

Université de Montréal

**Relation entre les espèces de mercure, le sélénium et les thiols dans les
eaux de surface du parc national du Mont-Tremblant (Laurentides,
Québec)**

par

Émie Labonté-David

Département de Sciences Biologiques
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc)
en sciences biologiques

Février, 2012

© Émie Labonté-David, 2012

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Relation entre les espèces de mercure, le sélénium et les thiols dans les
eaux de surface du parc national du Mont-Tremblant (Laurentides,
Québec)**

présenté par :

Émie Labonté-David

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Dr Antonella Cattaneo..... présidente du jury
Dr Marc Amyot..... directeur de recherche
Dr Richard Carignan..... co-directeur de recherche
Dr Bernadette Pinel-Alloul..... membre du jury

RÉSUMÉ

Les thiols et le sélénium peuvent jouer un rôle important dans la méthylation du mercure des environnements aquatiques. Pour démontrer la présence des thiols et du sélénium et leur relation avec le mercure dans certains écosystèmes d'eau douce québécois, une campagne d'échantillonnage fut réalisée durant l'été 2010, dans le parc national du Mont-Tremblant (Laurentides, Québec). Il existe une corrélation significative entre le sélénium et le mercure total dans l'eau des lacs du parc. Cependant, les concentrations de sélénium sont très faibles dans les lacs, les étangs de castor et les ruisseaux. Par ailleurs, les lacs du parc national du Mont-Tremblant ont des concentrations relativement élevées de méthylmercure avec une moyenne de $0,33 \text{ ng L}^{-1}$ et des maximums allant jusqu'à $3,29 \text{ ng L}^{-1}$. Les étangs de castor peuvent aussi être considérés comme des lieux de contamination au méthylmercure, avec une concentration moyenne de $0,95 \text{ ng L}^{-1}$. Toutefois, la présence d'une colonie de castors sur le bassin versant d'un lac ne semble pas influencer les concentrations de mercure que l'on y retrouve. Deux thiols sont détectables dans l'eau de surface des Laurentides, soit le glutathion et l'acide thioglycolique. La concentration de ce dernier thiol est corrélée significativement avec celle du mercure total et du méthylmercure. Les thiols peuvent jouer un rôle important dans les processus de méthylation en favorisant le transport du mercure inorganique à l'intérieur des bactéries sulfato-réductrices. Afin de mieux comprendre l'action antagoniste entre le sélénium et le mercure, des études devraient être réalisées au niveau des tissus des organismes vivants dans ces zones pauvres en sélénium.

Mots clés : mercure, méthylmercure, castor, lac, étang, Laurentides, thiols, acide thioglycolique, glutathion, sélénium total

SUMMARY

Thiols and selenium may influence mercury methylation in aquatic environments. To demonstrate the occurrence of both elements with mercury in selected aquatic systems of Quebec, a sampling campaign was conducted during the summer of 2010 in Mont-Temblant national park (Laurentians, Quebec). There is a significant correlation between selenium and total mercury in surface water. However, concentrations of selenium are very low in lakes and beavers ponds. In addition, the park's lakes have a relatively high concentrations of methyl mercury with an average of $0,33 \text{ ng L}^{-1}$ and maximum values up to $3,29 \text{ ng L}^{-1}$. Beaver ponds can also be considered hotspots of methylmercury contamination, with an average concentration of $0,95 \text{ ng L}^{-1}$. However, the presence of a colony of beavers in the watershed of a lake does not appear to influence the levels of mercury in that lake. Two species of thiols are present in the surface water of the Laurentian ecosystems: glutathione and thioglycolic acid. The latter is significantly correlated with total mercury and methyl mercury. Thiols may play an important role in the methylation process by promoting the transport of inorganic mercury within the sulfate-reducing bacteria. To better understand the antagonistic action between selenium and mercury, more research should be conducted in the tissue of organisms living in areas of low concentration of selenium to know if they are protected against mercury toxicity.

Keywords : mercury, methylmercury, beavers, Laurentians, thiols, thioglycolic acid, glutathione, total selenium.

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ	iii
SUMMARY	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES.....	xi
REMERCIEMENTS.....	xvi
CHAPITRE 1	1
1.1 ORGANISATION DE L'INTRODUCTION	2
1.2 LE MERCURE	3
1.2.1 Origines et caractéristiques des formes de mercure.....	3
1.2.2 Retenues de castor et milieux humides, sources de méthylmercure	4
1.2.3 Le mercure dans les lacs et les rivières	7
1.3 LE SÉLÉNIUM	9
1.3.1 Caractéristiques du sélénium	9
1.3.2 Sources de sélénium dans l'environnement	11
1.3.3 Le sélénium au Canada	12
1.3.4 Le cycle du sélénium dans les écosystèmes aquatiques.....	14
1.3.5 Action antagoniste du sélénium sur le mercure	15
1.3.6 Études sur la relation antagoniste Se-Hg dans les milieux aquatiques	17
1.4. LES THIOLS	19
1.4.1 Origines et caractéristiques des thiols.....	19
1.4.2 Interaction des thiols avec le mercure.....	20
1.4.3 Études récentes sur les thiols dans les écosystèmes aquatiques.....	21
1.5 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE.....	23
1.6 HYPOTHÈSES	24
CHAPITRE 2	25
2.0 MÉTHODOLOGIE.....	26
2.1 Design expérimental de l'échantillonnage du 02 août au 26 août 2010.....	26
2.1.1 Description du site d'échantillonnage.....	26

2.1.2 Campagne d'échantillonnage	31
2.2 Analyses en laboratoire.....	32
2.3 Analyses statistiques	37
CHAPITRE 3	38
3.0 RÉSULTATS	39
3.1 MÉTHYLMERCURE ET MERCURE TOTAL	39
3.1.1 Méthylmercure et mercure total dans l'eau de surface des systèmes aquatiques du PNMT	39
3.1.2 Méthylmercure et mercure total dans les sédiments des systèmes aquatiques du PNMT	48
3.2 SÉLÉNIUM	55
3.2.1 Sélénium dans l'eau de surface des systèmes aquatiques du PNMT	55
3.2.2 Sélénium dans les sédiments des systèmes aquatiques du PNMT	61
3.3 THIOLS DISSOUS.....	65
3.3.1 Acide thioglycolique dans les systèmes aquatiques du PNMT	65
3.3.2 Glutathion dans les systèmes aquatiques du PNMT	71
3.4 Facteurs environnementaux reliés aux concentrations de Hg et de Se	74
3.5 Relation entre les différentes variables chimiques.....	78
CHAPITRE 4	84
4.0 DISCUSSION	85
4.1 MERCURE TOTAL ET MÉTHYLMERCURE	85
4.1.1 Méthylmercure et mercure total dans l'eau de surface du PNMT	85
4.1.2 Méthylmercure et mercure total dans les sédiments des systèmes aquatiques du PNMT	89
4.2 SÉLÉNIUM	91
4.2.1 Sélénium dans l'eau de surface du PNMT	91
4.2.2 Sélénium dans les sédiments des systèmes aquatiques du PNMT	92
4.2.4 Relation entre le mercure et le sélénium	93
4.3 THIOLS DISSOUS.....	97
4.3.1 Acide thioglycolique dans l'eau de surface du PNMT	97
4.3.2 Glutathion dans l'eau de surface du PNMT	99
4.3.3 Relation entre le mercure et les thiols	100
4.4 CONCLUSION	103

SOURCES DOCUMENTAIRES	105
ANNEXE I : Images satellitaires des étangs de castor et des tributaires du PNMT.....	112
ANNEXE II : Profils de température, d'oxygène dissous et de pH des 19 lacs du PNMT.....	115
ANNEXE III : Variables physicochimiques pour les 19 lacs, les cinq étangs et les quatre ruisseaux du PNMT	134

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Concentrations moyennes de MeHg (dissous et particulaire) dans diverses études dans le nord-est de l'Amérique du Nord.....	6
Tableau 1.2 : Propriétés chimiques et biologiques des différentes espèces du sélénium selon les conditions du milieu (milieu oxygène ou anoxique).....	10
Tableau 1.3 : Concentrations de sélénium total dans la diète et effet sur les organismes vivants	11
Tableau 2.1 : Coordonnées géographiques, distance par rapport à l'étang et classes d'âge qualitatives des 4 tributaires d'étangs de castors échantillonnés au mois d'août 2010 dans le PNMT.	29
Tableau 2.2 : Coordonnées géographiques, altitudes et distance par rapport à un lac et classes d'âge qualitatives des 5 étangs de castors échantillonnés au mois d'août 2010 dans le PNMT.	29
Tableau 2.3 : Coordonnées géographiques, altitudes, profondeurs maximales, aire des lacs et de leur bassin versant, ratio aire du bassin versant / aire du lac (AB/AL), pour les 19 lacs échantillonnés au mois d'août 2010 dans le PNMT.	30
Tableau 2.4 : Limites de détection pour le mercure (HgT, MeHg) et le sélénium total dans l'eau et les sédiments, des thiols dissous et des éléments dissous.....	36
Tableau 3.1 : Concentrations de méthylmercure et de mercure total (TMeHg et THgT), dans la colonne d'eau des 7 lacs non stratifiés et dans l' épilimnion des 12 lacs stratifiés échantillonnés au mois d'août 2010.....	43
Tableau 3.2 : Concentrations de méthylmercure et de mercure total (TMeHg et THgT), dans l' hypolimnion des 12 lacs stratifiés échantillonnés au mois d'août 2010.	44

