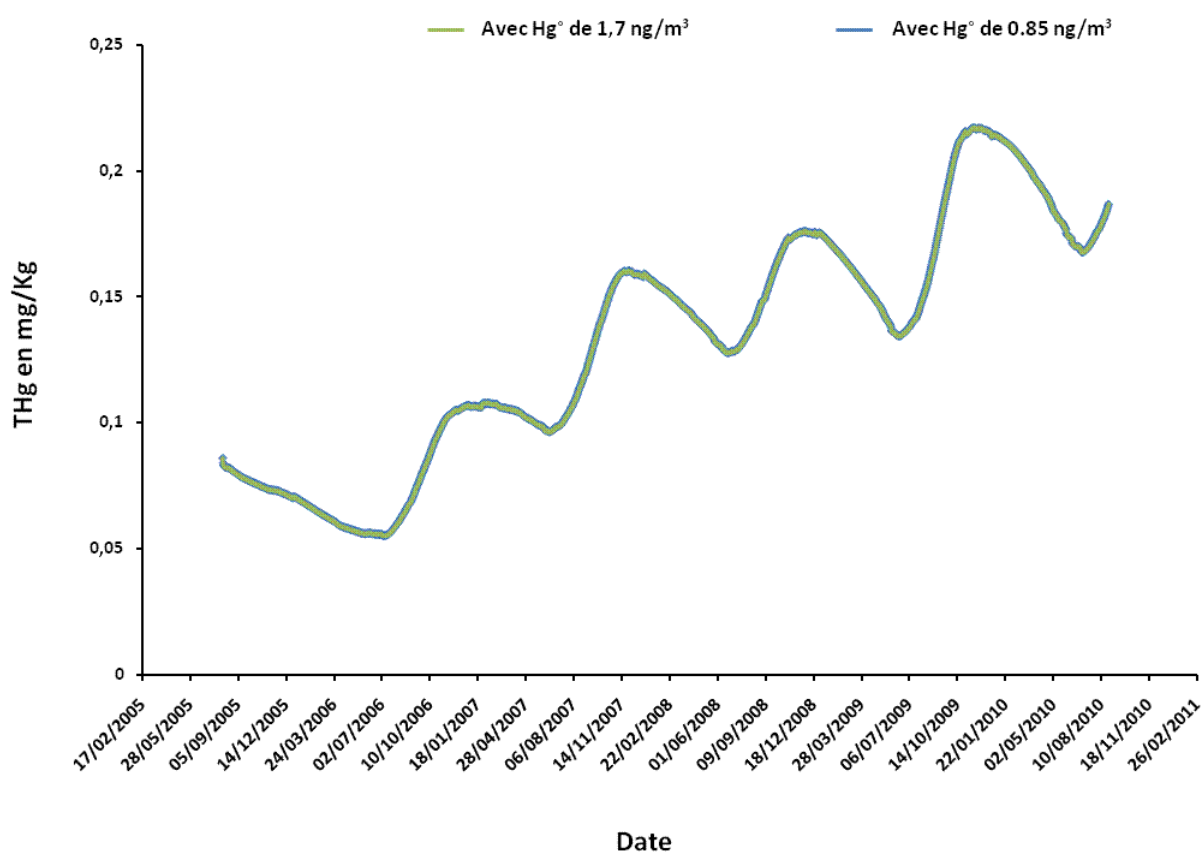


Figure IV.23.b : Comparaison des concentrations en THg dans l'omble chevalier, en fonction de la concentration en mercure élémentaire gazeux (0,85 ng/m³) et en mercure divalent dans l'atmosphère.

C'est donc la concentration en MeHg dans le lac qui contrôle la contamination des espèces piscicoles du lac. Or on a vu précédemment que des modifications des dépôts atmosphériques en Hg provoquent un enrichissement en THg du lac, mais en aucun cas de façon linéaire du contenu en MeHg du lac.

Si l'atmosphère et le lac sont clairement couplés pour le THg, ils ne le sont pas pour le MeHg. La transformation du Hg inorganique en Hg organique entraîne un « découplage » des réactions. Pour le MeHg, le réservoir lac et le réservoir poisson sont clairement couplés.

Ces résultats sont tout de même contraires à l'étude grande échelle qui a été menée au Canada (Harris *et al.*, 2007). Dans cette étude, des isotopes de mercure marqués sont introduits dans le bassin versant et sur la surface du lac, dans le but de comprendre et de suivre l'influence des dépôts atmosphériques sur la bioaccumulation du mercure dans les poissons. Les résultats montrent, que trois ans après l'expérimentation, les poissons présentent préférentiellement les isotopes de mercure marqués, correspondant aux isotopes déposés à la surface du lac, et moins de 1% de ceux déposés sur le bassin versant. Les auteurs concluent qu'une réduction des émissions de mercure dans l'atmosphère aurait un impact significatif sur la contamination des poissons, même si il faut tenir compte du mercure déposé sur le bassin versant, qui n'a pas encore rejoint le lac.

De ce fait, d'après nos résultats et ceux de cette étude, il semblerait tout de même que suivant le type d'écosystème et le type de lac considéré, la réponse d'une réduction ou d'une diminution des concentrations de mercure n'a pas un effet positif ou négatif sur la contamination des espèces piscicoles. Ceci est sans doute lié à la chimie du lac elle-même, à la nature des complexes mercuriels disponibles pour la méthylation.

Il est évident que dans notre lac alpin, extrêmement pauvre en ions, très peu riche en matière organique, les processus de méthylation sont sans doute défavorisés par rapport à ceux du lac étudié dans le cadre du projet METAALICUS.

Les résultats ne s'opposent pas forcément, ils démontrent que la contamination des espèces piscicoles est entièrement liée à la production interne du lac en MeHg, elle même fortement dépendante des propriétés physico-chimiques du lac. Si le processus de méthylation de fabrication du MeHg dans l'eau du lac est favorisé alors le mécanisme le mécanisme peut être extrêmement dépendant du THg du lac, lui même dépendant des dépôts atmosphériques. Si le processus de méthylation n'est pas très actif alors une faible fraction du THg du lac est transformée, ce qui découple les dépôts atmosphériques en THg et en MeHg dans le lac.

Enfin, notre simulation n'étant établie que sur 5 ans, il est possible, qu'une augmentation des concentrations en mercure dans l'atmosphère ait un impact sur les concentrations en THg dans les poissons, mais dans plusieurs années.

Aussi, il est difficile de conclure quant à l'impact d'une augmentation ou d'une diminution des émissions de mercure sur les poissons, car les données sont aujourd'hui contradictoires entre les espèces (AMAP, 2009)

2.5 Conclusions

Cette quatrième partie, a permis de simuler les concentrations en THg et en MeHg dans l'eau du lac et dans les poissons en utilisant différents scénarii (augmentation des températures, des précipitations et des concentrations atmosphériques en Hg⁰ et Hg(II)).

Les résultats obtenus par le modèle WARMF, notamment pour le pH des eaux de surface du lac et la concentration en mercure totale dans les ombles chevalier, ne semble pas cohérent avec la réalité. En effet, le modèle WARMF prévoit des variations de pH saisonnières avec un maximum atteint en hiver, d'une valeur d'environ 10. Or il est impossible que des lacs puissent avoir une telle valeur de pH. Enfin, le fait que la concentration en mercure totale dans le muscle de l'omble chevalier subi une variation saisonnière, et non une augmentation régulière des ses concentrations en mercure totale, semble également irréaliste.

Par conséquent, les résultats de cette quatrième partie sont à prendre avec prudence au vu des résultats de la simulation concernant le pH des eaux de surface et la concentration en mercure totale dans le muscle de l'omble chevalier. Il semblerait donc que le modèle WARMF ne soit pas adapté aux écosystèmes alpins d'altitude, et que ses limites ont été montrées avec cette étude.

