

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

LES APPORTS DE MATIÈRE ORGANIQUE TERRIGÈNE ET LE MERCURE DANS
LES LACS DE LA FORÊT BORÉALE : UNE APPROCHE MOLÉCULAIRE À L'AIDE
DES DÉRIVÉS PHÉNOLIQUES DE LA LIGNINE.

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
JEAN-FRANÇOIS OUELLET

NOVEMBRE 2007

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Un mémoire de maîtrise n'est pas une fin en soi, mais une étape qui permet d'aller plus loin. Pour franchir le fil d'arrivée, j'aurai été épaulé par de nombreuses personnes que je souhaite remercier avec sincérité.

Cher Marc Lucotte, mes premiers remerciements te reviennent. Quel parcours, après avoir été un être mythique pendant mes premières années de baccalauréat, voilà que je complète ma maîtrise sous ta direction. Je te suis reconnaissant pour ta confiance en mes capacités, pour ton enthousiasme dans ce projet et ta générosité à plusieurs égards. Un grand leader se reconnaît à son équipe. René pour tes conseils scientifiques judicieux, Serge pour ton dévouement de tous les instants, Jean pour ne pas avoir oublié la tête de brochet qui bouillait, François pour ton humanisme, merci! Vous avez fait du COMERN une équipe de recherche où il a été possible de s'épanouir. Pour m'avoir ouvert les portes des laboratoires et répondu toujours avec le sourire à mes mille et une questions, merci Sophie et Isabelle.

On ne peut faire de limnologie sans se mouiller les pieds ou se les recouvrir de sangsues, alors pour les aventures de terrains, danke schön Cath (une force physique et mentale sans égale), Véro (une autre dji-bière?), J-S (pour être rocambolesque) et Steve (pour être Garceau). Caroline pour ton hospitalité à Sainte-Véronique, Allan et Andy d'Air Mont-Laurier, les meilleurs et les plus patients pilotes de brousse!

À tous ceux qui m'ont offert spontanément un soutien à un certain moment, Michèle Laithier pour la cartographie, JB pour ces discussions sans fin, Nico pour ta minutie et ta rigueur, MadMath pour avoir discuté non seulement de science, mais de biomarqueurs de la lignine, Agniezka et Jean-François Hélie pour le plaisir des isotopes stables, merci!

Je suis reconnaissant à ces gens qui m'ont permis de faire mes premières armes dans la recherche scientifique, Sebastian Weissenberger pour m'avoir introduit au monde merveilleux de la lignine et de l'échantillonnage en hydravion, Yves Maufette et Laurent

Poliquin pour m'avoir ouvert à la science et donné l'impulsion pour poursuivre. Sans oublier le soutien tacite de mes complices de la première heure en biologie, Mélissa, Pascal et Kim.

Roman, de la Baie James à Saint-Geniès-de-Fontedit on en aura parcouru des kilomètres à récolter des échantillons d'eau et accumuler des histoires invraisemblables. Qui aurait cru qu'une cuve d'eau pouvait brûler! Pour ton amitié, tous ces bons pastis autour d'une table et ces nombreuses discussions, parfois scientifiques, souvent éclectiques, mais toujours remplies d'une grande sagesse, je te remercie grandement.

Martine, pour m'avoir accompagné une bonne partie de ma maîtrise et de ma vie, tu auras été un exemple de persévérance pour moi. Tu auras toujours toute mon estime.

Il y aussi les amitiés essentielles qui permettent de garder l'équilibre, la Bi et le Gros chat pour ce que vous êtes, JP, Dou et CE pour le ski de fond, Yan pour la course, Pilon pour ta solidarité estudiantine, Michaud pour ta candeur et Moreau pour ta dévotion.

Marie et maman, je ne peux passer sous silence toute ma gratitude pour votre écoute et votre soutien inconditionnel. Papa, pour m'avoir transmis ta curiosité intellectuelle et ton esprit critique.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été financés par le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) à travers le Réseau de recherche collaboratif sur le mercure (COMERN), le Centre de recherche en géochimie et géodynamique (Géotop UQAM-McGill) et la Fondation de l'Université du Québec à Montréal.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	ix
RÉSUMÉ.....	xi

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le cycle du mercure.....	1
La toxicité du mercure.....	2
La biogéochimie du mercure dans les écosystèmes aquatiques.....	4
Le mercure dans la forêt boréale.....	6
Définir le risque du mercure dans le poisson.....	7
L'approche écosystémique et la complexité de la problématique du mercure	7
Objectifs de recherche	9
Références bibliographiques	11

CHAPITRE 1

Les apports de matière organique terrigène et la variabilité des concentrations de mercure dans la colonne d'eau et chez le doré jaune (<i>Sander vitreus</i>) des lacs de la forêt boréale	21
Résumé.....	22
Introduction	23
Matériel et Méthodes.....	25
Échantillonnage	25
Analyses en laboratoire.....	28
Analyses statistiques	30
Résultats	31
Caractéristiques physico-chimiques des lacs.....	31
Concentrations en mercure des dorés jaunes	35
Discussion	37
La variabilité spatiale et temporelle des apports de matière organique terrigène.....	37

Les concentrations de Hg dans la colonne d'eau	40
Les concentrations de Hg dans les dorés jaunes	43
Conclusion.....	50
Références bibliographiques	51
 CHAPITRE 2	
Lignin biomarkers as tracers of mercury sources in lakes water column	57
Abstract	58
Introduction	59
Study area	61
Material and Methods.....	63
Sampling.....	64
Physico-chemic analysis	64
Mercury analysis.....	65
Lignin analysis.....	65
Statistical analysis.....	66
Results	67
Temporal variation of lignin biomarkers	67
Spatial variation of lignin biomarkers	69
Lignin biomarkers and mercury.....	69
Discussion	72
OM characterization: sources	72
OM characterization: state of degradation	75
Lignin phenols as tracers of mercury.....	77
Conclusion.....	80
References	81
 CONCLUSION GÉNÉRALE	 88

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

- Figure 1.1 : Localisation des lacs de la forêt boréale étudiés..... 26
- Figure 1.2 : Variabilité intermensuelle des variables physico-chimiques des lacs étudiés. 34
- Figure 1.3 : Concentrations de Hg-T pour une longueur standardisée de 310 mm des dorés jaunes (*Sander Vitreus*)..... 36
- Figure 1.4 : Relation entre les [Hg-TD] de la colonne d'eau avec intervalle de confiance à 95% et les caractéristiques morphométriques des lacs et leur bassin versant. 41
- Figure 1.5 : Régressions linéaires significatives entre les [Hg-TD] et le COD, le C/N de la MOP et la couleur de l'eau à 250 nm dans la colonne d'eau des lacs Bellevue, Bréhard, Desjardins Est et Ouest, Malartic et Preissac échantillonnée au mois de juin, juillet, août et septembre. 42
- Figure 1.6 : Relation entre les concentrations pour une longueur standardisée de 310 mm dans la chair des dorés jaunes avec intervalle de confiance à 95% et les caractéristiques morphométriques des lacs et leur bassin versant paramètres du bassin versant..... 45
- Figure 1.7: Concentrations de Hg-T dans la chair des dorés jaunes (*Sander Vitreus*) pour une longueur standardisée de 310 mm des lacs Bellevue (BE), Bréhard (BR), Desjardins Est (DE) et Ouest (DO), Malartic (MA) et Preissac (PR) en fonction des variables physico-chimiques de la colonne d'eau des lacs. 47
- Figure 1.8 : Concentrations moyennes de Hg-T dans la chair des dorés jaunes (*Sander Vitreus*) des lacs Bellevue (BE), Bréhard (BR), Desjardins Est (DE) et Ouest (DO), Malartic (MA) et Preissac (PR) en fonction de l'âge et du $\delta^{15}\text{N}$ des dorés jaunes. 48

Chapitre 2

- Figure 2.1 : Studied lakes..... 62
- Figure 2.2 : Relationships between [TD-Hg] and lignin derivatives biomarkers lambda, sigma 8, S/V, C/V, P/(V+S) and 3-5 Bd/V for DOM and POM for lakes Bellevue, Bréhard, Desjardins East, Desjardins West, Malartic and Preissac for the months of June, July, August and September..... 71
- Figure 2.3: Scatter plot of OM sources from six boreal forest lakes sampled in the month of June, July, August and September..... 74

Figure 2.4 : Monthly summer variations of lignin derived biomarkers indicators of degradation76

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau 1.1: Caractéristiques morpho-métriques des lacs	27
Tableau 1.2 : Valeurs moyennes des variables physico-chimiques de la colonne d'eau de chacun des lacs comparées à l'aide d'une ANOVA à deux critères de classification (lac et mois) sans répétition.....	32
Tableau 1.3 : Valeurs mensuelles moyennes (juin, juillet, août et septembre) des variables physico-chimiques de la colonne d'eau des lacs comparées à l'aide d'une ANOVA à deux critères de classification (lac et mois) sans répétition	33
Tableau 1.4 : Corrélation non paramétrique (ρ de Spearman) entre les indicateurs usuels des apports de MO terrigène.....	39

Chapitre 2

Table 2.1: Morphometric characteristics of studied lakes.....	62
Table 2.2: Summary of lakes mean physical and chemical characteristics over the four months summer season.....	63
Table 2.3: Average inter-month variability for six lakes of the boreal forest of lignin biomarkers in the dissolved and particulate organic matter (POM).....	68
Table 2.4: Average inter-lake variability for four summer months (June, July, August and September) of lignin biomarkers in the dissolved and particulate organic matter (POM).....	70

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

Hg :	Mercure
[Hg-TD] :	Mercure total dissous
MOT :	Matière organique terrigène
MOD :	Matière organique dissoute
MOP :	Matière organique particulaire
Chl <i>a</i> :	Chlorophylle <i>a</i>
T° :	Température
OD :	Oxygène dissous
PT :	Phosphore total
NT :	Azote total
COD :	Carbone organique dissous
C/N :	Rapport atomique carbone sur azote
Lambda :	Somme des vanilyles, des syringyles et des cinamyles pour 100 mg de matière organique.
3,5 Bd :	Acide 3,5-dihydroxybenzoïque pour 100 mg de matière organique.
V :	Famille des vanilyles Somme de la vanilline, de l'acétovanillone (Vn) et de l'acide vanillique (Vd) pour 100 mg de matière organique dissoute.
S :	Famille des syringyles Somme de la syringinine (Sl), de l'acétosyrigone (Lockhart <i>et al.</i>) et de l'acide syringique pour 100 mg de matière organique dissoute.
C :	Famille des cinnamyles Somme de l'acide coumarique (p-Cd) et de l'acide férulique (Fd) pour 100 mg de matière organique dissoute.

P :	Famille des p-hydroxy-phénols Somme du p-hydroxybenzaldéhyde (Pl), du p-hydroxyacétophénone (Pn) et de l'acide p-hydroxybenzoïque (Pd) pour 100 mg de matière organique dissoute.
p-Cd :	Acide coumarique pour 100 mg de matière organique dissoute.
Fd :	Acide férulique pour 100 mg de matière organique dissoute.
Pn/(Pl+Pd) :	Rapport du p-hydroxyacétophénone (Pn) sur le p-hydroxybenzaldéhyde (Pl) et l'acide p-hydroxybenzoïque (Pd).
C/V :	Rapport des cinamyles sur les vanilyles.
S/V :	Rapport des syringyles sur les vanilyles.
3,5-Bd/V :	Rapport de l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque sur les vanilyles.
n :	Nombre d'échantillons
MOY :	Moyenne
ET :	Écart type
NS :	Non significatif

RÉSUMÉ

Les lacs de la forêt boréale sont fréquentés par de nombreuses communautés autochtones et des pêcheurs sportifs. Ces grands consommateurs de poissons s'exposent aux effets toxiques du mercure (Hg) présent dans la chair des poissons. Les travaux récents abordant la problématique de la contamination mercurielle des poissons, ciblent la matière organique terrigène comme vecteur important du transport du mercure (Hg) depuis le bassin versant vers le milieu lacustre. Les indicateurs conventionnels de la matière organique terrigène tels que le carbone organique dissous, la couleur de l'eau, le rapport atomique carbone : azote (C/N) ou la profondeur du disque de Secchi ont présenté des limites lors de la comparaison de lacs de statut trophique distinct. Ces indicateurs ne permettent pas de distinguer les apports de matière organique terrigène des apports provenant de la production autochtone des lacs. De plus, l'inclusion de la variabilité temporelle des processus physicochimiques de la colonne d'eau réduit l'utilisation possible des indicateurs conventionnels de la matière organique terrigène. La caractérisation au niveau moléculaire des produits dérivés de l'oxydation de la lignine permet de définir sans équivoque les apports de matière organique qui proviennent des bassins versants. Cette approche permet de caractériser la source et l'état de dégradation de la matière organique. Les résultats indiquent qu'en tenant compte de la variabilité spatiale et temporelle, la somme de huit dérivés phénoliques de la lignine de la famille des vanilyles, syringyles et cynamyles (λ), un indicateur des apports terrestres, est positivement corrélée aux concentrations de Hg dissous dans l'eau (fraction dissoute : $r^2=0.62$, $p<0.0001$ et particulaire : $r^2=0.76$, $p<0.0001$). Dans le même sens, la fraîcheur des apports de matière organique, établie par le rapport entre les p-hydroxy-phénols et la sommation des vanilyles et des syringyles ($P/(V+S)$) est également positivement corrélée aux concentrations de Hg dissous dans l'eau (fraction dissoute : $r^2=0.49$, $p<0.0001$ et particulaire : $r^2=0.54$, $p<0.0001$). Aucune relation n'a été observée entre la composition florale du bassin versant (angiosperme vs gymnosperme et tissus boisés vs tissus non boisés) et les concentrations de Hg des lacs. Ainsi, l'utilisation de biomarqueurs de la lignine pourrait permettre une meilleure gestion des bassins versants et une réduction des apports de Hg vers les écosystèmes aquatiques et leur biote.

Mots clés : Mercure, matière organique, biomarqueurs de la lignine, carbone organique dissous et couleur de l'eau

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La contamination mercurielle des écosystèmes aquatiques est une problématique mondiale. En 2003, suivant la parution du *Rapport sur l'évaluation mondiale du mercure*, le Conseil d'administration du Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) estimait qu'il y avait suffisamment de preuves significatives pour affirmer que la présence de mercure (Hg) dans l'environnement comportait des impacts néfastes à l'échelle mondiale. En ce sens, davantage d'actions internationales visant à réduire les risques pour les êtres humains et la faune sauvage, occasionnés par les rejets de Hg dans l'environnement, étaient justifiées (Nations Unies, 2003). Le Conseil d'administration du PNUE exhortait alors tous les pays à adopter des objectifs et à prendre des mesures convenables pour identifier les populations à risque et réduire les rejets de Hg de sources anthropiques. En 2001, le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) octroyait un financement permettant la mise sur pied du Réseau collaboratif de recherche sur le mercure (COMERN). Ce réseau pancanadien de recherche multidisciplinaire avait pour mission d'établir une meilleure compréhension, à l'échelle des écosystèmes, des processus qui contrôlent les échanges et apports de Hg au Canada. Ce mémoire s'inscrit à l'intérieur des travaux de recherche du COMERN.

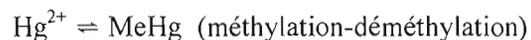
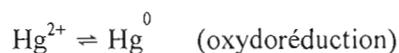
Le cycle du mercure

Le Hg est un métal lourd présent naturellement dans la croûte terrestre (Goyer, 1996). Il est le seul métal liquide à température ambiante, son point de fusion étant à -39°C. Les propriétés physico-chimiques du Hg, telles que son volume constant d'expansion à l'état liquide ou sa faible résistance à l'électricité, lui ont valu de multiples utilisations avec l'avènement de l'ère industrielle.

Plus du tiers des émissions de Hg dans l'atmosphère sont d'origines anthropiques. La combustion du charbon est la source principale de Hg atmosphérique anthropogénique qui vient s'ajouter au mercure naturellement présent dans les écosystèmes. (Swain *et al.*, 1992 ; Lucotte *et al.*, 1995; Fitzgerald *et al.*, 1998; Pacyna *et al.*, 2006). Les deux autres tiers proviennent des émissions naturelles ou de la réémission de Hg anthropique déjà déposé (Mason et Sheu, 2002). Émis dans l'atmosphère, le Hg peut être transporté sur de grandes

distances loin des points d'émission (Schroeder et Munthe, 1998; Porvari, 2003; Seigneur *et al.*, 2004). Selon sa spéciation, le Hg transporté dans l'atmosphère se dépose au sol localement, régionalement ou mondialement sous forme de dépôts secs ou humides après une demie à deux années suivant son émission (Schroeder et Munthe, 1998; Dastoor et Larocque, 2004; Driscoll *et al.*, 2007). Depuis les années 1980, les rejets de Hg anthropique ont diminué au Canada et aux États-Unis (Pacyna *et al.*, 2006). Toutefois, dans certains écosystèmes nord-américains, notamment ceux de la forêt boréale, les concentrations en Hg ont continué d'augmenter (Lucotte *et al.*, 1999). Parallèlement, dans les pays émergents tels que la Chine, l'Afrique du Sud et l'Inde, les émissions de Hg ont fortement augmenté (Pacyna *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2006).

Dans l'environnement, le Hg existe principalement sous deux formes : le mercure élémentaire métallique et gazeux (Hg^0) et la forme oxydé, le Hg inorganique particulaire ou dissous (Hg^{2+}). Le Hg peut être transformé par des réactions abiotiques ou en contact avec des microorganismes (Schroeder et Munthe, 1998) :



Le méthylmercure (MeHg) est la forme chimique la plus toxique du Hg (Goyer, 1996 ; Dolbec *et al.*, 2000 ; Despres *et al.* 2005). Le processus de méthylation peut être de nature microbienne (Benoit *et al.*, 1999 ; Kerin *et al.*, 2006), mais aussi abiotique (Celo *et al.*, 2006). Il peut donc se dérouler dans les sols (St-Louis *et al.*, 1996), les milieux aquatiques (Watras *et al.*, 1995) ou le système digestif de certains organismes. Puisque son accumulation est plus rapide que son excrétion, le MeHg est bioaccumulable, (Kalff, 2002). De plus, le MeHg se bioamplifie, c'est-à-dire que son accumulation est cumulative d'un niveau trophique du réseau alimentaire au suivant (Cabana et al, 1994 ; Cabana et Rasmussen, 1994). Ainsi, les organismes qui consomment des proies à des niveaux trophiques supérieurs présentent des concentrations de Hg plus élevées (Vander Zanden et Rasmussen, 1996).

La toxicité du mercure

La neurotoxicité d'une exposition aiguë au MeHg a été établie lors des événements survenus à Minamata au Japon en 1956 et en Irak en 1971 (Eaton et Klaassen, 1996). Dans le

premier cas, la consommation de poissons, de crustacés et de mollusques fortement contaminés par le MeHg, de source industrielle, aura officiellement affecté environ 3000 personnes. De ce nombre, 1794 personnes sont décédées des effets toxiques de cette exposition aiguë (Japanese Ministry of the Environment, 2005). Chez les adultes exposés au Hg, les symptômes observés étaient des perturbations sensorielles, de l'ataxie, de la dysarthrie, la constriction du champ visuel, des perturbations auditives et des tremblements, tandis que diverses intoxications telles des lésions cérébrales ont été observées chez les fœtus (Harada, 1995). Une seconde exposition aiguë au Hg est survenue en Irak. L'empoisonnement massif s'est manifesté lors de la consommation de pains préparés à partir de grains traités avec un antifongique organo-mercurique destinés à être semés (Ratcliffe *et al.*, 1996; Gochfeld, 2003).

Par la suite, des études ont établi qu'une exposition chronique à des concentrations sublétales de Hg causait aussi des effets toxiques, notamment par la consommation de poissons et d'invertébrés marins recelant des teneurs élevées de MeHg (Fimreite *et al.*, 1971 ; Bloom, 1992). Des études épidémiologiques longitudinales récentes ont révélé des risques importants pour le développement neurologique chez des enfants exposés *in utero* et lors de l'allaitement à de faibles doses chroniques de MeHg par l'alimentation de leur mère (Grandjean *et al.*, 1998; Grandjean *et al.*, 2003). Cette vulnérabilité du fœtus au MeHg proviendrait de l'absence de processus d'excrétion du MeHg et d'une barrière hématoencéphalique incomplète du cerveau en développement (Rodier, 1995; Leong *et al.*, 2001). Il en résulte des pertes des fonctions cognitives (Goldman et Shannon, 2001; Trasande *et al.*, 2006). Chez l'adulte, des populations riveraines exposées à de faibles niveaux de Hg organique par la consommation de poissons ont présenté des performances psychomotrices réduites (Lebel *et al.*, 1998; Dolbec *et al.*, 2000; Passos *et al.*, 2003). De plus, le Hg dans la chair des poissons pourrait partiellement annihiler les effets protecteurs pour le cœur provenant des acides gras à longue chaîne polyinsaturés (Dewailly *et al.*, 2002; Guallar *et al.*, 2002; Psota *et al.*, 2006) et affecter négativement le système immunitaire (Rowley *et al.*, 2005; Garg *et al.*, 2006). À l'opposé, la consommation de poisson a été associée à de meilleures cohortes de grossesses : réduction du nombre de bébés prématurés et de faibles poids à la naissance (Allen et Harris, 2001). Ainsi, la consommation de poissons présente des effets antagonistes pour la santé humaine. Le poisson est une excellente source de protéines,

faible en cholestérol et possédant des acides gras essentiels, mais les concentrations élevées de Hg dans sa chair présentent également un risque pour la santé des personnes exposées (National Research Council, 2000; Canuel *et al.*, 2006).

Par rapport à cette situation dichotomique de risques et de bénéfices pour la santé, l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (2003) a révisé la dose hebdomadaire tolérable provisoire de MeHg de 3,3 microgrammes par kilo corporel ($\mu\text{g}/\text{kg}$) à 1,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ et ce pour la protection du fœtus. De nombreux pays ont aussi établi une norme de commercialisation pour la teneur totale de Hg dans le poisson qui permet en général de respecter la dose hebdomadaire recommandée. Cette norme est de 0,5 ppm au Canada (Agence canadienne d'inspection des aliments, 2002). Dans la zone tempérée de l'hémisphère nord, plusieurs études ont montré que les concentrations de Hg dans les poissons, et ce surtout chez les espèces prédatrices, dépassaient fréquemment les normes de commercialisation établies. C'est le cas de la Suède où 40 000 des 83 000 lacs de plus de 0,01 km² contiennent des populations de brochets avec des concentrations de Hg dépassant les normes de l'Organisation mondiale de la santé (Lindqvist *et al.*, 1991). Selon l'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA, 2005), les poissons de 89 % des plans d'eau américains présentent des concentrations de Hg qui excèdent la norme de sécurité alimentaire. En ce sens, le nombre d'avis restrictifs sur la consommation de poisson liés aux teneurs élevées en Hg est passé de 899 à 2362 pour la période comprise entre 1993 et 2003 (EPA, 2005). En 2003, la contamination des poissons par le Hg représentait 76 % des avis à la consommation de poissons émis par les autorités américaines. Les autres avis étaient attribuables à la présence de substances toxiques bien connues, telles que les byphéniles polychlorés (BPC), le chlordane, les dioxines, le DDT et ses métabolites. Au Canada, des avis de consommation sur le Hg ont été émis pour 90 % des lacs ontariens analysés (Kalf, 2002).

La biogéochimie du mercure dans les écosystèmes aquatiques

Le Nord-est américain reçoit des apports atmosphériques élevés de mercure provenant d'une combinaison de sources locales, régionales et globales (Driscoll *et al.*, 2007). Les émissions anthropogéniques émanent principalement des centrales thermiques au charbon, des incinérateurs de déchets et de divers processus de transformations industriels

(Driscoll *et al.*, 2007). Ces apports de Hg atmosphérique se déposent sous forme de dépôts sec ou humide et viennent s'ajouter aux concentrations de Hg lessivées de la roche mère (Rasmussen, 1994).

Les apports de Hg anthropique dans les écosystèmes aquatiques proviennent de deux sources : le Hg atmosphérique qui se dépose directement à la surface des lacs et les apports atmosphériques transitant par le bassin versant des lacs (Swain *et al.*, 1992 ; Jackson, 1997 ; Fitzgerald *et al.*, 1998; Ullrich *et al.*, 2001). Compte tenu de la faible superficie des lacs par rapport à celle du bassin versant, plusieurs auteurs ciblent les apports depuis le bassin versant comme la source prépondérante de Hg vers le biote aquatique (Aastrup *et al.*, 1991; Mierle et Ingram, 1991; Hintelmann *et al.*, 2002; Shanley *et al.*, 2002).

Plus de la moitié du Hg atmosphérique s'associe à la végétation du bassin versant (Hintelmann *et al.*, 2002). Le couvert forestier augmente le pouvoir de captation du Hg atmosphérique principalement par la capacité des stomates des feuilles à séquestrer les vapeurs de Hg (Ericksen *et al.*, 2003). Suivant l'emménagement du Hg dans la biomasse foliaire, la sénescence des feuilles contribue à près de la moitié des flux de Hg qui transitent par les bassins versants (Rea *et al.*, 2002). Par conséquent, des teneurs élevées en Hg ont été observées chez des espèces de poissons prédateurs provenant d'écosystèmes éloignés et non perturbés par les activités anthropiques (Bodaly *et al.*, 1993; Fitzgerald *et al.*, 1998; Garcia et Carignan, 2000; Grigal, 2003; Garcia et Carignan 2005).

Les études récentes indiquent que les processus de transport de Hg des bassins versants vers les lacs (Hakanson, 1996; Wetzel, 2001; Mast *et al.*, 2005; Roué-Le Gall *et al.*, 2004) et les processus s'opérant dans la colonne d'eau sont des facteurs clés permettant la compréhension de la dynamique et de la bioaccumulation du Hg chez les espèces aquatiques (Lucotte *et al.*, 1999; Burgess *et al.*, 2006; Eckley et Hintelmann, 2006). La matière organique (MO) terrigène est un important vecteur de Hg du bassin versant vers les milieux aquatiques (Lamborg *et al.* 2004 ; Ravichandran 2004). Cette affinité du Hg pour la MO présente toutefois des effets antagonistes sur la propension du biote aquatique à bioaccumuler le Hg. Par exemple, le Hg s'associe fortement avec la MO humique (Lindqvist *et al.*, 1991; Mierle et Ingram, 1991) et la chélation du Hg qui en résulte limite sa biodisponibilité (Heiden et Aikens, 1983). À l'inverse, la MO stimule l'activité bactérienne impliquée dans la méthylation, ce qui augmente le MeHg biodisponible (Driscoll *et al.* 1994; Hudson *et al.*

1994; Watras *et al.* 1995; Montgomery *et al.*, 2000). De plus, la MO atténue la pénétration du rayonnement lumineux et réduit ainsi la photodégradation du MeHg, seul mécanisme abiotique significatif de la décomposition du MeHg (Sellers *et al.*, 1996; Gardfeldt *et al.*, 2001).

Malgré ces effets antagonistes, une relation positive entre les concentrations de Hg de la faune ichtyologique et le carbone organique dissous COD a été observée par Driscoll *et al.* (1995), Lindqvist *et al.* (1991), Watras *et al.* (1998) et Garcia et Carignan (2000). Une des lacunes de ces travaux est de ne cibler que les concentrations totales de la fraction dissoute de la MO et de ne pas caractériser sa provenance, son état de dégradation et donc sa réactivité intrinsèque. De plus, plusieurs travaux éludent la variabilité spatiale et temporelle des apports de MO terrigène et aquatique.