Tableau 3.3 : Concentrations de méthylmercure (TMeHg) et de mercure total (THgT) dans les quatre tributaires et les cinq retenues de castor, échantillonnés au mois d'août 2010.....	45
Tableau 3.4 : Concentrations de méthylmercure (MeHgSED) dans les sédiments des 19 lacs du PNMT échantillonnés durant le mois d'août 2010.....	51
Tableau 3.5 : Concentrations de méthylmercure (MeHgSED) et de mercure total (HgTSED) dans les sédiments des 4 tributaires et des 5 étangs de castor du PNMT échantillonnés durant le mois d'août 2010.....	52
Tableau 3.6 : Concentrations de sélénium total (TSeT) dans la colonne d'eau des 7 lacs non stratifiés et dans l' épilimnion des 12 lacs stratifiés échantillonnés au mois d'août 2010.....	57
Tableau 3.7 : Concentrations de sélénium total (TSeT) dans l' hypolimnion des 12 lacs stratifiés échantillonnés au mois d'août 2010.....	58
Tableau 3.8 : Concentrations de méthylmercure (TMeHg) et de mercure total (THgT) dans les quatre tributaires et les cinq retenues de castor, échantillonnés au mois d'août 2010.....	59
Tableau 3.9 : Concentrations de sélénium total (SeTSED) dans les sédiments des 19 lacs du PNMT échantillonnés durant le mois d'août 2010.....	62
Tableau 3.10 : Concentrations de sélénium total (SeTSED) dans les sédiments des 4 tributaires et des 5 étangs de castor du PNMT échantillonnés durant le mois d'août 2010.....	63
Tableau 3.11 : Concentrations de thiols dissous, acide thioglycolique (TA) et glutathion (GSH) dans la colonne d'eau des lacs non stratifiés et dans l' épilimnion des 12 lacs stratifiés échantillonnés au mois d'août 2010.....	67

Tableau 3.12 : Concentrations de thiols dissous, acide thioglycolique (TA) et glutathion (GSH) dans l'hypolimnion des 12 lacs stratifiés échantillonnés au mois d'août 2010...	68
Tableau 3.13 : Concentrations de deux espèces de thiols, acide thioglycolique (TA) et le glutathion (GSH) dans les quatre tributaires et les cinq retenues de castor, échantillonnés au mois d'août 2010.....	69
Tableau 3.14 : Matrice de corrélation de Pearson des variables chimiques dans l'épilimnion des lacs échantillonnés en août 2010.....	80
Tableau 3.15 : Matrice de corrélation de Pearson des variables chimiques dans l'hypolimnion des lacs échantillonnés en août 2010.....	80
Tableau 4.1 : Concentrations des différentes espèces de thiols dans diverses études du nord-est de l'Amérique du Nord.	100

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Distribution du méthylmercure total durant la fin du printemps et l'été dans les eaux de surface du nord-est de l'Amérique du Nord.....	8
Figure 1.2 : Répartition du sélénium en Amérique du Nord. Les régions hachurées sont pauvres en sélénium	13
Figure 1.3 : Cycle du sélénium en milieu aquatique	15
Figure 2.1 : Localisation du parc national du Mont-Tremblant	28
Figure 3.1 : Boîtes à moustaches montrant les concentrations moyennes de méthylmercure (TMeHg) pour les ruisseaux (TRIB), les étangs (ETANG), les lacs non stratifiés (LNS), l'épilimnion des lacs stratifié avec hypolimnion oxygéné (EPIO) ou suboxique (EPIS), l'hypolimnion des lacs oxygénés (HYPO) et l'hypolimnion des lacs suboxiques (HYPS).....	46
Figure 3.2 : Boîtes à moustaches montrant les concentrations moyennes de mercure total (THgT) pour les ruisseaux (TRIB), les étangs (ETANG), les lacs non stratifiés (LNS), l'épilimnion des lacs stratifié avec hypolimnion oxygéné (EPIO) ou suboxique (EPIS), l'hypolimnion des lacs oxygénés (HYPO) et l'hypolimnion des lacs suboxiques (HYPS).....	47
Figure 3.3 : Boîtes à moustaches montrant les concentrations moyennes de méthylmercure dans les sédiments des ruisseaux (TRIB), des étangs (ETANG), des lacs non stratifiés (LNS), des lacs stratifiés avec un hypolimnion oxygéné (LSHO) ou suboxique (LSHS)	53
Figure 3.4 : Boîtes à moustaches montrant les concentrations moyennes de mercure total dans les sédiments des ruisseaux (TRIB), des étangs (ETANG), des lacs non	

stratifiés (LNS), des lacs stratifiés avec un hypolimnion oxygéné (LSHO) ou suboxique (LSHS)54

Figure 3.5: Boîtes à moustaches montrant les concentrations de sélénium total (TSeT) pour les ruisseaux (TRIB), les étangs (ETANG), les lacs non stratifiés (LNS), l'épilimnion des lacs stratifié avec hypolimnion oxygéné (EPIO) ou suboxique (EPIS), l'hypolimnion des lacs oxygénés (HYPO) et l'hypolimnion des lacs suboxiques (HYPS).....60

Figure 3.6 : Boîtes à moustaches montrant les concentrations de sélénium total (TSeT) dans les **sédiments** des ruisseaux (TRIB), des étangs (ETANG), des lacs non stratifiés (LNS), des lacs stratifiés avec un hypolimnion oxygéné (LSHO) ou suboxique (LSHS)64

Figure 3.7: Boîtes à moustaches montrant les concentrations moyennes d'acide thioglycolique (TA) pour les ruisseaux (TRIB), les étangs (ETANG), les lacs non stratifiés (LNS), l'épilimnion des lacs stratifié avec hypolimnion oxygéné (EPIO) ou suboxique (EPIS), l'hypolimnion des lacs oxygénés (HYPO) et l'hypolimnion suboxiques des lacs (HYPS)..70

Figure 3.8 : Boîtes à moustache montrant les concentrations moyennes de glutathion (GSH) pour les ruisseaux (TRIB), les étangs (ETANG), les lacs non stratifiés (LNS), l'épilimnion des lacs stratifié avec hypolimnion oxygéné (EPIO) ou suboxique (EPIS), l'hypolimnion des lacs oxygénés (HYPO) et l'hypolimnion des lacs suboxiques (HYPS).....73

Figure 3.9 : Boîtes à moustaches représentant les concentrations moyennes de THgT (a), TMeHg (b) et de TSeT (c) pour les lacs avec ou sans colonie de castor sur leur bassin versant..76

- Figure 3.10** : Analyse canonique de redondance (ACR) de 9 descripteurs environnementaux et de 3 variables réponses pour les 19 lacs, les quatre tributaires et les cinq étangs de castors échantillonnés en août 2010.....77
- Figure 3.11** : Histogrammes montrant les concentrations de TMeHg (a) et de TSeT (b) dans l'eau pour les tributaires et les étangs du parc national du Mont-Tremblant.81
- Figure 3.12** : Boîtes à moustaches montrant les valeurs moyennes du ratio Se : Hg pour les ruisseaux (TRIB), les étangs (ETANG), l'épilimnion des lacs stratifié avec hypolimnion oxygéné (EPIO) ou suboxique (EPIS), l'hypolimnion des lacs oxygénés (HYPO) et l'hypolimnion des lacs suboxiques (HYPS).....82
- Figure 3.13**: Boîtes à moustaches montrant les valeurs moyennes du ratio Se : Hg dans les **sédiments** des ruisseaux (TRIB), des étangs (ETANG), des lacs non stratifiés (LNS), des lacs stratifiés avec un hypolimnion oxygéné (LSHO) ou suboxique (LSHS)..83

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACR	analyse canonique de redondance
chl.a	chlorophylle a
Cl-	chlorure
COD	carbone organique dissous
CYS	cystéine
DHgT	mercure total dissous
DMeHg	méthylmercure dissous
EPIO	épilimnion des lacs stratifiés avec hypolimnion oxygéné
EPIS	épilimnion des lacs stratifiés avec hypolimnion suboxique
FPM	faible poids moléculaire
GSH	glutathion
Hg	mercure
Hg(0) ou Hg ⁰	mercure élémentaire
Hg(II) ou Hg ²⁺	mercure inorganique
HgSe	sélénure de mercure
HgT	mercure total
HgTSED	mercure total dans les sédiments
HYPO	hypolimnion oxygéné
HYP	hypolimnion suboxique
HSe ⁻	ion de sélénure d'hydrogène
LNS	Lac non stratifié
LSHO	lac stratifié avec hypolimnion oxygéné
LSHS	lac stratifié avec hypolimnion suboxique
MeHg	méthylmercure
MeHgSED	méthylmercure dans les sédiments
MPA	acide 3-mercaptopropionique
n	effectif
OD	oxygène dissous
p	probabilité
pH	potentiel d'hydrogène

PNMT	parc national du Mont-Tremblant
r	coefficient de corrélation linéaire de Pearson
ROS	espèce réactive d'oxygène
Se	sélénium
Se(II) ou Se ²⁻	séléniure
Se(IV) ou Se ⁴⁺	sélénite
Se(VI) ou Se ⁶⁺	sélérate
SeT	sélénium total
SeTSED	sélénium total dans les sédiments
TA	acide thioglycolique
THgT	mercure total dissous et particulaire
TMeHg	méthylmercure total dissous et particulaire
<i>t</i> -test	test de Student

REMERCIEMENTS

Merci à Marc Amyot, mon directeur de recherche pour ses conseils et ses commentaires si précieux.