Cependant, nous montrons qu'un changement des conditions climatiques (hausse des températures ou hausse des précipitations), et qu'un changement des concentrations atmosphériques en Hg⁰ gazeux et en Hg(II) auraient une influence sur les concentrations en THg et MeHg dans l'eau des lacs et dans l'omble chevalier. Les principales conclusions des différents scénarii proposées sont :

- Une augmentation des températures de un degré ou de deux degrés, favoriserait une diminution des concentrations en THg et en MeHg dans l'eau des lacs alors qu'elle augmenterait considérablement la concentration en THg dans les poissons.
- Une augmentation de 10% ou de 20% des précipitations favoriserait une augmentation des concentrations en mercure total dans l'eau des lacs, alors qu'elle diminuerait les concentrations en THg dans les poissons.
- La combinaison d'une augmentation des températures et des précipitations, favoriserait une légère baisse des concentrations en THg et en MeHg dans l'eau du lac, mais augmenterait significativement les concentrations de THg dans les poissons.
- Une augmentation des concentrations atmosphériques en Hg^0 et en $Hg(II)$, entrainerait une augmentation du THg dans le lac. Ceci s'expliquerait par des Processus de dépôt plus important. Les concentrations en MeHg ne sont pas affectées.
- Une diminution par deux des concentrations en Hg^0 et en $Hg(II)$, diminuerait les concentrations en THg dans le lac, mais n'aurait aucun impact sur les concentrations en MeHg dans le lac et sur les concentrations en THg dans les poissons.

Par conséquent, il ne semblerait pas qu'un scénario soit plus favorable que l'autre au vu des résultats obtenus, puisque l'on obtient des résultats de simulations antagonistes, vis-à-vis des concentrations en THg dans les lacs et dans les poissons.

En revanche, la baisse des émissions de Hg^0 et de $Hg(II)$, favoriserait une baisse des concentrations en THg dans les lacs, mais n'aurait aucun impact sur les populations piscicoles présentes et sur les concentrations en MeHg dans le lac. Il semblerait donc que les paramètres physico-chimiques du lac contrôlent la méthylation du mercure et le transfert du THg dans les poissons, par une probable modification de la structure de la chaîne alimentaire, ou par une modification du régime alimentaire de l'omble chevalier.

Même si les autorités publiques européennes ont pris conscience des dangers du mercure sur l'environnement, et qu'un consensus général prévoit de réduire les émissions

de mercure dans l'atmosphère par le biais d'une directive européenne (COM(2005) 20), il ne semble pas que sur la période étudiée ceci ait un grand impact.

Au vu des résultats obtenus après la simulation par le modèle WARMF, il serait donc nécessaire, pour une future utilisation de ce modèle avec des écosystèmes d'altitude similaires (les Pyrénées par exemple), que ce modèle soit amélioré dans le but d'obtenir des résultats de simulations cohérents avec la réalité.

Enfin, il serait très intéressant pour de futurs travaux de coupler le modèle WARMF, avec un modèle climatique et un modèle de circulation atmosphérique, et de dépôt du mercure, permettant ainsi de simuler le comportement du lac en fonction des données météorologiques prédites par le modèle climatique, et des données de circulation et de dépôts de mercure, dans l'optique d'un changement climatique comme envisagé par le GIEC.

Références

- Allen-Gill SM, Gubala CP, Landers DH, Lasorba BK, Crecelius EA, Curtis LR. Heavy metal accumulation in sediment and freshwater fish in U.S. arctic lakes. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1997; 16: 733-741.
- AMAP. Human Health in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) Oslo, Norway, 2009.
- Andersson P, Borg H, Kärrhage P. Mercury in fish muscle in acidified and limed lakes. *Water, Air, & Soil Pollution* 1995; 80: 889-892.
- Baker MD, Inniss WE, Mayfield CI, Wong PTS, Chau YK. Effect of pH on the methylation of mercury and arsenic by sediment microorganisms. *Environmental Technology Letters* 1983; 4: 89 - 100.
- Blais JM, Charpentie, S., Pick, F., Kimpe, L. E., St Amand, A., Regnault-Roger, C. Mercury, polybrominated diphenyl ether, organochlorine pesticide, and polychlorinated biphenyl concentrations in fish from lakes along an elevation transect in the French Pyrenees. *Ecotoxicol Environ Saf* 2006; 63: 91-9.
- Bloom N, Watras C, Hurley J. Impact of acidification on the methylmercury cycle of remote seepage lakes. *Water, Air, & Soil Pollution* 1991; 56: 477-491.
- Boening DW. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* 2000; 40: 1335-1351.
- Chen CW, Herr JW. Simulating the Effect of Sulfate Addition on Methylmercury Output from a Wetland. *Journal of environmental engineering* 2010; 136.
- Chen CW, Herr JW, Goldstein RA, Ice G, Cundy T. Retrospective Comparison of Watershed Analysis Risk Management Framework and Hydrologic Simulation Program Fortran Applications to Mica Creek Watershed. *Journal of environmental engineering* 2005; 131: 1277-1284.

- Chen CW, Joel W. Herr, Goldstein RA. Model Calculations of Total Maximum Daily Loads of Mercury for Drainage Lakes. *Journal of the American Water Resources Association (JAWRA)* 2008; 44: 1295-1307.
- Ciardullo S, Aureli F, Coni E, Guandalini E, Iosi F, Raggi A, et al. Bioaccumulation potential of dietary arsenic, cadmium, lead, mercury, and selenium in organs and tissues of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) as a function of fish growth. *J Agric Food Chem* 2008; 56: 2442-51.
- Ebinghaus R, Kock H, Coggins AM, Spain T, Jennings G, Temme C. Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmospheric Environment* 2002; 36: 5267-5276.
- EPRI. Watershed Analysis Risk Management Framework: Update One: A Decision Support System for Watershed Analysis and Total Maximum Daily Load Calculation, Allocation and Implementation, Palo alto, C.A 1005181., 2001.
- Fain X, Ferrari CP, Dommergue A, Albert MR, Battle M, Severinghaus J, et al. Polar firm air reveals large-scale impact of anthropogenic mercury emissions during the 1970s. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2009; 106: 16114-9.
- Hall BD, Bodaly RA, Fudge RJP, Rudd JWM, Rosenberg DM. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish. *Water, Air, and Soil Pollution* 1997; 100: 13-24.
- Harris RC, Rudd JWM, Marc M, Babiarz CL, Beaty KG, Blanchfield PJ, et al. Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *PNAS* 2007; 104: 16586–16591.
- Mailman M, Stepnuk L, Cicek N, Bodaly RA. Strategies to lower methyl mercury concentrations in hydroelectric reservoirs and lakes: A review. *Sci Total Environ* 2006; 368: 224-35.
- Marvin-Dipasquale M, Lutz MA, Brigham ME, Krabbenhoft DP, Aiken GR, Orem WH, et al. Mercury cycling in stream ecosystems. 2. Benthic methylmercury production and bed sediment-pore water partitioning. *Environ Sci Technol* 2009; 43: 2726-32.
- Muir D, Braune B, DeMarch B, Norstrom R, Wagemann R, Lockhart L, et al. Spatial and temporal trends and effects of contaminants in the Canadian Arctic marine ecosystem: a review. *Sci Total Environ* 1999; 230: 83-144.
- Ramlal PS, Rudd JWM, Furutani A, Xun LT. The effect of pH on methyl mercury production and decomposition in lake sediments. *Can J Fish Aquat Sci* 1985; 42: 685-692.
- Rask M, Verta M. Concentrations and amounts of methylmercury in water and fish in the limed and acid basins of a small lake. *Water, Air, & Soil Pollution* 1995; 80: 577-580.
- Selin NE, Jacob DJ, Park RJ, Yantosca RM, Strode S, Jaeglé L, et al. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *J. Geophys. Res.* 2007; 112: D02308.
- Suns K, Hitchin G. Interrelationships between mercury levels in yearling yellow perch, fish condition and water quality. *Water, Air, & Soil Pollution* 1990; 50: 255-265.
- Surette C, Lucotte M, Tremblay A. Influence of intensive fishing on the partitioning of mercury and methylmercury in three lakes of Northern Quebec. *Sci Total Environ* 2006; 368: 248-61.
- Wang R, Wong MH, Wang WX. Mercury exposure in the freshwater tilapia *Oreochromis niloticus*. *Environ Pollut* 2010; 158: 2694-701.

Conclusions et perspectives

La constante évolution des technologies et des besoins, a conduit à un appauvrissement des ressources naturelles de la Terre, et l'utilisation intensive de certaines, a perturbé leur cycle biogéochimique naturel. Le mercure est présent dans tous les compartiments de l'environnement, et il est devenu une préoccupation pour les instances internationales, de part sa toxicité sur l'Homme et l'environnement. C'est pourquoi, le mercure et ses conséquences sur l'Homme et l'environnement sont de plus en plus étudiés de nos jours.