Le mercure dans la forêt boréale

L'importance de l'étude du Hg dans les écosystèmes lacustres est multiple. Il s'agit d'une des principales substances toxiques aquatiques retrouvées dans les écosystèmes boréaux (Environnement Canada, 2007). La combinaison de plusieurs facteurs contribue à favoriser l'augmentation des concentrations de Hg chez les différentes espèces de poissons des lacs de la forêt boréale (Haines, 1981 ; Haines *et al.*, 1995; Scheuhammer et Graham, 1999 ; Kelly *et al.*, 2003; Kamman *et al.*, 2005). Cette forêt se retrouve sous des vents dominants qui transportent des apports élevés en Hg et des composés acides (SO_x et NO_x) (Lucotte *et al.*, 1995). De plus, les sols granitiques du Bouclier canadien offrent une faible résilience à l'acidification (Dupont, 2004). À cela s'ajoute la présence de nombreux réservoirs sur le territoire où les niveaux de Hg dans les organismes de la chaîne alimentaire sont beaucoup plus élevés que dans les lacs naturels (Lucotte *et al.*, 1999 ; Bodaly *et al.*, 2004).

Dans l'ensemble des écosystèmes aquatiques, les teneurs en Hg augmentent généralement en fonction de l'âge et de la taille des poissons (Simoneau *et al.*, 2005). Cette bioaccumulation est liée à longue demi-vie du Hg dans les écosystèmes aquatiques (Hakanson, 1996) et aux facteurs bioénergétiques tels le taux de croissance (Simoneau *et al.*, 2005) et la contamination des proies (Trudel et Rasmussen, 2006). De plus, les concentrations de Hg dans les organismes aquatiques se bioamplifient en fonction de leur

niveau dans le réseau trophique, les espèces prédatrices présentant les plus fortes concentrations de Hg (Cabana et al, 1994).

Définir le risque du mercure dans le poisson

La consommation de poissons des lacs de la forêt boréale expose de nombreuses communautés autochtones et des pêcheurs sportifs aux effets neurotoxiques du Hg (Canuel *et al.*, 2006; Debes *et al.*, 2006; Despres *et al.*, 2005; Dolbec *et al.*, 2000). Avant d'étudier ce risque relié au Hg, il s'avère important de définir la notion de risque, mais aussi de cerner l'ampleur de la problématique. Callon *et al.* (2001) désignent le risque comme « un danger bien identifié, qu'on sait susceptible de survenir ». Cette notion est clarifiée par celle de l'incertitude, que les mêmes auteurs définissent par « le fait de savoir qu'on ne sait pas ». Pour ce qui est du Hg, on connaît les risques d'une intoxication aiguë et ses effets neurotoxiques, tels qu'observés à Minamata et en Iraq, mais lors d'une exposition chronique à faible dose, les biais interprétatifs sont plus nombreux et les liens de causalité plus difficiles à établir clairement (Mergler *et al.*, 1998).

Les premiers travaux sur les risques du mercure ont été réalisés sous une approche verticale traditionnelle, où le scientifique-expert alimente le décideur en lui exposant les causes à effets (Lepage, 1997). En 1971, les travaux d'un groupe d'experts suédois qui a évalué les risques pour la santé du MeHg dans le poisson concluaient que le seuil d'effet toxique pour un adulte correspondait à 50 mg/kg dans les cheveux. Par la suite, après avoir établi différents scénarios relativement à ce risque, notamment la plus grande sensibilité d'un cerveau en développement, l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) et l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (ONUAA) établissaient qu'un facteur de protection de 10 par rapport au seuil adulte devrait être appliqué à l'ensemble de la population.

L'approche écosystémique et la complexité de la problématique du mercure

Lorsque l'on consomme du poisson, la notion de risque est complexe puisque les bénéfices pour la santé sont nombreux alors que l'exposition chronique à de faibles doses de MeHg, contenues dans la chair, a des effets neurotoxiques (Mergler *et al.*, 1998). Pour plusieurs populations autochtones, le poisson est la principale source de protéines (Dumont *et*

al., 1998). Alors que pour d'autres populations québécoises de pêcheurs sportifs, il s'agit d'une consommation occasionnelle (Morissette *et al.*, 2004). De plus, les traditions de culture, d'activités de loisir ou de dépendance économique relativement à la ressource halieutique sont des facteurs à tenir en compte dans l'équation des risques et bénéfices pour les populations (Lucotte *et al.*, 2004). Enfin, la vulnérabilité générale des populations (Canuel *et al.*, 2006) mais aussi la sensibilité des écosystèmes où sont pêchés les poissons varie grandement au niveau régional (Lucotte *et al.*, 2004).

Lucotte et ses collaborateurs (2004) soulignent que compte tenu de la complexité des processus qui mènent à l'accumulation du Hg dans la chair des poissons et l'importance relative du poisson comme source de protéine selon les communautés, les normes actuelles, et la littérature scientifique sur laquelle elles ont été définies, ne permettent pas d'évaluer pleinement le niveau de risques ou de bénéfices pour la santé humaine liés à la consommation de poissons dans la vie quotidienne. La problématique liée au Hg est donc complexe.

Le COMERN se définit comme un réseau de recherche ayant adopté une approche écosystémique pour l'étude du cycle du Hg dans l'environnement canadien (Lucotte *et al.*, 2004). Cette notion d'écosystème fait allusion aux composantes abiotiques et biotiques d'un milieu naturel, mais où l'humain est aussi partie intégrante. Ces travaux de recherche s'inscrivent en complémentarité dans l'étude de cas des lacs de la forêt boréale mise de l'avant par le COMERN et visant à mieux définir la dynamique du Hg. Des travaux parallèles sur la toxicologie du Hg chez différentes espèces halieutiques (Larose, 2007), la modélisation régionale (Roué Le-Gall *et al.*, 2004), les facteurs bioénergétiques (Lavigne, 2007) ou la dynamique du Hg et de la matière organique (Dufour, 2005; Teisserenc, 2007) fourniront de nouvelles connaissances sur les risques et la gestion adéquate de celui-ci par les différents acteurs et preneurs de décisions impliqués dans la problématique du Hg. À la lumière de ces nouvelles connaissances, de nouvelles normes d'émission de Hg et de consommation de poissons devraient être produites. Ces normes devraient inclure des paramètres spécifiques en fonction de la sensibilité environnementale des écosystèmes et de la vulnérabilité humaine des populations par rapport au Hg (Lucotte *et al.*, 2004).

Objectifs de recherche

Le Canada est signataire de plusieurs accords internationaux et continentaux qui comportent des engagements à réduire les émissions anthropiques de Hg. Par différentes actions, les émissions nationales de Hg ont décliné de près de 90% de 1970 à 2003 (Environnement Canada, 2004). Actuellement, des efforts supplémentaires de réduction sont exigés aux différentes industries qui génèrent des émissions de Hg atmosphérique. Lors de la *Huitième conférence internationale sur le mercure comme polluant global*, en 2006, une des questions soulevées par l'ensemble des scientifiques présents, était de déterminer si les efforts afin de réduire les apports de Hg inorganiques et sa mobilité dans l'environnement réduiraient les concentrations de mercure de l'ichtyofaune (Munthe *et al.*, 2007).

L'objectif général de ce mémoire de maîtrise est de contribuer à la réponse à cette question et améliorer la compréhension générale du comportement du Hg dans les écosystèmes dans le contexte multidisciplinaire du COMERN. La MO terrigène joue un rôle clé dans le cycle biogéochimique du Hg. Tel que défini précédemment, les caractéristiques et les concentrations de MO terrigène affectent la biodisponibilité du Hg et du MeHg. L'objectif spécifique de cette recherche est donc d'établir et de caractériser le rôle de la MO terrigène à titre de vecteur de transport du Hg depuis les bassins versants.

L'hypothèse de recherche du premier chapitre est d'avancer que les concentrations de MO affectent les concentrations de Hg dissous dans l'eau et chez une espèce de poisson prédateur, le doré jaune (*Sander vitreus*). Pour ce faire, la variabilité spatiale et temporelle des paramètres physico-chimiques, notamment les indicateurs de la MO d'origine terrestre, de six lacs naturels de la forêt boréale de statuts trophiques différents a été quantifiée. Par la suite, les possibilités et les limites de ces indicateurs conventionnels comme outil de modélisation des teneurs en Hg dans la colonne d'eau et chez le doré jaune (*Sander vitreus*) ont été évaluées.

L'hypothèse de recherche du second chapitre est d'avancer que les caractéristiques de la MO terrigène, établies par les bioindicateurs des dérivés phénoliques de la lignine affectent les concentrations de Hg dissous dans l'eau. Plus spécifiquement, l'objectif visé est de caractériser au niveau moléculaire les dérivés phénoliques de la lignine contenus dans la MO dissoute et particulaire afin de définir plus finement l'importance et l'influence de l'état de dégradation et des sources de la MO sur les teneurs en Hg de la colonne d'eau.

Ces deux chapitres sont présentés sous forme d'articles scientifiques afin d'être soumis pour publication dans des revues avec un comité de lecture. Le premier chapitre sera soumis à la revue scientifique *Science of the Total Environment*, alors que le second sera soumis à la revue scientifique *Biogeochemistry*.

Références bibliographiques

- Aastrup, M., Johnson, J., Bringmark, E., Bringmark, I., Iverfeldt, A. 1991. « Occurrence and transport of mercury within a small catchment area ». *Water Air and Soil Pollution* 56:155–167.
- Agence canadienne d'inspection des aliments. 2002. *Le mercure et la consommation de poissons*. Ottawa : Fiche de renseignements, 3p.
- Allen, K.G. et Harris, M.A.. 2001. « The role of n-3 fatty acids ingestion and parturition ». *Experimental Biology and Medicine*, vol. 226, p. 498–506.
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P. et Heyes, A. 1999. « Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters ». *Environmental Science & Technology*. vol. 33, no. 6, p. 951-957.
- Bloom, N.S. 1992. « On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 49, p. 1010-1017.
- Bodaly, R.A., Rudd J.W.M., Fudge R.J.P. et Kelly C.A.. 1993. « Mercury concentrations in fish related to size of remote canadian shield lakes ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 50, p. 980-987.
- Bodaly, R.A., Beaty, K.G., Hendzel, L.H., Majewski, A.R., Paterson, M.J., Rolffhus, K.R., Penn, A.F., St-Louis, V.L., Hall, B.D, Matthews, C.J.D., Cherewyk, K.A., Mailman, M., Hurley, J.P., Schiff S.L. et Venkiteswaran J.J.. 2004. « Experimenting with hydroelectric reservoirs ». *Environmental Science & Technology*, vol. 38, p. 346-352.
- Burgess, N.M. et Hobson, K.A. 2006. « Bioaccumulation of mercury in yellow perch (*Perca flavescens*) and common loons (*Gavia immer*) in relation to lake chemistry in Atlantic Canada » *Hydrobiologia*, vol. 567, p. 275-282.
- Cabana, G., Tremblay, A., Kalff, J., et Rasmussen, J.B. 1994. « Pelagic food chain structure in Ontario lakes: a determinant of mercury levels in lake trout (*Salvelinus namaycush*) ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 51, p. 381-389.
- Cabana, G. et Rasmussen, J.B.. 1994. « Modeling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes ». *Nature*, vol. 372. p. 255–257.
- Callon, M., Lascoumes, P. et Barthe, Y. 2001. *Agir dans un monde incertain, essai sur la démocratie technique*. Éditions du Seuil, Paris. 362 p.
- Canuel, R., de Grosbois, S.B., Atikesse, L., Lucotte, M., Arp, P., Ritchie, C., Mergler, D., Chan, H.M., Amyot, M. et Anderson, R. 2006. «New evidence on variations of human

- body burden of methylmercury from fish consumption ». *Environmental Health Perspectives*, vol. 114, no.2, p. 302-306.
- Celo, V., Lean, D.R.S. et Scott, S.L. 2006. « Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment ». *Science of the Total Environment*, vol. 368, no 1, p. 126-137.
- Dastoor, A.P. et Larocque, Y. 2004. « Global circulation of atmospheric mercury: a modelling study ». *Atmospheric Environment*, vol. 38, p. 147–161.
- Debes, F., E. Budtz-Jorgensen, P. Weihe, R. F. White and P. Grandjean. 2006. «Impact of prenatal methylmercury exposure on neurobehavioral function at age 14 years». *Neurotoxicology and Teratology*. vol. 28, no 5, p. 536-547.
- Despres, C., Beuter, A., Richer, F., Poitras, K., Veilleux, A., Ayotte, P., Dewailly, T., Saint-Amour, D. et Muckle, G. 2005. « Neuromotor functions in Inuit preschool children exposed to Pb, PCBs, and Hg ». *Neurotoxicology and Teratology*, vol. 27, p. 245-257.
- Dewailly, E., C. Blanchet, S. Gingras, S. Lemieux and B.J. Holub. 2002. «Cardiovascular disease risk factors and n-3 fatty acid status in the adult population of James Bay Cree». *American Journal of Clinical Nutrition*. vol. 76, no 1, p. 85-92.
- Driscoll, C.T., Yan, C., Schofield, C.L., Munson, R. et Holsapple J. 1994. « The mercury cycle and fish in the Adirondack lakes ». *Environmental science & technology*, vol. 28, p. 136-143.
- Driscoll, C.T., Blette, V., Yan, C., Schofield, C.L., Munson, R. et Holsapple, J. 1995. «The Role of Dissolved Organic-Carbon in the Chemistry and Bioavailability of Mercury in Remote Adirondack Lakes ». *Water Air and Soil Pollution*, vol. 80, no. 1-4, p. 499-508.
- Driscoll, C.T., Han, Y.-J., Chen, C.Y., Evers, D.C., Lambert, K.F., Holsen, T.M., Kamman, N.C. et Munson, R.K. 2007. « Mercury contamination in forest and freshwater ecosystems in the Northeastern United States ». *Bioscience*, vol. 57, no. 1, p.17-28.
- Dolbec, J., Mergler, D., Passos, C.J.S., de Morais, S.S. et Lebel, J. 2000. « Methylmercury exposure affects motor performance of a riverine population of the Tapajos river, Brazilian Amazon ». *International Archives of Occupational and Environmental Health*, vol. 73, p. 95-203.
- Dufour, C. 2005. Les biomarqueurs de la matière organique terrigène dans l'étude de la contamination mercurielle des poissons. Mémoire de maîtrise, Montréal, Université du Québec à Montréal, 38 p.
- Dumont, C., Girard, M., Bellavance, F. et Noël, F. 1998. « Mercury levels in the Cree population of James Bay, Quebec, from 1988 to 1993/94 ». *Canadian Medical Association Journal*, vol. 158, p.1439-1445.

- Dupont, J. 2004. *La problématique des lacs acides au Québec*. Québec : Ministère de l'Environnement, 17 p.
- Eaton, D.A. et Klaassen, C.D.. 1996. « Principles of toxicology ». In *Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons*, sous la dir. de Curtis D. Klaassen, p. 13-34. USA: McGraw-Hill.
- Eckley, C.S. et Hintelmann, H. 2006. « Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada ». *Science of the Total Environment*, vol. 368, no. 1, p. 111-125.
- Environmental Protection Agency. 2005, 5 janvier. *The National Listing of Fish Advisories (NLFA), 2003 database*. En ligne. <<http://www.epa.gov/waterscience/fish/advisories/index.html>>. Consulté le 15 mars 2005.
- Environnement Canada. 2004, 4 février. *Le mercure dans l'environnement*. En ligne. <<http://www.ec.gc.ca/MERCURY/FR/index.cfm>>. Consulté le 30 janvier 2007.
- Erickson, J.A., Gustin, M.S., Schorran, D.E., Johnson, D.W., Lindberg, S.E. et Coleman, J.S. 2003. « Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage ». *Atmospheric Environment*, vol. 37, no. 12, p. 1613-1622.
- Fimreite, N., Holsworth, W.N., Keith, J.A., Pearce, P.A. et Cruchy, I.M. 1971. « Mercury in fish and fish eating birds near sites of industrial contamination in Canada ». *Canadian Field Naturalist*, vol. 85, p. 211-220.
- Fitzgerald, W.F., Engstrom, D.R., Mason, R.P. et Nater, E.A. 1998. « The case for atmospheric contamination in remote areas ». *Environmental Science & Technology*, vol. 32, no. 1, p. 1-7.
- Garcia, E. et Carignan, R. 2000. « Mercury concentrations in northern pike (*Esox lucius*) from boreal lakes with logged, burned, or undisturbed catchments ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 57, no 2, p.129-135.
- Garcia, E et Carignan, R.. 2005. « Mercury concentrations in fish from forest harvesting and fire-impacted canadian boreal lakes compared using stable isotopes of nitrogen ». *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 24, no. 3, p. 168-176.
- Gardfeldt, K., Sommar, J., Stromberg, D. et Feng, X. B. 2001. « Oxidation of atomic mercury by hydroxyl radicals and photoinduced decomposition of methylmercury in the aqueous phase ». *Atmospheric Environment*, vol. 35, no. 17, p. 3039-3047.

- Garg, T.K. and J.Y. Chang. 2006. «Methylmercury causes oxidative stress and cytotoxicity in microglia: Attenuation by 15-deoxy-delta 12, 14-Prostaglandin J(2)». *Journal of Neuroimmunology*. vol. 171, no 1-2, p. 17-28.
- Gochfeld, M. 2003. « Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption ». *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 56, no. 1, p. 174-179.
- Goldman, L.R. et Shannon, M.W. 2001. « Technical report: Mercury in the environment: Implications for pediatricians ». *Pediatrics*, vol. 108, no. 1, p. 197-205.
- Goyer, R.A. 1996. « Toxic effects of metals ». In *Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons*, sous la dir. de Curtis D. Klaassen, p. 691-736. USA: McGraw-Hill.
- Grandjean, P., Weihe, P., White, R.F. et Debes, F. 1998. « Cognitive performance of children prenatally exposed to "safe" levels of methylmercury ». *Environmental Research*, vol. 77, p. 165-172.
- Grandjean, P., White, R.F., Weihe, P. et Jorgensen, P.J. 2003. « Neurotoxic risk caused by stable and variable exposure to methylmercury from seafood ». *Ambulatory pediatrics*, vol. 3, p. 18-23.
- Grigal, D.F. 2003. « Mercury sequestration in forests and peatlands: A review ». *Journal of Environmental Quality*. vol. 32, no. 2, p. 393-405.
- Guallar, E., Sanz-Gallardo, M.I., Van't Veer, P., Bode, P., Aro, A., Gomez-Aracena, J., Kark, J.D., Riemersma, R.A., Martin-Moreno, J.M. et Kok, F.J. 2002. « Heavy metals and myocardial infarction study group. Mercury, fish oils, and the risk of myocardial infarction ». *New England Journal of Medicine*, vol. 347, p.1747-1754.
- Haines, T.A. 1981. « Acidic precipitation and its consequences for aquatic ecosystems : A review ». *Transactions of the American fisheries society*, vol. 110, no. 6, p. 669-691.
- Haines, T.A., Komov, V.T., Matey, V.E. et Jagoe, C.H. 1995. « Perch mercury content is related to acidity and color of 26 Russian lakes ». *Water Air and Soil Pollution*, vol. 85, no. 2, p. 823-828.
- Hakanson, L. 1996. « A simple model to predict the duration of the mercury problem in Sweden ». *Ecological Modelling*, vol. 93, no 1. p.251-262.
- Harada, M. 1995. « Minamata disease : Methyl mercury poisoning in Japan caused by environmental pollution ». *Critical Reviews in Toxicology*, vol. 25, no. 1, p. 1-24.
- Heiden, R.W. et Aikens, D.A. 1983. « Humic acid as preservative for trace mercury(Lam, Kadoya et Iiyama) solutions stored in polyolefin containers ». *Analytical Chemistry*, vol. 55, p. 2327-2332.

- Hintelmann, H., Harris, R., Heyes, A., Hurley, J. P., Kelly, C.A., Krabbenhoft, D.P., Lindberg, S., Rudd, J.W.M., Scott, K.J. et St-Louis, V.L. 2002. « Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a Boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study ». *Environmental Science & Technology*, vol. 36, no. 23, p. 5034-5040.
- Hudson, R.J.M., Gherini S.A., Watras C.J. et Porcella, D.B. 1994. « Modeling the biogeochemical cycle of mercury in lakes: the mercury cycling model (MCM) and its application to the MTL study lakes ». p. 473-523 in C. J. W. a. J. Huckabee, editor. *Mercury as a Global Pollutant: Integration and Synthesis*. Lewis.
- Jackson, T.A. 1997. « Long-range atmospheric transport of mercury to ecosystems, and the importance of anthropogenic emission - a critical review and evaluation of the published evidence ». *Environmental Reviews*, vol. 5, p.99-120.
- Japanese Ministry of the Environment. 2005, 1er avril. *National Institute for Minamata Disease*. En ligne. <<http://www.nimd.go.jp/english/index.html>>. Consulté le 4 avril 2005.
- Kalff, J. 2002. *Limnology: inland water ecosystems*. New Jersey: Prentice Hall, 592 p.
- Kamman, N.C., Burgess, N.M., Driscoll, C.T., Simonin, H.A., Goodale, W., Linehan, J., Estabrook, R., Hutcheson, M., Major, A., Scheuhammer, A M. et Scruton, D.A. 2005. « Mercury in freshwater fish of northeast North America - A geographic perspective based on fish tissue monitoring databases ». *Ecotoxicology*, vol. 14, no, 1-2, p. 163-180.
- Kelly, C.A., Rudd, J.W.M. et Holoka, M.H. 2003. « Effect of pH on mercury uptake by an aquatic bacterium: Implications for Hg cycling ». *Environmental Science & Technology*, vol. 37, no.13, p. 2941-2946.
- Kerin, E.J., Gilmour, C.C., Roden, E., Suzuki, M.T., Coates, J.D. et Mason, R.P. 2006. « Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria ». *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 72, no. 12, p. 7919-7921.
- Laliberté, D., 2003. *Évolution des teneurs en mercure et en BPC de quatre espèces de poissons du Saint-Laurent, 1976-1997*, Québec, ministère de l'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement, 85 p., 6 annexes.
- Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., Skoog, A. et Visscher, P.T. 2004. « The abundance and source of mercury-binding organic ligands in Long Island Sound ». *Marine Chemistry*, vol. 90, p.151-163.
- Larose, C. 2007. « Toxicocinétique du mercure chez le doré jaune et la perchaude dans les lacs de la forêt boréale ». Mémoire de maîtrise, Montréal, Université du Québec à Montréal, 84 p.

- Lavigne, M., Lucotte, M. et Paquet, S. 2007. « Fish growth rate as a mean for integrating environmental and biological factors controlling mercury concentration in predatory fish species ». Soumis pour publication dans *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*.
- Lebel, J., Mergler, D., Branches, F., Lucotte, M., Amorim, M., Larribe, F. et Dolbec, J. 1998. « Neurotoxic effects of low-level methylmercury contamination in the Amazonian Basin ». *Environmental Research*, vol. 79, no. 1, p. 20-32.
- Leong, C.C., Syed, N.I. et Lorscheider, F.L. 2001. « Retrograde degeneration of neurite membrane structural integrity of nerve growth cones following in vitro exposure to mercury ». *Neuroreport*, vol. 12, no.4, p. 733-737.
- Lepage, L. 1997. « Note sur l'administration de l'environnement », Dans l'État administrateur, modes et émergences. Presses de l'Université du Québec. p. 403-417.
- Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Håkanson, L., Iverfeldt, Å., Meili, M. et Timm, B. 1991. « Mercury in the Swedish Environment: Recent research on causes, consequences and corrective methods ». *Water Air and Soil Pollution*, vol. 55, p.1-261.
- Lucotte, M., Mucci, A., Hillaire-Marcel, C., Pichet, P. et Grondin, A. 1995. « Anthropogenic Mercury Enrichment in Remote Lakes of Northern Quebec (Canada) ». *Water Air and Soil Pollution*, vol. 80, p. 467-476.
- Lucotte, M., Schetagne, R., Thérien, N., Langlois, C. et Tremblay, A. 1999. *Mercury in the biogeochemical cycle: natural environments and hydroelectric reservoirs of Northern Québec(Canada)*. Berlin: Springer, 334 p.
- Lucotte, M., Canuel, R., Boucher de Grosbois, S., Amyot, M., Anderson, R., Arp, P., Atikesse, L., Carreau, J., Chan, H.M., Garceau, S., Mergler, D., Ritchie, C., Robertson, M.J. et Vanier, C. 2004. « An ecosystem approach to describe the mercury issue in Canada : From mercury sources to human health ». Chapitre dans; Harmonization of mercury measurements methods and models to assess source-receptor impact on air-quality and human health. Kluwer Publisher. 15p.
- Mason, R.P. et Sheu, G.R. 2002. « Role of the ocean in the global mercury cycle ». *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 16, no. 4, p. 1093-1093.
- Mast, M.A., Campbell, D.H., Krabbenhoft, D.P. et Taylor, H.E. 2005. « Mercury transport in a high-elevation watershed in Rocky Mountain National Park, Colorado ». *Water Air and Soil Pollution*, vol. 164, no. 1-4, p. 21-42.

- Mergler, D., Belanger, S., Larribe, F., Panisset, M., Bowler, R., Baldwin, M., Lebel, J. et Hudnell, K. 1998. « Preliminary evidence of neurotoxicity associated with eating fish from the Upper St. Lawrence River Lakes ». *Neurotoxicology*, vol.19, p.691-702.
- Mierle, G. et Ingram, R. 1991. « The Role of Humic Substances in the Mobilization of Mercury from Watersheds ». *Water Air and Soil Pollution*, vol. 56, p. 349-357.
- Montgomery, S., Lucotte, M. et Cournoyer, L. 2000. « The use of stable carbon isotopes to evaluate the importance of fine suspended particulate matter in the transfer of methylmercury to biota in boreal flooded environments ». *The Science of the Total Environment* vol. 261, p. 33-41.
- Morrisette, J., Takser, L., St-Amour, G., Smargiassi, A., Lafond, J. et Mergler, D. 2004. « Temporal variation of blood and hair mercury levels in pregnancy in relation to fish consumption history in a population living along the St. Lawrence River ». *Environmental Research*, vol. 95. p.363-374.
- Munthe, J., Bodaly, R.A.D., Branfireun, B.A., Driscoll, C.T., Gilmour, C.C., Harris, R., Horvat, M., Lucotte, M. et Malm, O. 2007. « Recovery of mercury-contaminated fisheries ». *Ambio*, vol. 36, no. 1, p.33-44.
- National Research Council. 2000. *Toxicological Effects of Methylmercury*. National Academy Press, Washington, DC.
- Nations Unies. 2003. Twenty-second session of the Governing Council/Global Ministerial Environment Forum. Conseil d'administration du Programme des Nations Unies pour l'environnement. Nairobi, 3-7 February 2003.
- Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. 2003, 1^{er} juillet. *Recommandations d'un Comité de l'ONU sur la dose maximale de mercure admissible dans l'alimentation*. <<http://www.fao.org/french/newsroom/news/2003/19783-fr.html>>. Consulté le 4 avril 2005.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F. et Wilson, S. 2006. « Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000 ». *Atmospheric Environment*, vol. 40, no. 22, p.4048-4063.
- Passos, C. J., Mergler, D., Gaspar, E., Morais, S., Lucotte, M., Larribe, F., Davidson, R. et de Grosbois, S. 2003. « Eating tropical fruit reduces mercury exposure from fish consumption in the Brazilian Amazon ». *Environmental Research*, vol. 93, no. 2, p.123-130.
- Pickhardt, P.C., Folt, C.L., Chen, C.Y., Klaue, B. et Blum, J.D. 2002. « Algal blooms reduce the uptake of toxic methylmercury in freshwater food webs ». *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, no 7, p. 4419-4423.