Merci à mon codirecteur, Richard Carignan, pour m'avoir donné la liberté du choix de mon projet.

Merci à mon amoureux Philippe Langevin, de m'avoir encouragée, mais surtout supportée le long de ma maîtrise. Tu as toujours été là pour me remonter le moral à coups de bols de crème glacée. Merci d'avoir partagé mes joies et mes tristesses. Je t'aime.

Merci à Melissa Greene, pour ta présence, ton écoute et ta compassion! On aura passé au travers ensemble. Je pense que si tu n'avais pas été là, je n'aurais peut-être pas fini aujourd'hui. Je t'en dois une!

Merci spécial à Dominic Bélanger, le mâle alpha du labo, qui connaît tellement ses machines et avec qui l'on passe toujours du bon temps dans le laboratoire entre deux analyses de méthylmercure.

Merci à Tania Perron de m'avoir accompagnée dans le merveilleux parc du Mont-Tremblant pour un terrain rushant, mais tout de même amusant.

Merci aux autres membres du laboratoire Amyot, Catherine Girard, Justine Desjardins, Ousseni Ouedraogo et tous les autres, pour votre présence ou vos conseils.

Merci au personnel du parc du Mont-Tremblant pour leur aide et leur soutien logistique.

Merci à Hugues Tennier de m'avoir ouvert les portes du parc et de m'avoir aidée à trouver des lacs et des étangs de castor.

Un merci spécial à Émilie Dorion et Daniel Savard pour m'avoir fait si gentiment visiter le parc sous un angle différent.

Merci à l'équipe Carignan, pour m'avoir prêté un YSI et pour les moments de folie vécus lors de mes passages à la station de biologie des Laurentides.

Merci au personnel de la station de biologie des Laurentides : Éric, Jacques, Daniel, Murielle et Brigitte.

Merci au GRIL pour leur soutien financier.

Merci aux membres du jury d'évaluation de ce mémoire.

À Philippe et Mélissa

Pour être les complices de ma vie quotidienne

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 ORGANISATION DE L'INTRODUCTION

Ce projet de maîtrise porte sur la relation entre le mercure, le sélénium et les thiols dissous dans les eaux de surface du parc national du Mont-Tremblant (PNMT) (Laurentides, Québec). La première partie de l'introduction portera sur la problématique du mercure, en passant par son origine et les caractéristiques qui entourent les différentes espèces de mercure. Viendront par la suite les études portant sur les concentrations de mercure dans les milieux humides créés par les castors, les lacs et les rivières.

La deuxième partie de l'introduction décrira les sources et les caractéristiques du sélénium dans l'environnement ainsi que son action antagoniste sur le mercure. Le sélénium peut avoir une action antagoniste sur le mercure en limitant sa toxicité dans les tissus des organismes et en limitant la disponibilité du mercure pour la méthylation.

La section suivante portera sur les thiols, leurs origines, leurs caractéristiques ainsi que leurs interactions avec le mercure. Les thiols peuvent jouer un rôle important dans la méthylation du mercure, en formant des complexes qui facilitent le transport du mercure dans les bactéries sulfato-réductrices responsables de la méthylation.

1.2 LE MERCURE

1.2.1 Origines et caractéristiques des formes de mercure

Le mercure peut se retrouver sous différentes formes dans l'environnement. Le *mercure élémentaire* (Hg^0 ou $\text{Hg}(0)$) est la forme dominante dans l'atmosphère (Driscoll et al. 2007). Puisque le Hg^0 est volatil et que son temps de résidence dans l'atmosphère est relativement long (d'une demi-année à deux ans), il peut voyager sur de longues distances (plusieurs milliers de kilomètres) (Driscoll et al. 2007). Cette forme est présente naturellement dans la croûte terrestre et peut être introduite dans l'atmosphère par le volcanisme (Seigneur et al. 2004). Le Hg^0 a également une origine anthropique. On le retrouve dans les rejets atmosphériques des centrales thermiques, dans les rejets de centres d'incinération de déchets, dans les matériaux électriques, comme les lampes fluorescentes et plusieurs types de piles (Eisler 2006; Driscoll et al. 2007).

Le *mercure divalent* (Hg^{2+} ou $\text{Hg}(\text{II})$) peut provenir d'une réaction d'oxydation entre le mercure élémentaire et l'ozone (ou d'autres oxydants) présent dans l'atmosphère. Sous cette forme, le mercure retombe sur la surface terrestre par les précipitations liquides et solides (Downs et al. 1998). Étant donné qu'il a une affinité particulière pour le soufre, il peut former des composés stables (HgS) qui influenceront la disponibilité du mercure pour les réactions de méthylation (Fitzgerald & Lamborg 2001). Le *mercure inorganique* regroupe le mercure divalent et le mercure élémentaire.

Une des principales formes toxiques du mercure est le *méthylmercure*, ou *monométhylmercure* (MeHg). Cette forme organique peut provenir de la transformation par les bactéries sulfato-réductrices du mercure inorganique (Fitzgerald & Lamborg 2001). Le méthylmercure se bioaccumule dans les tissus des organismes vivants et est

bioamplifié dans la chaîne trophique. Le facteur de bioconcentration du MeHg (concentration du contaminant dans l'organisme par rapport à sa concentration dans l'eau) augmente avec le niveau trophique et peut aller à plus de 10 millions dans les tissus des organismes du haut de la chaîne alimentaire, comme les poissons piscivores (Driscoll et al. 2007). Le méthylmercure peut causer des dommages au système nerveux central, causant des troubles d'alimentation, de comportements ou de reproduction (Wolfe et al. 1998). Le mercure total (HgT) regroupe les formes inorganiques et organiques du mercure. Le MeHg représente une petite fraction du mercure total dans les écosystèmes aquatiques (Mason et al. 1998).

1.2.2 Retenues de castor et milieux humides, sources de méthylmercure

Les populations de castors ont subi diverses pressions au cours de l'histoire. Elles ont presque frôlé l'extinction au début du 20^e siècle (Naiman et al. 1988), mais grâce à des mesures de conservation efficaces, une diminution de la pression exercée par la chasse et par une moins grande présence de leurs prédateurs, les populations ont pu se rétablir. L'effectif des populations de castor s'estime entre six et douze millions d'individus répartis sur toute l'Amérique du Nord (Naiman et al. 1988; Rosell et al. 2005).

Rosell et al. (2005) ont montré que le castor est un ingénieur écologique, car il modifie le ruisseau où il y installe une digue. Cette construction, en plus de modifier la physicochimie de l'eau (changement dans les concentrations d'azote et de phosphore et diminution de l'oxygène dissous), peut entraîner des changements dans la communauté spécifique des plantes et des organismes aquatiques.

Aussi, Gurnell (1998) a montré que la création d'une digue par les castors cause une accumulation des sédiments dans l'étang, et par le fait même, une augmentation des quantités de matières organiques et de carbone organique dissous (COD). Il a également montré que l'accumulation de matières organiques stimule la décomposition bactérienne et que les processus biogéochimiques anaérobies sont ainsi favorisés en raison de la diminution de l'oxygène dans l'étang.

En ce sens, l'étude réalisée par Roy et al. (2009a) a montré que les milieux humides créés par les castors représentaient des sites importants de méthylation du mercure dans les ruisseaux. En effet, les concentrations de mercure total et de méthylmercure étaient beaucoup plus élevées dans les étangs de castor que dans leurs émissaires (respectivement 1,6 et 5,8 fois plus élevées) et ce, à des distances allant à plus de 150 mètres en aval de la retenue de castor. Les concentrations de MeHg retrouvées dans ces milieux semblaient plus élevées que dans les autres milieux aquatiques naturels du nord-est de l'Amérique du Nord (Tableau 1.1). Aussi, les jeunes retenues de castors (moins de 10 ans) avaient des concentrations de MeHg supérieures aux vieilles retenues (plus de 20 ans) (Roy et al 2009b). Ces dernières constituaient tout de même une source de MeHg pour les ruisseaux en aval puisque les conditions pour la méthylation du mercure y étaient toujours rencontrées. Cependant, comme démontré par Driscoll et al (1998), les retenues de castors, peu importe leur âge, agissent comme un lieu de stockage du mercure inorganique. Les étangs de castor semblent donc être des « points chauds » de contamination en MeHg dans les écosystèmes aquatiques naturels. Il devient alors intéressant de savoir si ce mercure peut voyager dans le réseau hydrique et influencer les

concentrations de MeHg dans les lacs contenant des étangs de castor dans leur bassin versant.

Ainsi, Castro et al. (2007) et Guentzel (2009) ont suggéré que les milieux humides avaient un impact significatif sur les concentrations de mercure dans les rivières et les poissons, en montrant que les concentrations de mercure dans l'eau et dans les poissons étaient reliées au pourcentage de milieux humides dans le bassin versant. Dans l'étude réalisée par Castro et al. (2007), la rivière avec le plus haut pourcentage de milieux humides avait des concentrations de méthylmercure en moyenne 10 fois plus élevées que les autres rivières sans milieu humide, tandis que dans celle de Guentzel (2009), les concentrations de mercure total étaient trois fois plus grandes dans les poissons des lacs influencés par des milieux humides.