Ce travail de thèse initié depuis trois ans, est à l'origine d'une problématique simple : Retrouve-t-on du mercure dans les écosystèmes alpins français? Si oui, dans quelle proportion? Est-il néfaste pour les écosystèmes lacustres alpins? Pour répondre à ces questions, nous avons orienté nos recherches sur quatre lacs alpins en ayant comme objectifs principaux de :

- 1) Comprendre l'origine du mercure dans les lacs alpins d'altitude, par une approche complète, en déterminant avec précision le rôle des dépôts atmosphériques annuels.
- 2) Déterminer le devenir de ce mercure dans le réservoir qu'est la neige au cours du printemps jusqu'à la fonte.
- 3) Comprendre le transfert de ce toxique vers le lac et vers les écosystèmes, notamment la population piscicole présente dans ces lacs.

Ce travail a mis évidence plusieurs résultats intéressants et originaux, et il est à ce jour la première étude de ce genre dans les écosystèmes lacustres alpins. Ces résultats apportent des connaissances nouvelles qui sont importantes non seulement pour la compréhension de la contamination des lacs alpins par le mercure mais aussi plus généralement pour le cycle du mercure dans l'environnement.

Au cours de cette thèse, nous avons montrés que les Alpes françaises, et notamment les lacs d'altitude sont le siège d'un fort dépôt atmosphérique de mercure et de méthylmercure notamment au printemps. En effet, les mesures de concentrations de

mercure total et de méthylmercure dans la neige de surface du lac Bramant de janvier à juin, ont mis en évidence une hausse des concentrations au cours de la saison, pour atteindre ~170 ng/L pour le THg et ~330 pg/L pour le MeHg. Parallèlement, le suivi de la concentration en particules dans la neige a permis de montrer que le mercure total et le méthylmercure retrouvés dans la neige de surface, sont principalement le résultat de processus de dépôts atmosphériques (sec ou humide) d'origine locale. Ces fortes concentrations en mercure total et en méthylmercure sont donc susceptibles d'être transférées dans le lac au moment de la fonte du manteau neigeux, et donc de contaminer les espèces piscicoles de ces lacs.

Or, nous avons montré dans la troisième partie de ce manuscrit, que les poissons de ces lacs, et notamment l'omble chevalier, ne présentent pas de fortes concentrations en mercure total, du moins, celles-ci ne dépassent pas la limite fixée par l'OMS de 0,5 mg/Kg de poids frais. De plus, l'eau des lacs présente également des concentrations assez faibles, que se soit en surface ou dans la colonne d'eau. Ces résultats plutôt encourageants, sont expliqués en partie par le fait que ces lacs d'altitude ont un fort renouvellement et brassage des eaux en été (dus notamment à l'apport d'eau via les eaux de fonte de la neige), entraînant un faible taux de séjour du mercure et du méthylmercure dans la colonne d'eau.

Aussi, nous avons mis en évidence, que la caractéristique des bassins versant, jouait un rôle prépondérant dans le transfert du mercure vers le lac. Les bassins versant étant essentiellement composés de roche et quasi dépourvus de végétation (élément important pour une rétention du mercure et donc pour une possible méthylation), peu de matière organique est véhiculée dans le lac, alors que cette dernière est considérée comme essentielle pour un transfert de mercure dans les eaux des lacs (Driscoll *et al.*, 1995) et les sédiments (Teisserenc *et al.*, 2010).

Enfin l'utilisation d'un modèle de prédiction et d'aide à la décision (WARMF) a permis de montrer, qu'aucun des scénarii proposés n'est plus favorable qu'un autre, en ce qui concerne la contamination par le mercure des écosystèmes alpins. En effet, l'augmentation des températures de un degré ou de deux degrés favoriseraient une diminution des concentrations en mercure total et méthylmercure dans l'eau des lacs, alors que la concentration en mercure total dans les poissons augmenterait. A l'opposé, une hausse des précipitations de 10% ou 20%, augmenterait les concentrations dans l'eau des lacs, alors que la concentration dans les poissons diminuerait.

De ce fait, dans l'optique d'un changement climatique envisagé par le GIEC, aucun scénario sur l'évolution des paramètres météorologiques utilisé dans ce travail ne serait en mesure de favoriser un des réservoirs de l'écosystème.

En revanche on a constaté, qu'une réduction ou une augmentation des concentrations en mercure élémentaire gazeux et en mercure divalent dans l'atmosphère, provoquerait une baisse ou une hausse évidente des concentrations en THg dans l'eau du lac. A l'opposé, aucun changement de la concentration en MeHg dans l'eau des lacs et de la concentration en THg dans les poissons ne serait observé. Ceci suggère donc, que la méthylation du mercure est peu influencée par les concentrations atmosphériques de mercure dans l'atmosphère, mais seulement dictée par les paramètres physico-chimiques (température, pH) du bassin versant et des lacs. Aussi, il semblerait que les concentrations atmosphériques ne jouent pas un rôle prépondérant sur la contamination et l'accumulation du mercure dans les espèces piscicoles de ces lacs.

Cependant, les résultats obtenus avec le modèle WARMF, sont à prendre avec une grande prudence au vu des résultats obtenus, notamment pour le pH des eaux de surface et pour la concentration en mercure totale dans le muscle de l'omble chevalier.

De ce fait, il semblerait que ce modèle ne soit pas approprié aux caractéristiques des lacs alpins d'altitude de cette étude, et il serait nécessaire d'améliorer ce dernier pour une utilisation future avec des écosystèmes d'altitude similaires à ceux de cette étude.

Ce travail de thèse qui se veut original, par son approche et les outils utilisés, a permis de montrer que les écosystèmes lacustres alpins n'étaient pas hautement contaminés par le mercure, même si les dépôts de mercure et de méthylmercure prédominent en altitude. Aussi, nous confirmons également que le manteau neigeux se comporte à la fois comme un puits et une source de mercure, puisqu'il est le siège de processus de dépôts atmosphériques, et joue également un rôle de transfert du mercure vers le lac lorsque celui-ci fond et vers l'atmosphère.

De plus, les poissons de ces lacs, prisés par les pêcheurs amateurs ne représentent aucun danger pour les consommateurs, ce qui est plutôt rassurant au vu des problèmes de contamination par d'autres polluants qu'on a pu constater récemment.

Cependant, les conclusions de ce travail ciblent spécifiquement les lacs alpins d'altitude, et ne seraient peut-être pas exportables sur d'autres sites. Il semblerait donc que les lacs alpins d'altitude réagissent favorablement à une contamination par le mercure, de part leur situation en altitude, et de part une composition de leur bassin versant et des lacs.

Malgré ces résultats encourageant, il faut souligner que de forte concentration en mercure total et en méthylmercure sont mesurés dans le manteau neigeux alpin, notamment au printemps. Or, nous montrons que ce mercure total et ce méthylmercure ont une origine locale, et il serait nécessaire de comprendre l'origine propre de ces deux composés qui sont hautement toxique pour l'Homme et l'environnement. En effet, comprendre leur origine permettrait, par exemple, de prendre des décisions adéquates dans le but de réduire ces concentrations, en régulant localement les émissions et/ou la production de ces deux composés dans la région Rhône-Alpes et particulièrement dans les vallées alpines.

Ces travaux ont permis de mettre en lumière certains aspects de la contamination par le mercure des écosystèmes lacustres, et il en découle des perspectives futures de recherche intéressantes.

Les prochaines investigations, afin d'affiner le cycle biogéochimique du mercure en zone alpine, pourraient consister en la mesure du mercure biodisponible présent dans la neige de surface. Ces mesures permettraient de connaître la part de mercure susceptible de se transformer chimiquement et/ou biologiquement en méthylmercure. Aussi, la caractérisation des micro-organismes présents dans le manteau neigeux, qui seraient susceptibles d'interagir avec le mercure et/ou le méthylmercure, permettrait de mieux appréhender le rôle des micro-organismes dans la transformation du mercure en méthylmercure.

La mesure de la biodisponibilité du mercure, pourrait être généralisée à l'ensemble des réservoirs composant les écosystèmes alpins (eau, sol, sédiment), ce qui permettrait d'estimer et/ou de connaître avec plus de précision les lieux de méthylation susceptibles d'être prédominants. Avec ce type de mesure, on serait capable d'identifier des « points chauds » où la méthylation serait favorisée. Il serait primordial de comprendre l'origine de la formation du méthylmercure, que se soit dans l'atmosphère ou dans les autres réservoirs,

car ceci permettrait de mieux comprendre le cycle biogéochimique du mercure en zone alpine.