- Porvari, P. 2003. « Sources and fate of mercury in aquatic ecosystems ». *Monographs of the boreal environment research*, no. 23, p.1-52.
- Psota, T. L., S. K. Gebauer and P. Kris-Etherton. 2006. «Dietary omega-3 fatty acid intake and cardiovascular risk». *American Journal of Cardiology*. vol. 98, no 4A, p. 31-181.
- Ratcliffe, H.E., Swanson, G.M. et Fischer, L.J. 1996. « Human exposure to mercury: A critical assessment of the evidence of adverse health effects ». *Journal of Toxicology and Environmental Health*, vol. 49, no. 3, p. 221-270.
- Ravichandran, M. 2004. « Interactions between mercury and dissolved organic matter – a review ». *Chemosphere*, vol. 55, p. 319-331.
- Rea, A.W., Lindberg, S.E., Scherbatskoy, T. et Keeler, G.J. 2002. « Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixed-hardwood forests ». *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 133, no. 1-4, p. 49-67.
- Rodier, P.M. 1995. « Developing brain as a target of toxicity ». *Environmental Health Perspective*, vol.103, no.6, p. 73–76.
- Roué-Le Gall, A., Lucotte, M., Carreau, J. et Canuel, R. 2004. « Development of an ecosystem sensitivity model regarding mercury levels in fish using a preference modeling methodology ». Actes du 7th *International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, 24 p.
- Rowley, B. and M. Monestier. 2005. «Mechanisms of heavy metal-induced autoimmunity». *Molecular Immunology*. vol. 42, no 7, p. 833-838.
- Rasmussen, P. E. 1994. « Current Methods of Estimating Atmospheric Mercury Fluxes in Remote Areas ». *Environmental Science & Technology*, vol. 28, no. 13, p.2233-2241.
- Scheuhammer, A.M. et Graham, J.E. 1999. « The bioaccumulation of mercury in aquatic organisms from two similar lakes with differing pH ». *Ecotoxicology*, vol. 8, p. 49-56.
- Schroeder, W.H. et Munthe, J. 1998. « Atmospheric mercury – an overview ». *Atmospherical Environment*, vol. 29, p. 809-822.
- Seigneur, C., Vijayaraghavan, K., Lohman, K., Karamchandani, P. et Scott, C. 2004. « Global source attribution for mercury deposition in the United States ». *Environmental Science & Technology*, vol. 38, no. 2, p. 555-569.
- Sellers, P., Kelly, C.A., Rudd, J.W.M. et MacHutchon, A.R. 1996. « Photodegradation of methylmercury in lakes ». *Nature*, vol. 380, no. 6576, p. 694-697.

- Simoneau, M., Lucotte, M., Garceau, S. et Laliberte, D. 2005. « Fish growth rates modulate mercury concentrations in walleye (*Stizostedion vitreum*) from eastern Canadian lakes ». *Environmental Research*, vol. 98, p. 73–82.
- Shanley, J.B., Schuster, P.F., Reddy, M.M., Roth, D.A., Taylor, H.E. et Aiken, G.R. 2002. « Mercury on the Move During Snowmelt in Vermont ». *EOS*, vol. 83, no. 5, p. 45-48.
- St-Louis, V. L., J. W. M. Rudd, C. A. Kelly, K. G. Beaty, R. J. Flett, et N. T. Roulet. 1996. « Production and loss of methylmercury and loss of total mercury from boreal forest catchments containing different types of wetlands ». *Environmental Science & Technology*, vol. 30, p. 2719-2729.
- Swain, E.B., Engstrom, D.R., Brigham, M.E., Henning, T.A. et Brezonik, P.L. 1992. « Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North America ». *Science*, vol. 257, p. 784–787.
- Teisserenc, R., S. Houel, M. Lucotte and C. Dufour. 2007. «Characterisation of soil organic matter of the boreal forest at molecular level». Soumis pour publication dans *Biogeochemistry*.
- Trasande, L., Schechter, C.B., Haynes, K.A. et Landrigan, P.J. 2006. « Mental retardation and prenatal methylmercury toxicity ». *American Journal of Industrial Medicine*, vol. 49, no. 3, p. 153-158.
- Trudel, M et Rasmussen, J.B. 2006. « Bioenergetics and mercury dynamics in fish: a modelling perspective » *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 63, no. 8, p. 1890-1902.
- Ullrich, S.M., Tanton, T.W. et Abdrashitova, S.A. 2001. «Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation». *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 31, no 3, p. 241-293.
- Vander Zanden, M.J. et Rasmussen, J.B. 1996. « A trophic position model of pelagic food webs: impact on contaminant bioaccumulation in lake trout ». *Ecological Monographs*, vol. 66, p. 451-477.
- Watras, C. J., Morrison, K.A., Host, J.S. et Bloom, N.S. 1995. « Concentration of Mercury Species in Relationship to Other Site-Specific Factors in the Surface Waters of Northern Wisconsin Lakes ». *Limnology and Oceanography*, vol. 40, p. 556-565.
- Watras, C.J., Back R.C., Halvorsen, S., Hudson, R.J.M., Morrison, K.A. et Wentz, S.P. 1998. « Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs ». *The Science of the Total Environment*, vol. 219, p. 183-208.
- Wetzel, R.G. 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. Third Edition. Academic Press, 1006 p.

Wu, Y., Wang, S.X., Streets, D.G., Hao, J.M., Chan, M. et Jiang, J.K. 2006. « Trends in anthropogenic mercury emissions in China from 1995 to 2003 ». *Environmental Science & Technology*, vol. 40, no. 17, p. 5312-5318.

CHAPITRE 1

Les apports de matière organique terrigène et la variabilité des concentrations de mercure dans la colonne d'eau et chez le doré jaune (*Sander vitreus*) des lacs de la forêt boréale

Jean-François Ouellet ^{a*}, Marc Lucotte ^a, Roman Teisserenc ^a et Serge Paquet ^a

^a COMERN – GÉOTOP-UQÀM-McGILL

Université du Québec à Montréal

C.P. 8888, Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3P8

Mots clés – Mercure, matière organique terrigène, doré jaune, taux de croissance.

Article à être soumis dans sa version anglaise à la revue *Science of the Total Environment*

Résumé

Les travaux récents ciblent la matière organique terrigène (MOT) des bassins versants comme un vecteur important de mercure (Hg) vers les lacs et leur biote. Les variables physico-chimiques, dont les indicateurs usuels de la MOT, de six lacs de la forêt boréale ont été échantillonnés mensuellement pour la période de juin à septembre afin d'en quantifier la variabilité spatiale et temporelle. De plus, le lien entre les concentrations de MOT et les concentrations de Hg dans la colonne d'eau et le doré jaune (*Sander Vitreus*) a été exploré. Les concentrations de carbone organique dissous (COD) ont présenté une décroissance au cours de la période d'échantillonnage et des différences spatiales significatives. Le COD présente une forte relation avec le Hg dissous dans la colonne d'eau lorsque des lacs de statut trophique similaire sont comparés. La couleur de l'eau à une longueur d'onde de 250 nm s'est avérée un meilleur indicateur des apports de Hg et de COD que les longueurs d'ondes de 350 et 440 nm. Aucune variable physico-chimique n'a présenté de relation avec les concentrations de Hg des dorés jaunes pour une longueur standardisée de 310 mm. Seuls l'aire du lac ($r = 0,83$) et le taux de croissance ($r^2 = 0,86$) ont présenté une relation avec les concentrations de Hg des dorés jaunes. Ces travaux permettent de mettre en lumière les limites de l'approche physico-chimique classique dans l'étude de la problématique du Hg.

Introduction

Les lacs de la forêt boréale présentent un grand intérêt pour la recherche sur le mercure (Hg). Ces lacs reçoivent des apports atmosphériques de Hg et ces écosystèmes sont sensibles à ces apports (Driscoll *et al.*, 2007). De plus, les concentrations de Hg, dans la colonne d'eau des lacs ou la chair des poissons d'une même espèce, peuvent varier grandement d'un lac à l'autre, malgré la proximité des plans d'eau (Garcia et Carignan, 2000; Lockhart *et al.*, 2005; Simoneau *et al.*, 2005; Lavigne *et al.*, 2007). Plusieurs facteurs environnementaux et biologiques peuvent moduler les teneurs en mercure (Hg) de la colonne d'eau et des poissons (Miskimmin *et al.*, 1992; Richardson *et al.*, 1995; Roué-Le Gall *et al.*, 2005).

Le mercure provient principalement d'apports atmosphériques, de sources naturelles ou anthropiques (Hintelmann *et al.*, 2002). Le dépôt du Hg atmosphérique dans l'écosystème survient sous deux formes, les dépôts humides, liés à la pluie ou la neige, et les dépôts secs, sous forme de particules ou par absorption stomatale des arbres puis sénescence des feuilles. Dans les sols, le Hg se lie à la matière organique (MO), principalement dissoute (Haitzer *et al.*, 2002; Haitzer *et al.*, 2003; Aiken *et al.*, 2003). Compte tenu de la superficie plus élevée du bassin versant par rapport à l'aire du lac, les apports de MO provenant du bassin versant sont ciblés comme un vecteur important de Hg vers les lacs (Haitzer *et al.*, 2002; Lamborg *et al.*, 2003; Ravichandran, 2004; Wu *et al.*, 2004). Le Hg lié à la MO est par la suite transporté depuis le bassin versant vers le lac par lessivage de surface ou lixiviat des horizons de sols (Choi *et al.*, 1998; Wiener *et al.*, 2006; Pickhardt et Fisher, 2007).

Le Hg parvient dans la colonne d'eau principalement sous forme inorganique. Sa méthylation subséquente est essentiellement réalisée par les bactéries sulfato-réductrices. Le méthylmercure (MeHg) est par la suite incorporé à la base du réseau trophique où sa concentration dans les organismes augmentera par bioaccumulation et par bioamplification à chacun des niveaux trophiques supérieurs (Kelly *et al.*, 2003). Parallèlement, les apports de MO introduits dans la colonne d'eau ont des effets sur les concentrations de Hg et de MeHg que l'on observe dans la colonne d'eau et le biote. Ces effets sont parfois antagonistes. La MO peut augmenter les concentrations de MeHg par un effet stimulateur pour les bactéries méthylatrices du Hg (Ullrich *et al.*, 2001; Eckley et Hintelmann, 2006). De plus, une forte

concentration de MO réduit la transparence de l'eau et limite la possibilité de photoxydation du Hg dans la colonne d'eau, le principal moyen de volatilisation du Hg inorganique (O'Driscoll *et al.*, 2004; Garcia *et al.*, 2005 ; O'Driscoll *et al.*, 2006). À l'opposé, la MO qui présente des sites de liaisons libres qui peuvent chélater le Hg et le rendre indisponible pour la méthylation par les processus bactériens (Lamborg *et al.*, 2004; Ravichadran, 2004; O'Driscoll *et al.*, 2006).

De plus, les apports de MO dissoute incluent des apports de nutriments, tels le phosphore et l'azote, qui augmentent la productivité primaire. L'augmentation de la biomasse planctonique a pour effet de biodiluer les concentrations de Hg dans un plus grand nombre de cellules algales (Pickhardt *et al.*, 2002; Chen et Folt, 2005). L'augmentation de la productivité primaire se traduit par une augmentation de la biomasse ichthyenne chez les espèces planctonophages et, subséquemment, un taux de croissance plus élevé chez les espèces piscivores. Ces processus combinés ont été observés pour avoir un effet de biodilution sur les concentrations de Hg des poissons (Essington et Houser, 2003; Simoneau *et al.*, 2005; Mailman *et al.*, 2006). En ce sens, les taux de croissance et la structure du réseau trophique sont des variables biologiques qui expliquent en grande partie les variations de Hg entre différents lacs pour certaines espèces (Cabana et Rasmussen, 1994; Simoneau et al, 2005; Surette *et al.*, 2006; Lavigne *et al.*, 2007). Toutefois, plusieurs auteurs (Garcia et Carignan, 2000; Chen *et al.*, 2005) ciblent un nombre restreint de variables environnementales comme des indicateurs clés de la bioaccumulation du Hg tel que, le pH, la capacité tampon des lacs, le sulfate, le carbone organique dissous (COD) ou le statut trophique.

Le but de cette étude est de caractériser les apports de la MO terrigène à l'aide d'indicateurs usuels. Plus spécifiquement, l'objectif est de quantifier la variabilité temporelle et spatiale des apports de MO des six lacs étudiés. Ces lacs situés dans l'écosystème de la forêt boréale ont un statut trophique distinct et présentent un large spectre de concentrations de COD. En second lieu, l'objectif d'évaluer le lien entre les apports de MO et les concentrations de Hg dissous dans la colonne d'eau et les teneurs en Hg dans le doré jaune (*Sander Vitreus*).

Matériel et Méthodes

Échantillonnage

Ce projet de recherche s'inscrit dans les travaux de l'*Étude de cas de la forêt boréale du Réseau de recherche collaboratif sur le mercure* (COMERN). Six lacs de la forêt boréale situés au Québec, Canada, ont été échantillonnés au cours de la saison estivale 2005 (figure 1.1). Ces six lacs ont été sélectionnés afin d'obtenir un gradient de statuts trophiques. Les lacs Desjardins Est et Ouest sont deux lacs reliés l'un à l'autre par un seuil naturel de deux mètres de largeur. Le tableau 1.1 présente les coordonnées géographiques et les caractéristiques morphométriques des six lacs échantillonnés, soit l'aire du lac (AL), l'aire du bassin versant (BV) et le rapport BV/AL.

La colonne d'eau des lacs a été échantillonnée une fois par mois du 14 juin au 19 septembre 2005. L'échantillonnage a été réalisé au point le plus profond de chacun des lacs. Un profil à intervalle d'un mètre, de la température, du pH, de la conductivité et de l'oxygène dissous a été réalisé à l'aide d'une multisonde YSI 6600. La profondeur de la zone photique a été déterminée avec un disque de Secchi.

À chaque station, un échantillon intégré de 100 litres de la colonne d'eau (jusqu'à un maximum de 14 m de profondeur) a été récolté à l'aide d'une pompe électrique. L'échantillon d'eau a été préalablement filtré sur un maillage de 64 μm afin de retirer la fraction planctonique. Les risques de contamination ont été minimisés par le lavage préalable de tous les contenants à l'acide chlorhydrique 10 %, le rinçage avec de l'eau nanopure puis avec l'eau du site d'échantillonnage. Des sous-échantillons à partir des 100 litres d'eau ont été prélevés en duplicata dans des bouteilles en verre opaque pour établir les concentrations en phosphore total (PT), azote total (NT), sulfate (SO_4), COD et la couleur de l'eau, puis conservés dans l'obscurité à 4°C jusqu'à l'analyse en laboratoire dans les 48 heures subséquentes. Au préalable, tous les contenants en verre ont été lavés à l'acide (HCl 10%), chauffés à 500 °C pendant trois heures et bouchés avec des capsules en Teflon. Une goutte de H_2SO_4 5N pour le PT et le NT ainsi qu'une goutte de HgCl_2 pour le COD a été ajoutée afin de préserver les échantillons pendant le transport jusqu'au laboratoire.

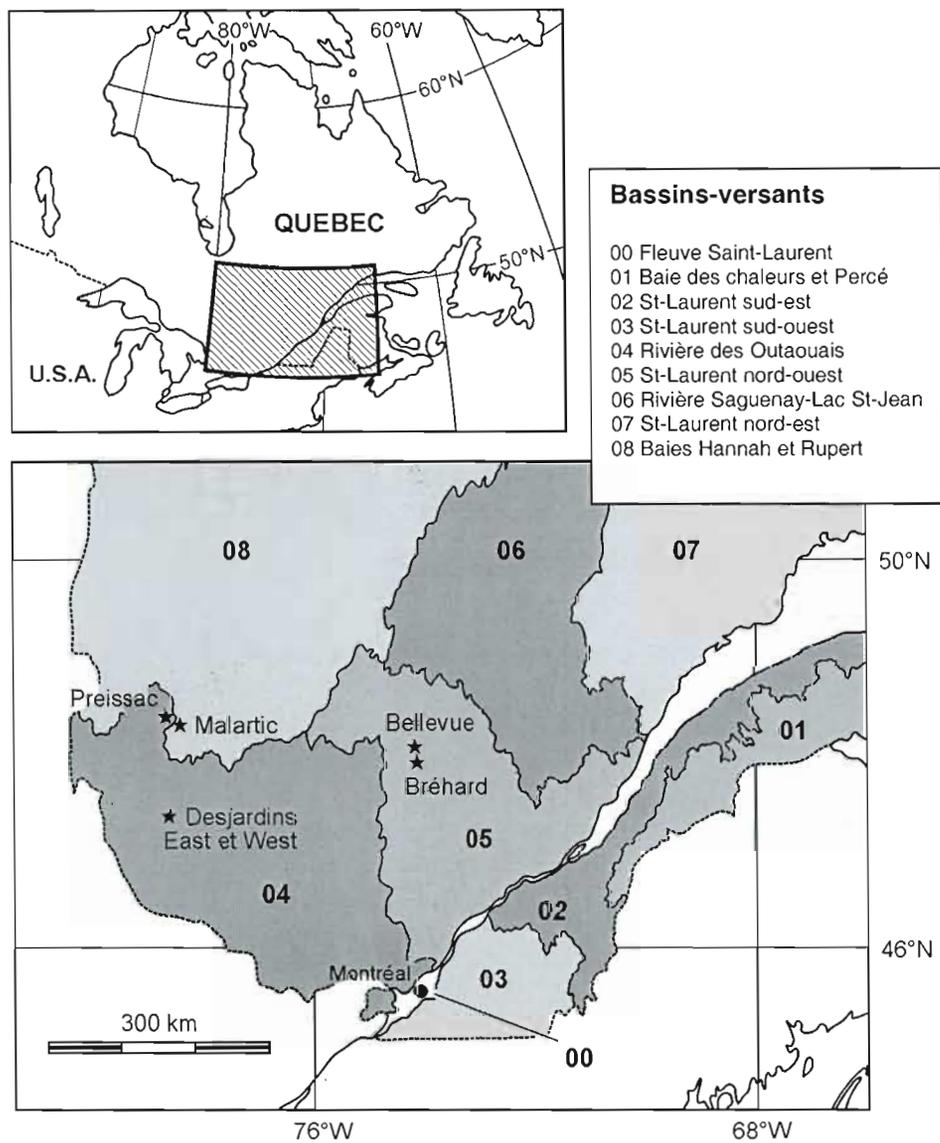


Figure 1.1 : Localisation des lacs de la forêt boréale étudiés.

Tableau 1.1: Caractéristiques morpho-métriques des lacs

Lacs	Bellevue	Bréhard	Desjardins Est	Desjardins Ouest	Malartic	Preissac
Latitude	48°02'24" N	47°52'09" N	46°39'01" N	46°39'12" N	48°16'25" N	48°19'22" N
Longitude	-73°51'45" O	-73°48'41" O	-78°16'29" O	-78°18'33" O	-78°04'32" O	-78°20'56" O
Aire du lac (AL) (km ²)	5,99	0,81	10,12	17,40	86,64	73,80
Bassin versant (BV) (km ²)	38,21	4,99	39,59	24,23	502,67	246,49
Rapport BV/AL	6,38	6,16	3,91	1,39	5,80	3,34

L'échantillonnage du mercure dissous dans l'eau, pré-filtré à 64 μm et filtré à 0,45 μm , a été réalisé selon des procédures ultrapropres afin d'éviter les risques de contamination. Les contenants Téflon utilisés ont été nettoyés selon la procédure suivante : remplis d'une solution de NaOH 7 % pendant deux heures, rincés à l'eau nanopure, remplis de HCl 1N puis chauffés pendant douze heures à 60 °C, rincés à l'eau nanopure avant d'être remplis d'eau nanopure et placés dans deux sacs de plastique scellés. Les tubes et portes-filtres servants à l'échantillonnage ont été trempés dans une solution de HCl 1N froide pendant douze heures, puis rincés à l'eau nanopure et avant d'être scellés dans un sac de plastique. Les échantillons ont été conservés à l'obscurité à 4 °C avant d'être congelés jusqu'au moment de l'analyse.

Un échantillon intégré de 20 litres, non filtré, de l'épilimnion a été prélevé pour déterminer les concentrations de chlorophylle *a* (Chl *a*) puis subdivisé dans trois bouteilles opaques d'un litre. Ces bouteilles ont préalablement été nettoyées avec un savon sans phosphate et rincées à l'eau nanopure puis du lac conformément au protocole d'échantillonnage proposé par Wetzel et Likens (1979).

La capture des dorés jaunes a été réalisée à l'aide de filets maillants expérimentaux au mois d'août. L'effort de pêche visait à capturer 30 dorés jaunes par lac, représentant la variabilité des tailles de la communauté. Les filets maillants de 61 m de long par 2,4 m de large et étaient constitués de 8 sections de monofilaments blancs avec des mailles de 2,5, 3,8, 5,1, 6,4 7,6, 10,2 et 12,7 cm et une section de mailles extensibles de 15,2 cm. Les poissons pêchés ont été pesés et mesurés, un morceau de muscle prélevé, pour analyse des concentrations en Hg. Enfin, une biopsie des otolithes et de la deuxième arrête de la nageoire dorsale a été effectuée afin de déterminer l'âge de chacun des individus.

Analyses en laboratoire

Dans les heures suivant leur récolte, les échantillons de 100 litres d'eau ont été filtrés par filtration tangentielle pour retirer la matière organique particulaire (MOP) dont la taille est comprise entre 64 μm et 0,45 μm . Par la suite, suivant le passage du filtrat à travers une résine qui permet l'échange de cations (Chelex-200), la portion dissoute de la matière organique, soit de taille inférieure à 0,45 μm , a été concentrée par osmose inverse. Les filtrats

de matière organique dissoute et particulaire ont par la suite été conservés congelés puis lyophilisés et broyés avant d'être analysés. Les analyses de carbone et d'azote élémentaires ont été effectuées par combustion en utilisant un analyseur Carlo Erba (NA-1500) dont la marge d'erreur est inférieure à 5 %.

La Chl α a été déterminée en triplicata d'un litre d'eau filtré sur un filtre Wathman GF/F, préalablement pesé, puis conservé à -80°C . La détermination de la concentration de Chl α a été réalisée suivant la méthode à l'alcool 90 % chauffé de Sartory et Grobelaar (1984). Les analyses des sels nutritifs ont été effectuées par analyse colorimétrique automatique à l'aide d'un auto-analyseur Bran + Luebbe Traacs® 800. Les méthodes d'analyses proviennent du guide méthodologique de Bran + Luebbe et sont conformes aux protocoles utilisés par l'Agence américaine de protection de l'Environnement (US EPA). La détermination des concentrations en carbone organique dissous a été réalisée avec un analyseur Shimadzu modèle TOC 5000A. La couleur de l'eau est déterminée par spectrophotométrie, les échantillons sont analysés dans les deux semaines suivant la récolte selon la méthode de Cuthbert et del Giorgio (1992). En résumé, les échantillons sont filtrés à travers un filtre GN-6 ($0,45\mu\text{m}$) et l'absorbance de l'eau est mesurée à 440 nm dans une cellule de quartz de 10 cm.

La méthode d'analyse du mercure total est décrite de manière exhaustive par Pichet *et al.* (1999). La procédure générale est la suivante pour l'ensemble des échantillons biotiques : les échantillons sont lyophilisés avant d'être pesés, puis digérés avec du HNO_3 16N et du HCl 6N chauffés à 120°C pendant quatre heures. Lors des digestions, deux échantillons sont réalisés en duplicata. Deux blancs de réactif et deux étalons certifiés (DORM-1, Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada) sont aussi analysés. Les échantillons sont par la suite analysés par spectrométrie à absorption atomique à vapeur froide.

L'analyse des concentrations en mercure des échantillons de la colonne d'eau ([Hg-TD]) est réalisée en trois réplicats selon la méthode décrite par Pichet *et al.* (1999). Comparativement aux échantillons biotiques, l'oxydation du Hg total est réalisée au persulfate de potassium 5% et soumis à un rayonnement ultraviolet pour 20 minutes. Lors de la préparation du réacteur, 0,5 ml de HCl 6N est ajouté compte tenu de l'ajout de persulfate

de potassium. Une variabilité inférieure à 5 % est acceptée entre les trois réplicats de chacun des échantillons. La limite de détection pour un échantillon de 5 ml est de 0,3 ng Hg/L.

Les analyses isotopiques de $\delta^{15}\text{N}$ ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse Isoprism (Micromass). Les résultats sont présentés suivant la notation habituelle :

$$\delta = \left[\left(\frac{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{échantillon}}}{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{référence}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

Les résultats sont exprimés en unité pour mille (‰) et le matériel de référence est la Leucine en fonction de l'azote atmosphérique (N_2).

Analyses statistiques

La comparaison des valeurs moyennes entre les lacs et les mois a été effectuée à l'aide d'une ANOVA à deux critères de classification sans répétition. Lorsque les différences étaient significatives, un test de Tuckey (différence honnêtement significative) a été effectué. La conformité de l'homoscédasticité et la distribution normale des résidus ont été validées. Une analyse de corrélation non paramétrique (ρ de Spearman) a été réalisée puisque que la normalité bivariée n'était pas rencontrée entre les indicateurs de la MO terrigène. Des régressions linéaires simples ont été réalisées afin d'évaluer le pouvoir prédictif des concentrations de Hg total dissous dans l'eau et les variables physico-chimiques. Enfin, une analyse de corrélation pairée non paramétrique (ρ de Spearman), compte tenu du faible nombre d'observations, entre les teneurs en Hg dans la chair des poissons à une longueur standardisée de 310 mm et diverses variables morphométriques, physico-chimiques et biologiques a été réalisée. Le seuil de signification des tests statistiques a été fixé à $\alpha = 0,05$. Afin de conserver un risque global d'erreur α de 5 %, la correction de Bonferonni a été appliquée et le α_{corr} établi à respectivement à 0,007 pour la première analyse de corrélation (7 variables) et 0,0002 et la seconde (21 variables).

Résultats

Caractéristiques physico-chimiques des lacs

Le tableau 1.2 présente la moyenne des valeurs mensuelles de juin, juillet, août et septembre 2005 pour différentes variables physico-chimiques des six lacs à l'étude alors que le tableau 1.3 présente la variabilité mensuelle de l'ensemble des lacs. La figure 1.2 permet une appréciation graphique de la variabilité spatiale et mensuelle des variables physico-chimiques.

Les [Hg-TD] varient significativement entre les lacs (0,7 à 1,54 ng/L, $p=0,001$) et les mois (1,39 à 0,83 ng/L, $p=0,003$). Le statut trophique des lacs est caractéristique de lacs oligo-mésotrophiques (moyennes : 11-16 $\mu\text{g/L}$ de PT) à l'exception des lacs Preissac (25,35 $\mu\text{g/L}$) et Malartic (46,58 $\mu\text{g/L}$). Pour l'ensemble des lacs, les concentrations en phosphore demeurent constantes tout au long de la période d'échantillonnage ($p>0,05$). Paradoxalement, les concentrations en Chl α , théoriquement reliées aux teneurs en phosphore, ont significativement augmenté au cours de la saison ($p=0,03$). L'activité photosynthétique pourrait avoir été partiellement inhibée par les concentrations plus élevées de COD au début de la période d'échantillonnage. Néanmoins, la profondeur du disque de Secchi a varié spatialement ($p<0,0001$) mais non temporellement ($p>0,05$), de 3,25 m à 0,86 m. Les lacs Preissac et Malartic se distinguent significativement des quatre autres lacs par une transparence moindre ainsi qu'une température et des concentrations en SO_4 plus élevées (respectivement 43,22 mg/L et 13,99 mg/L pour les lacs Preissac et Malartic, comparativement à 1,08 à 2,84 mg/L pour les autres lacs). De plus, les concentrations de COD des lacs Malartic (10,44 mg/L) et Preissac (9,26 mg/L), sont significativement différentes l'une de l'autre et de l'ensemble des autres lacs.