Tableau 1.1 : Concentrations moyennes de MeHg (dissous et particulaire) dans diverses études dans le nord-est de l'Amérique du Nord.

Études	Localisation	Type de milieu	MeHg (ng L ⁻¹)	Max	Min	n
Roy et al. 2009a	Laurentides	Étangs	1,2	4,3	0,1	17
Driscoll et al. 1998	Adirondack, USA	Étangs et ruisseaux	0,2	0,4	0,1	2
Watras et al. 1995	Wisconsin, USA	Lacs	0,27	2,2	0,04	45
Dennis et al. 2005	Amérique du Nord (nord-est)	Lacs et rivières	0,3	3,12	0,01	277
Watras et al. 2005	Wisconsin, USA	Lacs avec milieux humides	0,30	0,31	0,29	2
St-Louis et al. 1994	Ontario, Canada	Lacs expérimentaux	0,22	0,63	0,03	68
Castro et al. 2007	Maryland, USA	Rivières	0,17	2,08	0,02	4

1.2.3 Le mercure dans les lacs et les rivières

Certaines variables peuvent expliquer les concentrations et la spéciation de mercure dans les lacs : l'anoxie dans la zone hypolimnétique, la concentration de COD ou le pourcentage de milieux humides dans le bassin versant du lac. Des concentrations plus élevées de MeHg sont généralement observées dans l'hypolimnion des lacs en comparaison de leur épilimnion (Herrin et al. 1998; Castro et al. 2002; Watras et al. 2005) car l'absence d'oxygène dans l'hypolimnion favoriserait l'activité des bactéries sulfato-réductrices (Herrin et al. 1998). Les concentrations de mercure total et de méthylmercure mesurées dans les lacs de l'Amérique du Nord sont corrélées positivement avec celles de carbone organique dissous (Brigham et al. 2009; Dennis et al. 2005), puisque le mercure dissous possède une affinité particulière pour le COD (Dittman et al. 2010). Dennis et al. (2005) ont également montré que certaines zones du nord-est de l'Amérique du Nord étaient plus contaminées au méthylmercure que les autres. Ces «points chauds» de contaminations (Figure 1.1) sont des lacs ou des rivières des régions très urbanisées (près de Boston ou de Portland) ou des régions avec beaucoup de milieux humides. Cependant, la moyenne des concentrations de méthylmercure retrouvées dans les lacs et rivières échantillonnés par Dennis et al. (2005) ($0,30 \text{ ng L}^{-1}$) est nettement inférieure à la concentration moyenne retrouvée dans les étangs de castors des Laurentides, mesurée par Roy et al. (2009a) ($1,2 \text{ ng L}^{-1}$).

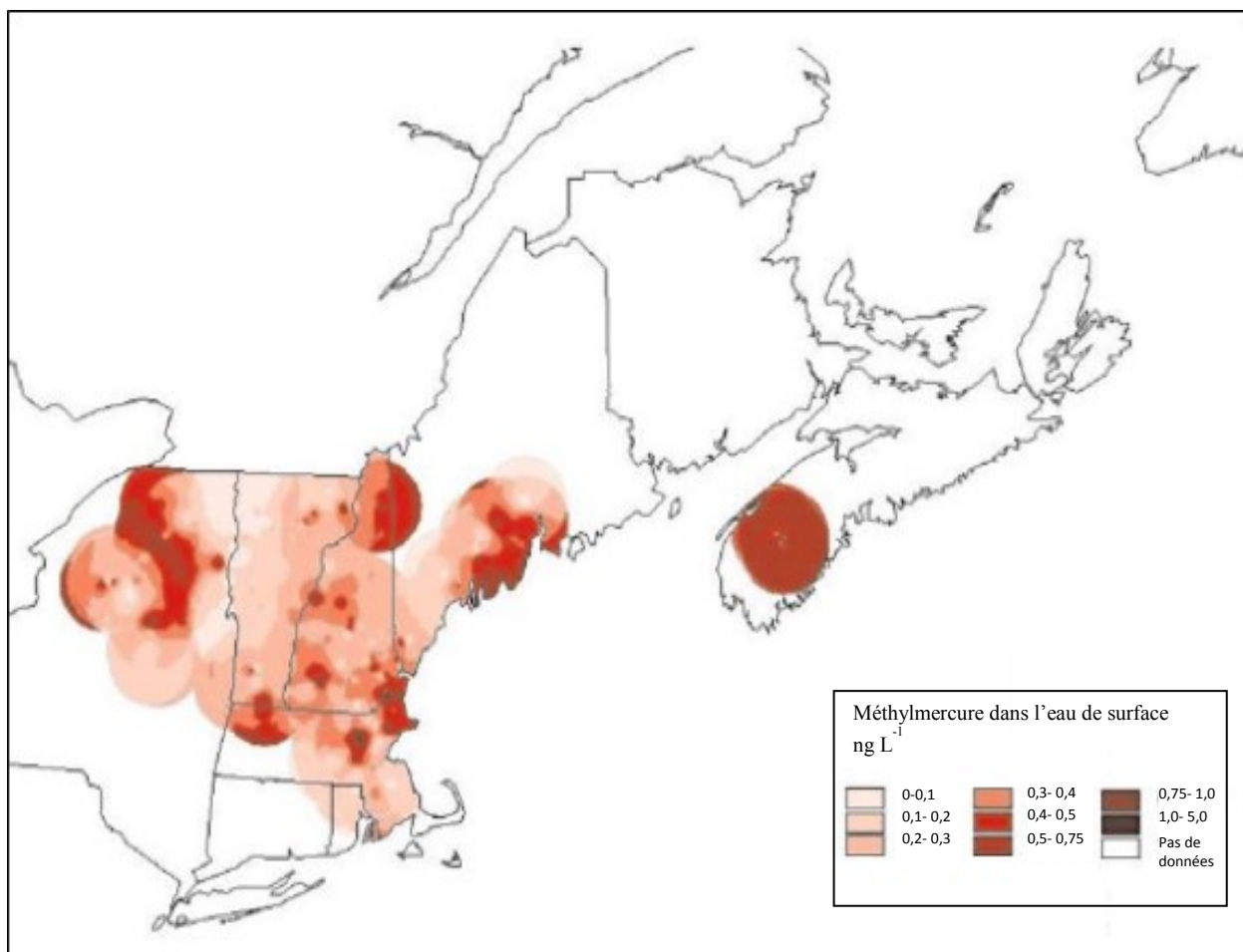


Figure 1.1 : Distribution du méthylmercure total durant la fin du printemps et l'été dans les eaux de surface du nord-est de l'Amérique du Nord (modifié de Dennis et al. 2005)

1.3 LE SÉLÉNIUM

1.3.1 Caractéristiques du sélénium

Dans l'environnement, le sélénium peut avoir différents états d'oxydation : sélénium élémentaire (Se^0), séléniure (Se^{2-} ou Se(II)), sélénite (SeO_3^{2-} ou Se(IV)) et sélénate (SeO_4^{2-} ou Se(VI)) (Belzile et al. 2006; Lidman et al. 2011). Il existe également des composés organiques du sélénium, comme la sélénométhionine, la sélénocystéine ou le méthylséléniure (Masscheleyn & Patrick, 1993). Le sélénium total (SeT) regroupe tous ses états d'oxydations et ses formes organiques. Selon le milieu (aérobie ou anaérobie), en fonction du pH et du potentiel redox, le sélénium se retrouvera sous des états d'oxydation distincts ayant des propriétés chimiques et biologiques différentes (Tableau 1.2) (Masscheleyn & Patrick 1993). Le Se(IV) , le Se(VI) ou les formes organiques sont plus facilement assimilables par les organismes vivants et plus susceptibles de se bioaccumuler que le sélénium élémentaire ou le séléniure (Barceloux 1999; Lemly 1999). Tout comme pour le mercure, les différentes formes de sélénium peuvent être absorbées par les organismes aquatiques principalement par la diète, mais aussi directement par l'eau (Hamilton 2004; Watras et al. 1998; Yang et al. 2008). Le sélénium a la capacité de se bioaccumuler et de se bioamplifier, il peut donc représenter une menace pour les organismes vivants. Le sélénium a un rôle à double tranchant. D'une part, il a des fonctions essentielles dans les organismes vivants car en plus d'entrer dans la composition de certaines protéines, le sélénium a une fonction immunitaire et des propriétés antioxydantes (Brown & Arthur, 2007). D'autre part, le sélénium peut être toxique en plus fortes concentrations (plus de $5\mu\text{g g}^{-1}$ dans les tissus des organismes) (Yang et al. 2010) et même entraîner, chez les poissons par exemple,

des conséquences graves et létales (Hamilton 2004). Il existe quatre niveaux de concentration de sélénium pouvant affecter les activités biologiques des êtres vivants (Tableau 1.3).

Tableau 1.2 : Propriétés chimiques et biologiques des différentes espèces du sélénium selon les conditions du milieu (milieu oxygène ou anoxique) (adapté de Masscheleyn & Patrick 1993).

Condition du milieu	Espèces chimiques	Propriétés chimiques et biologiques
Milieu oxygéné	Se(VI) Se(IV)	Ces deux formes sont solubles et facilement assimilables par les organismes vivants. Le Se(VI) est la forme la plus stable dans ce type de milieu.
Milieu modérément oxygéné	Se(IV) Se(VI)	On retrouve le Se(IV) et le Se(VI), mais c'est le Se(IV) qui est le plus stable dans cet environnement.
Milieu anoxique	Se(IV) Se(0) Se(II)	Le Se(VI) n'est plus détectable et la concentration de Se(IV) diminue. On retrouve en majorité le Se(0) qui est une forme insoluble et difficilement assimilable par les organismes. Dans les milieux plus acides (pH < 4), on retrouve Se(II) qui est insoluble et difficilement assimilable.