Il serait également nécessaire d'étudier en laboratoire les paramètres qui contrôlent la méthylation avec l'eau des lacs étudiées, notamment les paramètres physico-chimiques des lacs (oxygène dissout, matière organique, THg, pH, présence d'ions). En effet, cette question est trop mal connue à ce jour et est pourtant déterminante dans les processus de contamination des chaînes trophiques.

Enfin, l'utilisation du modèle WARMF pourrait être généralisée sur l'ensemble des lacs alpins d'altitude, dans le but de cartographier la contamination des écosystèmes alpins, par l'utilisation des systèmes d'information géographique. Aussi, l'utilisation de données de modèle climatiques et de modèle de transport atmosphériques et de dépôts de mercure, couplés au modèle WARMF, permettrait de mieux appréhender le comportement de ces écosystèmes dans l'optique d'un réchauffement climatique qui se veut inéluctable.

Références bibliographiques

Allan, R., **1997**. Mining and metals in the environment. *Journal of Geochemical Exploration* 58, 95-100.

Allen-Gill, S.M., Gubala, C.P., Landers, D.H., Lasorba, B.K., Crecelius, E.A., Curtis, L.R., **1997**. Heavy metal accumulation in sediment and freshwater fish in U.S. arctic lakes. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 733-741.

AMAP, **2009**. Human Health in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP)
Oslo, Norway.

Amyot, M., Gill, G., Morel, F.M., **1997**. Production and Loss of Dissolved Gaseous Mercury in Coastal Seawater. *Environ Sci Technol* 31, 3606-3611.

Andersson, P., Borg, H., Kärrhage, P., **1995**. Mercury in fish muscle in acidified and limed lakes. *Water, Air, & Soil Pollution* 80, 889-892.

Baker, M.D., Inniss, W.E., Mayfield, C.I., Wong, P.T.S., Chau, Y.K., **1983**. Effect of pH on the methylation of mercury and arsenic by sediment microorganisms. *Environmental Technology Letters* 4, 89 - 100.

Barbante, C., Boutron, C., Moreau, A.L., Ferrari, C., Van de Velde, K., Cozzi, G., Turetta, C., Cescon, P., **2002**. Seasonal variations in nickel and vanadium in Mont Blanc snow and ice dated from the 1960s and 1990s. *J Environ Monit* 4, 960-966.

Barbante, C., Van De Velde, K., Cozzi, G., Capodaglio, G., Cescon, P., Planchon, F., Hong, S., Ferrari, C., Boutron, C., **2001**. Post-World War II uranium changes in dated Mont Blanc ice and snow. *Environ Sci Technol* 35, 4026-4030.

Barbiaz, C.L., Andren, A.W., **1995**. Total concentration of mercury in Wisconsin (USA) lakes and rivers. *Water, Air and Soil Pollution* 83, 173-183.

Bidone, E.D., Castilhos, Z.C., Cid de Souza, T.M., Lacerda, L.D., **1997**. Fish contamination and human exposure to mercury in the Tapajos River Basin, Para State, Amazon, Brazil: a screening approach. *Bull Environ Contam Toxicol* 59, 194-201.

Blais, J.M., Charpentie, S., Pick, F., Kimpe, L. E., St Amand, A., Regnault-Roger, C., **2006**. Mercury, polybrominated diphenyl ether, organochlorine pesticide, and polychlorinated biphenyl concentrations in fish from lakes along an elevation transect in the French Pyrenees. *Ecotoxicol Environ Saf* 63, 91-99.

- Bloom, N., Watras, C., Hurley, J., **1991**. Impact of acidification on the methylmercury cycle of remote seepage lakes. *Water, Air, & Soil Pollution* 56, 477-491.
- Bodaly, R.A., Rudd, J.W.M., Fudge, R.J.P., Kelly, C.A., **1993**. Mercury concentrations in fish related to size of remote canadian shield lakes. *Can. J. Aquat. Sci.* 50, 980-987.
- Boening, D.W., **2000**. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* 40, 1335-1351.
- Bruslé, J., Quignard, J.-P., **2001**. *Biologie des poissons d'eau douce européens*. TEC & DOC Lavoisier, Paris.
- Cai, Y., Jaffe, R., Azaam Alli, A., Jones, R.D., **1996**. Determination of organomercury compounds in aqueous samples by capillary gas chromatography-atomic fluorescence spectrometry following solid-phase extraction. *Analytica chimica ACTA* 334, 251-259.
- Carpj, A., Lindberg, S.E., **1997**. Sunlight-Mediated Emission of Elemental Mercury from Soil Amended with Municipal Sewage Sludge. *Environ Sci Technol* 31, 2085-2091.
- Celo, V., Lean, D.R., Scott, S.L., **2006**. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Sci Total Environ* 368, 126-137.
- Chen, C.W., Herr, J.W., **2010**. Simulating the Effect of Sulfate Addition on Methylmercury Output from a Wetland. *Journal of environmental engineering* 136.
- Chen, C.W., Herr, J.W., Goldstein, R.A., Ice, G., Cundy, T., **2005**. Retrospective Comparison of Watershed Analysis Risk Management Framework and Hydrologic Simulation Program Fortran Applications to Mica Creek Watershed. *Journal of environmental engineering* 131, 1277-1284.
- Chen, C.W., Joel W. Herr, Goldstein, R.A., **2008**. Model Calculations of Total Maximum Daily Loads of Mercury for Drainage Lakes. *Journal of the American Water Resources Association (JAWRA)* 44, 1295-1307.
- Ciardullo, S., Aureli, F., Coni, E., Guandalini, E., Iosi, F., Raggi, A., Rufo, G., Cubadda, F., **2008**. Bioaccumulation potential of dietary arsenic, cadmium, lead, mercury, and selenium in organs and tissues of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) as a function of fish growth. *J Agric Food Chem* 56, 2442-2451.
- Compeau, G.C., and Bartha, R., **1985**. Sulfate-Reducing Bacteria: Principal Methylators of Mercury in Anoxic Estuarine Sediment. *applied and environmental microbiology* 50, 498-502.
- Cope, W.G., Wiener, J.G., Rada, R.G., **1990**. Mercury Accumulation in Yellow Perch in Wisconsin Seepage Lakes: Relation to Lake Characteristics. *Environ. Tox. Chem.* 9, 931-940.
- Crump, K.L., Trudeau, V.L., **2009**. Mercury-induced reproductive impairment in fish. *Environ Toxicol Chem* 28, 895-907.

De Souza Lima, R.G., Jr., Araujo, F.G., Maia, M.F., da Silveira Braz Pinto, A.S., **2002**. Evaluation of heavy metals in fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. *Environ Res* 89, 171-179.

Dietz, R., Riget, F., Born, E.W., **2000**. Geographical differences of zinc, cadmium, mercury and selenium in polar bears (*Ursus maritimus*) from Greenland. *Sci Total Environ* 245, 25-47.

Dommergue, A., Ferrari, C.P., Gauchard, P.A., Boutron, C.F., Poissant, L., Pilote, M., Jitaru, P., Adams, F.C., **2003**. The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during snowmelt. *Geophysical research letters* 30 12.

Dommergue, A., Larose, C., Fain, X., Clarisse, O., Foucher, D., Hintelmann, H., Schneider, D., Ferrari, C.P., **2010**. Deposition of mercury species in the Ny-Alesund area (79 degrees N) and their transfer during snowmelt. *Environ Sci Technol* 44, 901-907.

Drevnick, P.E., Roberts, A.P., Otter, R.R., Hammerschmidt, C.R., Klaper, R., Oris, J.T., **2008**. Mercury toxicity in livers of northern pike (*Esox lucius*) from Isle Royale, USA. *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol* 147, 331-338.

Drevnick, P.E., Sandheinrich, M.B., **2003**. Effects of dietary methylmercury on reproductive endocrinology of fathead minnows. *Environ Sci Technol* 37, 4390-4396.

Drevnick, P.E., Sandheinrich, M.B., Oris, J.T., **2006**. Increased ovarian follicular apoptosis in fathead minnows (*Pimephales promelas*) exposed to dietary methylmercury. *Aquat Toxicol* 79, 49-54.

Driscoll, C.T., Blette, V., Yan, C., Schofield, C.L., Munson, R., Holsapple, J., **1995**. The role of dissolved organic carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack lakes. *Water, Air, & Soil Pollution* 80, 499-508.

Driscoll, C.T., Han, Y.-J., Chen, C.Y., Evers, D.C., Fallon Lambert, K., Holsen, T.M., Neil C., Kamman, N.C., and Munson, R.K., **2007**. Mercury Contamination in Forest and Freshwater Ecosystems in the Northeastern United States. *BioScience* 57, 17-28.