Tableau 1.2 : Valeurs moyennes des variables physico-chimiques de la colonne d'eau de chacun des lacs comparées à l'aide d'une ANOVA à deux critères de classification (lac et mois) sans répétition. Une différence honnêtement significative (test de Tuckey) est présentée par une lettre différente en exposant (MOY=moyenne ; ET= écart-type).

	<i>Bellevue</i>		<i>Bréhard</i>		<i>Desjardins Est</i>		<i>Desjardins Ouest</i>		<i>Malartic</i>		<i>Preissac</i>		<i>ANOVA</i>	
	<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>F ratio</i>	<i>Prob F</i>
	MOY	ET	MOY	ET	MOY	ET	MOY	ET	MOY	ET	MOY	ET		
Chl <i>a</i> (µg/L)	1,86 ^{ab}	0,84	3,42 ^a	0,86	2,29 ^{ab}	1,33	1,53 ^b	0,27	2,80 ^{ab}	0,77	2,20 ^{ab}	0,75	3,75	0.02
Secchi (m)	3,03 ^a	0,54	3,25 ^a	0,41	2,74 ^a	0,57	3,13 ^a	0,10	0,86 ^b	0,23	1,41 ^b	0,12	24,66	< 0.0001
T (°C)	13,01 ^b	1,30	12,56 ^b	1,29	14,05 ^b	2,48	14,32 ^b	1,33	18,61 ^a	2,15	19,01 ^a	2,14	49,09	<0.0001
pH	6,43	0,58	6,80	0,44	6,41	1,47	6,33	1,10	6,44	0,94	6,66	0,69	NS	
OD (%)	82,69	12,12	77,11	19,21	148,22	92,93	84,09	63,32	112,33	54,54	59,62	70,03	NS	
Conductivité (µS)	54,35 ^b	48,73	77,15 ^b	72,10	40,46 ^b	25,36	38,91 ^b	22,56	100,28 ^{ab}	36,69	154,51 ^a	25,00	6,99	0.002
TP (µg/L)	13,47 ^c	2,37	16,08 ^c	2,63	11,76 ^c	1,42	11,03 ^c	2,02	46,58 ^a	3,82	25,35 ^b	5,70	59,62	< 0.0001
TN (µg/L)	148,45 ^d	4,77	170,40 ^{cd}	11,94	246,33 ^b	21,40	232,94 ^{cd}	21,61	380,62 ^b	53,72	539,29 ^a	82,75	63,11	< 0.0001
SO4 (mg/L)	1,08 ^c	0,29	1,21 ^c	0,15	2,84 ^c	0,32	2,57 ^c	0,38	13,99 ^b	6,83	43,22 ^a	4,07	88,72	< 0.0001
COD (mg/L)	5,15 ^d	0,42	5,13 ^d	0,38	7,33 ^c	0,83	6,51 ^c	0,54	10,44 ^a	1,33	9,26 ^b	0,72	87,1	< 0.0001
TD-Hg (ng/L)	0,99 ^{bc}	0,09	0,70 ^c	0,09	1,54 ^a	0,29	1,10 ^{abc}	0,17	1,29 ^{ab}	0,50	0,98 ^{bc}	0,43	7,15	0.001
Couleur de l'eau (250 nm)	0,14 ^d	0,03	0,14 ^d	0,04	0,22 ^c	0,03	0,18 ^{cd}	0,04	0,44 ^a	0,07	0,30 ^b	0,05	102,93	< 0.0001
Couleur de l'eau (350 nm)	0,36 ^c	0,04	0,37 ^c	0,05	0,55 ^{bc}	0,06	0,42 ^c	0,06	1,17 ^a	0,24	0,71 ^b	0,11	40,17	< 0.0001
Couleur de l'eau (440 nm)	0,07 ^c	0,01	0,07 ^c	0,01	0,11 ^{bc}	0,01	0,08 ^c	0,01	0,27 ^a	0,06	0,15 ^b	0,03	35,38	< 0.0001
C/N MOD	54,76 ^a	5,12	49,73 ^a	15,89	40,92 ^{ab}	10,03	45,57 ^a	13,95	36,66 ^{ab}	3,68	24,16 ^b	4,80	5,91	0.003
C/N MOP	35,54	8,92	27,61	1,59	36,48	10,82	33,51	2,60	32,46	5,32	25,25	3,60	NS	

Tableau 1.1 : Valeurs mensuelles moyennes (juin, juillet, août et septembre) des variables physico-chimiques de la colonne d'eau des six lacs analysées à l'aide d'une ANOVA à deux critères de classification (lac et mois) sans répétition. Une différence honnêtement significative (test de Tuckey) est présentée par une lettre différente en exposant.

	Juin		Juillet		Août		Septembre		ANOVA	
	(n=6)		(n=6)		(n=6)		(n=6)		F ratio	Prob F
	MOY	ET	MOY	ET	MOY	ET	MOY	ET		
Chl a $\mu\text{g/L}$	1,84 ^b	0,97	2,27 ^{ab}	0,90	2,12 ^{ab}	0,69	3,17 ^a	1,05	4,04	0,03
Secchi (m)	2,43	1,21	2,51	0,96	2,33	1,06	2,35	1,03	NS	
T ($^{\circ}\text{C}$)	12,90 ^c	2,53	16,36 ^{ab}	3,01	16,61 ^a	3,33	15,16 ^b	2,71	26,43	<0,0001
pH	7,64 ^a	0,53	5,85 ^b	0,51	6,39 ^b	0,17	6,17 ^b	0,73	11,35	0,0004
OD (%)	83,18	91,84	81,36	7,55	124,15	58,44	92,90	50,61	NS	
Conductivité (μS)	49,90 ^c	46,67	53,15 ^{bc}	47,37	99,94 ^{ab}	55,35	141,32 ^a	29,39	8,03	0,003
TP ($\mu\text{g/L}$)	20,42	12,60	20,31	14,91	21,72	12,85	20,39	15,57	NS	
TN ($\mu\text{g/L}$)	310,37	173,42	302,63	174,89	277,93	142,46	254,42	105,09	NS	
SO ₄ (mg/L)	11,55	15,41	10,57	17,01	10,66	17,24	10,50	17,78	NS	
COD (mg/L)	7,92 ^a	2,25	7,72 ^{ab}	2,46	7,07 ^{bc}	2,39	6,50 ^c	1,64	11,61	0,0003
[TD-Hg] (ng/L)	1,39 ^a	0,48	1,15 ^{ab}	0,35	1,04 ^{ab}	0,25	0,83 ^b	0,22	7,23	0,003
Couleur de l'eau (250 nm)	0,27 ^a	0,12	0,27 ^a	0,14	0,21 ^b	0,09	0,20 ^b	0,12	17,42	<0,0001
Couleur de l'eau (350 nm)	0,63 ^{ab}	0,27	0,68 ^a	0,42	0,52 ^b	0,22	0,55 ^b	0,33	3,44	0,04
Couleur de l'eau (440 nm)	0,13	0,07	0,14	0,10	0,10	0,05	0,12	0,09	NS	
C/N MOD	38,71	11,77	36,72	11,34	42,13	11,54	50,31	17,41	NS	
C/N MOP	36,79 ^a	9,51	32,55 ^{ab}	5,40	31,05 ^{ab}	5,62	26,85 ^b	4,03	3,46	0,04

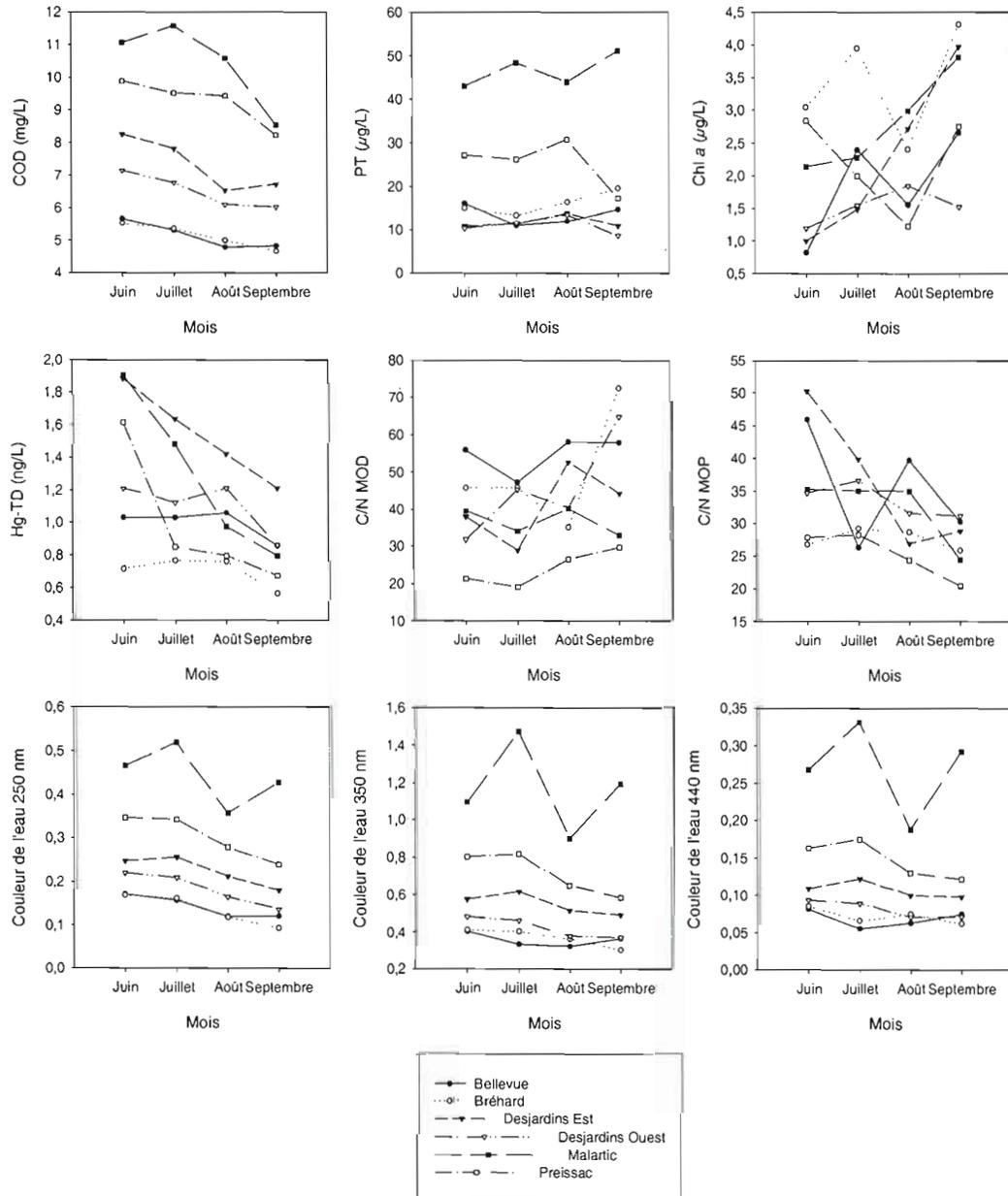


Figure 1.1 : Variabilité intermensuelle des variables physico-chimiques des lacs étudiés.

Les lacs Desjardins Est et Ouest (7,33 et 6,51 mg/L) présentent des concentrations de COD intermédiaires, significativement différentes des autres lacs, alors que les lacs Bellevue (5,15 mg/L) et Bréhard (5,13 mg/L) ont les concentrations de COD les plus faibles. Temporellement, une diminution des concentrations de COD est observée pendant la période de juin à septembre ($p=0,03$). De façon générale, la densité optique aux longueurs d'ondes de 250, 350 et 440 nm est plus élevée en ordre décroissant pour les lacs Malartic, Preissac, Desjardins Est, Desjardins Ouest puis Bellevue et Bréhard. Seules les longueurs d'ondes de 250 nm ($p<0,0001$) et 350 nm ($p=0,04$) présentent une diminution significative entre les mois de juin et septembre. Les rapports atomiques carbone-azote (C/N) de la MOD du Lac Preissac présentent des valeurs significativement plus faibles que celles des lacs Bellevue, Bréhard et Desjardins Ouest. Le rapport C/N de la MOP décroît significativement du mois de juin à septembre ($p=0,04$), ce qui n'est pas le cas pour le rapport C/N de la MOD ($p>0,05$). Enfin, le pH, le pourcentage d'oxygène dissous et la valeur du rapport C/N de la matière organique particulaire (MOP) des lacs ne varient pas significativement entre les lacs.

Concentrations en mercure des dorés jaunes

La taille moyenne de l'ensemble des dorés jaunes (*Sander vitreus*) pêchés est de 310 mm. La distribution des teneurs en Hg dans ces poissons s'étend de 200 à 767 ppb de Hg en poids humide, les poissons du Lac Bréhard ayant les plus faibles concentrations et les poissons du Lac Malartic les plus élevées (figure 1.3). Ces grandes différences dans les concentrations en mercure des poissons ne seraient pas attribuables à une différence dans l'homéostasie des individus entre les lacs comme l'indique l'indice de condition (figure 1.3).

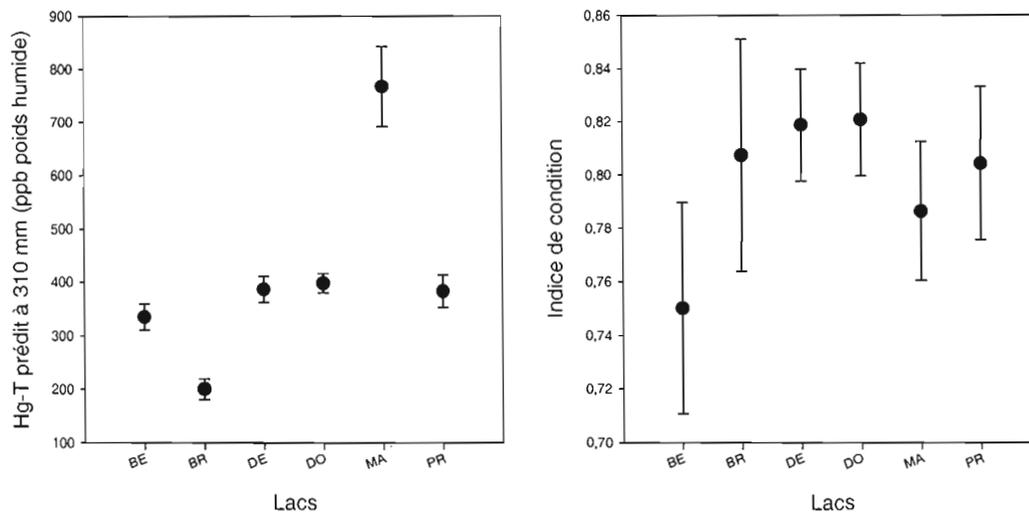


Figure 1.2 : Concentrations de Hg-T pour une longueur standardisée de 310 mm des dorés jaunes (*Sander Vitreus*) avec intervalle de confiance à 95% et l'indice de condition moyen des dorés jaunes avec intervalle de confiance à 95% des lacs BE (Bellevue, n=40), BR (Bréhard, n=12), DE (Desjardins Est, n=43), DO (Desjardins Ouest, n=45), MA (Malartic, n=32) et PR (Preissac, n=27).

Discussion

La variabilité spatiale et temporelle des apports de matière organique terrigène

Les apports de MO d'origine terrestre peuvent être établis à partir d'un certain nombre d'indicateurs usuels tels que la profondeur du disque de Secchi, le COD, la couleur de l'eau et les rapports atomiques C/N de la MO dissoute et particulaire (Kalbitz et Wennrich, 1998; Kolka *et al.*, 1999). Tel qu'indiqué dans le tableau 1.4, de façon générale, ces indicateurs de la MO sont significativement corrélés entre eux en tenant compte de la variabilité spatiale et temporelle. Toutefois, le C/N de la MOP ne présente aucune corrélation avec les autres indicateurs de la MO. Cela pourrait être attribuable à l'utilisation rapide et préférentielle de l'azote de la MOP, par rapport au carbone, par le bactério-plancton (Aitkenhead et McDowell, 2000). Cette utilisation de l'azote se reflète par des valeurs élevées de C/N dans les lacs (tableau 1.2). La diminution significative ($p=0,04$) des C/N du mois de juin (36,79) à septembre (26,85) (tableau 1.3) pourrait être dû à la contribution de la MOP terrigène en début de saison, elle-même liée à la fonte des glaces et le ruissellement printanier, puis une contribution graduellement plus grande de la MOP autochtone en fin de saison reliée à la sénescence des feuilles et des herbacés.

Les concentrations de COD des lacs étudiés se comparent aux valeurs observées par Garcia et Carignan (2000) dans 19 lacs de la forêt boréale. Au niveau spatial, les lacs situés à proximité les uns des autres présentent des concentrations de COD similaires. Les lacs Malartic (10,44 mg/L) et Preissac (9,26 mg/L), tous deux de la région de l'Abitibi, présentent des concentrations deux fois plus élevées que les lacs Bellevue (5,15 mg/L) et Bréhard (5,13 mg/L), situés en Haute-Mauricie. Les lacs Desjardins Est et Ouest, de la région du Témiscamingue présentent des valeurs intermédiaires respectives de 7,33 et 6,51 mg/L. La proximité des lacs permet donc une ségrégation des lacs sur la base des concentrations de COD. De manière similaire, la couleur de l'eau des lacs à 250 nm est aussi associée à la proximité des lacs entre eux ($p<0,0001$, tableau 1.2). Cette similarité entre le COD et la couleur de l'eau à 250 nm est observée par la forte corrélation entre les deux variables ($\rho : 0,97$, $p<0,0001$). Cependant, la couleur de l'eau à une longueur d'onde de 350 et 440 nm ne permet pas une ségrégation spatiale entre les lacs en fonction de leur proximité (tableau 1.2). La longueur d'onde de 250nm apparaît donc la plus appropriée pour distinguer les apports de MO terrestre, contrairement à ce que des travaux précédents suggèrent (Cuthbert et del

Giorgio, 1992). Enfin, la profondeur du disque de Secchi peu de variation spatiale et ne permet de différencier que les lacs Malartic et Preissac des autres lacs.

La distinction des apports de MO terrigène entre les lacs à l'aide des C/N de la MOD ($p=0,003$) et de la MOP ($p>0,05$) n'apparaissent pas d'une grande utilité (tableau 1.2). De façon générale, la MO organique d'origine aquatique présente un C/N autour de 12 alors que la MO dérivé du milieu terrestre présente un C/N de 50 (Wetzel, 2001). Néanmoins, Kendall *et al.* (2001) ont observé des C/N dans la colonne d'eau de MO allochtone entre 15 et 20, chevauchant des valeurs obtenues pour des macrophytes entre 10 et 30. Le C/N serait donc un meilleur indicateur général de la qualité, que de la source de la MO puisque lors de la dégradation de la matière organique, les composés azotés, plus labiles, sont sélectivement dégradés, ce qui a pour effet d'augmenter la valeur du C/N (Montgomery, 1999).

Au niveau temporel les concentrations de COD ($p=0,0003$) et la couleur de l'eau à 250 nm ($p<0,0001$) diminuent significativement du mois de juin à septembre (tableau 1.3 et figure 1.2). Une fraction du COD et de la couleur de l'eau provient du carbone autochtone, produit dans le lac. Ce sont des exsudats des macrophytes, des déchets cellulaires de plancton provenant du broyage par le zooplancton ou du microzooplancton. Toutefois, la contribution de la biomasse algale, mesurée par les concentrations de Chl *a*, malgré son augmentation pendant la saison estivale (tableau 1.3 et figure 1.2), ne semble pas influencer les concentrations de COD observées. Seul le C/N de la MOP suit cette même tendance décroissante au niveau temporel. Les autres indicateurs de MO terrigène ne présentent pas de différences significatives entre les mois, ce qui est partiellement attribuable à la grande variabilité des valeurs obtenues entre les lacs.

Tableau 1.2 : Corrélation non paramétrique (ρ de Spearman) entre les indicateurs usuels des apports de MO terrigène avec un risque global d'erreur de $\alpha = 0,05$ établi à $\alpha_{\text{corr}} = 0,007$ suivant une correction de Bonferonni. Les valeurs en caractère gras signifient que la corrélation est significative.

	Couleur de l'eau 250 nm (n=24)	Couleur de l'eau 350 nm (n=24)	Couleur de l'eau 440 nm (n=24)	C/N MOP (n=24)	C/N MOD (n=24)	Secchi (n=24)	COD (n=24)
Couleur de l'eau 250 nm	1,0000						
Couleur de l'eau 350 nm	0,9843 (<,0001)	1,0000					
Couleur de l'eau 440 nm	0,9530 (<,0001)	0,9800 (<,0001)	1,0000				
C/N MOP	0,0739 (0,73)	0,0130 (0,95)	0,0157 (0,94)	1,0000			
C/N MOD	-0,7270 (<,0001)	-0,7304 (<,0001)	-0,7357 (<,0001)	0,1417 (0,51)	1,0000		
Secchi	-0,7495 (<,0001)	-0,7643 (<,0001)	-0,7796 (<,0001)	0,1094 (0,61)	0,4609 (0,02)	1,0000	
COD	0,9704 (<,0001)	0,9574 (<,0001)	0,9322 (<,0001)	0,0904 (0,67)	-0,7496 (<,0001)	-0,7225 (<,0001)	1,0000

Les concentrations de Hg dans la colonne d'eau

Les caractéristiques morphométriques des lacs influencent les apports de Hg dans la colonne d'eau (St-Louis *et al.*, 1996; Babiarz *et al.*, 1998; Balogh *et al.*, 2005). Toutefois, compte tenu de la grande variabilité des [Hg-TD], notamment dans les lacs Malartic et Preissac, les résultats n'indiquent aucune tendance entre les [Hg-TD] dans la colonne d'eau et l'aire des lacs (AL), l'aire du bassin versant (BV) ou le rapport BV/AL (figure 1.4). En tenant compte de la variabilité spatiale et temporelle, pour l'ensemble des variables physico-chimiques échantillonnées, seul le COD (r^2 : 0,23, $p=0,02$), le C/N de la MOP (r^2 : 0,34, $p=0,003$) et la couleur de l'eau à 250 nm (r^2 : 0,21, $p=0,03$) présentent une relation significative avec les [Hg-TD] (figure 1.5). Comme on pouvait s'y attendre, une forte relation linéaire est observée entre la couleur de l'eau à 250 nm et les concentrations de COD (r^2 : 0,88, $p<0,0001$).

La relation entre les concentrations de COD et de Hg-TD dans la colonne d'eau est améliorée en scindant les lacs en deux groupes (figure 1.5). Le groupe A inclut les lacs Malartic et Preissac et le groupe B les lacs Bellevue, Bréhard, Desjardins Est et Ouest. La régression linéaire explique alors 57 % de la variabilité du groupe A et 76 % de la variabilité du groupe B (figure 1.5). Les lacs Malartic et Preissac se distinguent significativement des autres lacs par une superficie de lac et un statut trophique plus élevé, une profondeur du disque de Secchi, une température de l'eau ainsi qu'une concentration d'azote total plus élevées. Les travaux précédents de Watras *et al.* (1998) sur 15 lacs du Wisconsin de statuts trophiques similaires (mésotrophiques), échantillonnés qu'une seule fois dans l'année, ont montré que le COD expliquait de 80 à 85 % de la variabilité des concentrations Hg dissous entre les lacs. Toutefois, comme l'indiquent les résultats obtenus (figure 1.5), les relations entre les concentrations de Hg et de COD sont plus robustes lorsque les lacs eutrophes et les lacs oligotrophes pris séparément que lorsqu'ils sont tous considérés ensemble. Cette observation pourrait être expliquée par des rapports COD autochtone/COD allochtone, plus élevés dans les lacs eutrophes que dans les lacs oligotrophes. Cette hypothèse élude cependant les autres variables qui distinguent les lacs Malartic et Preissac et leurs effets sur les concentrations en Hg dissous, notamment sa biodisponibilité, sa volatilisation, sa séquestration ou sa méthylation.

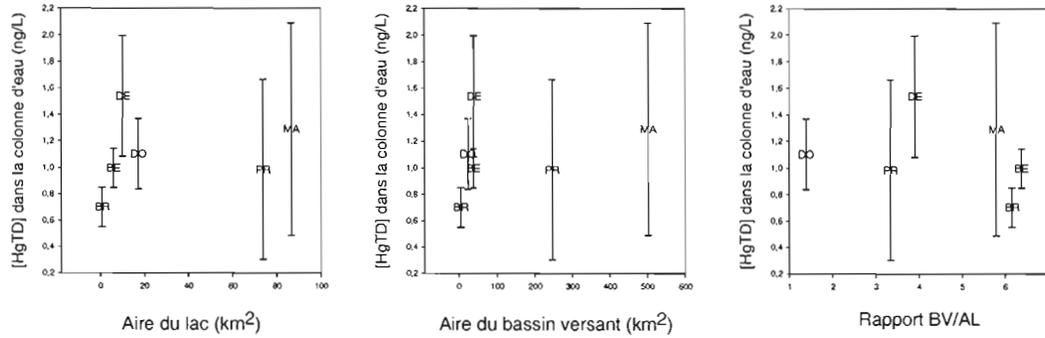


Figure 1.4 : Relation entre les [Hg-TD] de la colonne d'eau avec intervalle de confiance à 95% et les caractéristiques morphométriques des lacs et leur bassin versant. BE (Bellevue), BR (Bréhard), DE (Desjardins Est), DO (Desjardins Ouest), MA (Malartic) et PR (Preissac).

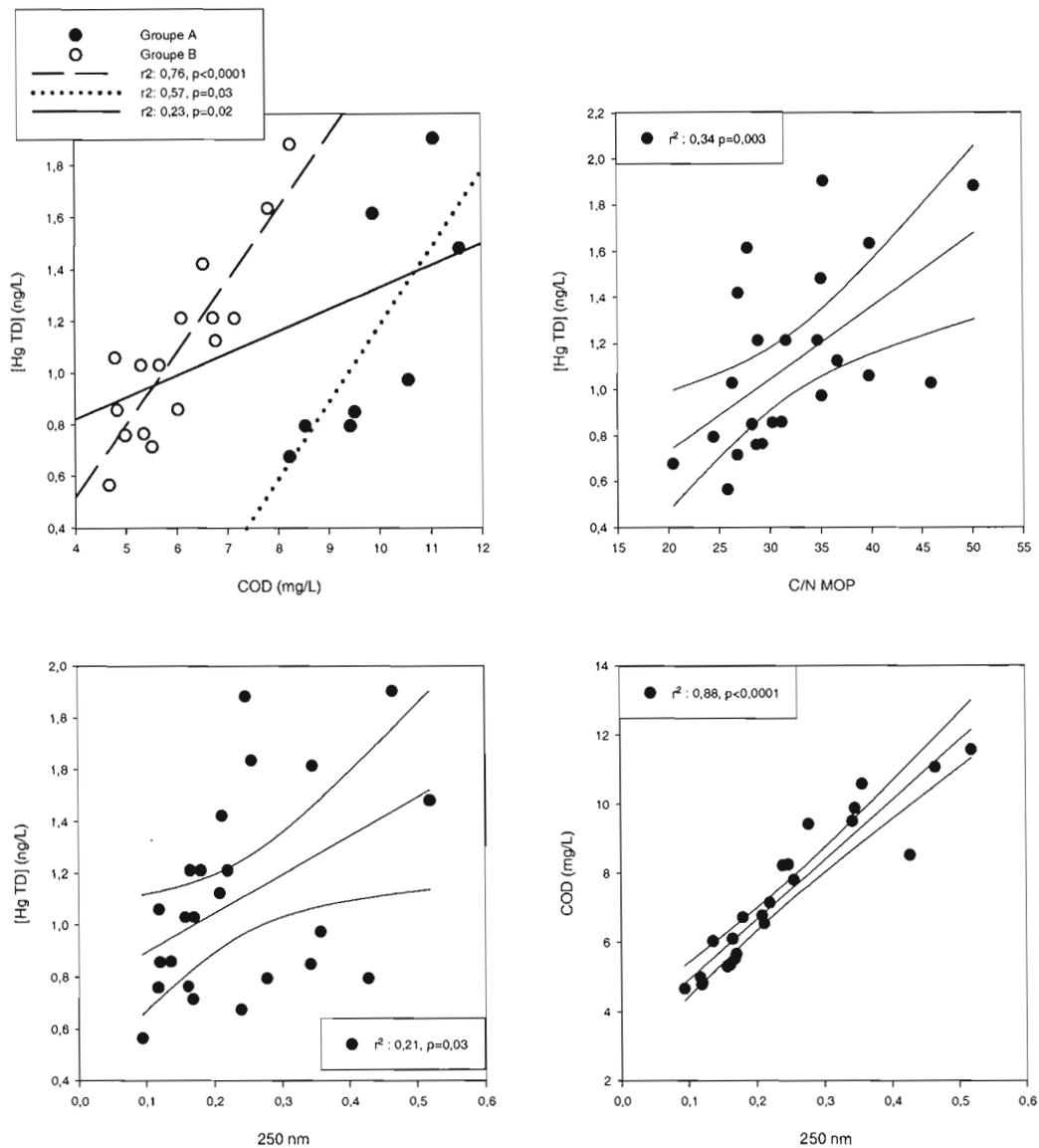


Figure 1.5 : Régressions linéaires significatives entre les [Hg-TD] et le COD, le C/N de la MOP et la couleur de l'eau à 250 nm dans la colonne d'eau des lacs Bellevue, Bréhard, Desjardins Est et Ouest, Malartic et Preissac échantillonnée au mois de juin, juillet, août et septembre. Le groupe A contient les lacs Malartic et Preissac et le groupe B les lacs Bellevue, Bréhard, Desjardins Est et Ouest.