Tableau 1.3 : Concentrations de sélénium total dans la diète et effet sur les organismes vivants (adapté de Hamilton 2004 et Yang et al. 2008)

Concentration SeT	Niveaux de concentration	Effet sur les organismes vivants
< 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)	Carence	Déficiencia immunitaire
> 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)	Concentration requise	Croissance et développement normal
~ 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)	Concentration modérée	Stockage du sélénium en trop et maintien des fonctions homéostatiques
> 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)	Concentration toxique	Effet toxique, difformité, réduction de la survie, réduction de la croissance

1.3.2 Sources de sélénium dans l'environnement

On le retrouve en abondance dans les sols alcalins des zones climatiques plus arides, dans les zones agricoles, dans l'air à proximité des usines de combustion de charbon et de fusion de différents métaux, ainsi que près des volcans actifs (Lemly, 2004; Marier et Jaworski, 1983; Hamilton 2004; Barceloux, 1999). Les mines polluent les systèmes aquatiques par la lixiviation de l'eau provenant des résidus miniers. Dans le cas des fonderies, le minerai est chauffé pour séparer les métaux recherchés. Durant le processus de fusion, le sélénium est volatilisé et se retrouve dans l'air sous forme de vapeur. Le sélénium est aussi présent dans les cendres émises par les centrales thermiques (Lemly, 2004). Le sélénium volatil se retrouve dans l'atmosphère et retombe sous forme de précipitations solides ou humides dans les systèmes terrestres et aquatiques (Lemly, 2004). Le sélénium peut se retrouver dans les sols, provenant de la roche-mère où il est associé à des minéraux sulfurés (Barceloux, 1999).

À travers le monde, les zones contaminées au sélénium sont à proximité des usines de combustion du charbon, mais aussi près des mines ou des fonderies de métaux d'or, de cuivre ou d'argent. Au Québec et en Ontario, la principale source anthropique de sélénium dans l'environnement est représentée par les mines et les fonderies. Dans l'Ouest canadien, c'est l'utilisation du charbon qui cause un problème de contamination au sélénium. Dans le sud des États-Unis, au Mexique et dans le nord de l'Afrique, le sélénium est amené dans les systèmes aquatiques par les systèmes d'irrigation de l'agriculture et contamine les poissons et les oiseaux (Lemly, 2004).

1.3.3 Le sélénium au Canada

La concentration moyenne dans la croûte terrestre est entre 0,1 et 2 $\mu\text{g Se g}^{-1}$, mais dans les zones sélénifères (centre et sud-ouest des États-Unis, centre du Canada, nord de l'Afrique) les concentrations peuvent aller jusqu'à 1200 $\mu\text{g Se g}^{-1}$ (Barceloux, 1999). Le sélénium est retrouvé en faible abondance dans les sols au Québec et en Ontario (Figure 1.2). Selon Environnement Canada (1992), les concentrations de sélénium retrouvées dans les eaux de surface canadiennes varient de 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ à 4 $\mu\text{g L}^{-1}$. Cependant, certaines régions du Canada sont considérées comme étant polluées par le sélénium (Lemly 2004). L'eau de surface dans les prairies canadiennes, zone où le sélénium est retrouvé en abondance dans les sols, contient des concentrations de sélénium total allant de 0,38 à 11,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Hu et al. 2009). Dans les lacs de l'Ontario situés près des fonderies de cuivre à Sudbury, les concentrations de sélénium dans l'eau varient de 0,10 à 0,43 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Yang et al. 2010).

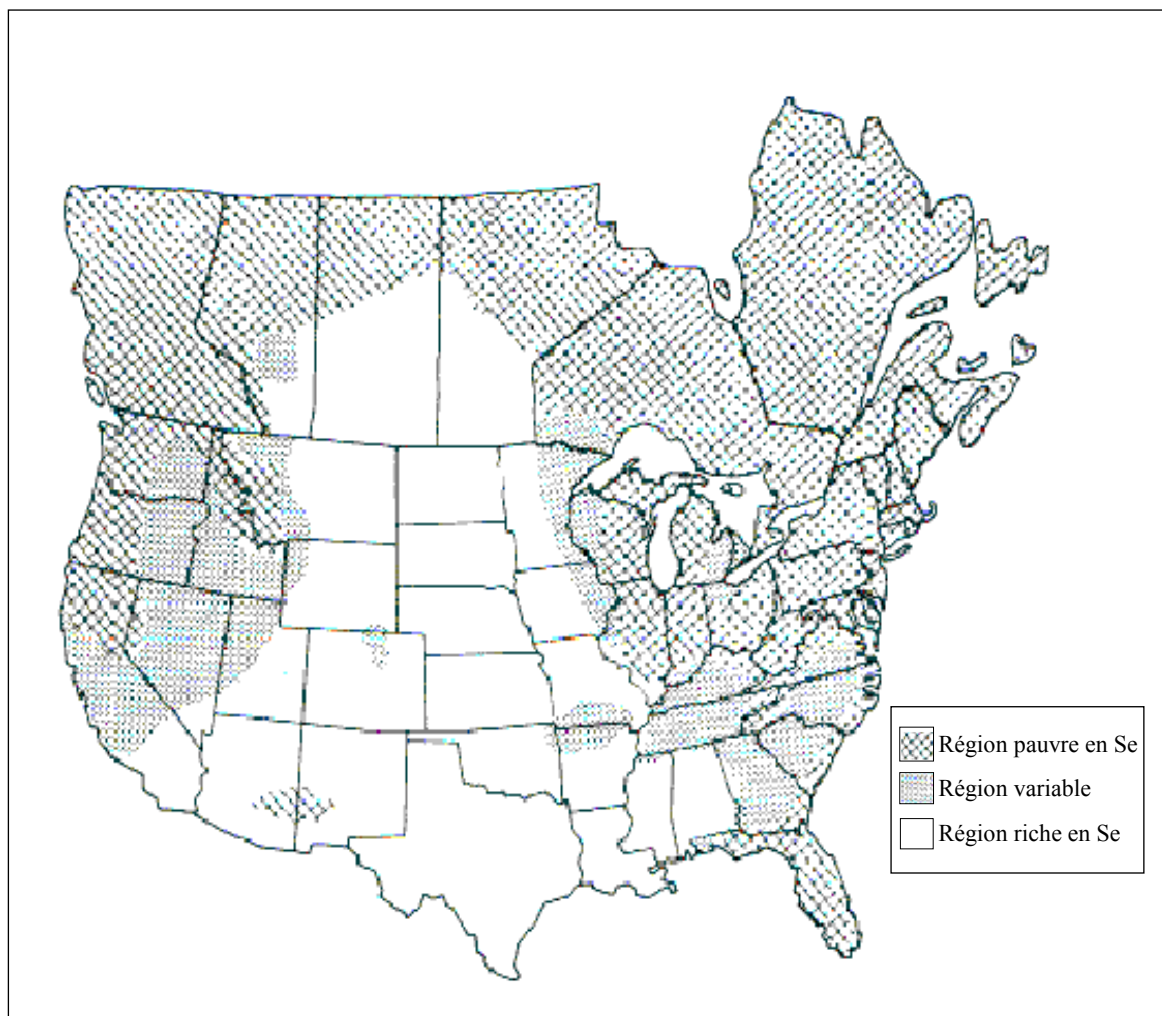


Figure 1.2 : Répartition du sélénium en Amérique du Nord. Les régions hachurées sont pauvres en sélénium (80% du fourrage et des grains contiennent $< 0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ Se). Les régions avec des points ont des concentrations variables en Se (50% $> 0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ Se). La région blanche est riche en sélénium (80% des fourrages contiennent $> 0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ Se) (Modifié de Simpson, 2003).

1.3.4 Le cycle du sélénium dans les écosystèmes aquatiques

Le sélénium peut suivre différents chemins et se retrouver sous différentes formes dans l'environnement aquatique (Figure 1.3) (Lemly, 1999). Premièrement, le sélénium provenant de l'excrétion des plantes ou de la faune aquatique peut être retrouvé en solution dans la colonne d'eau sous les états d'oxydation Se(IV) et Se(VI) et sous les formes organiques. En second lieu, le Se peut être absorbé directement dans l'eau ou ingéré par les organismes vivants et ainsi se bioaccumuler. Aussi, dans la zone anoxique d'un plan d'eau, le sélénium peut être réduit, absorbé ou complexé à des particules (matières organiques, argile, carbone organique, fer, etc.) et coprécipiter vers les sédiments. Grâce à ces processus d'immobilisation du sélénium, jusqu'à 90 % du sélénium est retenu dans les sédiments (Lemly, 1999). Les tissus morts des animaux et des plantes peuvent également venir enrichir le réservoir de sélénium présent dans les sédiments. L'activité microbienne peut transformer le sélénium en méthylsélénure qui est volatil (Lidman et al. 2011).