Driscoll, C.T., Yan, C., Schoeld, C.L., Munson, R., Holsapple, J., **1994**. The mercury cycle and fish in the Adirondack lakes. *Environ. Sci. Technol.* 28, 136A-143A.

Dufour, E., Gerdeaux, D., Corvi, C., Khim-Heang, S., Mariotti, A., **2001**. Assessment of the contaminant concentration variability among Lake Geneva Arctic char using stable isotopic composition ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$). *Environ Toxicol* 16, 185-191.

Ebinghaus, R., Kock, H., Coggins, A.M., Spain, T., Jennings, G., Temme, C., **2002**. Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmospheric Environment* 36, 5267-5276.

Eckley, C.S., Hintelmann, H., **2006**. Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada. *Sci Total Environ* 368, 111-125.

Edouard, J.L., **1983**. Les lacs des alpes francaises. *Revue de geographie alpine* 71, 381-397.

Elia, A.C., Galarini, R., Taticchi, M.I., Dorr, A.J., Mantilacci, L., **2003**. Antioxidant responses and bioaccumulation in *Ictalurus melas* under mercury exposure. *Ecotoxicol Environ Saf* 55, 162-167.

EPRI, **2001**. Watershed Analysis Risk Management Framework: Update One: A Decision Support System for Watershed Analysis and Total Maximum Daily Load Calculation, Allocation and Implementation, Palo alto, C.A 1005181.

Fain, X., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Albert, M.R., Battle, M., Severinghaus, J., Arnaud, L., Barnola, J.M., Cairns, W., Barbante, C., Boutron, C., **2009**. Polar firn air reveals large-scale impact of anthropogenic mercury emissions during the 1970s. *Proc Natl Acad Sci U S A* 106, 16114-16119.

Fain, X., Grangeon, S., Bahlmann, E., Fritsche, J., Obrist, D., Dommergue, A., Ferrari, C.P., Cairns, W., Ebinghaus, R., Barbante, C., Cescon, P., Boutron, C.F., **2007**. Diurnal production of gaseous mercury in the alpine snowpack before snowmelt. *Journal of Geophysical research*.

Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., Jitaru, P., Adams, F.C., **2004**. Profiles of Mercury in the snow pack at Station Nord, Greenland shortly after polar sunrise. *Geophysical research letters* 31.

Ferrari, C.P., Dommergue, A., Veyseyre, A., Planchon, F., Boutron, C.F., **2002**. Mercury speciation in the French seasonal snow cover. *Sci Total Environ* 287, 61-69.

Ferrari, C.P., Moreau, A.L., Boutron, C.F., **2000**. Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples. *Fresenius J Anal Chem* 366, 433-437.

Ferrari, C.P., Padova, C., Fain, X., Gauchard, P.A., Dommergue, A., Aspino, K., Berg, T., Cairns, W., Barbante, C., Cescon, P., Kaleschke, L., Richter, A., Wittrock, F., Boutron, C., **2008**. Atmospheric mercury depletion event study in Ny-Alesund (Svalbard) in spring 2005. Deposition and transformation of Hg in surface snow during springtime. *Sci Total Environ* 397, 167-177.

Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., Hammerschmidt, C.R., **2007**. Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chem Rev* 107, 641-662.

Frery, N., Maury-Brachet, R., Maillot, E., Deheeger, M., de Merona, B., Boudou, A., **2001**. Gold-mining activities and mercury contamination of native amerindian communities in French Guiana: key role of fish in dietary uptake. *Environ Health Perspect* 109, 449-456.

Gorski, P.R., Cleckner, L.B., Hurley, J.P., Sierszen, M.E., Armstrong, D.E., **2003**. Factors affecting enhanced mercury bioaccumulation in inland lakes of Isle Royale National Park, USA. *Sci Total Environ* 304, 327-348.

Graydon, J.A., St Louis, V.L., Hintelmann, H., Lindberg, S.E., Sandilands, K.A., Rudd, J.W., Kelly, C.A., Hall, B.D., Mowat, L.D., **2008**. Long-term wet and dry deposition of total and methyl mercury in the remote boreal ecoregion of Canada. *Environ Sci Technol* 42, 8345-8351.

Grigal, **2003**. Mercury sequestration in forests and peatlands: a review. *J Environ Qual* 32, 393-405.

Grigal, D.F., **2002**. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. *Environmental research* 10, 1-39.

Guédron, S., **2008**. Impact de l'exploitation minière en Guyane française sur les flux de mercure vers les écosystèmes aquatiques., Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble, p. 322.

Hall, B.D., Bodaly, R.A., Fudge, R.J.P., Rudd, J.W.M., Rosenberg, D.M., **1997**. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish. *Water, Air, and Soil Pollution* 100, 13-24.

Hammerschmidt, C.R., Sandheinrich, M.B., Wiener, J.G., Rada, R.G., **2002**. Effects of dietary methylmercury on reproduction of fathead minnows. *Environ Sci Technol* 36, 877-883.

Hansen, J.C., Danscher, G., **1997**. Organic mercury: an environmental threat to the health of dietary-exposed societies? *Rev Environ Health* 12, 107-116.

Harris, R.C., Rudd, J.W.M., Marc, M., Babiarz, C.L., Beaty, K.G., Blanchfield, P.J., Bodaly, R.A., Branfireun, B.A., Gilmour, C.C., Graydon, J.A., Heyes, A., Hintelmann, H., Hurley, J.P., Kelly, C.A., Krabbenhoft, D.P., Lindberg, S.E., Mason, R.P., Paterson, M.J., Podemski, C.L., Robinson, A., Sandilands, K.A., Southworth, G.R., St. Louis, V.L., Tate, M.T., **2007**. Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *PNAS* 104, 16586–16591.

Has-Schon, E., Bogut, I., Kralik, G., Bogut, S., Horvatic, J., Cacic, M., **2008a**. Heavy metal concentration in fish tissues inhabiting waters of "Busko Blato" reservoir (Bosnia and Herzegovina). *Environ Monit Assess* 144, 15-22.

Has-Schon, E., Bogut, I., Rajkovic, V., Bogut, S., Cacic, M., Horvatic, J., **2008b**. Heavy metal distribution in tissues of six fish species included in human diet, inhabiting freshwaters of the Nature Park "Hutovo Blato" (Bosnia and Herzegovina). *Arch Environ Contam Toxicol* 54, 75-83.

Has-Schon, E., Bogut, I., Strelec, I., **2006**. Heavy metal profile in five fish species included in human diet, domiciled in the end flow of river Neretva (Croatia). *Arch Environ Contam Toxicol* 50, 545-551.

Havelková, M., Ladislav Dušek, L., Némethová, D., Poleszczuk, G., Svobodová, Z., **2008**. Comparison of Mercury Distribution Between Liver and Muscle – A Biomonitoring of Fish from Lightly and Heavily Contaminated Localities. *Sensors* 8, 4095-4109.

Holy, M., Leblond, S., Pesch, R., Schroder, W., **2009**. Assessing spatial patterns of metal bioaccumulation in French mosses by means of an exposure index. *Environ Sci Pollut Res Int* 16, 499-507.

Kainz, M., Lucotte, M., Parrish, C.C., **2003**. Relationships between organic matter composition and methyl mercury content of offshore and carbon-rich littoral sediments in an oligotrophic lake. *Can. J. Fish. Aquat. Sci* 6, 888-896.

Kosatsky, T., Dumont, C., **1991**. Human exposure as a monitor of environmental contamination: its possibilities and limitations as illustrated by the case of methylmercury in northern Quebec. *Arctic Med Res Suppl*, 712-714.

Le, D.Q., Nguyen, D.C., Harino, H., Kakutani, N., Chino, N., Arai, T., **2010**. Distribution of trace metals and methylmercury in soft tissues of the freshwater eel *Anguilla marmorata* in Vietnam. *Arch Environ Contam Toxicol* 59, 282-290.

Lee, Y.H., Mowrer, J., **1989**. Determination of methylmercury in natural waters at the sub-nanograms per liter level by capillary gas chromatography after absorbent preconcentration. *Analytica chimica ACTA* 221, 259-268.

Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Gunnar Hovsenius, G., Hakanson, L., Iverfeldt, A., Meili, M., Timm, B., **1991**. Mercury in the swedish environment - Recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air and Soil Pollution* 55.