Le C/N de la MOP présente une relation positive avec les [Hg-TD] dans la colonne d'eau ($r^2=0,34$, $p=0,003$) (figure 1.5). Deux principales explications ou une combinaison des deux pourraient expliquer cette relation : les valeurs de C/N plus élevées seraient associées à de la MO allochtone ou la dégradation de la MOP augmenterait les concentrations de Hg dans la colonne d'eau. En effet, depuis ses sources pures, le C/N permet de caractériser la provenance de la MO. Les plantes aquatiques non vasculaires ont un C/N souvent compris entre 4 et 9 alors que les plantes vasculaires terrestres présentent des C/N supérieurs à 20 (Meyers et Ishiwatari, 1995). Toutefois, telle qu'il a été mentionné précédemment, la matière dérivée des plantes terrestres peut présenter des C/N de 15 à 20, similaires à ceux de la matière dérivée des macrophytes aquatiques qui se situent typiquement entre 10 et 30 (Kendall, Silva et Kelly, 2001). Néanmoins, certains auteurs rapportent que les plantes terrestres ont des C/N >20 (Meyers, 1994) et que la matière organique terrigène altérée et transportée peut avoir des C/N compris entre 30 et 50 (Ertel et Edges, 1985). La seconde explication suggère que la dégradation des composés azotés augmente le C/N de la MOP, tel qu'observé par Montgomery *et al.* (1999), et que cette dégradation libérerait le Hg lié à la MOP dans la colonne d'eau. Cette seconde explication apparaît moins plausible puisque les lacs ne présentent pas de valeurs de C/N de la MOP significativement différentes ($p>0,05$) alors que c'est le cas pour les [Hg-TD] ($p=0,001$) (tableau 1.2). De plus, la dégradation de la MOP devrait être liée à une augmentation du C/N au cours de la saison, ce qui n'est pas le cas, celui-ci, diminue du mois de juin à septembre (tableau 1.3).

Les concentrations de Hg dans les dorés jaunes

Les concentrations de Hg dans les dorés jaunes sont inférieures à celles observées par Kamman *et al.* (2005), qui ont réalisé une méta-analyse à partir de 24 études réalisées dans le Nord-Est américain, à une longueur standardisée de 446 mm. Pour l'ensemble des lacs, à l'exception du Lac Malartic, les concentrations de Hg pour une longueur standardisée sont inférieures à 0,5 ppm de Hg dans la chair des poissons, soit la norme de commercialisation, qui, couplée à une consommation moyenne de poissons, ne représente pas un risque particulier à la santé des consommateurs.

Parmi les caractéristiques morphométriques, seule l'aire du lac présente une corrélation positive avec les concentrations en Hg des dorés jaunes à une longueur

standardisée de 310 mm (figure 1.6). Ce résultat est en accord avec les travaux de Chen *et al.* (2005) dont l'étude de 150 lacs a permis d'établir une relation positive entre les concentrations de Hg dans les poissons et l'aire du lac et celle du bassin versant. Le faible effectif de lacs échantillonnés pourrait expliquer le manque de corrélation entre l'aire du bassin versant et les concentrations de Hg dans les dorés jaunes. Enfin, contrairement aux observations de Garcia et Carignan (2000) sur le grand brochet (*Esox Lucius*), le rapport BV/AL ne présente aucune relation avec les concentrations en mercure des dorés jaunes.

Pour l'ensemble des variables physico-chimiques, en tenant compte de la variabilité temporelle dans de chacun des lacs, aucune relation n'est observée avec les concentrations en Hg des dorés jaunes pour une longueur standardisée de 310 mm (figure 1.6). Pourtant, plusieurs auteurs ont observé que le pH présente une forte corrélation avec les concentrations en Hg dans la chair des poissons (Suns et Hitchin, 1990 ; Watras *et al.*, 1998 ; Scheuhammer et Graham, 1999 ; Hammerschmidt et Fitzgerald, 2006). De même, des travaux ont démontré que l'augmentation des concentrations d'algues réduisait les concentrations de Hg par cellule algale (Pickhardt *et al.*, 2002) et subséquemment dans les niveaux trophiques supérieurs (Chen *et al.*, 2005). Contrairement à ces conclusions, les résultats obtenus pour des lacs naturels ne présentent pas de corrélation entre les concentrations en Chl *a* et les teneurs en Hg des dorés jaunes. En ce sens, le PT, un facteur limitant la croissance algale, a été ciblé comme un des quatre principaux indicateurs de sensibilité des lacs au mercure (Chen *et al.*, 2005 ; Driscoll *et al.*, 2007). Les lacs avec des concentrations de PT sous les 30 mg/L ont présenté des valeurs plus élevées chez la perchaude (*Perca flavescens*) (Driscoll *et al.*, 2007).

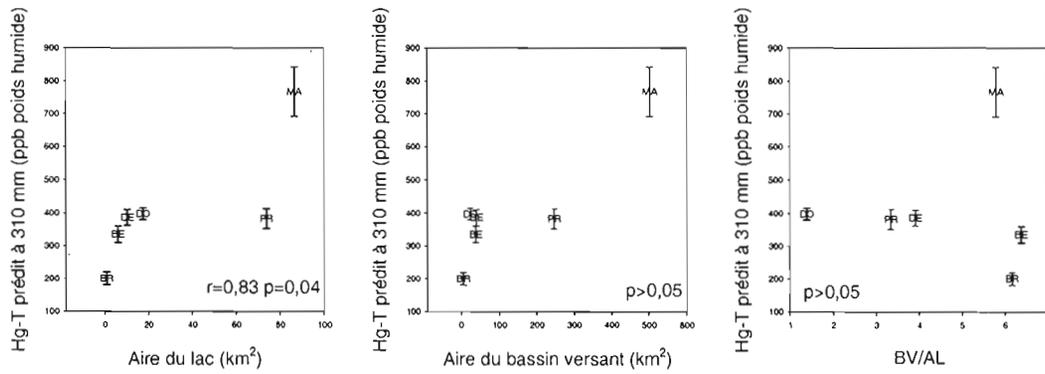


Figure 1.6 : Relation entre les concentrations pour une longueur standardisée de 310 mm dans la chair des dorés jaunes avec intervalle de confiance à 95% et les caractéristiques morphométriques des lacs et leur bassin versant.

La MO terrigène joue un rôle important dans la mobilisation et la translocation du mercure du bassin versant vers le milieu aquatique puis son biote (Meili, 1991 ; Kalbitz et Wennrich, 1998 ; Ravichandran, 2004). Les indicateurs de MO d'origine terrestre, tels la profondeur du disque de Secchi, le COD, la couleur de l'eau à 250, 350 et 440 nm et les C/N de la MO dissoute et particulaire ne présentent pas de corrélation avec les concentrations en Hg (figure 1.7). Enfin, tel qu'observé par plusieurs auteurs, les [Hg-TD] dans l'eau ne permettent pas de prédire les concentrations dans les poissons (Driscoll *et al.*, 2007).

Une relation linéaire significative ($r^2 : 0,86$ $p=0,007$) positive a été observée entre l'âge à la longueur standardisée de 310 mm et la concentration de Hg pour cette même longueur (figure 1.8). En ce sens, le taux de croissance des dorés jaunes apparaît comme le facteur biologique prépondérant par rapport aux variables physico-chimiques qui permet d'expliquer les différences dans les concentrations de Hg chez le doré entre les différents lacs (Simoneau *et al.*, 2005 ; Lavigne *et al.*, 2007).

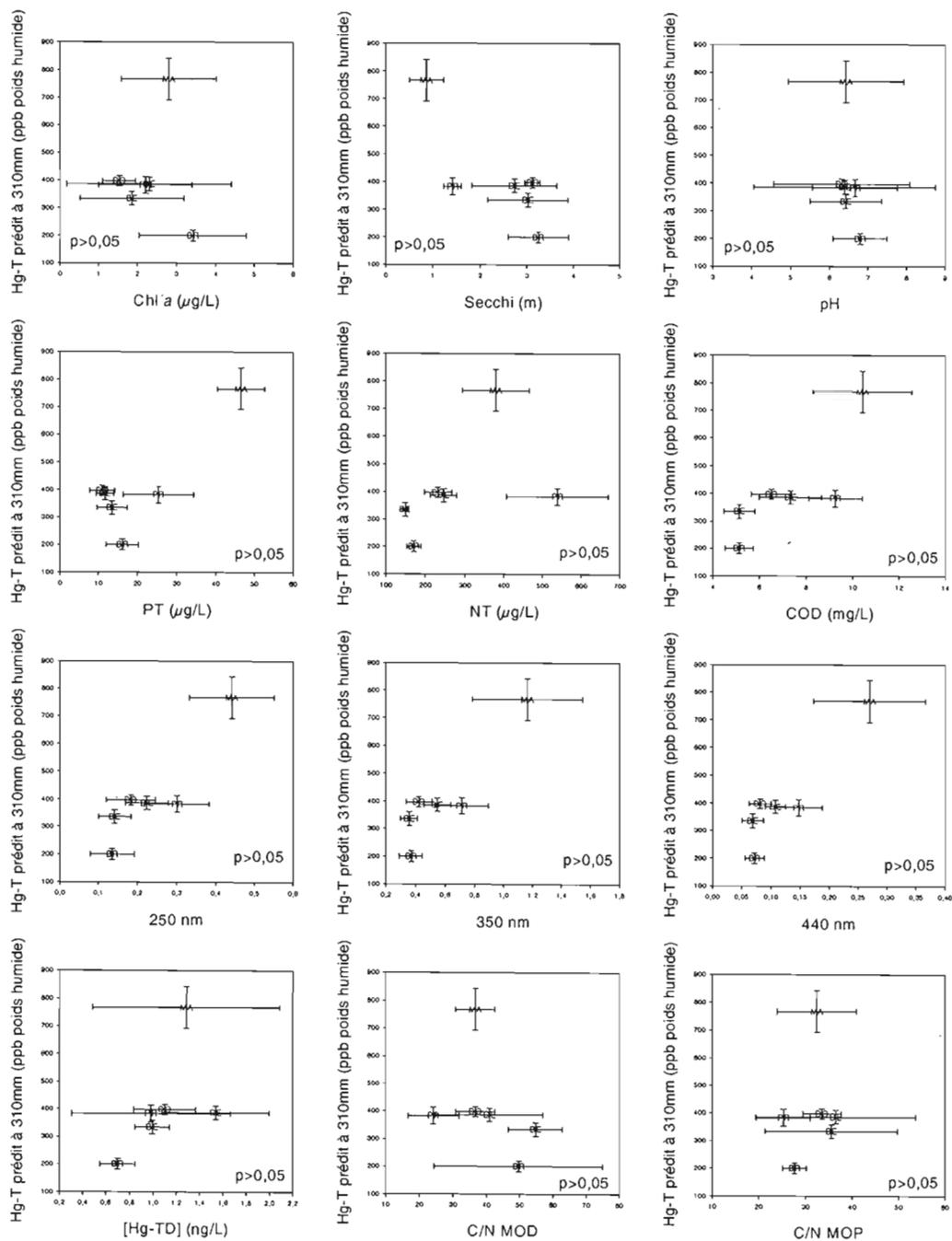


Figure 1.7: Concentrations de Hg-T dans la chair des dorés jaunes (*Sander Vitreus*) pour une longueur standardisée de 310 mm des lacs Bellevue (BE), Bréhard (BR), Desjardins Est (DE) et Ouest (DO), Malartic (MA) et Preissac (PR) en fonction des variables physico-chimiques de la colonne d'eau des lacs.

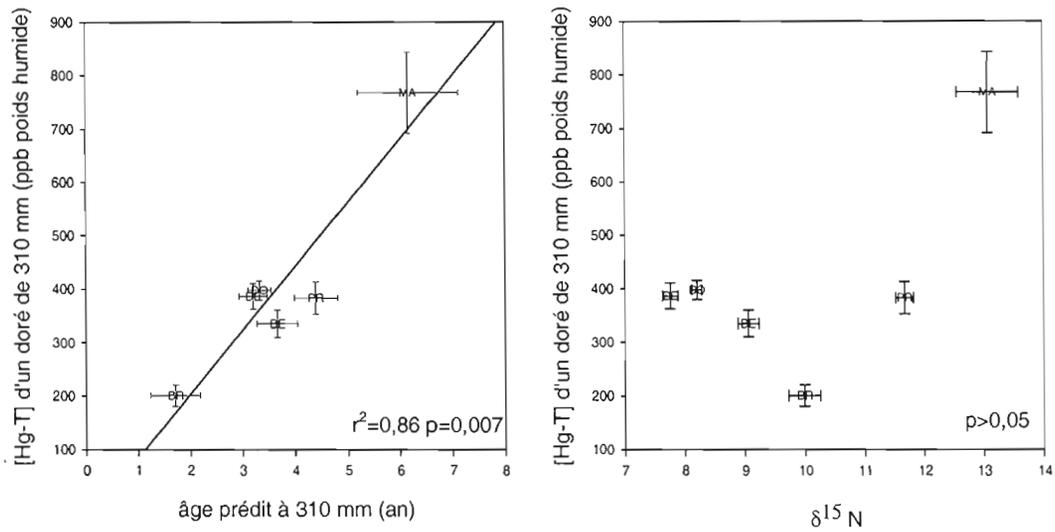


Figure 1.8 : Concentrations moyennes de Hg-T dans la chair des dorés jaunes (Sander Vitreus) des lacs Bellevue (BE), Bréhard (BR), Desjardins Est (DE) et Ouest (DO), Malartic (MA) et Preissac (PR) en fonction de l'âge ([Hg] pour une longueur standardisée de 310 mm = $-34,97222 + 119,17566$ âge pour une longueur standardisée de 310 mm) et du $\delta^{15}N$ des dorés jaunes.

L'utilisation des isotopes stables d'azote permet d'indiquer le niveau trophique des organismes d'eau douce (Fry, 1991 ; Cabana et Rasmussen, 1996 ; Vander Zanden et Rasmussen, 1999). La valeur du $\delta^{15}\text{N}$ augmente d'environ $3,4 \pm 0,3$ ‰ par niveau trophique (Cabana et Rasmussen, 1994). Une longue chaîne alimentaire est donc associée à des concentrations en mercure plus élevées chez les espèces prédatrices (Cabana et Rasmussen, 1994 ; Garcia et Carignan, 2005). La figure 1.8 présente le niveau trophique auquel les dorés jaunes de chacun des lacs s'alimentent pour une longueur standardisé de 310mm. Les dorés des lacs Desjardins Est ($\delta^{15}\text{N}$: 7,8) et Ouest ($\delta^{15}\text{N}$: 8,2) s'alimentent à un niveau trophique inférieur aux dorés du lac Preissac ($\delta^{15}\text{N}$: 11,7), toutefois leurs concentrations de Hg à une longueur standardisée de 310 mm est similaire. Ainsi, contrairement aux observations de nombreuses études (Cabana et Rasmussen, 1994 ; Driscoll *et al.*, 2007), le niveau trophique des dorés jaunes n'est pas relié aux concentrations de Hg des poissons. La dichotomie entre les résultats obtenus et ceux de la littérature actuelle pourrait être attribuable, en partie, au faible nombre de lacs échantillonnés. De plus, la comparaison entre différents lacs peut nécessiter l'établissement d'une valeur servant de ligne de base isotopique du $\delta^{15}\text{N}$. En effet, des apports d'eaux usées ou liées à l'agriculture par exemple présentent une signature $\delta^{15}\text{N}$ plus élevée comparativement aux autres sources majeures de N, ce qui hausse la valeur du $\delta^{15}\text{N}$ obtenus. Cabana et Rasmussen (1996) ont proposé l'utilisation d'espèces longévives tel que la moule afin de corriger et établir la ligne de base lors d'une comparaison entre plusieurs lacs. Cependant, cette ligne de base n'a pas été établie, ce qui limite l'interprétation de ce résultat. Somme toute, le taux de croissance des dorés jaunes apparaît dans cette étude comme la variable qui permet le mieux de prédire les concentrations de Hg pour une longueur donnée.

Conclusion

Les relations structurelles entre les indicateurs usuels de la MO terrigène et les [Hg-TD] dans la colonne d'eau peuvent être estompées par la variabilité spatiale ou temporelle des variables. Les [Hg-TD] les plus élevées dans la colonne d'eau ont été observées au début de la période d'échantillonnage, soit le mois de juin alors que les concentrations les plus faibles ont été observées à la fin de la période d'échantillonnage, en septembre. En tenant compte de la variabilité spatiale et temporelle, qui représente le dynamisme des écosystèmes, seul le COD, le C/N de la MOP et la couleur de l'eau ont présenté une relation linéaire positive avec les [Hg-TD] dans la colonne d'eau. Ces indicateurs d'apports de MO terrestre sont d'ailleurs les seuls à présenter des valeurs décroissantes au cours de la période échantillonnée. Néanmoins, en regroupant les lacs en fonction de leur statut trophique, la relation entre les [Hg-TD] dans la colonne d'eau et le COD devient alors statistiquement plus robuste. Aucune relation entre les caractéristiques morphométriques des lacs et les [Hg-TD] dans la colonne d'eau n'a été observée.

Contrairement à plusieurs auteurs, aucune corrélation significative n'a été décelée entre les variables physicochimiques des lacs et les concentrations de Hg des dorés jaunes. Par contre, parmi l'ensemble des variables physicochimiques et morphométriques étudiées, l'aire du lac a présenté une relation significative avec les concentrations de Hg dans des dorés jaunes. Enfin, le taux de croissance est la variable qui permet le mieux d'expliquer la variabilité des concentrations de Hg du doré jaune.

Références bibliographiques

- Aiken, G., Haitzer, M., Ryan, J.N., et Nagy, K. 2003. « Interactions between dissolved organic matter and mercury in the Florida Everglades ». *Journal de physique IV*, vol. 107, p. 29-32.
- Aitkenhead, J. A. et McDowell, W. H. 2000. « Soil C : N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales ». *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 14, no. 1, p. 127-138.
- Babiarz, C. L., Hurley, J. P., Benoit, J. M., Shafer, M. M., Andren, A. W. et Webb, D. A. 1998. « Seasonal influences on partitioning and transport of total and methylmercury in rivers from contrasting watersheds ». *Biogeochemistry*, vol. 41, no. 3, p. 237-257.
- Balogh, S. J., Nollet, Y. H. et Offerman, H. J. 2005. « A comparison of total mercury and methylmercury export from various Minnesota watersheds ». *Science of the Total Environment*, vol. 340, no. 1-3, p. 261-270.
- Cabana, G. et Rasmussen, J.B. 1994. « Modeling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes ». *Nature*, vol. 372, p. 255-257.
- Cabana, G. et Rasmussen, J.B. 1996. « Comparison of aquatic food chains using nitrogen isotopes ». *Ecology*, vol. 77, p. 10844-10847.
- Chen, C. Y. et Folt, C. L. 2005. « High plankton densities reduce mercury biomagnification ». *Environmental Science & Technology*, vol. 39, no. 1, p. 115-121.
- Chen, C. Y., Stemberger, R. S., Kamman, N. C., Mayes, B. M. et Folt, C. L. 2005. « Patterns of Hg bioaccumulation and transfer in aquatic food webs across multi-lake studies in the northeast US ». *Ecotoxicology*, vol. 14, no. 1-2, p. 135-147.
- Choi, M.H., Cech, J.J. et Lagunas-Solar, M.C. 1998. « Bioavailability of methylmercury to sacramento blackfish (*Orthodon microlepidotus*): Dissolved organic carbon effects ». *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 17, no. 4, p. 695-701.
- Cuthbert, I.D. et del Giorgio, P. 1992. « Toward a standard method of measuring color in freshwater ». *Limnology and Oceanography*, vol. 37, no. 6, p. 1319-1329.
- Driscoll, C. T., Blette, V., Yan, C., Schofield, C. L., Munson, R. et Holsapple, J. 1995. « The Role of Dissolved Organic-Carbon in the Chemistry and Bioavailability of Mercury in Remote Adirondack Lakes ». *Water Air and Soil Pollution*, vol. 80, no. 1-4, p. 499-508.

- Driscoll, C. T., Han, Y. J., Chen, C. Y., Evers, D. C., Lambert, K. F., Holsen, T. M., Kamman, N. C. et Munson, R. K. 2007. « Mercury contamination in forest and freshwater ecosystems in the Northeastern United States ». *Bioscience*, vol. 57, no. 1, p. 17-28.
- Eckley, C. S. et Hintelmann, H. 2006. « Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada ». *Science of the Total Environment*, vol. 368, no. 1, p. 111-125.
- Ertel, J.R. et Hedges, J.I. 1985. « Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 49, p. 2097-2107.
- Essington, T.E. et Houser, J.N. 2003. «The effect of whole-lake nutrient enrichment on mercury concentration in age-1 yellow perch» *Transactions of the American Fisheries Society*, vol. 132, no 1, p. 57-68.
- Fry, Brian. 1991. « Stable isotope diagrams of freshwater food webs ». *Ecology*, vol. 72, no 6, p. 2293-2297.
- Garcia, E. et Carignan, R. 2000. « Mercury concentrations in northern pike (*Esox lucius*) from boreal lakes with logged, burned, or undisturbed catchments ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 57, no 2, p.129-135.
- Garcia, E., Amyot, M. et Ariya, P. A. 2005. « Relationship between DOC photochemistry and mercury redox transformations in temperate lakes and wetlands ». *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 69, no. 8, p.1917-1924.
- Garcia, E. et Carignan, R. 2005. « Mercury concentrations in fish from forest harvesting and fire-impacted canadian boreal lakes compared using stable isotopes of nitrogen ». *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 24, no. 3, p. 168-176.
- Haitzer, M., Aiken, G.R. et Ryan, J.N. 2002. « Binding of mercury to dissolved organic matter: The role of the mercury-to-DOM concentration ratio ». *Environmental Science and Technology*, vol. 36, no. 16, p. 3564-3570.
- Haitzer, M., Aiken, G.R. et Ryan, J.N. 2003. « Binding of mercury (II) to aquatic humic substances: influence of pH and source of humic substances ». *Environmental Science and Technology*, vol. 37, p. 2436-2441.
- Hammerschmidt, C.R. et Fitzgerald, W.F. 2006. « Methylmercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition », *Environmental Science and Technology*, vol. 40, no. 24, p. 7764-7770.
- Hintelmann, H., Harris, R., Heyes, A., Hurley, J. P., Kelly, C. A., Krabbenhoft, D. P., Lindberg, S., Rudd, J. W. M., Scott, K. J. et St-Louis, V. L. 2002. Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a Boreal forest ecosystem during the

- first year of the METAALICUS study. *Environmental Science & Technology*, vol. 36, no. 23, p. 5034-5040.
- Kalbitz, K. et Wennrich, R. 1998. « Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter ». *The Science of the total environment*, vol. 209, no. 1, p. 27-39.
- Kamman, N.C., Burgess, N.M., Driscoll, C.T., Simonin, H.A., Estabrook, R., Hutcheson, M., Major, A. et Scheuhammer, A.M. 2005. « Mercury in freshwater fish of northeast North America – a geographic perspective based on fish tissue monitoring databases ». *Ecotoxicology*, vol. 14, no. 1-2, p. 163-180.
- Kelly, C.A., Rudd, J.W.M. et Holoka, M.H. 2003. « Effect of pH on mercury uptake by an aquatic bacterium: Implications for Hg cycling ». *Environmental Science & Technology*, vol. 37, no.13, p. 2941-2946.
- Kendall, C., Silva, S.R. et Kelly, V.J. 2001. « Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States ». *Hydrological Processes*, vol. 15, no. 7, p. 1301-1346.
- Kolka, R.K., Grigal, D.F., Verry, E.S. et Nater, E.A. 1999. « Mercury and organic carbon relationships in streams draining forested upland/peatland watersheds ». *Journal of Environmental Quality*, vol. 28, no. 3, p. 766-775.
- Lamborg, C.H., Tseng, C.M., Fitzgerald, W.F., Balcom, P.H. et Hammerschmidt, C.R. 2003. « Determination of the mercury complexation characteristics of dissolved organic matter in natural waters with "reducible Hg" titrations ». *Environmental Science & Technology*, vol. 37, no. 15, p. 3316-3322.
- Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., Skoog, A. et Visscher, P.T. 2004. « The abundance and source of mercury-binding organic ligands in Long Island Sound ». *Marine Chemistry*, vol. 90, p.151-163.
- Lavigne, M., Lucotte, M. et Paquet, S. 2007. « Fish growth rate as a mean for integrating environmental and biological factors controlling mercury concentration in predatory fish species ». Soumis pour publication dans *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*.
- Lockhart, W.L., Stern, G.A., Low, G., Hendzel, M., Boila, G., Roach, P., Evans, M.S., Billeck, B. N., DeLaronde, J., Friesen, S., Kidd, K., Atkins, S., Muir, D. C. G., Stoddart, M., Stephens, G., Stephenson, S., Harbicht, S., Snowshoe, N., Grey, B., Thompson, S. et DeGraff, N. 2005. « A history of total mercury in edible muscle of fish from lakes in northern Canada ». *Science of the Total Environment*, vol. 351, p. 427-463.