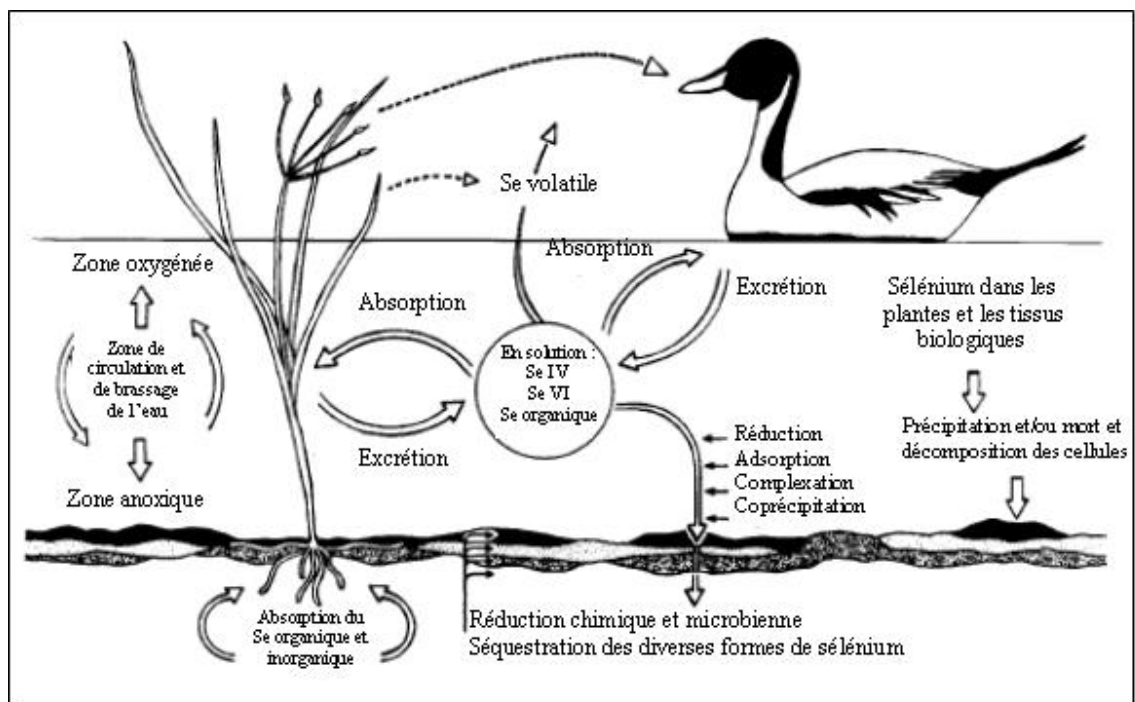


Figure 1.3 : Cycle du sélénium en milieu aquatique (modifié de Lemly 1999).

1.3.5 Action antagoniste du sélénium sur le mercure

Le sélénium peut agir de plusieurs manières sur le MeHg en limitant la biodisponibilité du mercure inorganique dans les sédiments des milieux aquatiques. Sous des conditions anoxiques, le sélénium peut se transformer en ion de sélénure d'hydrogène (HSe^-) pour ensuite se lier avec le Hg^{2+} pour former du sélénure de mercure (HgSe) (Yang et al., 2010). Le mercure inorganique serait, par conséquent, rendu indisponible pour sa méthylation par la communauté microbienne.

Ensuite, au niveau cellulaire, le sélénium agit comme un agent détoxifiant en limitant le stress oxydatif créé par le MeHg et le Hg^{2+} à l'intérieur des cellules des êtres vivants (Yang et al. 2008). Premièrement, le Hg^{2+} perturbe l'activité des mitochondries et

1.3.6 Études sur la relation antagoniste Se-Hg dans les milieux aquatiques

Yang et al. (2010) ainsi que Chen et al. (2001) ont démontré qu'il existait une relation proportionnelle entre les concentrations de sélénium total retrouvées dans l'eau et dans les tissus des poissons et qu'il y avait une bioaccumulation du sélénium dans les organismes vivants. Ces études ont également évalué les concentrations de mercure et de sélénium dans les poissons à travers un gradient de concentration de sélénium dans l'eau. Les lacs situés près des usines de fonderies de métaux, dans la région de Sudbury, représentaient des sites avec des concentrations élevées de sélénium. Aussi, plus la distance (en kilomètre) augmentait entre les lacs et la région des fonderies, plus les concentrations de SeT étaient faibles. Toutefois, les études mentionnées précédemment n'ont pas trouvé de relation entre les concentrations de mercure total et de sélénium total dans l'eau, mais montraient plutôt des relations inversement proportionnelles entre les concentrations de mercure total et de sélénium total dans les tissus des poissons (Chen et al. 2001; Peterson et al. 2009; Yang et al. 2010) ou entre les concentrations de méthylmercure dans les tissus des poissons et le sélénium total dans l'eau des lacs (Belzile et al. 2006). Aussi, il semblerait qu'à partir d'un seuil de 300 ng L^{-1} de SeT dans l'eau des lacs, il y ait une diminution significative du pourcentage de méthylmercure par rapport au mercure total (MeHg/HgT) dans les tissus des muscles, du cerveau et du foie des jeunes dorés (*Stizosedion vitreum*) (Yang et al. 2010). Une autre étude (Jardine & Kidd, 2011) a montré que sur une base molaire, les organismes des niveaux trophiques inférieurs colonisant les ruisseaux du Nouveau-Brunswick (Canada) avaient des concentrations de sélénium dans leurs tissus supérieures aux concentrations de mercure ($\text{Se} : \text{Hg} > 1$), tandis que dans les organismes du haut de la chaîne alimentaire, les concentrations de sélénium étaient inférieures à celles du mercure ($\text{Se} : \text{Hg} < 1$). Ces

organismes supérieurs ne seraient donc pas protégés des effets néfastes du mercure par le sélénium dans ces milieux aquatiques.

Dans un autre ordre d'idée, Mercone et al. (1999) ont réalisé des profils de sélénium et de mercure dans les sédiments des fonds marins. Cette étude a démontré que les pics de concentrations de mercure coïncidaient avec ceux du sélénium. Des processus d'immobilisation semblables retiendraient ces éléments dans les sédiments et ces derniers pourraient y persister durant des milliers d'années. Puisque ces éléments peuvent être retrouvés naturellement dans l'environnement ou provenir de sources anthropiques similaires, il semble logique qu'ils soient associés dans l'eau ou dans les sédiments.

1.4. LES THIOLS

1.4.1 Origines et caractéristiques des thiols

Les thiols sont composés de molécules de carbone ayant un groupement sulfhydryle (S-H) (Koval, 2005). Originellement, ils étaient nommés « mercaptan », mot d'étymologie latine signifiant « qui capte le mercure ». Les thiols ont des fonctions biologiques importantes, en entrant dans la composition des acides aminés, des protéines et des enzymes (Koval, 2005), ils permettent la prévention du stress oxydatif et peuvent agir de concert avec le sélénium comme agent détoxifiant contre les métaux traces (Hu et al. 2006). Certains thiols sont utilisés dans le domaine industriel. Ils peuvent servir d'additifs aux gaz incolores et inodores (comme le propane) afin de détecter les éventuelles fuites. Ils sont également utilisés comme intermédiaire de synthèse dans les insecticides, les fongicides, les colorants ou les produits pharmaceutiques ou cosmétiques (produits capillaires). Ils peuvent également être utilisés dans la synthèse de caoutchouc et de matières plastiques (Stellman 2002).

Les thiols peuvent être formés par différentes voies dans l'environnement : par la synthèse ou la dégradation de protéines par la communauté microbienne, par la dégradation d'acides aminés contenant du soufre (Zhang et al. 2004), par la mort des cellules phytoplanctoniques ou par les activités de broutage du zooplancton (Hu et al. 2006; Al-Farawati & Van Den Berg 2001).

Dans la phase dissoute en eau douce, Hu et al. (2006) ainsi que Zhang et al. (2004) ont mesuré un nombre limité de thiols biogéniques de faibles poids moléculaires (FPM) : l'acide thioglycolique (TA), le glutathion (GSH), la cystéine (CYS) et l'acide 3-

mercaptopropionique (MPA) (Zhang et al. 2004; Hu et al. 2006). Le GSH est le thiol de FPM le plus abondant dans les animaux, les plantes et les bactéries (Tang et al. 2000; Ubuka, 2002). La cystéine est un acide aminé et peut entrer dans la composition des protéines (Ubuka, 2002). Le MPA proviendrait de la biodégradation de protéines contenant du soufre et il serait présent dans les sédiments riches en matières organiques (Vairavamurthy, 2000). Les thiols représentent un faible pourcentage du carbone organique dissous, soit moins d'un pour cent (Ravichandran, 2004).

1.4.2 Interaction des thiols avec le mercure

En plus d'avoir des fonctions biologiques importantes au niveau cellulaire, les thiols peuvent également faciliter l'absorption du mercure inorganique en se complexant avec ce dernier. Ce complexe Hg(II)-thiol serait consommé par un mécanisme de transport actif par les bactéries réductrices du soufre ou du fer (Schaefer et al. 2011). Cette absorption de mercure inorganique est suivie d'une exportation de mercure sous la forme de méthylmercure, probablement pour réduire la toxicité du mercure à l'intérieur des micro-organismes (Schaefer et al. 2011). Par exemple, il a été démontré, particulièrement pour la cystéine (CYS), que le complexe Hg(II)-CYS était rapidement assimilé par les bactéries et efficacement méthylé. Cependant, dans le cas de la cystéine, les résultats dépendaient de la concentration ambiante de ce thiol : entre 0 et 100 nmol de CYS, les taux de méthylation augmentaient avec la concentration de cystéine, cependant, au-delà d'une concentration de 100 nmol de CYS, les taux de méthylation diminuaient avec l'augmentation des concentrations de ce thiol (Schaefer & Morel 2009).