Lockhart, L., Evans, M., **2000**. Mercury in fish from stock surveys of lakes in the western Northwest Territories: Investigations into the factors affecting mercury levels, Synopsis of Research Conducted Under the 1999/2000 Northern Contaminants Program. Department of Indian and Northern Affairs, Canada, Vol R71-19/76-2000E, p181-190.

Loseto, L.L., Lean, D.R., Siciliano, S.D., **2004**. Snowmelt sources of methylmercury to high arctic ecosystems. *Environ Sci Technol* 38, 3004-3010.

Lucotte, M., Schetagne, R., Thérien, N., Langlois, C., Tremblay, A., **1999**. Mercury in the biogeochemical cycle : Natural environments and hydroelectric reservoirs of northern Québec. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.

Macdonald, R.W., Barrie, L.A., Bidleman, T.F., Diamond, M.L., Gregor, D.J., Semkin, R.G., Strachan, W.M., Li, Y.F., Wania, F., Alae, M., Alexeeva, L.B., Backus, S.M., Bailey, R., Bewers, J.M., Gobeil, C., Halsall, C.J., Harner, T., Hoff, J.T., Jantunen, L.M., Lockhart, W.L., Mackay, D., Muir, D.C., Pudykiewicz, J., Reimer, K.J., Smith, J.N., Stern, G.A., **2000**. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Sci Total Environ* 254, 93-234.

Mailman, M., Stepnuk, L., Cicek, N., Bodaly, R.A., **2006**. Strategies to lower methyl mercury concentrations in hydroelectric reservoirs and lakes: A review. *Sci Total Environ* 368, 224-235.

Marvin-Dipasquale, M., Lutz, M.A., Brigham, M.E., Krabbenhoft, D.P., Aiken, G.R., Orem, W.H., Hall, B.D., **2009**. Mercury cycling in stream ecosystems. 2. Benthic methylmercury production and bed sediment-pore water partitioning. *Environ Sci Technol* 43, 2726-2732.

Mason, R.P., **2008**. Mercury Emissions from Natural Sources and their Importance in the Global Mercury cycle, In : Mercury fate and transport in the Global atmosphere : Measurements, models and policy implications (Pirrone N. and Mason R. Eds). UNEP.

Matta, M.B., Linse, J., Cairncross, C., Francendese, L., Kocan, R.M., **2001**. Reproductive and transgenerational effects of methylmercury or Aroclor 1268 on *Fundulus heteroclitus*. *Environ Toxicol Chem* 20, 327-335.

Mieiro, C.L., Pacheco, M., Pereira, M.E., Duarte, A.C., **2009**. Mercury distribution in key tissues of fish (*Liza aurata*) inhabiting a contaminated estuary-implications for human and ecosystem health risk assessment. *J Environ Monit* 11, 1004-1012.

Mieiro, C.L., Pacheco, M., Pereira, M.E., Duarte, A.C., **2010**. Mercury Organotropism in Feral European Sea Bass (*Dicentrarchus labrax*). *Arch Environ Contam Toxicol*.

Monson, B.A., Brezonik, P.L., **1998**. Seasonal patterns of mercury species in water and plankton from softwater lakes in Northeastern Minnesota. *Biogeochemistry* 40, 147-162.

Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L., Amyot, M., **1998**. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29, 543-566.

Mosbæk, H., Tjell, J.C., and Sevel, T., **1988**. Plant uptake of airborne mercury in background areas. *Chemosphere* 17, 1227-1236.

Muir, D., Braune, B., DeMarch, B., Norstrom, R., Wagemann, R., Lockhart, L., Hargrave, B., Bright, D., Addison, R., Payne, J., Reimer, K., **1999**. Spatial and temporal trends and effects of contaminants in the Canadian Arctic marine ecosystem: a review. *Sci Total Environ* 230, 83-144.

Muir, D., Wang, X., Bright, D., Lockhart, L., Kock, G., **2005**. Spatial and temporal trends of mercury and other metals in landlocked char from lakes in the Canadian Arctic archipelago. *Sci Total Environ* 351-352, 464-478.

Munthe, J., **1994**. Mercury pollution - Integration and Synthesis, C. J. Watras and J. W. Huckabee. .Lewis Publishers, 273-279.

Oliveira Ribeiro, C.A., Belger, L., Pelletier, E., Rouleau, C., **2002**. Histopathological evidence of inorganic mercury and methyl mercury toxicity in the arctic charr (*Salvelinus alpinus*). *Environ Res* 90, 217-225.

Oliveira Ribeiro, C.A., Pelletier, E., Pfeiffer, W.C., Rouleau, C., **2000**. Comparative Uptake, Bioaccumulation, and Gill Damages of Inorganic Mercury in Tropical and Nordic Freshwater Fish. *Environmental research section A* 83, 286-292.

Osame, M., Takizawa, Y., **2001**. Methylmercury poisoning in Minamata and Niigata, Japan, Japan Public Health Association ed, Japan.

Parkman, H., Meili, M., **1993**. Mercury in macroinvertebrates from Swedish forest lakes: Influence of lake type, habitat, life cycle, and food quality. *Can. J. Fish. Aquat. Sci* 50, 521-534.

Pirrone, N., Mason, R., **2009**. Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere. Springer.

PNUE, **2002**. Evaluation mondiale du mercure. PNUE - Substances chimiques Genève, Suisse.

Poissant, L., Dommergue, A., Ferrari, C.P., **2002**. Mercury as a global pollutant. Journal de Physique IV 12.

Pongratz, R., Heumann, K.G., **1999**. Production of methylated mercury, lead, and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions. Chemosphere 39, 89-102.

Ramlal, P.S., Rudd, J.W.M., Furutani, A., Xun, L.T., **1985**. The effect of pH on methyl mercury production and decomposition in lake sediments. Can J Fish Aquat Sci 42, 685-692.

Rask, M., Verta, M., **1995**. Concentrations and amounts of methylmercury in water and fish in the limed and acid basins of a small lake. Water, Air, & Soil Pollution 80, 577-580.

Ribeiro Guevara, S., Queimalinos, C.P., Dieguez Mdel, C., Arribere, M., **2008**. Methylmercury production in the water column of an ultraoligotrophic lake of Northern Patagonia, Argentina. Chemosphere 72, 578-585.

Riget, F., Asmund, G., Aastrup, P., **2000**. Mercury in Arctic char (*Salvelinus alpinus*) populations from Greenland. Sci Total Environ 245, 161-172.

Riget, F., Dietz, R., **2000**. Temporal trends of cadmium and mercury in Greenland marine biota. Sci Total Environ 245, 49-60.

Riget, F., Dietz, R., Born, E.W., Sonne, C., Hobson, K.A., **2007**. Temporal trends of mercury in marine biota of west and northwest Greenland. Mar Pollut Bull 54, 72-80.

Rognerud, S., Grimalt, J.O., Rosseland, B.O., Fernandez, P., Hofer, R., Lackner, R., Lauritzen, B., Lien, L., Massabuau, J.C., and Ribes, A., **2005**. Mercury and organochlorine contamination in brown trout (*Salmo trutta*) and arctic charr (*Salvelinus alpinus*) from high mountain lakes in Europe and the Svalbard archipelago. Water, Air, and Soil Pollution, 209–232.

Roos-Barraclough, F., Givelet, N., Martinez-Cortizas, A., Goodsite, M.E., Biester, H., Shotyk, W., **2002**. An analytical protocol for the determination of total mercury concentrations in solid peat samples. Sci Total Environ 292, 129-139.

Salomons, W., **1995**. Environmental-Impact of Metals Derived from Mining Activities - Processes, Predictions, Prevention. Journal of Geochemical Exploration 52(1-2), 5-23.

Schuster, E., **1991**. The behaviour of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of literature. Water, Air and Soil Pollution 56, 667-680.

Selin, N.E., Jacob, D.J., Park, R.J., Yantosca, R.M., Strode, S., Jaeglé, L., Jaffe, D., **2007**. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *J. Geophys. Res.* 112, D02308.

Simoneau, M., Lucotte, M., Garceau, S., Laliberte, D., **2005**. Fish growth rates modulate mercury concentrations in walleye (*Sander vitreus*) from eastern Canadian lakes. *Environ Res* 98, 73-82.

Slemr, F., Schustr, G., Seiler, W., **1985**. Distribution, Speciation, and Budget of Atmospheric Mercury. *Journal of Atmospheric Chemistry* 3, 407-434.

Stein, E.D., Cohen, Y., Winer, A.M., **1996**. Environmental Distribution and Transformation of Mercury Compounds. *Critical reviews in Environmental Science and technology* 26, 1-43.