- Mailman, M., Stepnuk, L., Cicek, N. et Bodaly, R. A. 2006. « Strategies to lower methyl mercury concentrations in hydroelectric reservoirs and lakes: A review ». *Science of the Total Environment*, vol, 368, no. 1, p. 224-235.
- Meili, M. 1991. « The coupling of mercury and organic matter in the biogeochemical cycle - Towards a mechanistic model for the boreal forest zone ». *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 56, p. 333-347.
- Meyers, P.A. 1994. « Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter ». *Chemical Geology*, vol. 114, p. 289-302.
- Meyers, P.A. et Ishiwatari, R. 1995. « Organic matter accumulation records in lake sediments ». In *Physics and chemistry of lakes*, sous la dir. de A. Lerman, D. Imboden et J. Gat, p.279-328. Berlin : Springer-Verlag.
- Miskimmin, B. M., Rudd, J. W. M. et Kelly, C. A. 1992. « Influence of dissolved organic carbon, pH, and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lake water ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 49, p. 17-22.
- Montgommery, S. 1999. Thèse de doctorat en Sciences de l'environnement, Université du Québec à Montréal.
- O'Driscoll, N. J., Lean, D. R. S., Loseto, L. L., Carignan, R. et Siciliano, S. D. 2004. « Effect of dissolved organic carbon on the photoproduction of dissolved gaseous mercury in lakes: Potential impacts of forestry ». *Environmental Science & Technology*, vol. 38, no. 9, p. 2664-2672.
- O'Driscoll, N. J., Siciliano, S. D., Peak, D., Carignan, R. et Lean, D. R. S. 2006. « The influence of forestry activity on the structure of dissolved organic matter in lakes: Implications for mercury photoreactions ». *Science of the Total Environment*, vol. 366, no. 2-3, p. 880-893.
- Pichet, P., Morrison, K., Rheault, I. et Tremblay, A. 1999. « Analysis of total mercury and methylmercury in environmental samples ». In: *Mercury in the biogeochemical cycle, Natural environments and hydroelectric reservoirs of Northern Québec*, M. Lucotte, R. Schetagne, N. Thérien, C. Langlois & A. Tremblay. Berlin : Springer, p. 41-52.
- Pickhardt, P. C., Folt, C. L., Chen, C. Y., Klaue, B. et Blum, J. D. 2002. « Algal blooms reduce the uptake of toxic methylmercury in freshwater food webs ». *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 99, no. 7, p. 4419-4423.
- Pickhardt, P. C. et Fisher, N. S. 2007. « Accumulation of inorganic and methylmercury by freshwater phytoplankton in two contrasting water bodies ». *Environmental Science & Technology*, vol. 41, no. 1, p. 125-131.

- Ravichandran, M. 2004. « Interactions between mercury and dissolved organic matter – a review ». *Chemosphere*, vol. 55, p. 319-331.
- Richardson, M., Egyed, M. et Currie, D. J. 1995. « Human Exposure to Mercury May Decrease as Acidic Deposition Increases ». *Water Air and Soil Pollution*, vol. 80, no. 1-4, p. 31-39.
- Roué-Le Gall, A., Lucotte, M., Carreau, J., Canuel, R. et Garcia, E. 2005. « Development of an ecosystem sensitivity model regarding mercury levels in fish using a preference modeling methodology: Application to the Canadian boreal system ». *Environmental Science & Technology*, vol. 39, no. 24, p. 9412-9423.
- Sartory D.P. et Grobelaar, J.U. 1984. « Extraction of chlorophyll *a* from freshwater phytoplankton for spectrophotometric analysis ». *Hydrobiologia*, vol. 114, p. 177-187.
- Scheuhammer, A.M. et Graham, J.E. 1999. « The bioaccumulation of mercury in aquatic organisms from two similar lakes with differing pH ». *Ecotoxicology*, vol. 8, p. 49-56.
- Simoneau, M., Lucotte, M., Garceau, S. et Laliberté, D. 2005. « Fish growth rates modulate mercury concentrations in walleye (*Stizostedion vitreum*) from eastern Canadian lakes ». *Environmental Research*, vol. 98, p. 73–82.
- St-Louis, V.L., Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., Beaty, K.G., Flett, R.J. et Roulet N.T. 1996. « Production and loss of methylmercury and loss of total mercury from boreal forest catchments containing different types of wetlands ». *Environmental Science & Technology*, vol. 30, p. 2719-2729.
- Suns, K., et Hitchin, G.. 1990. « Interrelationships between mercury levels in yearling yellow perch, fish condition and water quality ». *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 50, p. 255-265.
- Surette, C., Lucotte, M. et Tremblay, A. 2006. « Influence of intensive fishing on the partitioning of mercury and methylmercury in three lakes of Northern Québec ». *Science of the Total Environment*, vol. 368, p. 248– 261.
- Ullrich, S.M., Tanton, T.W. et Abdrashitova, S.A. 2001. « Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation ». *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 31, no 3, p. 241-293.
- Vander Zanden, J. et Rasmussen, J.B. 1999. « Primary consumer delta C-13 and delta N-15 and the trophic position of aquatic consumers ». *Ecology*, vol. 80, no. 4, p. 1395-1404.
- Watras, C.J., Back, R.C., Halvorsen, S., Hudson, R.J.M., Morrison, K.A. et Wente S.P. 1998. « Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs ». *The Science of the Total Environment*, vol. 219, p. 183-208.

- Wiener, J.G., Knights, B.C., Sandheinrich, M.B., Jeremiason, J.D., Brigham, M.E., Engstrom, D.R., Woodruff, L.G., Cannon, W.F. et Balogh, S.J. 2006. « Mercury in soils, lakes, and fish in Voyageurs National Park (Minnesota): Importance of atmospheric deposition and ecosystem factors ». *Environmental Science & Technology*, vol. 40, no. 20, p. 6261-6268.
- Wetzel, Robert G. et Gene E. Linkens. 1979. *Limnological analyses*. Toronto: W.B. Saunders Company, 357 p.
- Wetzel, R.G. 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. Third Edition. Academic Press, 1006p.
- Wu, F., Ca, Y., Evans, D. et Dillon, P. 2004. « Complexation between Hg(Lam, Kadoya et Iiyama) and dissolved organic matter in stream waters: an application of fluorescence spectroscopy ». *Biogeochemistry*, vol. 71, p. 339–351.

CHAPITRE 2

Lignin biomarkers as tracers of mercury sources in lakes water column

Jean-François Ouellet ^{a*}, Marc Lucotte ^a, Roman Teisserenc ^a, Serge Paquet ^a, René Canuel ^a

^a Collaborative mercury research network – GEOTOP-UQAM-McGILL
University of Québec at Montréal
C.P. 8888, Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3P8.

*To whom correspondence should be addressed.

Keywords – Mercury, Organic matter sources, Organic matter quality.

To be submitted to *Biogeochemistry*

Abstract

This study presents the role of specific terrigenous organic compounds as important vectors of Hg transported from watersheds to lakes of the Canadian boreal forest. In order to differentiate the autochthonous from the allochthonous organic matter (OM), lignin derived biomarkers (λ , S/V, C/V, P/(V+S), 3,5Bd and (Ad/Al)v) were used. Since lignin is exclusively produced by terrigenous plants, this approach gives a non equivocal picture of the watershed inputs to the lakes. Moreover, it allows a characterization of the source of OM and the state of degradation. The water column of six lakes from the Canadian Shield have been sampled monthly between June and September 2005. Lake total dissolved Hg concentrations and λ are positively correlated, meaning that Hg and ligneous inputs are linked (DOM $r^2=0.62$, $p<0.0001$; POM $r^2=0.76$, $p<0.0001$). P/(V+S) ratios and 3,5 Bd/V ratios from both dissolved OM and particulate OM from the water column show that the more advanced the pedogenesis and maturation of the OM in soil before entering the lake, the lesser Hg concentrations are in the water column. No relation between mercury in lakes and the watershed flora composition, angiosperm vs. gymnosperm or woody vs. non-woody compounds, was found. This study has significant implications for watershed management of ecosystems since limiting fresh terrestrial OM inputs should reduce Hg inputs in the aquatic system.

Introduction

In remote areas, high Hg levels in natural ecosystems have frequently been attributed to deposition of distant atmospheric emissions (Fitzgerald *et al.*, 1998; Schroeder et Munthe, 1998) from natural sources, such as out degassing from the mantle and crust, or from anthropogenic activities like metal smelters, waste incinerators and fossil fuels combustion, in coal power plants (Pacyna *et al.*, 2006). The subsequent deposition of Hg since the beginning of the industrial era adds up with the Hg naturally present in these ecosystems (Gustin *et al.*, 2006; Lamborg *et al.*, 2002). After more than a hundred years, this anthropogenic deposition has greatly contributed to an increase of Hg in several compartment of the boreal forest ecosystems (Hintelmann *et al.*, 2002; Lucotte *et al.*, 1999; Orihel *et al.*, 2006).

In the lakes of the boreal forest domain, both direct aerial deposition of Hg on the lake surface and atmospheric inputs transiting through the watershed are to be considered in the Hg budget of the lakes (Schroeder et Munthe, 1998). Since lakes have generally a very small surface with respect to the area of their catchments (Kalf, 2002), watersheds are recognized as playing an important role in the transfer of Hg to the aquatic biota (Grigal, 2002; Lee *et al.*, 1998; Porvari, 2003; StLouis *et al.*, 1996). Clear cutting or vegetation burning on the watershed are also related to increased total Hg (THg) and methyl mercury (MeHg) levels in the runoff outputs (Porvari *et al.*, 2003) and significantly higher THg level in predator fish species of the boreal forest lakes (Garcia et Carignan, 2000; Kelly *et al.*, 2006).

Hg concentrations in the water column have been related to the presence of dissolved organic matter (Gabriel et Williamson, 2004; Lamborg *et al.*, 2004; Ravichandran, 2004; Gonzalez *et al.*, 2005). DOM consists of a heterogeneous mixture of lipids, carbohydrates, proteins and biochemical compounds coming from the detritus of formally living organisms from the lake and its watershed (Meyers et Ishiwatari, 1993). However, the differentiation between the autochthonous and allochthonous portion of DOM is often eluded. This could be of negligible importance in oligotrophic lakes that mainly contain allochthonous organic matter (OM) but could cause misinterpretation of terrigenous DOM importance in eutrophic lakes, where autochthonous OM is of significance in the DOM pool (Jones, 1992).

Hence, despite its importance in aquatic ecosystems, OM is ill characterized. The first difficulties come from the low concentrations of OM in most lakes or rivers. This problem can now be overcome using different methods such as portable reverse osmosis to concentrate OM. Secondly, the great heterogeneity of the terrestrial vegetal sources mixed with a wide range of aquatic plants and accompanied by extensive microbial, fungal and photochemical degradation processes makes sources identification hardly definable. The use of stable isotopes is promising, but since the sources of both terrestrial and aquatic plants cover a wide spectrum, isotopic signatures of autochthonous and allochthonous compounds overlap to some extent (Fry et Sherr, 1984; Fry, 1991; Kendall *et al.*, 2001).

Ligneous compounds are unambiguously derived from terrestrial vascular plants. Lignin is the second most abundant polymer on earth after cellulose and is a major carbon sink (Dey and Harborne, 1997; Humphreys and Chapple, 2002). They constitute a group of complex and heterogeneous phenylpropane aromatic polymers connected by carbon-carbon and alkyl-aryl ether linkages (Higuchi, 1997). Ligneous compounds enable vascular plants to develop upright (Dey et Harborne, 1997). These aromatic compounds might be the most stable and recalcitrant organic molecules (Kalbitz *et al.*, 2003). Since lignin consists of large and complex molecules, the mild alkaline oxidation of their structure with CuO yields derived phenols that can be characterized by gas chromatography coupled with a mass spectrometer (GC-MS) (Hedges and Ertel, 1984; Hedges and Ertel, 1985; Otto and Simpson, 2006; Houel *et al.*, 2006).

The application of lignin-derived phenols biomarkers to lake water particulate organic matter (POM) and dissolved organic matter (Gonzalez *et al.*, 2005; Weissenberger *et al.*, 2007) in addition to soil or sediments is novel. The aim of this research is to assess the role of terrigenous OM on Hg loadings in lakes. The specific objectives of this investigation are: 1) to quantitatively and qualitatively describe the sources and the degradation states of the OM using lignin biomarkers, 2) to link the presence of Hg in the water column to specific terrigenous compounds.

Study area

The six boreal forest lakes located in Québec, Canada have been sampled over a four months period (from June to September 2005). These lakes lie between 46°36' - 48°23'N and 78°22' - 73°50'W (figure 2.1). Lake areas vary over a wide range from less than a square km for Lake Bréhard (0.81 km²) to 86.64 km² for Lake Malartic. Lake Malartic presents the greater drainage area (501.67 km²) while Lake Bréhard the smallest (4.99 km²). Drainage area to lake area ratios (DA/LA) are greater for the lakes Bréhard, Bellevue and Malartic. Lakes Desjardins East and Preissac have intermediate DA/LA ratios while lake Desjardins West has the smallest value (table 2.1). Lakes Malartic and Preissac are situated on the clay plain formerly constituting the Ojibway-Barlow Lake in the Abitibi region. These two lakes are situated less than 70 km away from the Rouyn-Noranda copper smelter operating since 1921 and are bordered by agricultural lands. Lakes Desjardins-East and Desjardins-West are two lakes linked together by a 2 meters wide natural weir while logging is the principal disturbance on the lakes watersheds. In contrast with the other lakes, Lake Bréhard and Lake Bellevue are headwater lakes. Lake Bellevue is impacted by a 1.5 meter high wood dam at its outflow.

They have been selected for their importance as fishing locations for local anglers or First Nations communities and because they cover a large range of lake trophic levels, DOC inputs, lake water color and total dissolved Hg concentrations ([TD-Hg]) (table 2.2). Significant differences were observed between lakes for chlorophyll *a*, Secchi depth, temperature, conductivity, TP, TN, sulphate, DOC, [TD-Hg] in the water column, water color and C/N atomic ratio of the DOM. Notably, total phosphorus (TP) values were characteristic of oligo-mesotrophic states (mean value between 11 to 16 µg/L of TP) for all lakes with the exception of Preissac (25.35 µg/L) being mesotrophic and Malartic (46.58 µg/L) being eutrophic. Lake water pH were circumneutral with differences between months but not between lakes. C/N ratios in POM extracted from the lake water columns did not significantly differ between the studied lakes.

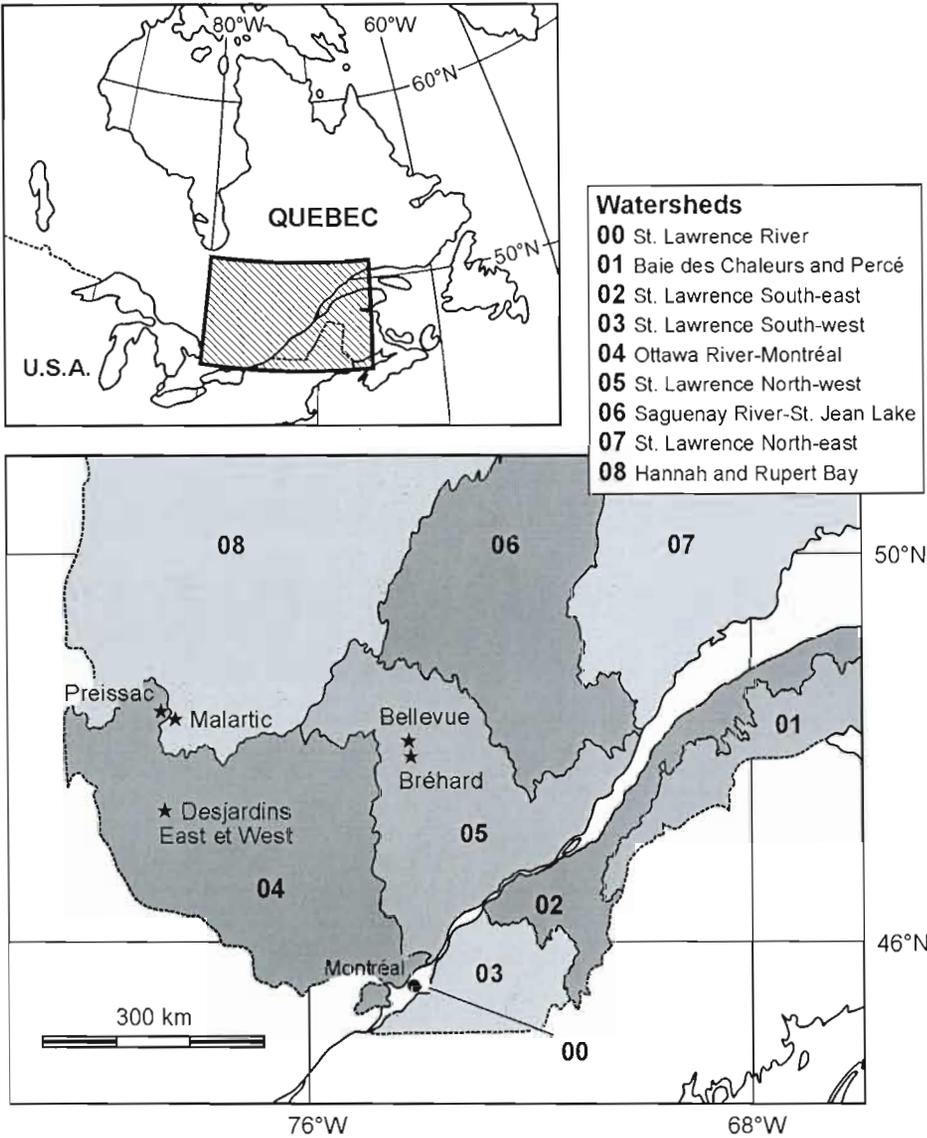


Figure 2.1 : Studied lakes

Table 2.1: Morphometric characteristics of studied lakes.

Lake	Bellevue	Bréhard	Desjardins-East	Desjardins-West	Malartic	Preissac
Lake area (LA) (km ²)	5.99	0.81	10.12	17.40	86.64	73.80
Drainage area (DA) (km ²)	38.21	4.99	39.59	24.23	502.67	246.49
DA : LA ratio	6.38	6.16	3.91	1.39	5.80	3.34

Table 2.2: Summary of lakes mean physical and chemical characteristics over the four months summer season. Differences among lakes has been established using a two-way ANOVA without repetition along with Tuckey honestly significant difference (SD=standard deviation).

	<i>Bellevue</i>		<i>Bréhard</i>		<i>Desjardins East</i>		<i>Desjardins West</i>		<i>Malartic</i>		<i>Preissac</i>		<i>ANOVA</i>	
	<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>			
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	<i>F ratio</i>	<i>Prob F</i>
Chl <i>a</i> (µg/L)	1.86 ^{ab}	0.84	3.42 ^a	0.86	2.29 ^{ab}	1.33	1.53 ^b	0.27	2.80 ^{ab}	0.77	2.20 ^{ab}	0.75	3.75	0.02
Secchi (m)	3.03 ^a	0.54	3.25 ^a	0.41	2.74 ^a	0.57	3.13 ^a	0.10	0.86 ^b	0.23	1.41 ^b	0.12	24.66	<0.0001
T (°C)	13.01 ^b	1.30	12.56 ^b	1.29	14.05 ^b	2.48	14.32 ^b	1.33	18.61 ^a	2.15	19.01 ^a	2.14	49.09	<0.0001
pH	6.43	0.58	6.80	0.44	6.41	1.47	6.33	1.10	6.44	0.94	6.66	0.69		NS
Dissolved oxygen (%)	82.69	12.12	77.11	19.21	148.22	92.93	84.09	63.32	112.33	54.54	59.62	70.03		NS
Conductivity (µS)	54.35 ^b	48.73	77.15 ^b	72.10	40.46 ^b	25.36	38.91 ^b	22.56	100.28 ^{ab}	36.69	154.51 ^a	25.00	6.99	0.002
TP (µg/L)	13.47 ^c	2.37	16.08 ^c	2.63	11.76 ^c	1.42	11.03 ^c	2.02	46.58 ^a	3.82	25.35 ^b	5.70	59.62	<0.0001
TN (µg/L)	148.45 ^d	4.77	170.40 ^{cd}	11.94	246.33 ^b	21.40	232.94 ^{cd}	21.61	380.62 ^b	53.72	539.29 ^a	82.75	63.11	<0.0001
SO4 (mg/L)	1.08 ^c	0.29	1.21 ^c	0.15	2.84 ^c	0.32	2.57 ^c	0.38	13.99 ^b	6.83	43.22 ^a	4.07	88.72	<0.0001
DOC (mg/L)	5.15 ^d	0.42	5.13 ^d	0.38	7.33 ^c	0.83	6.51 ^c	0.54	10.44 ^a	1.33	9.26 ^b	0.72	87.1	<0.0001
TD-Hg (ng/L)	0.99 ^{bc}	0.09	0.70 ^c	0.09	1.54 ^a	0.29	1.10 ^{abc}	0.17	1.29 ^{ab}	0.50	0.98 ^{bc}	0.43	7.15	0.001
Water color (250 nm)	0.14 ^d	0.03	0.14 ^d	0.04	0.22 ^c	0.03	0.18 ^{cd}	0.04	0.44 ^a	0.07	0.30 ^b	0.05	102.93	<0.0001
Water color (350 nm)	0.36 ^c	0.04	0.37 ^c	0.05	0.55 ^{bc}	0.06	0.42 ^c	0.06	1.17 ^a	0.24	0.71 ^b	0.11	40.17	<0.0001
Water color (440 nm)	0.07 ^c	0.01	0.07 ^c	0.01	0.11 ^{bc}	0.01	0.08 ^c	0.01	0.27 ^a	0.06	0.15 ^b	0.03	35.38	<0.0001
C/N DOM	54.76 ^a	5.12	49.73 ^a	15.89	40.92 ^{ab}	10.03	45.57 ^a	13.95	36.66 ^{ab}	3.68	24.16 ^b	4.80	5.91	0.003
C/N POM	35.54	8.92	27.61	1.59	36.48	10.82	33.51	2.60	32.46	5.32	25.25	3.60		NS

Material and Methods

Sampling

The water column was sampled monthly from June 14 to September 19, 2005. Secchi depth (Z_m), temperature, conductivity, dissolved oxygen and pH profiles, at every meter, were assessed at the focal point of each lake using a YSI 6600 multiprobe. Thermocline was established as the point where a difference in water temperature was greater than 1°C for a one meter interval. 100 litres integrate of the water column were sampled. Water collection was done using an electric pump with a maximum depth capacity of 14 meters, using a 210 μm and 64 μm prefilter meshes for phyto and zooplankton collection. Total phosphorus (TP), total organic nitrogen (TN), sulphate (SO_4) and dissolved organic carbon (DOC) duplicates were sub sampled in 500 ml brown glass bottles for TP and 4 ml glass vials for TN, SO_4 and DOC. All glass recipient were acid washed (HCl 10%), precombusted at 500°C for 3 hours and capped with a Teflon liner.

Physico-chemic analysis

Lake water color was established by reading filtered samples (0.63 μm) at a wavelength of 250, 350 and 440 nm subtracted for values at 750 nm from colloids (Cuthbert and Del Giorgio 1992) on a TU-1800S UV-VIS spectrophotometer. Water samples for dissolved mercury and methylmercury was filtered on pre-burned (500°C for 3 hours) GFF and GN-6 (0.45 μm) filters and put in 500 ml, basic and acid wash (NaOH followed by HCl 10% at 45°C), Teflon bottles using ultra clean procedure and kept frozen until analysis by cold vapour atomic fluorescence spectroscopy (CVAFS) (Bloom and Fitzgerald 1988). Triplicates chlorophyll *a* (Chl *a*) samples were kept in totally opaque bottles at 4°C and filtered on precombusted (500°C for 3 hours) and preweighted Whatman GF/C (0.45 μm) filters for dry mass determination and kept frozen at -80°C until extraction with hot 90% ethanol solution. Spectrophotometric absorbance at 665 and 750 nm was determined before and after acidification (Sartory and Grobbelaar 1984). Determination of TP, TN and SO_4 concentration were done using a Bran and Luebbe TRAACS (Model 800) auto-analyzer according to standard protocols. DOC samples were rapidly spiked with HgCl_2 and dark

preserved at 4 °C until analysis on a Shimadzu (TOC 5000A) less than 3 days after sampling was achieved.

Mercury analysis

Water samples for total dissolved mercury analysis were filtered on pre-burned (500°C for 3 hours) GFF and unburned GN-6 (0.45µm) filters and put in 500 ml, basic and acid wash (NaOH followed by HCl 10% at 45°C), Teflon bottles using ultra clean procedure and kept frozen until analysis by cold vapour atomic fluorescence spectroscopy (CVAFS) (Bloom et Fitzgerald, 1988).

Lignin analysis

Organic matter from a 90 litres lake sample was concentrated and separated into two fractions: particulate organic matter (the fraction between 64-0.45µm) and dissolved organic matter (fraction under 0.45 µm). POM was isolated using a Millipore Pellicon cartridge in tangential flow filtration system. DOM was concentrated to about 8 L using a Real Soft PRO/IIS reverse osmosis system. Prior to reverse osmosis, cations were removed with a Biorad Chelex 100 resin (functional group R-CH₂N(CH₂COO⁻)₂). All samples were stored at -20°C and freeze-dried prior to analysis. Carbon and nitrogen percentages were determined for lignin biomarkers analysis with a NC 2500 Carlo-Erba elemental analyser. A divergence of no more than 5% between replicates was accepted. Lignin biomarkers were generated using the copper oxidation method (CuO) developed by (Hedges et Ertel, 1982) but using ethyl acetate instead of ether in the extraction procedure as modified by Goñi and Montgomery (2000). According to the carbon contents of the sample, OM samples containing about 10mg of carbon were oxidized. The oxidized products were derived with BSTFA and analyzed by gaseous spectrometry with a VARIAN 3800 coupled with a mass spectrometer VARIAN Saturn 2000 (Houel *et al.*, 2006). For every run of 12 samples, a replicate was done in order to assure the analytical reliability of the CuO-oxidation products obtained.

The CuO method developed by Hedges and Mann (1979) enables to break down large lignin macromolecules contained in both DOM and POM and to extract their derived phenols. Those derived lignin phenols are divided in four main families: the vanillyls (V), the

para-hydroxy (P), the syringyls (S) and cinnamyls (C). The first three families contain each three phenols; a carboxylic acid, a ceton and an aldehyd. The C family only regroupes two acids, the p-coumaric acid and the ferulic acid. Summations and ratios between the different phenols are largely used in order to characterize terrigenous OM inputs to the sediments of aquatic ecosystems (Hedges and Mann, 1979; Hedges *et al.*, 1984; Prahl *et al.*, 1994; Louchouart, 1997; Houel *et al.*, 2006).

Lambda (λ) is defined as the sum of the vanillyls, syringyls and cinnamyls compounds per 100mg of organic carbon. The same sum of compounds normalized for 10g of sample is referred as sigma 8 ($\Sigma 8$). Both λ and $\Sigma 8$ represent the relative quantity of terrigenous OM (Houel *et al.*, 2006). Vanillyls are ubiquitous in terrestrial plants tissues while cinnamyls are mostly found in non-woody tissues found in herbaceous species, leaves and needles. Hence, cinnamyls over vanillyls ratios (C/V) allow to distinguish between non-woody and woody tissues origin (Hedges and Mann, 1979). Syringyls are restricted to angiosperms and syringyls over vanillyls ratios (S/V) allow to differentiate between fresh gymnosperm and angiosperm plants tissues. (Hedges and Mann, 1979; Goñi and Hedges, 1992). The 3,5 dihydroxybenzoic acid (3,5 Bd) is a product of CuO oxidation derived from tannins and tend to accumulate in decaying plant cells (Prahl *et al.*, 1994 Ugolini *et al.*, 1981) or inorganic soil horizons (Houel *et al.*, 2006). The P/(V+S) and 3,5-Bd/V ratios respectively increase with increasing pedogenesis and humification in soils or diagenesis in sediments (Dittmar and Lara, 2001 Prahl *et al.*, 1994).

Statistical analysis

Two-way ANOVA without repetition was used to establish differences between lakes and between months. Lack of degrees of freedom made testing for interactions between lakes and months impossible. Tukey's Honestly Significant Difference (HSD) was used to segregate between lakes with a significance threshold of $p < 0.05$. Assumption for normality of residuals and homogeneity of variance was tested prior to analysis. Least square mean regression ($\alpha < 0.05$) were applied to determine the strength of the relation between the TD-Hg and the lignin biomarkers and their summation or ratios. All statistical analysis were conducted with JMP 5.1 software (SAS).