1.4.3 Études récentes sur les thiols dans les écosystèmes aquatiques

Quelques études sur les thiols portent sur les concentrations retrouvées dans les milieux marins ou saumâtres (Matrai & Vetter 1988; Tang et al. 2000; Al-Farawati & Van Den Berg 2001; Tang et al. 2004) ou dans les écosystèmes d'eau douce (Zhang et al. 2004; Hu et al. 2006). Dans les écosystèmes marins ou côtiers, les concentrations maximum de thiols étaient inférieures à 7 nmol L^{-1} . Dans ces milieux, les concentrations de thiols semblaient généralement corrélées avec les concentrations de chlorophylle a (Matrai & Vetter, 1988; Al-Farawati & Van Den Berg, 2001).

Deux principales études portaient plutôt sur des concentrations de thiols dissous dans des systèmes d'eau douce en Amérique du Nord. La première étude, réalisée par Zhang et al. (2004) concernait les concentrations de thiols dans trois milieux humides du Canada : région du lac St-Pierre (Québec), région des lacs expérimentaux (Ontario) et dans la région des Prairies canadiennes (Manitoba). Ils ont mesuré les concentrations de thiols (TA, MPA, CYS, GSH) dans l'eau poreuse des sédiments. Les concentrations des différentes espèces de thiols variaient entre les sites, allant de 5 nmol L^{-1} à plus de 100 nmol L^{-1} .

Les thiols ont également une implication importante dans la spéciation du MeHg dans les milieux humides, puisque le méthylmercure a une affinité particulière pour les groupements S-H. En effet, il a été démontré que lorsque les concentrations de glutathion, d'acide thioglycolique et de cystéine, dans l'eau interstitielle des sédiments, excédaient 10 nmol L^{-1} , il y avait la formation d'un complexe MeHg-thiol. En effet, à l'interface eau-sédiment, 50 % du MeHg était sous une forme MeHg-Cystéine et l'autre moitié sous la forme MeHg-sulfure (Zhang et al. 2004). Le GSH et le méthylmercure

peuvent également covarier dans les milieux humides (Zhang et al. 2004). Cependant, dans cette étude, le COD n'a pas été considéré comme un complexant lors de leur modélisation. Dans les milieux recevant le COD des milieux humides ou du sol, le mercure inorganique est complexé majoritairement avec le carbone organique dissous. Dans les cas où le mercure proviendrait majoritairement des dépôts atmosphériques, il serait plutôt lié avec une petite fraction de la matière organique contenant des thiols (Ravichandran, 2004).

La deuxième étude, effectuée par Hu et al. (2006), portait sur la présence de thiols dissous dans sept lacs du Connecticut (États-Unis). L'acide 3-mercaptopropionique a été détecté dans tous les lacs avec une moyenne de 2 à 3 nmol L⁻¹. Cependant, un des lacs avait une concentration de MPA allant jusqu'à plus de 100 nmol L⁻¹. Le GSH a été détecté dans un seul des lacs à une concentration inférieure à 3 nmol L⁻¹. Le glutathion était également corrélé positivement avec la chlorophylle a. Cette corrélation suggère une origine phytoplanktonique pour le glutathion (Hu et al. 2006).

1.5 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Considérant les recherches qui ont été réalisées sur le sélénium et le mercure dans les écosystèmes aquatiques d'eau douce, le sélénium revêt une importance capitale dans la dynamique et la toxicité du mercure en limitant sa biodisponibilité ou sa toxicité pour les organismes vivants. Les études existantes ne concernent pas les lacs naturels du Québec, elles concernent plutôt des systèmes pollués près des centres urbains. Quant aux thiols, les recherches les concernant sont peu nombreuses et portent sur un petit nombre de systèmes aquatiques. Les thiols sont importants dans le processus de méthylation du mercure et méritent également une attention particulière.

L'objectif principal de cette recherche est d'établir les concentrations de mercure et de sélénium total dans les eaux de surface du parc national du Mont-Tremblant (PNMT) afin d'estimer le rôle potentiel du sélénium comme élément protecteur.

Le second objectif est de déterminer si la présence du castor dans le bassin versant et les variables physico-chimiques comme le COD, le sulfate, le pH ou la présence d'une stratification thermique sont reliées aux concentrations de mercure (MeHg et HgT) et de sélénium dans l'eau des lacs, tant dans l'hypolimnion que dans l'épilimnion, dans les étangs et les ruisseaux.

Finalement, **le troisième objectif** est de déterminer la relation entre les thiols et le mercure (MeHg et HgT) dans les lacs, les étangs et les tributaires.

1.6 HYPOTHÈSES

Premièrement, puisque le PNMT est éloigné des sources ponctuelles de pollution, le sélénium total devrait être retrouvé en faibles concentrations. Étant présents naturellement dans l'eau et dans les sols, et pouvant voyager par voies atmosphériques par des émissions naturelles ou anthropiques, le sélénium et le mercure devraient être corrélés dans l'eau et dans les sédiments.

Pour ce qui est des variables environnementales, les concentrations de mercure étant généralement corrélées avec les concentrations de carbone organique dissous (COD), cette variable environnementale devrait être celle qui explique le mieux les concentrations de mercure dans l'eau des lacs, des étangs et des tributaires. De plus, les lacs ayant des étangs de castor dans leur bassin versant devraient avoir des concentrations de mercure plus élevées que ceux qui n'en contiennent aucun puisque les étangs de castor représentent des lieux contaminés au MeHg.

Finalement, puisque les thiols peuvent favoriser la méthylation du mercure, il devrait exister une corrélation entre les espèces de thiol et le méthylmercure dans les différents écosystèmes aquatiques du parc national du Mont-Tremblant.

Pour répondre à ces objectifs et vérifier mes hypothèses, j'ai analysé divers échantillons d'eau et de sédiments prélevés dans les étangs de castors, les tributaires et à deux profondeurs dans les lacs (à la surface et près des sédiments).

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE

2.0 MÉTHODOLOGIE

2.1 Design expérimental de l'échantillonnage du 02 août au 26 août 2010.

2.1.1 Description du site d'échantillonnage

La campagne d'échantillonnage a eu lieu au parc national du Mont-Tremblant, situé dans les Laurentides, à environ une heure trente de Montréal (Figure 2.1). Le parc fut intégré à la société des établissements de plein-air du Québec (Sépaq) en 1981, en vertu de la loi sur les parcs adoptée en 1977. Les coupes forestières qui ont sévi dans le parc durant les années 50 et jusqu'en 1970 ont fortement perturbé le paysage. Le parc a une superficie de 1510 km². On y retrouve près de 400 lacs et six grandes rivières. Il se situe dans un domaine d'érablière à bouleau jaune. Cependant, ce domaine feuillu représente celui qui est le plus nordique au Québec. On y retrouve donc une forte présence de conifères tels le sapin baumier et les épinettes (Roy et al. 2009a).

L'étude de Roy et al. (2009a) avait préalablement démontré que les étangs de castor de cette région étaient plus contaminés que d'autres retrouvés un peu plus au sud dans les Laurentides. La sélection des lacs a été déterminée à partir de la consultation des cartes topographiques de la région du PNMT avec les logiciels MapInfo et MapSource. Le choix des lacs a ensuite été validé par des observations sur le terrain avec les gardes-parcs en respectant les critères suivants : présence ou absence d'étang de castor dans leur bassin versant, diversité de superficie de bassin versant, diversité de profondeur maximum et facilité d'accès (à moins de 100 mètres d'une route).

Pour répondre aux objectifs, quatre ruisseaux (Tableau 2.1), cinq étangs de castor (Tableau 2.2) et 19 lacs (Tableau 2.3) ont été sélectionnés. Les coordonnées géographiques ont été obtenues à l'aide du logiciel MapInfo. Les lacs ont un gradient de

profondeur maximale allant de 2 à 27 mètres, ainsi qu'un gradient d'aire de bassin versant de 0,5 à 174 km². En ce qui a trait à l'âge des étangs de castor, la méthode élaborée par Virginie Roy a été suivie. Cette méthode consiste à évaluer qualitativement l'âge des retenues à partir d'indices tels que le pourcentage d'arbres morts encore debout dans la retenue, le type de plantes aquatiques dans l'étang et le type de végétation poussant sur la digue (Roy et al. 2009b). On qualifie le barrage de castor de récent lorsque celui-ci a moins de 10 ans. Un barrage intermédiaire est âgé de 10 à 20 ans et un vieux barrage est âgé de plus de 20 ans. Les tributaires des étangs de castor correspondent aux ruisseaux en amont de l'étang. L'exutoire des étangs est en amont des lacs. La distance entre un étang et le lac récepteur correspond à la longueur approximative du ruisseau qui les sépare. Un étang isolé est un étang qui ne se déverse pas directement dans un lac (Annexe I, Figure 1 à 5).

La campagne d'échantillonnage s'est déroulée durant le mois d'août 2010. Des études ont montré (Driscoll et al. 1998; Roy et al. 2009b) que le mois d'août représentait un moment propice dans l'été pour retrouver des concentrations de méthylmercure plus élevées dans les milieux aquatiques naturels.