Suns, K., Hitchin, G., **1990**. Interrelationships between mercury levels in yearling yellow perch, fish condition and water quality. *Water, Air, & Soil Pollution* 50, 255-265.

Surette, C., Lucotte, M., Tremblay, A., **2006**. Influence of intensive fishing on the partitioning of mercury and methylmercury in three lakes of Northern Quebec. *Sci Total Environ* 368, 248-261.

Swanson, H.K., Kidd, K.A., **2010**. Mercury concentrations in Arctic food fishes reflect the presence of anadromous Arctic charr (*Salvelinus alpinus*), species, and life history. *Environ Sci Technol* 44, 3286-3292.

Teisserenc, R., Lucotte, M., Houel, S., **2010**. Terrestrial organic matter biomarkers as tracers of Hg sources in lake sediments. *Biogeochemistry*, 1-10.

Tian, W., Egeland, G.M., Sobol, I., Chan, H.M., **2010, In Press**. Mercury hair concentrations and dietary exposure among Inuit preschool children in Nunavut, Canada. *Environment International*.

Tremblay, G., Legendre, P., Doyon, J.F., Verdon, R., Schetagne, R., **1998**. The use of polynomial regression analysis with indicator variables for interpretation of mercury in fish data. *Biogeochemistry* 40, 189-201.

USEPA, **1997**. Mercury Study Report to Congress, *Volume III : Fate and Transport of Mercury in the Environment*. Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, Washington DC.

Veysseyre, A., Moutard, K., Ferrari, C., Van De Velde, K., Carlo Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., Boutron, C., **2001a**. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. *Atmospheric Environment* 35, 415-425.

Veysseyre, A.M., Bollhofer, A.F., Rosman, K.J., Ferrari, C.P., Boutron, C.F., **2001b**. Tracing the origin of pollution in French Alpine snow and aerosols using lead isotopic ratios. *Environ Sci Technol* 35, 4463-4469.

Wagemann, R., Innes, S., Richard, P.R., **1996**. Overview and regional and temporal differences of heavy metals in Arctic whales and ringed seals in the Canadian Arctic. *Sci Total Environ* 186, 41-66.

Wang, R., Wong, M.H., Wang, W.X., **2010**. Mercury exposure in the freshwater tilapia *Oreochromis niloticus*. *Environ Pollut* 158, 2694-2701.

Warner, K.A., Bonzongo, J.C., Roden, E.E., Ward, G.M., Green, A.C., Chaubey, I., Lyons, W.B., Arrington, D.A., **2005**. Effect of watershed parameters on mercury distribution in different environmental compartments in the Mobile Alabama River Basin, USA. *Sci Total Environ* 347, 187-207.

Warner, K.A., Roden, E.E., Bonzongo, J.C., **2003**. Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under iron-reducing and other electron-accepting conditions. *Environ Sci Technol* 37, 2159-2165.

Wheatley, B., Paradis, S., **1995**. Exposure of Canadian Aboriginal Peoples to methylmercury. *Water, Air and Soil Pollution* 80, 3-11.

WHO, **1990**. Environmental Health Criteria. Methylmercury. WHO/IPCS, Geneva, Switzerland.

Yang, D.Y., Ye, X., Chen, Y.W., Belzile, N., **2010**. Inverse relationships between selenium and mercury in tissues of young walleye (*Stizosedion vitreum*) from Canadian boreal lakes. *Sci Total Environ* 408, 1676-1683.

ANNEXE

Concentration en THg, et en MMeHg (mg.kg⁻¹), dans les organes chaque poisson.

lac	espèces	sexe	âge	Taille (cm)	Poids (g)	[THg] foie	[THg] Muscle	[THg] Cerveau	[THg] Cœur	[THg] Gonades	[MMeHg] foie	[MMeHg] muscle	[MMeHg] cœur
Bramant	OBL	F	8	27	242	0,21	0,18	0,13	0,17	0,02	0,12	0,20	0,09
Bramant	OBL	F	6	25	213	0,19	0,16	0,17	0,24	0,02	0,13	0,19	0,15
Bramant	OBL	F	10	26,5	262	0,16	0,21	0,15	0,26	0,02	0,11	0,19	0,10
Bramant	OBL	F	5	24,5	212	0,29	0,25	0,19	0,42	0,02	0,14	0,23	0,11
Bramant	OBL	F	6	23,5	172	0,19	0,07	0,06	0,10	0,03	0,10	0,07	0,06
Bramant	OBL	I	4	21	108	0,09	0,06	0,04	0,10	0,05	0,06	0,07	n.d
Bramant	OBL	I	7	22,5	148	0,21	0,07	0,04	0,08	0,05	0,11	0,06	0,07
Bramant	OBL	F	6	25	194	0,16	0,17	0,16	0,25	0,02	0,09	0,16	0,13
Bramant	OBL	M	7	26	237	0,37	0,22	0,15	0,26	0,07	0,14	0,19	0,18
Bramant	OBL	F	5	25	226	0,31	0,15	0,18	0,28	0,02	0,09	0,16	0,12
Bramant	OBL	M	8	24	179	0,69	0,15	0,19	0,26	0,10	0,10	0,13	0,13
Bramant	OBL	F	6	26	217	0,23	0,19	0,21	0,25	0,03	0,10	0,20	0,14
Bramant	OBL	I	3	18,5	77	0,10	0,08	0,06	0,09	0,03	0,06	0,08	n.d
Bramant	Cristi	I	2	17,5	67	0,06	0,05	0,05	0,06	0,03	0,03	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	2	18	70	0,18	0,08	0,07	0,14	0,04	0,04	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	2	13,5	27	0,06	0,09	0,06	0,10	n.d	0,05	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	3	15	41	0,04	0,05	0,05	0,07	0,04	0,03	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	3	16	45	0,05	0,08	0,06	0,08	n.d	0,02	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	3	17	57	0,05	0,08	0,05	0,09	0,05	0,03	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	3	17	58	0,04	0,05	0,04	0,06	0,04	0,02	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	4	16,5	81	0,06	0,05	0,05	0,06	n.d	0,04	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	4	18	59	0,27	0,08	0,06	0,09	n.d	0,03	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	3	17,5	60	0,04	0,07	0,06	0,06	0,05	0,04	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	4	18	69	0,03	0,07	0,06	0,07	0,04	0,01	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	4	19	70	0,09	0,09	0,11	0,09	0,05	0,04	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	3	19,5	90	0,05	0,08	0,07	0,09	0,05	0,03	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	4	20,5	81	0,10	0,14	0,04	0,19	n.d	0,07	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	5	21	112	0,07	0,09	0,06	0,06	0,06	0,05	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	4	23	131	0,11	0,09	0,08	0,12	0,05	0,07	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	5	24	115	0,13	0,08	0,08	0,08	0,06	0,04	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	4	23	137	0,11	0,07	0,05	0,09	0,05	0,04	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	5	25	185	0,07	0,09	0,08	0,07	0,06	0,05	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	6	27,5	244	0,13	0,14	0,11	0,18	0,09	0,04	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	3	18,5	75	0,02	0,04	0,04	0,05	0,01	0,02	n.d	n.d