Results

Temporal variation of lignin biomarkers

Lignin CuO oxidation products of land vascular plants were detected in all lake water column considering spatial or temporal variations. As seen in table 2.3, taking into account all lakes, a decrease in terrestrial inputs is observed from June to September in both the dissolved OM fractions (λ : prob F: 0.001, $\Sigma 8$: prob F: 0.0004) and the particulate OM fractions (λ : prob F: <0.0001, $\Sigma 8$: prob F: <0.0001). Taken individually, all lignin derived biomarkers (S, V, C and P) present the same decreasing trend over the four months sampling period. However, S, V, C and P signatures are not directly related to temporal changes in the nature of terrestrial OM inputs since diagenetic transformation and dilution by lignin-free OM can modify the obtained values (Ertel, 1984). No temporal variation is observed for the compositional indicator S/V of both DOM and POM, possibly indicating fairly constant relative inputs of angiosperms and gymnosperms species over time (Hedges and Mann, 1979). Non-woody vascular plants tissues contribution increases over the summer period in the DOM (C/V between 0.022 to 0.036 from June to September, prob. F: 0.004) but not in the POM (prob. F: >0.05). Indication of increasing diagenetic activity through summer months is seen for both DOM (prob. F: <0.0001) and POM (prob. F: <0.0001) using P/(V+S) ratios. Similarly, 3,5-Bd/V increases significantly throughout the summer season in the DOM fraction (prob F: 0.01) but presents a non-significant tendency in the POM fraction (prob. F: >0.05). For both P/(V+S) and 3,5-Bd/V lower values could origin from fresher OM undergone biotic or abiotic degradation in the organic upper humic layer of the soil or from the leaching of OM from deeper inorganic soil horizons. Finally, (Ad/Al)_v in both fractions, are fairly high, ranging from 0.93 to 1.07 in the POM and 1.21 to 1.35 in the POM, similar to values obtained for boreal reservoirs by Weissenberger *et al.* (2007) in comparison with sediments values (mean 0.38, Prahl *et al.*, 1994; Louchouart *et al.*, 2000; mean 0.41, Goñi and Montgomery, 2000; mean 0.51, Houel *et al.*, 2006). Vanillic acid to vanillin remained constant during the study period, suggesting an invariable aerobic biodegradation of the lignin polymer (Hedges *et al.*, 1988).

Table 2.3: Average inter-month variability for six lakes of the boreal forest of lignin biomarkers in the dissolved and particulate organic matter (POM). Differences among lakes have been established using a two-way ANOVA without repetition along with Tuckey honestly significant difference.

Lignin biomarker	June (n=6)		July (n=6)		August (n=6)		Septembre (n=6)		ANOVA	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	F ratio	Prob F
DOM λ	0.59 ^a	0.33	0.50 ^{ab}	0.13	0.33 ^{bc}	0.07	0.22 ^c	0.08	9.004	0.001
DOM Σ8	8.19 ^a	5.50	7.63 ^a	3.48	3.10 ^b	1.45	1.84 ^b	1.47	11.13	0.0004
DOM S	0.142 ^a	0.118	0.081 ^{ab}	0.022	0.057 ^{ab}	0.019	0.042 ^b	0.014	3.83	0.03
DOM V	0.44 ^a	0.22	0.41 ^a	0.10	0.26 ^b	0.06	0.17 ^b	0.07	12.26	0.0003
DOM C	0.011 ^a	0.006	0.009 ^{ab}	0.003	0.007 ^{ab}	0.001	0.006 ^b	0.002	5.54	0.009
DOM P	0.27 ^a	0.13	0.26 ^a	0.06	0.19 ^{ab}	0.04	0.16 ^b	0.05	6.90	0.004
DOM S/V	0.31	0.17	0.20	0.02	0.22	0.08	0.25	0.03		NS
DOM C/V	0.026 ^b	0.004	0.022 ^b	0.006	0.029 ^{ab}	0.005	0.036 ^a	0.008	5.51	0.009
DOM P/(V+S)	0.49 ^c	0.07	0.52 ^{bc}	0.04	0.61 ^b	0.04	0.77 ^a	0.13	30.75	<0.0001
DOM 3-5 Bd/V	0.59 ^b	0.06	0.59 ^b	0.05	0.66 ^{ab}	0.10	0.76 ^a	0.13	5.16	0.01
DOM (Ad/Al)v	1.02	0.18	1.07	0.20	1.02	0.16	0.93	0.13		NS
POM λ	1.16 ^a	0.24	0.89 ^b	0.22	0.83 ^c	0.16	0.63 ^c	0.11	20.91	<0.0001
POM Σ8	29.70 ^a	6.34	21.57 ^b	8.47	20.93 ^b	7.01	16.10 ^b	7.04	15.85	<0.0001
POM S	0.31 ^a	0.11	0.21 ^{ab}	0.11	0.17 ^b	0.07	0.13 ^b	0.03	6.08	0.0064
POM V	0.83 ^a	0.18	0.66 ^b	0.16	0.64 ^b	0.12	0.49 ^c	0.10	24.33	<0.0001
POM C	0.025 ^a	0.015	0.020 ^{ab}	0.012	0.019 ^{ab}	0.011	0.013 ^b	0.009	4.76	0.02
POM P	0.38 ^a	0.06	0.34 ^b	0.05	0.34 ^b	0.05	0.33 ^b	0.04	11.31	0.0004
POM S/V	0.39	0.17	0.34	0.22	0.27	0.10	0.28	0.08		NS
POM C/V	0.029	0.012	0.030	0.018	0.031	0.016	0.025	0.012		NS
POM P/(V+S)	0.34 ^c	0.03	0.40 ^{bc}	0.05	0.43 ^b	0.06	0.54 ^a	0.08	18.29	<0.0001
POM 3-5 Bd/V	0.36	0.04	0.42	0.08	0.41	0.06	0.43	0.05		NS
POM (Ad/Al)v	1.29	0.19	1.30	0.15	1.35	0.27	1.21	0.20		NS

Spatial variation of lignin biomarkers

Lignin derived biomarkers and their ratios for each lake have been established using mean values of lignin biomarkers obtained during the four months study period. Hence, dissolved and particulate terrestrial inputs of OM vary significantly between the six lakes (table 2.4). The λ signature of DOM appears more than 2 fold greater between the highest value (Lake Malartic 0.69 ± 0.43) and the lowest value (Lake Bréhard 0.30 ± 0.16). This variability between CuO oxidation products of lakes is observed for the families of V, C and P but not the S of both DOM and POM. In the dissolved fraction, S/V and C/V ratios are not differing between lakes. However, POM S/V (prob. F: 0.03) and C/V (prob. F: 0.004) ratios are varying among lakes. Pedogenetic activity indicators are differing between lakes only in the P/(V+S) ratios of DOM (prob. F: 0.005) and Ac/Ad V of POM. On the contrary, in both fractions for 3,5-Bd/V, P/(V+S) of POM and Ac/Ad V of DOM are similar between lakes.

Lignin biomarkers and mercury

Lignin biomarkers derivatives give information on the source and state of degradation of the OM inputs to the lake water column. Figure 2.2 presents scatter plots of values of λ , $\Sigma 8$, S/V, C/V, P/(V+S) and 3,5 Bd/V to [TD-Hg] measured in the water column. For both the DOM and POM fraction, λ is positively related to [TD-Hg] (respectively r^2 : 0.52. $p < 0.0001$ and r^2 : 0.63. $p < 0.0001$.) when taking into account all observations of lakes for the four months sampling period. In the same way, but with lesser predictive power, $\Sigma 8$ relation with [TD-Hg] is positive for both DOM (r^2 : 0.39. $p = 0.001$) and POM (r^2 : 0.51. $p < 0.0001$). Land plants composition on the watershed present no relation with [TD-Hg] either considering if lignin is derived from angiosperms, gymnosperms, non-woody (herbs, leaves and needles) or woody species. Indicators of OM degradation and soil maturation present a negative relation with [TD-Hg] in either the DOM (P/(V+S): r^2 : 0.49. $p = 0.0001$; 3-5 Bd/V: r^2 : 0.42. $p = 0.0007$) and POM ((P/(V+S): r^2 : 0.54. $p < 0.0001$; 3-5 Bd/V: r^2 : 0.56. $p < 0.0001$). In a general manner, POM lignin biomarkers relation with the [TD-Hg] are stronger than those of the DOM.

Table 2.4: Average summer values of lignin biomarkers in the dissolved (DOM) and particulate organic matter (POM), sampled in June, July, August and September, of six boreal forest lakes. Differences among lakes has been established using a two-way ANOVA without repetition along with Tuckey honestly significant difference.

	<i>Bellevue</i>		<i>Bréhard</i>		<i>Desjardins East</i>		<i>Desjardins West</i>		<i>Malartic</i>		<i>Preissac</i>		<i>ANOVA</i>	
	<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>		<i>(n=4)</i>			
Lignin biomarker	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	<i>F ratio</i>	<i>Prob F</i>
DOM λ	0.35 ^b	0.09	0.30 ^b	0.16	0.45 ^{ab}	0.12	0.31 ^b	0.11	0.69 ^a	0.43	0.37 ^b	0.14	4.51	0.01
DOM Σ8	4.14 ^b	2.92	4.53 ^b	3.13	5.90 ^{ab}	3.73	3.42 ^b	3.00	10.37 ^a	6.73	2.78 ^b	1.40	5.51	0.005
DOM S S	0.051	0.006	0.058	0.027	0.102	0.047	0.067	0.044	0.149	0.147	0.056	0.017	NS	
DOM S V	0.29 ^b	0.08	0.24 ^b	0.13	0.34 ^{ab}	0.09	0.24 ^b	0.09	0.52 ^a	0.28	0.31 ^b	0.12	5.81	0.004
DOM S C	0.0069 ^b	0.0014	0.0055 ^b	0.0022	0.0093 ^{ab}	0.0016	0.0070 ^b	0.0022	0.0141 ^a	0.0065	0.0086 ^b	0.0019	6.46	0.02
DOM S P	0.17 ^b	0.02	0.18 ^b	0.07	0.22 ^b	0.03	0.18 ^b	0.05	0.35 ^a	0.14	0.21 ^b	0.04	7.31	0.001
DOM S V	0.18	0.03	0.26	0.07	0.30	0.11	0.29	0.16	0.25	0.11	0.19	0.03	NS	
DOM C/V	0.024	0.002	0.030	0.017	0.028	0.004	0.030	0.004	0.029	0.007	0.030	0.007	NS	
DOM P/(V+S)	0.53 ^b	0.07	0.69 ^a	0.18	0.52 ^b	0.10	0.61 ^{ab}	0.09	0.59 ^{ab}	0.18	0.63 ^{ab}	0.14	5.30	0.005
DOM 3,5 Bd/V	0.62	0.03	0.71	0.13	0.59	0.06	0.61	0.06	0.66	0.21	0.71	0.09	NS	
DOM (Ad/Al)v	1.00	0.19	0.98	0.12	0.99	0.15	1.05	0.25	1.10	0.23	0.95	0.06	NS	
POM λ	0.81 ^b	0.13	0.76 ^b	0.25	0.98 ^{ab}	0.23	0.77 ^b	0.15	1.16 ^a	0.34	0.78 ^b	0.30	7.32	0.001
POM Σ8	22.83 ^b	4.43	20.97 ^b	6.20	31.87 ^a	6.84	24.33 ^{ab}	4.37	21.04 ^b	9.55	11.39 ^c	5.98	14.50	<0.0001
POM S S	0.16	0.07	0.27	0.14	0.22	0.08	0.16	0.03	0.27	0.12	0.16	0.13	NS	
POM S V	0.64 ^b	0.07	0.48 ^c	0.12	0.75 ^{ab}	0.17	0.60 ^{bc}	0.14	0.85 ^a	0.22	0.60 ^{bc}	0.18	14.09	<0.0001
POM S C	0.011 ^b	0.002	0.018 ^b	0.006	0.014 ^b	0.003	0.013 ^b	0.008	0.040 ^a	0.008	0.020 ^b	0.012	14.04	<0.0001
POM S P	0.31 ^c	0.01	0.34 ^{bc}	0.04	0.35 ^b	0.01	0.31 ^{bc}	0.02	0.45 ^a	0.04	0.34 ^{bc}	0.03	35.36	<0.0001
POM S V	0.24 ^b	0.09	0.54 ^a	0.20	0.29 ^{ab}	0.09	0.29 ^{ab}	0.07	0.30 ^{ab}	0.10	0.25 ^b	0.14	3.54	0.03
POM C/V	0.016 ^b	0.002	0.038 ^{ab}	0.017	0.019 ^b	0.003	0.022 ^b	0.008	0.047 ^a	0.002	0.031 ^{ab}	0.013	5.76	0.004
POM P/(V+S)	0.39 ^a	0.05	0.48 ^a	0.10	0.38 ^a	0.08	0.42 ^a	0.06	0.42 ^a	0.11	0.48 ^a	0.13	3.40	0.03
POM 3,5 Bd/V	0.39	0.02	0.47	0.08	0.35	0.02	0.40	0.05	0.41	0.08	0.41	0.05	NS	
POM (Ad/Al)v	1.46 ^a	0.18	1.31 ^{abc}	0.07	1.47 ^a	0.11	1.35 ^{ab}	0.15	1.05 ^c	0.11	1.10 ^{bc}	0.11	7.88	0.0006

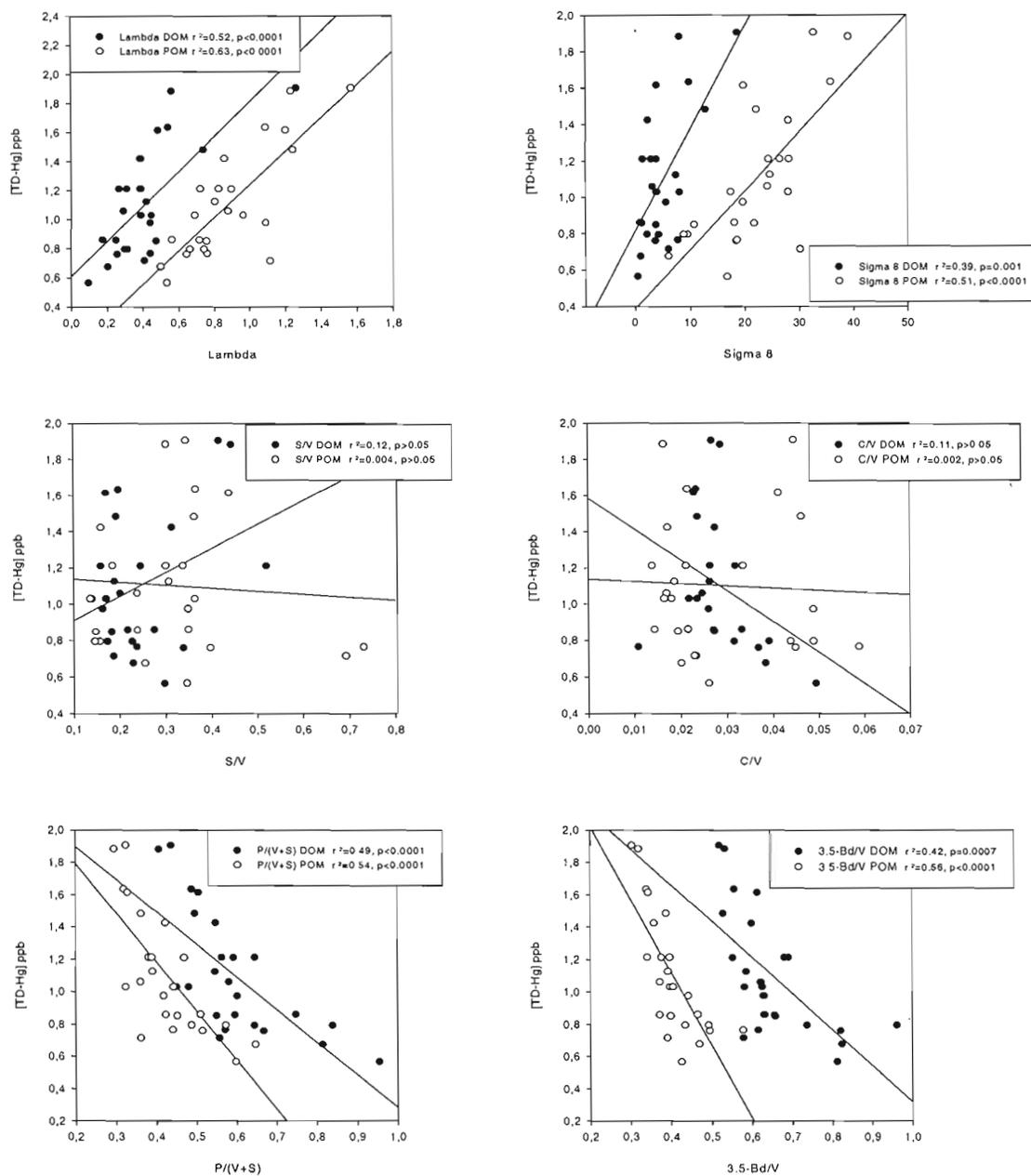


Figure 2.2 : Relationships between [TD-Hg] and lignin derivatives biomarkers lambda, sigma 8, S/V, C/V, P/(V+S) and 3-5 Bd/V for DOM (squares and full line) and POM (circles and dotted line) for lakes all six lakes of the boreal forest sampled in June, July, August and September.

Discussion

Efforts to characterize terrestrial OM using CuO oxidation have often focused on pure sources of vegetal material (Hedges *et al.*, 1988; Opsahl et Benner, 1995), soils (Houel *et al.*, 2006; Otto and Simpson, 2006) or coastal sediments (Dittmar et Lara, 2001; Goñi et Hedges, 1995; Louchouart *et al.*, 1997; Prahl *et al.*, 1994). The characterisation of OM in the water column of lakes using lignin-derived phenols has received less attention although it is the intermediate between the watershed soils and the lake biota or sediments.

OM characterization: sources

Lignin signatures give information on the sources of the OM. Angiosperms wood is composed of both syringyls and vanillyls while gymnosperms wood contains only vanillyl derivatives (Hedges and Mann, 1979; Hedges and Ertel, 1982). Range of values for C/V vs. S/V (figure 2.3) is lower than those of pure sources cited in the literature (Hedges and Mann, 1979; Goñi, 1992). S/V values are in accordance with those observed in the soil layers by Otto and Simpson (2006).

The few DOM and POM S/V ratios greater than 0.4 could be associated with angiosperms or peatland soil signatures as observed by Teisserenc *et al.* (2007). Although, no significant differences appear between months, higher S/V ratios are mainly observed in June. Lower S/V ratios could be the result of greater gymnosperms contribution or pedogenetic processes (Otto and Simpson, 2006; Teisserenc *et al.*, 2007). Degradation of lignin through fungal, microbial and photochemical processes has been reported to modify signatures from pure sources and in soils horizons signatures (Hedges *et al.*, 1988; Opsahl, 1995; Opsahl, 1998; Klap, 1999). This biodegradation of lignin has been associated with changes in S/V and C/V ratios (Dittmar et Lara, 2001; Hedges *et al.*, 1988; Opsahl et Benner, 1995). Hence, lower S/V ratios in the months of July, August and September (table 2.3) could be the result of the predominant warm and moist conditions occurring during summer and fall, favouring microbial-mediated lignin decomposition in soil solutions (Kaiser *et al.*, 2001). Alternative explanation could be the photo-oxidation of the lignin compounds in the water column. Photo-oxidation has been accounted to a two-fold decrease in the abundance

of syringyl relative to vanillyl in dissolved lignin in riverine and ocean waters (Opsahl, 1998).

Studied lakes water columns appear to receive plant tissues impoverished in cinnamyls phenols. Substantial inputs from vascular plant woody tissues could account for the very low C/V ratios (<0.06) (Figure 2.3). Only herbaceous species, conifers needles and leaves of both angiosperms and gymnosperms contain cinnamyls (Hedges and Mann, 1979) while lignin molecules from woody structures do not. An alternative explanation for the low observed C/V values could be the loss of cinnamyls in deeper soil horizon prior to the entry of DOM and POM in the lakes. In fact, C/V ratios remain pretty constant between pure vegetal sources and the leaf litter or the upper soil horizon (Otto and Simpson, 2006). However, a significant increase in C/V ratios has been observed in the inorganic soil horizon with respect to the organic soil horizon (Houel *et al.*, 2006). That is, cinnamyls tend to be leached disproportionately in relation to vanillyl phenols upon early degradation processes (Dittmar et Lara, 2001; Klap *et al.*, 1999). The mobility of cinnamyls in the soil environment could be done vertically rather than horizontally leached to lake waters (Kaiser *et al.*, 2001). This migration would result in the storage of lignin degradation compounds in the deep mineral horizons (Rumpel, 2002). This second interpretation could also be supported by the observations that cinnamyl phenols are slightly more resistant to photo-oxidation than vanillyl phenols (Opsahl and Benner, 1998). Hence, the raising C/V ratio in the DOM fraction (Prob. F: 0.0009) throughout the sampling period could be the result of the photochemical oxidation of V in the water column. Besides, decrease of the C/V ratios has been strictly observed during the pedogenetic or diagenetic biodegradation (Opsahl and Benner 1995; Klap *et al.* 1999; Louchouart *et al.* 1999).

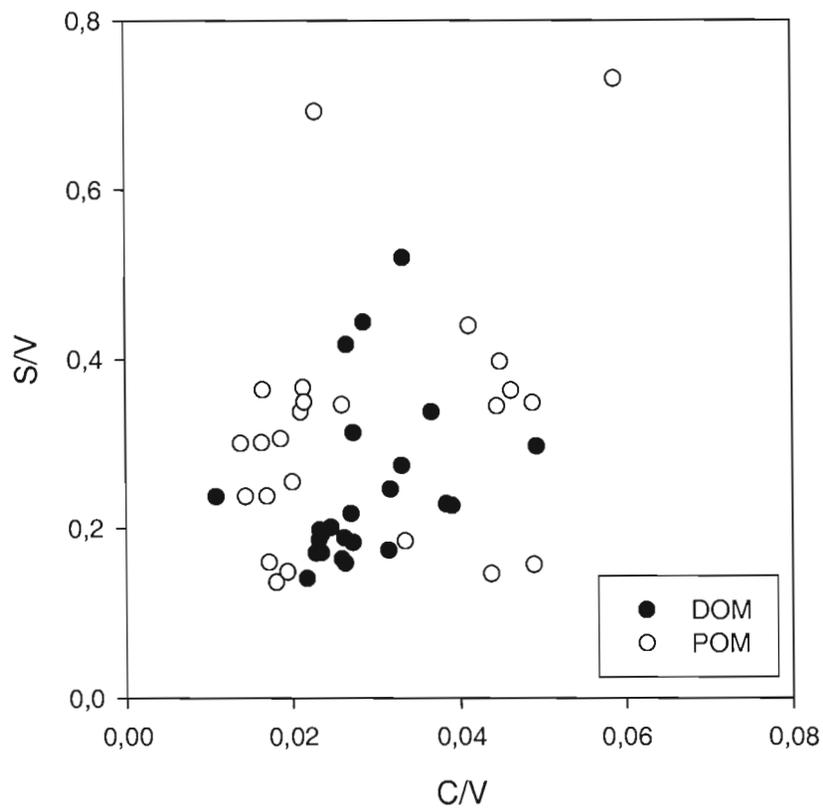


Figure 2.3: Scatter plot of OM characteristics from six boreal forest lakes sampled in the month of June, July, August and September. DOM=Dissolved organic matter, POM=particulate organic matter, C/V=cinnamyl/vanillyl phenols, S/V=syringyl/vanillyl phenols.

OM characterization: state of degradation

Variations of P/(V+S) ratios over the summer months for all lakes present a clear increase in both the dissolved and particulate fractions ($p < 0.0001$) (figure 2.4a). P/(V+S) ratios are a restricted indicator of terrestrial aerobic degradation (Dittmar et Lara, 2001). Phenols from the families of vanillyl and syringyl are exclusively derived from lignin (Hedges *et al.*, 1988). Whereas *p*-hydroxyl phenols are not restricted to CuO oxidation of lignin, brown macroalgae and plankton-derived amino acids have presented CuO fingerprints affecting the P/(V+S) ratios (Goñi et Hedges, 1995). Although P compounds are not exclusive to terrestrial plants, in freshwater ecosystems, the contribution of the autochthonous material has been reported having a negligible impact on overall signature (Houel *et al.*, 2006). Dittmar and Lara (2001) proposed the P/(V+S) ratios has a soil OM degradation bioindicator since demethylation by brown-rot fungi affects exclusively vanillyls and syringyls.

3,5 dihydroxybenzoic acid is not a lignin derived compound but would rather come from tannins and flavonoids (Goñi et Hedges, 1995). Hence it has been proposed as an indicator of soil humification processes (Prahel *et al.*, 1994; Farella *et al.*, 2001; Houel *et al.*, 2006). Like P compounds, 3,5 Bd can be of autochthonous origin from brown-macroalgae (Goñi et Hedges, 1995) but once again in lakes this is of negligible effect (Houel *et al.*, 2006). Hence, the 3,5 Bd/V ratios give an appreciation of OM maturation in soils (Prahel *et al.*, 1994). 3,5 Bd/V ratios in the DOM present a progressive maturation through the summer season ($p = 0.01$). However, no clear and significant temporal tendency is observed in the POM fraction. (figure 2.4b). Values of the POM fraction are lower than those of DOM, suggesting shorter residence time of the POM on the watershed before reaching the lake water. Observed values in the water column are > 0.3 while Prahel *et al.* (1994) and Louchouart *et al.* (1999) 3,5 Bd/V values in sediments were mainly < 0.3 . In boreal forest soils, Teisserenc *et al.* (2007) and Houel *et al.* (2006) observed 3,5 Bd/V ratios mostly below 0.3 in organic soil horizons. Inorganic soil horizon reached values from 0.2 to 1.5 on average, soils under gymnosperms cover presenting higher values. Consequently, three explanations could be envisaged to explain the high 3,5 Bd/V ratios found in the water column. Firstly, OM from inorganic soil horizons could largely contribute to allochthonous OM inputs. This first explanation is unlikely plausible since 3,5 Bd/V ratios decrease in deeper sediments.