Annexe

lac	espèces	sexe	âge	taille	poids	[THg] foie	[THg] Muscle	[THg] Cerveau	[THg] Cœur	[THg] Gonades	[MMeHg] foie	[MMeHg] muscle	[MMeHg] cœur
Bramant	Cristi	I	3	18	69	0,02	0,04	0,04	0,06	0,03	0,02	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	5	21,5	121	0,05	0,06	0,06	0,06	0,04	0,03	n.d	n.d
Bramant	Cristi	I	5	23,5	141	0,05	0,05	0,05	0,09	0,02	0,03	n.d	n.d
Bramant	OBL	I	3	20,5	100	0,05	0,08	0,07	0,11	0,06	0,02	n.d	n.d
Bramant	Arc	I	3	16,5	58	0,03	0,07	0,05	0,06	n.d	0,01	n.d	n.d
Bramant	Arc	I	4	16	58	0,03	0,06	0,05	0,06	0,05	0,04	n.d	n.d
Bramant	Arc	I	3	16,5	68	0,14	0,09	0,05	0,11	0,09	0,02	n.d	n.d
Bramant	Arc	I	4	17,5	85	0,14	0,09	0,06	0,11	0,08	0,09	n.d	n.d
Bramant	Arc	I	5	21,5	134	0,07	0,08	0,05	0,07	0,06	0,04	n.d	n.d
Bramant	Arc	I	5	20,5	106	0,07	0,10	0,09	0,10	n.d	0,05	n.d	n.d
Bramant	Arc	I	6	21,7	125	0,05	0,07	0,07	0,05	0,04	0,03	n.d	n.d
Bramant	Arc	I	8	27	272	0,08	0,06	0,04	0,06	0,05	0,06	n.d	n.d
La Sagne	Fario	M	8	52,5	2300	0,91	0,75	0,56	0,72	0,29	0,74	n.d	n.d
La Sagne	Arc	I	4	13,5	38	0,08	0,06	0,25	0,07	0,04	0,05	0,06	n.d
La Sagne	Arc	I	4	15	50	0,49	0,06	n.d	0,06	0,04	0,07	n.d	n.d
La Sagne	OBL	M	8	22,5	117	0,93	0,46	0,41	0,60	0,13	0,37	0,40	0,23
La Sagne	OBL	F	5	20,5	95	0,38	0,11	0,10	0,13	0,04	0,07	0,10	n.d
La Sagne	OBL	F	5	19,5	87	0,36	0,15	0,13	0,20	0,06	0,13	0,13	n.d
La Sagne	OBL	M	4	18	73	0,39	0,14	0,08	0,14	0,05	0,10	0,13	n.d
La Sagne	OBL	F	5	21	113	0,39	0,21	0,12	0,16	0,03	0,10	0,17	n.d
La Sagne	OBL	M	5	20	82	1,21	0,14	0,13	0,20	0,08	0,12	0,15	n.d
La Sagne	OBL	M	4	18,5	63	0,39	0,13	0,09	0,16	0,04	0,11	0,11	n.d
La Sagne	OBL	F	7	20,5	76	0,48	0,21	0,16	0,22	0,03	0,16	0,19	n.d
La Sagne	OBL	M	6	19,5	84	0,26	0,19	0,14	0,15	0,06	0,12	0,20	n.d
La Sagne	OBL	F	7	23	112	0,69	0,30	0,29	0,31	0,09	0,22	0,30	0,15
La Sagne	OBL	M	6	21	93	0,85	0,19	0,13	0,20	0,08	0,10	0,16	n.d
La Sagne	OBL	F	4	19,5	86	0,39	0,19	0,12	0,20	n.d	0,09	0,15	n.d
La Sagne	OBL	M	5	21	92	0,60	0,18	0,12	0,20	0,07	0,12	0,14	n.d
La Sagne	OBL	F	5	19	71	0,55	0,20	0,15	0,19	0,04	0,15	0,20	n.d
La Sagne	OBL	I	5	20,5	94	0,52	0,19	0,13	0,18	0,07	0,12	0,24	n.d
La Sagne	OBL	I	5	19,5	80	0,27	0,08	0,07	0,10	0,02	0,07	0,06	n.d
La Sagne	OBL	M	5	21,5	107	0,57	0,13	0,12	0,15	0,05	0,16	0,16	n.d
La Sagne	OBL	M	5	23	106	0,34	0,12	0,11	0,13	0,03	0,09	0,12	0,08
Crop	Cristi	F	11	62	4000	0,75	0,59	0,66	0,68	0,01	0,58	n.d	n.d
Crop	Cristi	F	12	56,5	3000	0,82	0,65	0,61	0,63	0,01	0,64	n.d	n.d
Crop	Cristi	I	3	14	32	0,13	0,10	0,10	0,11	n.d	0,09	n.d	n.d
Crop	Cristi	I	7	22	125	0,17	0,24	0,16	0,38	0,14	0,11	n.d	n.d
Crop	Cristi	I	6	29	275	0,25	0,32	0,23	0,38	0,23	0,24	n.d	n.d
Crop	Cristi	I	3	13	24	0,12	0,09	0,07	0,10	0,05	0,10	n.d	n.d
Crop	Cristi	M	3	13	25	0,23	0,13	0,12	0,10	0,03	0,10	n.d	n.d
Crop	Cristi	F	4	15	40	0,46	0,14	n.d	0,16	0,06	0,15	n.d	n.d
Crop	OBL	M	8	42,5	1200	0,13	0,35	0,28	0,33	0,10	0,13	n.d	n.d
Crop	OBL	M	4	14	31	0,15	0,11	0,08	0,11	0,03	0,08	n.d	n.d
Crop	OBL	F	4	15,5	36	0,37	0,11	0,09	0,12	0,04	0,08	n.d	n.d

Annexe

lac	espèces	sexe	âge	taille	poids	[THg] foie	[THg] Muscle	[THg] Cerveau	[THg] Cœur	[THg] Gonades	[MeHg] foie	[MeHg] muscle	[MeHg] cœur
Crop	OBL	M	5	16	45	0,25	0,17	0,12	0,16	0,02	0,11	n.d	n.d
Crop	OBL	F	4	14,5	30	0,28	0,11	0,08	0,10	0,04	0,10	n.d	n.d
Crop	OBL	I	3	13	25	0,14	0,10	0,06	0,08	0,04	0,07	n.d	n.d
Crop	OBL	M	4	15	41	0,40	0,10	0,08	0,11	0,04	0,08	n.d	n.d
Crop	OBL	M	3	14	38	0,30	0,13	0,09	0,14	0,04	0,10	n.d	n.d
Crop	OBL	F	4	14,5	42	0,31	0,12	0,11	0,14	0,04	0,10	n.d	n.d
Crop	OBL	F	4	15	46	0,29	0,23	0,17	0,23	0,04	0,12	n.d	n.d
Crop	OBL	F	5	17	60	0,68	0,12	0,07	0,11	0,05	0,08	n.d	n.d
Crop	OBL	F	5	16	47	0,37	0,23	0,13	0,29	0,04	0,18	n.d	n.d
Crop	OBL	F	4	14,5	38	0,23	0,11	0,07	0,11	0,03	0,08	n.d	n.d
Crop	OBL	M	4	15,5	43	0,37	0,12	0,09	0,16	0,04	0,12	n.d	n.d
Crop	OBL	M	4	15	48	0,23	0,29	0,18	0,26	0,03	0,18	n.d	n.d
Crop	OBL	F	5	16	58	0,17	0,16	0,12	0,15	0,03	0,07	n.d	n.d
Crop	OBL	F	5	15	49	0,12	0,18	0,13	0,16	0,01	0,09	n.d	n.d
Crop	OBL	F	5	15,5	55	0,27	0,21	0,12	0,23	0,03	0,12	n.d	n.d
Crop	OBL	M	4	15	43	0,21	0,10	0,07	0,10	0,02	0,10	n.d	n.d
Crop	OBL	F	5	16	57	0,27	0,17	0,12	0,15	0,03	0,11	n.d	n.d
Crop	OBL	F	4	15	48	0,18	0,19	0,14	0,17	0,02	0,11	n.d	n.d
Crop	OBL	F	6	18,5	75	0,16	0,18	0,14	0,15	0,01	0,11	n.d	n.d
Crop	OBL	M	5	16,5	50	0,38	0,18	0,09	0,20	0,04	0,11	n.d	n.d
Crop	OBL	F	4	15	49	0,31	0,28	0,20	0,27	0,02	0,20	n.d	n.d
Crop	OBL	F	5	16	54	0,30	0,16	0,11	0,18	0,03	0,13	n.d	n.d
Crop	OBL	M	6	18,5	81	0,29	0,16	0,10	0,18	0,05	0,10	n.d	n.d
Crop	OBL	F	6	18,5	82	0,15	0,15	0,07	0,13	0,02	0,09	n.d	n.d
Poursollet	OBL	M	6	27	311	0,12	0,08	0,05	0,05	0,02	0,07	0,07	0,05
Poursollet	OBL	M	8	30	374	0,14	0,16	0,05	0,07	0,02	0,08	0,15	0,06
Poursollet	OBL	F	8	30	368	0,12	0,11	0,07	0,10	0,01	0,10	0,09	0,07
Poursollet	OBL	F	4	25	273	0,08	0,08	0,04	0,06	0,01	0,04	0,06	0,05
Poursollet	OBL	F	7	28	332	0,12	0,10	0,04	0,10	0,01	0,08	0,10	0,07
Poursollet	OBL	F	7	27,5	319	0,09	0,10	0,04	0,09	0,01	0,07	0,10	0,06
Poursollet	OBL	F	5	26,5	277	0,08	0,10	0,05	0,07	0,01	0,06	0,10	0,04