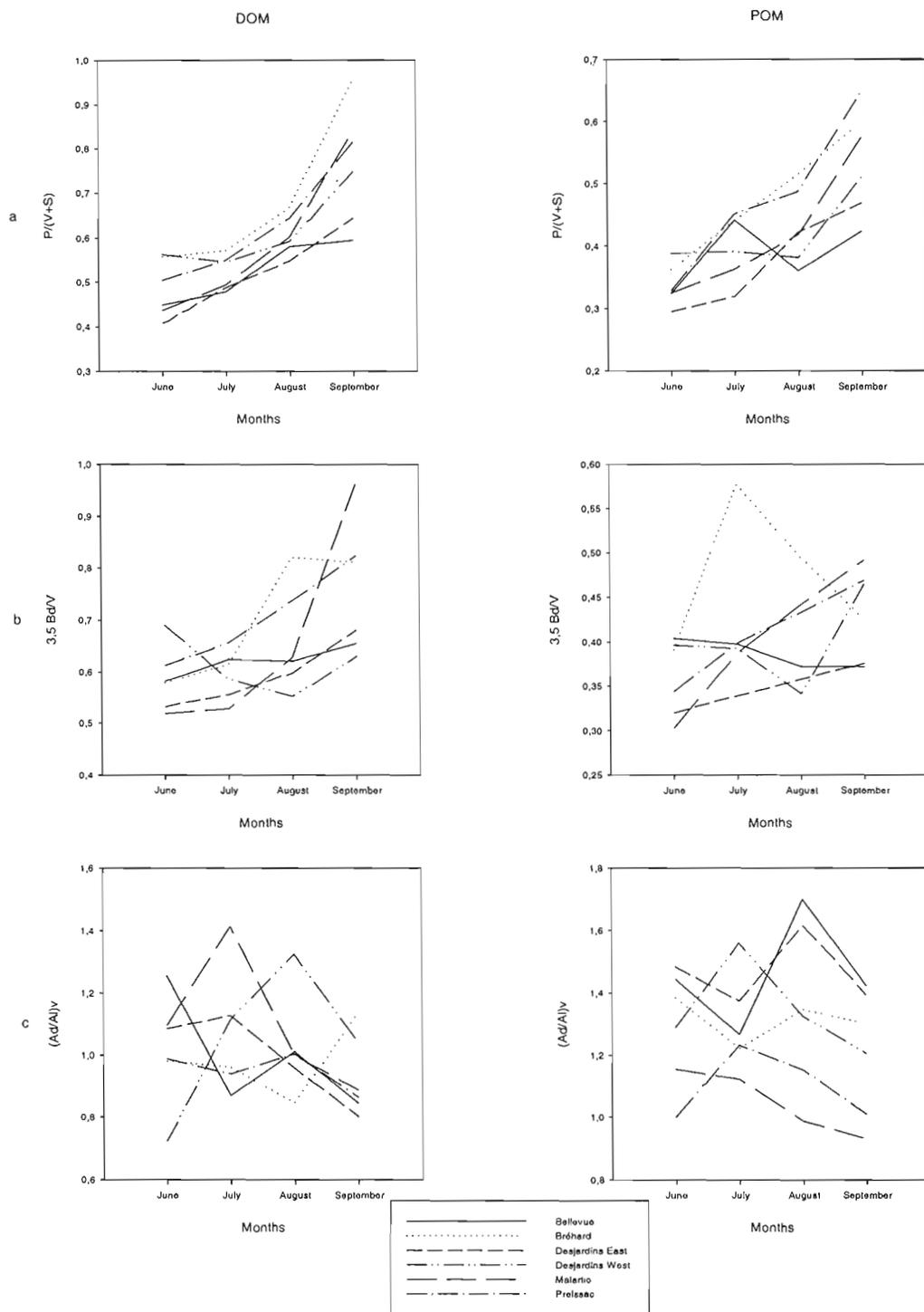


Figure 2.4: Monthly summer variations of lignin derived biomarkers indicators of degradation (a: $P/(V+S)$, b: 3,5 Bd/V and c: (Ad/Al)v.

Secondly, V could be preferentially degraded after its introduction in the aquatic ecosystem. Thirdly, 3,5 Bd could be photochemically produced, this hypothesis being supported by work on UV irradiation of humic waters that have shown increase in a closely related dihydrobenzoic acid, the 3,4 Bd (Corin *et al.*, 1996).

Finally, side chain oxidation of lignin phenols converts aldehyde to acid, hence increasing Ad/Al during lignin degradation. Increase in (Ad/Al)V ratios reflects a greater pedogenetic state. Temporal variations in either POM or DOM do not allow for any unambiguous interpretations (figure 2.4c). This in turn reflects the quick change in (Ad/Al)V ratios or simply changes in the flora composition on the watershed, since vanillyls are produced by all terrestrial plants in varying amounts. According to table 2.4, where POM (Ad/Al)V is significantly different between lakes, this second hypothesis would be more valuable.

Lignin phenols as tracers of mercury

The role of OM as a ligand, transport vector or speciation factor for Hg mobility and bioavailability has been addressed by several authors (Montgomery *et al.*, 2000; Haitzer, 2002; Porvari *et al.*, 2003; Ravichandran, 2004; Chadwick, 2006). Conventional indicators of terrestrial OM inputs, such as lake water color, DOC or C:N are of great predictive power when comparing oligotrophic lakes (Ravichandran, 2004) but weak predictors of the [TD-Hg] when comparing lakes of differing trophic status (Ouellet, 2007).

Taking into account temporal and spatial variations reflecting terrestrial inputs, λ present a fair predictive power to determine [TD-Hg] in the water column in both POM (r^2 : 0.63. $p < 0.0001$) and DOM (r^2 : 0.52. $p < 0.0001$). Although, both DOM and POM slopes are similar when using λ to predict [TD-Hg] (Figure 2.2), DOM appears to be of greater importance than POM in [TD-Hg] transport, since lower λ values of DOM are associated with higher Hg concentrations than POM. This positive relationship indicates the importance of both POM and DOM as vectors of Hg from the watershed, underlying the importance of terrestrial OM as a vector of transport of Hg to the water column. Similarly, $\Sigma 8$ is positively related to [TD-Hg], DOM being once again of a greater influence in transport of [TD-Hg]. Those results are in accordance with work on atmospheric Hg deposition in the boreal forest done by Hintelmann *et al.* (2002). Within a few months following deposition of enriched

stable isotopes of Hg, they observed that only 1% of the newly deposited Hg appeared in runoff, 8% volatilized in the atmosphere, 66% was associated with ground vegetation and the rest added to soils. They concluded, like St Louis *et al.* (2001), that senescence and decomposition of the vegetation in the litterfall was the main pathway of Hg to the soil pool. Hence, Hg bound to decaying plants into the soils, forming the OM pool, are largely responsible of Hg found in the water column.

Plants foliage accumulates atmospheric Hg as a function of time of exposure to air concentrations (Frescholtz *et al.*, 2003). A ten fold increase in Hg concentrations from spring bud break to autumn litterfall has been observed (Rea *et al.*, 2002). Stomata and physiologically active mesophyll cells appear to be site of sequestration of foliar Hg (Hanson *et al.*, 1995). In turn, 80% of total Hg in aboveground biomass is found in leaves (Ericksen *et al.*, 2003), making some authors to conclude that deciduous species are playing a more active role in Hg cycling than evergreen species. Consequently, deciduous angiosperms should be greater contributor of Hg inputs to the water column than evergreen gymnosperms. However, no pattern of influence from the flora composition of the watershed could be observed in regard of [TD-Hg] in the water column. Scatter plot of the contribution of angiosperms and gymnosperms (C/V) in the OM does not predict [TD-Hg] in the water column ($p > 0.05$) (table 2.2). Non-woody tissues present the highest Hg concentrations in plant shoot, hence contribution to Hg export of leaves, needles and herbaceous tissues should be superior compared to woody tissues. On the contrary, S/V ratios do not present any relation with [TD-Hg]. Pedogenetic processes in the soils could be influencing S/V and C/V ratios. Dittmar and Lara (2001) used these ratios as indicators of diagenetic degradation, since vanillyls reactivity is lower than syringyls and cinnamyls compounds (Hedges *et al.*, 1988 Opsahl et Benner, 1995). However, Houel (2002) noted difficulties of using S/V and C/V as an indicator of degradation since differences in values could be attributable to changes in floral composition or more advanced state of degradation of soils OM.

As previously mentioned, P-hydroxyphenols (P), which do not exclusively derive from lignin, are less likely degraded than compounds of the vanillyls (V) and syringyls (S) families (Goñi and Hedges, 1995). Hence, P/(V+S) ratios indicate the state of degradation of the OM. In both DOM and POM a greater state of degradation is associated with a lesser

[TD-Hg] in the water column. Consequently, the fresher the OM entering the lake water, the more Hg it appears to carry to the aquatic ecosystem.

Similarly to P/(V+S) ratios, 3,5-Bd ratios are negatively related to [TD-Hg] (figure 2.2). Elevated 3,5 Bd concentrations are related to the accumulation of cells senescence during humification processes. These results are suggesting that most of the mercury transported by the OM entering the lakes is coming from the upper soil horizon or with fresher material. These results are consistent with previous work in Sweden observing that Hg transport is predominantly taking place in the upper layer of soil and that 80% of Hg deposition is located in the mor layer (Aastrup, 1991).

Conclusion

In lakes of the boreal forest, lignin-derived phenols in the dissolved and particulate OM fractions in the water column revealed the great spatial and temporal variability of terrestrial inputs. λ and $\Sigma 8$ lignin biomarkers, referring to watershed derived OM, were higher in June and decreased to reach their lowest values in September. The spatial and temporal variation of λ and $\Sigma 8$ were significantly related to [TD-Hg] concentrations in the water column. Sources descriptors of OM varied temporally only in the DOM fraction where non-woody tissues (C/V) signature increased significantly throughout the season. POM C/V ratios remained constant throughout the season. Sources distinctions between angiosperms and gymnosperms (S/V) did not vary temporally. No relationship was found between sources of OM indicators and [TD-Hg] in the water column. Organic matter degradation and maturation indicators, P/V+S and 3,5 Bd/V, parameters showed an increase tendency from June to September. Clear negative relation between the state of degradation of the OM and [TD-Hg] indicated that fresh plant materials are important vectors of Hg inputs to the water column. Inversely, OM gone through greater pedogenesis or humification processes in the soils carries less Hg to the aquatic ecosystem. Surface organic layer of soils appears to be the main vector Hg in the lake water column. Therefore, this study demonstrates the usefulness of lignin biomarkers as indicators of terrigenous POM and DOM inputs, sources, state of degradation and their concomitant role in the transport of pollutants like Hg. The use of bioindicators surpasses the limits of conventional indicators of terrestrial inputs of somewhat limited usefulness when comparing lakes of differing trophic status or different geological backgrounds. Finally, this study underlines the need to characterize the nature of the OM compounds present in aquatic systems and the importance of managing the mercury issue at the watershed level.

References

- Aastrup, M., Johnson, J., Bringmark, E., Bringmark, I., Iverfeldt, A. 1991. «Occurrence and transport of mercury within a small catchment area». *Water Air and Soil Pollution*, vol. 56, p. 155–167.
- Bloom, N., and Fitzgerald. 1988. «Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection». *Analytica Chimica Acta*. vol. 208, p. 151-161.
- Chadwick, S.P., Babiarz, C.L., Hurley, J.P. and Armstrong, D.E. 2006. «Influences of iron, manganese, and dissolved organic carbon on the hypolimnetic cycling of amended mercury». *Science of the Total Environment*, vol. 368, no 1, p. 177-188.
- Corin, N., P. Backlund and M. Kulovaara. 1996. «Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters». *Chemosphere*. vol. 33, no 2, p. 245-255.
- Dey, P.M. and J.B. Harborne. 1997. *Plant biochemistry*. London, 554 p.
- Dittmar, T., and R. J. Lara. 2001. «Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazonia, Brazil)». *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. vol. 65, no 9, p. 1417-1428.
- Drysdale, C., N.M. Burgess, A. d'Entremont, J. and Carter et G. Brun. 2005. «Mercury in brook trout, white perch and yellow perch in Kejimikujik National Park and National Historic Site.». In *Mercury cycling in a wetland dominated ecosystem: a multidisciplinary study.*, A. et O'Driscoll Rencz, N., p. 28p. Pensacola FL: SETAC Press.
- Ericksen, J. A., M. S. Gustin, D. E. Schorran, D. W. Johnson, S. E. Lindberg and J. S. Coleman. 2003. «Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage». *Atmospheric Environment*. vol. 37, no 12, p. 1613-1622.
- Ertel, J.R., and J.I. Hedges. 1984. «The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic and base-insoluble fractions». *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. vol. 48, p. 2065-2074.
- Farella, N., M. Lucotte, P. Louchouart and M. Roulet. 2001. «Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajós, Brazilian Amazon». *Organic Geochemistry*. vol. 32, no 12, p. 1443-1458.
- Fitzgerald, W. F., D. R. Engstrom, R. P. Mason and E. A. Nater. 1998. «The case for atmospheric mercury contamination in remote areas». *Environmental Science & Technology*. vol. 32, no 1, p. 1-7.

- Frescholtz, T. F., M. S. Gustin, D. E. Schorran and G. C. J. Fernandez. 2003. «Assessing the source of mercury in foliar tissue of quaking aspen». *Environmental Toxicology and Chemistry*. vol. 22, no 9, p. 2114-2119.
- Fry, B and E.B. Sherr. 1984. «Delta 13 C measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems». In *Stable isotopes in ecological research*, P.W. Rundel, J.R. et Ehleringer et K.A. Nagy, p. 525. New-York: Springer-Verlag.
- Fry, B. 1991. «Stable Isotope Diagrams of Fresh-Water Food Webs». *Ecology*. vol. 72, no 6, p. 2293-2297.
- Gabriel, Mark C. and Derek G. Williamson. 2004. «Principal Biogeochemical Factors Affecting the Speciation And Transport of Mercury through the terrestrial environment». *Environmental Geochemistry and Health*. vol. 26, no 3-4, p. 421 - 434.
- Garcia, E. and R. Carignan. 2000. «Mercury concentrations in northern pike (*Esox lucius*) from boreal lakes with logged, burned, or undisturbed catchments». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. vol. 57, p. 129-135.
- Goñi, M.A. and J.I. Hedges. 1992. «Lignin Dimers - Structures, Distribution, and Potential Geochemical Applications». *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. vol. 56, no 11, p. 4025-4043.
- Goñi, M. A. and J. I. Hedges. 1995. «Sources and Reactivities of Marine-Derived Organic-Matter in Coastal Sediments as Determined by Alkaline CuO Oxidation». *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. vol. 59, no 14, p. 2965-2981.
- Goñi, M. A. and Montgomery, S. 2000. «Alkaline CuO oxidation with a microwave digestion system : Lignin analyses of geochemical samples ». *Analytical Chemistry*, vol. 72, p. 3116-3121.
- Gonzalez, P., Y. Dominique, J.C. M assabuau, A. Boudou and J.P. Bourdineaud. 2005. «Comparative Effects of Dietary Methylmercury on Gene Expression in Liver, Skeletal Muscle, and Brain of the Zebrafish (*Danio rerio*)». *Environmental Science et Technology*. vol. 39, no 11, p. 3972-3980.
- Grigal, D.F. 2002. «Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review.». *Environmental Reviews*. vol. 10, no 1, p. 1-39.
- Gustin, M. S., M. Engle, J. Ericksen, S. Lyman, J. Stamenkovic and M. Xin. 2006. «Mercury exchange between the atmosphere and low mercury containing substrates». *Applied Geochemistry*. vol. 21, no 11, p. 1913-1923.
- Haitzer, M., G. R. Aiken et J. N. Ryan. 2002. «Binding of mercury(II) to dissolved organic matter: The role of the mercury-to-DOM concentration ratio». *Environmental Science & Technology*. vol. 36, no 16, p. 3564-3570.

- Hakanson, L. 1996. «A simple model to predict the duration of the mercury problem in Sweden». *Ecological Modelling*. vol. 93, p. 251-262.
- Hanson, P. J., S. E. Lindberg, T. A. Tabberer, J. G. Owens and K. H. Kim. 1995. «Foliar Exchange of Mercury-Vapor - Evidence for a Compensation Point». *Water Air and Soil Pollution*. vol. 80, no 1-4, p. 373-382.
- Hedges, J.I. and D.C. Mann. 1979. «The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products». *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. vol. 43, no 11, p. 1803-1807.
- Hedges, J.I. and D.C. Mann. 1979. «The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast». *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. vol. 43, no 11, p. 1809-1818.
- Hedges, J.I., R.A. Blanchette, K. Weliky and A.H. Devol. 1988. «Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: A controlled laboratory study». *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. vol. 52, p. 2717-2726.
- Hedges, J.I. and J.R. Ertel. 1982. «Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products». *Analytical Chemistry*. vol. 54, no 2, p. 174 - 178.
- Hedges, J.I., Turin, H.J. and Hertel J.R. 1984. « Sources and distribution of sedimentary organic matter in the Columbia River drainage basin, Washington and Oregon ». *Limnology and Oceanography*, vol. 29, p. 35-46.
- Hedges, J.R. and Ertel, J.I. 1984. «The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic, and base-insoluble fractions». *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. vol. 48, no 10, p. 2065-2074.
- Hedges, J.R. and Ertel J.I. 1985. «Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris ». *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. vol. 49, no 10, p. 2097-2107.
- Higuchi, T. 1997. *Biochemistry and Molecular Biology of Wood* Coll. «Wood Science». New York: Springer-Verlag, 362 p.
- Hintelmann, H., R. Harris, A. Heyes, J. P. Hurley, C. A. Kelly, D. P. Krabbenhoft, S. Lindberg, J. W. M. Rudd, K. J. Scott and V. L. St Louis. 2002. «Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a Boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study». *Environmental Science & Technology*. vol. 36, no 23, p. 5034-5040.
- Houel, Stephane 2002. «Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux». Montreal, Environmental sciences, University of Quebec in Montreal, 137 p.

- Humphreys, J. M., et C. Chapple. 2002. «Rewriting the lignin roadmap». *Current Opinion in Plant Biology*. vol. 5, no 3, p. 224-229.
- Jones, R. I. 1992. «The Influence of Humic Substances on Lacustrine Planktonic Food-Chains». *Hydrobiologia*. vol. 229, p. 73-91.
- Kaiser, K., G. Guggenberger, L. Haumaier and W. Zech. 2001. «Seasonal variations in the chemical composition of dissolved organic matter in organic forest floor layer leachates of old-growth Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) stands in northeastern Bavaria, Germany». *Biogeochemistry*. vol. 55, no 2, p. 103-143.
- Kalbitz, K., D. Schwesig, J. Schmerwitz, K. Kaiser, L. Haumaier, B. Glaser, R. Ellerbrock et P. Leinweber. 2003. «Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation». *Soil Biology & Biochemistry*. vol. 35, no 8, p. 1129-1142.
- Kalff, J. 2002. *Limnology: inland water ecosystems*. New Jersey: Prentice-Hall, 592p.
- Kelly, E.N., D.W. Schindler, V.L. St. Louis, D.B. Donald and K.E. Vladicka. 2006. «Forest fire increases mercury accumulation by fishes via food web restructuring and increased mercury inputs». *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. vol. 103, no 51, p. 19380-19385.
- Kendall, C., S. R. Silva and V. J. Kelly. 2001. «Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States». *Hydrological Processes*. vol. 15, no 7, p. 1301-1346.
- Klap, V. A., P. Louchouart, J. J. Boon, M. A. Hemminga and J. van Soelen. 1999. «Decomposition dynamics of six salt marsh halophytes as determined by cupric oxide oxidation and direct temperature-resolved mass spectrometry». *Limnology and Oceanography*. vol. 44, no 6, p. 1458-1476.
- Lam, T. B. T., K. Kadoya and K. Iiyama. 2001. «Bonding of hydroxycinnamic acids to lignin: ferulic and p-coumaric acids are predominantly linked at the benzyl position of lignin, not the beta-position, in grass cell walls». *Phytochemistry*. vol. 57, no 6, p. 987-992.
- Lamborg, C. H., W. F. Fitzgerald, A. W. H. Damman, J. M. Benoit, P. H. Balcom and D. R. Engstrom. 2002. «Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: Global and regional mercury cycling implications». *Global Biogeochemical Cycles*. vol. 16, no 4.
- Lamborg, C. H., W. F. Fitzgerald, A. Skoog and P. T. Visscher. 2004. «The abundance and source of mercury-binding organic ligands in Long Island Sound». *Marine Chemistry*. vol. 90, no 1-4, p. 151-163.

- Lee, Y. H., K. H. Bishop, J. Munthe, A. Iverfeldt, M. Verta, H. Parkman and H. Hultberg. 1998. «An examination of current Hg deposition and export in Fenno-Scandian catchments». *Biogeochemistry*. vol. 40, no 2-3, p. 125-135.
- Lockhart, W. L., G. A. Stern, G. Low, M. Hendzel, G. Boila, P. Roach, M. S. Evans, B. N. Billeck, J. DeLaronde, S. Friesen, K. Kidd, S. Atkins, D. C. G. Muir, M. Stoddart, G. Stephens, S. Stephenson, S. Harbicht, N. Snowshoe, B. Grey, S. Thompson and N. DeGraff. 2005. «A history of total mercury in edible muscle of fish from lakes in northern Canada». *Science of the Total Environment*. vol. 351, p. 427-463.
- Louchouart, P. 1997. Chap. 8. An evolutionary history of lignin characterization using CuO oxidation: Conceptual implications for geochemical studies. Dans: Cycles biogéochimiques de composés naturels et anthropiques dans les sédiments récents d'un environnement cotier: le système du Saguenay-St-Laurent, Canada. Thèse de doctorat. Université du Québec à Montréal, Montréal.
- Louchouart, P., M. Lucotte, E. Duchemin and A. deVernal. 1997. «Early diagenetic processes in recent sediments of the Gulf of St-Lawrence: Phosphorus, carbon and iron burial rates». *Marine Geology*. vol. 139, no 1-4, p. 181-200.
- Louchouart, P., M. Lucotte and N. Farella. 1999. «Historical and geographical variations of sources and transport of terrigenous organic matter within a large-scale coastal environment». *Organic Geochemistry*. vol. 30, no 7, p. 675-699.
- Louchouart, P., S. Opsahl and R. Benner. 2000. «Isolation and quantification of dissolved lignin from natural waters using solid-phase extraction and GC/MS». *Analytical Chemistry*. vol. 72, no 13, p. 2780-2787.
- Lucotte, M, R Schetagne, N Thérien, C Langlois and A. Tremblay. 1999. *Mercury in the biogeochemical cycle: natural environments and hydroelectric reservoirs of northern Québec (Canada)*. Berlin: Springer, 334 p.
- Meyers, P.A. and R. Ishiwatari. 1993. «The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments». In *Organic Geochemistry*, Michael H. Engel et Macko Stephen A., p. 185-209. New York: Plenum Press.
- Montgomery, S., Lucotte, M. et Cournoyer, L. 2000. « The use of stable carbon isotopes to evaluate the importance of fine suspended particulate matter in the transfer of methylmercury to biota in boreal flooded environments ». *The Science of the Total Environment* vol. 261, p. 33-41.
- Opsahl, S. and R. Benner. 1995. «Early diagenesis of vascular plant tissues: Lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications». *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. vol. 59, no 23, p. 4889-4903.

- Opsahl, S. and R. Benner. 1998. «Photochemical reactivity of dissolved lignin in river and ocean waters». *Limnology and Oceanography*. vol. 43, no 6, p. 1297-1304.
- Orihel, D. M., M. J. Paterson, C. C. Gilmour, R. A. Bodaly, P. J. Blanchfield, H. Hintelmann, R. C. Harris and J. W. M. Rudd. 2006. «Effect of loading rate on the fate of mercury in littoral mesocosms». *Environmental Science & Technology*. vol. 40, no 19, p. 5992-6000.
- Otto, A. and M.J. Simpson. 2006. «Evaluation of CuO oxidation parameters for determining the source and stage of lignin degradation in soil». *Biogeochemistry*. vol. 80, no 2, p. 121-142.
- Ouellet, J-F, M Lucotte and R Teisserenc. 2007. «La caractérisation des apports de mercure terrigène dans la colonne d'eau des lacs de la forêt boréale: une approche moléculaire à l'aide des dérivés phénoliques de la lignine.». Montréal, Sciences de l'environnement, Université du Québec à Montréal.
- Pacyna, E. G., J. M. Pacyna, F. Steenhuisen and S. Wilson. 2006. «Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000». *Atmospheric Environment*. vol. 40, no 22, p. 4048-4063.
- Porvari, P., M. Verta, J. Munthe and M. Haapanen. 2003. «Forestry practices increase mercury and methyl mercury output from boreal forest catchments». *Environmental Science & Technology*. vol. 37, no 11, p. 2389-2393.
- Porvari, P. 2003. «Sources and fate of mercury in aquatic ecosystems». In *Monographs of the boreal environment research*, Finland Finnish environment Institute, p. 1-52.
- Prahl, F. G., J. R. Ertel, M. A. Goni, M. A. Sparrow and B. Eversmeyer. 1994. «Terrestrial Organic-Carbon Contributions to Sediments on the Washington Margin». *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. vol. 58, no 14, p. 3035-3048.
- Ravichandran, M. 2004. «Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review». *Chemosphere*. vol. 55, no 3, p. 319–331.
- Rea, A.W., S.E. Lindberg, T. Scherbatskoy and G.J. Keeler. 2002. «Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixed-hardwood forests». *Water, Air, and Soil Pollution*. vol. 133, p. 49-67.
- Ugolini, F.C., R.E. Reanier, G.H. Rau and J.I Hedges. 1981. «Pedological, isotopic, and geochemical investigations of the soils at the boreal forest and alpine tundra transition in northern Alaska.». *Soil Science*. vol. 131, p. 359–374.
- Weissenberger, S., Lucotte, M., Ouellet, J-F., Houel, S. et Poirier, H. 2007. «Transfer and alteration of terrigenous organic matter between soils and aquatic systems – lignin

biomarkers in leachates from boreal forest soils». Submitted to *Geochimica Cosmochimica Acta*.

Wetzel, R.G. 2001. *Limnology: lake and river ecosystems*, 3rd. San Diego, CA: Academic Press, 243-247 et 667-706 p. En ligne.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce mémoire s'inscrit à l'intérieur des travaux du Réseau de recherche collaboratif sur le mercure (COMERN). Le COMERN, un réseau pancanadien de recherche, avait pour mission d'intégrer les efforts de recherches au Canada pour en arriver à une meilleure compréhension, à l'échelle des écosystèmes, des processus qui contrôlent les échanges et l'accumulation du mercure dans la région nord du continent Américain. Dans le cadre d'une approche écosystémique, cette recherche visait à définir le rôle de la matière organique terrigène comme vecteur de transport du mercure depuis les bassins versants vers les lacs. Le caractère novateur de ces travaux de recherche réside dans l'analyse non seulement de la quantité, mais surtout de la qualité de la matière organique terrigène. Cette étude est une des premières à caractériser au niveau moléculaire la matière organique de la colonne d'eau à l'aide des dérivés phénoliques de la lignine.

Dans un premier temps, l'inclusion de la variabilité spatiale et temporelle des apports de matière organique terrigène a permis de cibler les limites des indicateurs usuels de la matière organique. Les résultats suggèrent que ces indicateurs deviennent obsolètes lorsque les apports de matière organique autochtone sont importants. L'utilité de ces indicateurs dans la comparaison des apports de matière organique terrigène dans les lacs de statuts trophiques est donc limitée. Enfin, aucune relation structurelle n'a été décelée entre les apports de mercure liés à la matière organique et les concentrations de mercure d'une espèce piscivore, le doré jaune. Les résultats obtenus indiquent que le taux de croissance est la variable prédominante permettant de prédire les concentrations de mercure chez cette espèce dans les lacs de la forêt boréale.

Le second chapitre présente la caractérisation au niveau moléculaire des produits dérivés de l'oxydation de la lignine. Cette approche permet de définir sans équivoque les apports de matière organique qui proviennent des bassins versants, la source végétale de ces apports et son état de dégradation ou de maturation dans les sols. Les résultats indiquent que les concentrations de mercure dissous dans la colonne d'eau sont positivement reliées aux apports terrestres de matière organique et à la fraîcheur de ces apports. Aucune relation n'a

été observée entre la composition florale du bassin versant, présence d'angiospermes par rapport aux gymnospermes et de tissus boisés par rapport aux tissus non boisés, et les concentrations de mercure des lacs.

Ainsi, ces travaux suggèrent que la matière organique terrigène est un des vecteurs prépondérants de transport du mercure vers l'écosystème aquatique. Toutefois, les résultats obtenus indiquent que l'utilisation exclusive des indicateurs usuels de la matière organique limite la compréhension dans certains cas. La comparaison des apports de matière organique d'écosystèmes au statut trophique hétérogène exige une caractérisation plus pointue. Les dérivés phénoliques de la lignine permettent une caractérisation quantitative et qualitative au niveau moléculaire. En ce sens, cette recherche présente des résultats inédits quant à l'importance de la fraîcheur de la matière organique dans le transport du mercure de l'écosystème terrestre à l'écosystème aquatique. La poursuite des travaux de caractérisation de la matière organique, avec l'utilisation notamment des biomarqueurs de la lignine, permettra sans nul doute une meilleure gestion des bassins versants afin de réduire les apports de Hg vers les écosystèmes aquatiques, leur biote et ultimement les grands consommateurs de poissons tels que les communautés autochtones et les pêcheurs sportifs.