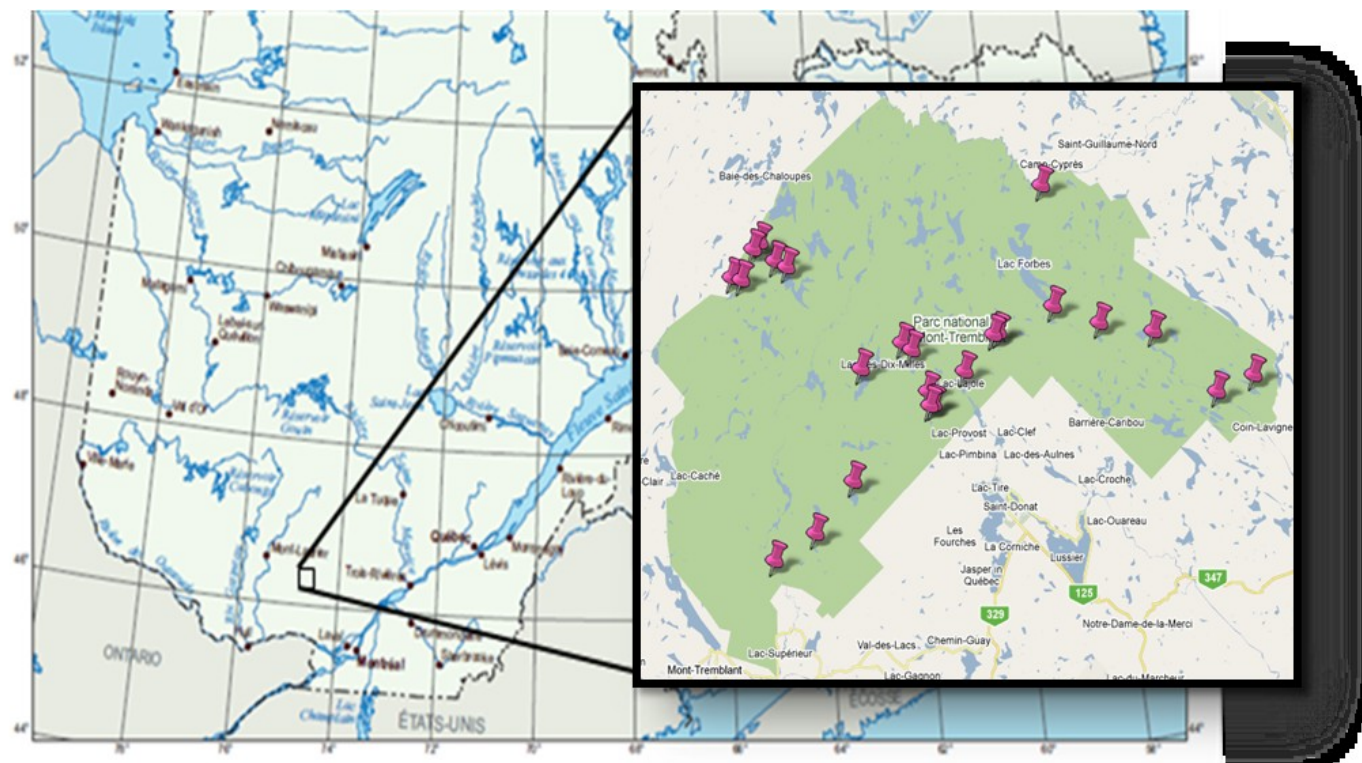


Figure 2.1 : Localisation du parc national du Mont-Tremblant. Les points roses représentent les sites d'échantillonnages (lacs, étangs et ruisseaux).

Tableau 2.1 : Coordonnées géographiques, en décimales, altitudes et distance par rapport à l'étang, en mètres et classes d'âge qualitatives des 4 tributaires d'étangs de castors échantillonnés au mois d'août 2010 dans le PNMT. Les noms des sites sont en ordre alphabétique.

Tributaire	Longitude décimale	Latitude décimale	Altitude mètre	Distance de l'étang mètre
Du lac Cassagne (A-CA)	-74,56646	46,49249	576	30
Du secteur de la Diable (A-DIA)	-74,52129	46,26614	384	30
Du lac Obéron (A-OB)	-74,56463	46,49229	437	30
Du lac de la Savane (A-SV)	-74,52041	46,50698	451	30

Tableau 2.2 : Coordonnées géographiques, en décimales, altitudes et distance par rapport à un lac, en mètres et classes d'âge qualitatives des 5 étangs de castors échantillonnés au mois d'août 2010 dans le PNMT. Les noms des sites sont en ordre alphabétique.

Étangs	Longitude décimale	Latitude décimale	Altitude mètres	Distance du lac mètres	Âge de la retenue
Du secteur de l'Assomption (E-ASS)	-74,18482	46,55990	400	Isolé	Vieux
Du lac Cassagne (E-CA)	-74,49240	46,49249	576	15	Intermédiaire
Du secteur de la Diable (E-DIA)	-74,52053	46,26714	384	Isolé	Vieux
Du lac Obéron (E-OB)	-74,33592	46,29329	437	250	Vieux
Du lac de la Savane (E-SV)	-74,52021	46,50763	451	200	Intermédiaire

Tableau 2.3 : Coordonnées géographiques, en décimales, altitudes et profondeurs maximales (Zmax), en mètres, aire des lacs et de leur bassin versant, en kilomètre carré, ratio aire du bassin versant / aire du lac (AB/AL) sans unité, pour les 19 lacs échantillonnés au mois d'août 2010 dans le PNMT. Les noms des sites sont en ordre alphabétique.

Lacs	Longitude décimales	Latitude décimales	Aire du lac km ²	Aire du B.V. km ²	AB/AL	Altitude mètres	Z max mètres
Allen (AL)*	-74,41770	46,33130	0,641	12,0	18,7	533	21
Ariel (AR)	-74,53799	46,52132	0,117	3,0	25,6	461	10
Baie Ronde (BR)	-74,03918	46,45105	1,61	174,0	108,1	299	18
Buri (BU)	-74,54642	46,51680	0,104	0,82	7,9	461	8
Cassagne (CA)*	-74,31876	46,39204	0,072	0,45	6,3	576	8
Crapeau (CR)	-73,95881	46,40245	0,148	1,15	11,1	399	18
Fourche (de la) (FO)	-74,46863	46,28898	1,12	8,79	7,9	384	9
Girondin (GI)	-74,16541	46,47098	0,152	0,82	5,4	438	3
Grand lac des bouleaux (GB)	-74,23541	46,45047	0,581	1,00	1,7	573	12
Herman (HE)	-74,34820	46,43420	0,504	5,03	10,0	505	27
John (JO)*	-73,95881	46,41613	0,364	1,95	5,4	358	22
Lajoie (LA)	-74,28783	46,42407	0,504	10,64	18,3	393	15
Obéron (OB)*	-74,57270	46,49340	0,227	8,44	37,2	437	4
Petit lac des bouleaux (PB)	-74,22597	46,45057	0,023	0,51	22,5	595	6
Sables (des) (SB)	-74,40820	46,42230	1,45	29,2	20,2	499	15
Sauvage (SA)	-74,10676	46,45752	0,201	3,4	16,9	424	5
Savane (de la) (SV)*	-74,50500	46,50050	3,35	40,7	12,2	451	23
Télesphore (TE)	-74,32611	46,40182	0,025	2,7	108,0	449	2
Trap (TR)	-74,03674	46,48806	0,197	2,0	10,2	531	4

* Ces lacs possèdent au moins un étang de castor dans leur bassin versant

2.1.2 Campagne d'échantillonnage

Les sites de prélèvement des échantillons se situaient près de la fosse du lac. À cet endroit, un échantillon d'eau était prélevé à un mètre sous la surface de l'eau et un autre à un mètre au-dessus des sédiments puisqu'il pouvait y avoir une importante méthylation dans l'hypolimnion suboxique ou anoxique des lacs. Le site de prélèvement de l'étang correspondait à un échantillon d'eau prélevé juste après la digue dans le milieu du ruisseau. Quant au site de prélèvement du tributaire, celui-ci coïncidait à l'échantillon pris dans un ruisseau en amont de l'étang et à environ 30 mètres de ce dernier.

L'eau était prélevée à l'aide d'une pompe péristaltique en suivant un protocole « mains propres, mains sales » tel qu'établi par St-Louis et al. (1994). Une cartouche de filtre en ligne de 0,45 μm a été utilisée pour les échantillons filtrés : mercure total dissous (DHgT), méthylmercure dissous (DMeHg), sélénium total dissous (DSeT), COD, anions, cations et les thiols. Pour chaque site, des échantillons ont été pris pour le SeT, MeHg et le HgT dans des bouteilles en verre de 250 ml pour les échantillons non filtrés et dans des bouteilles de 125 ml pour les échantillons filtrés. Une fois remplies en trois répliquats, les bouteilles étaient placées dans deux sacs de plastique afin d'éviter toute contamination. Les échantillons de thiols ont été pris séparément dans des bouteilles Nalgene HDPE de 30 ml. Les échantillons d'anions ont été pris dans une bouteille Nalgene HDPE de 30 ml et les échantillons pour l'analyse de Ca, Mg, Na et K dans une autre bouteille identique de 30 ml. Les échantillons destinés au dosage du carbone organique dissous ont été pris dans des bouteilles Nalgene HDPE de 125 ml. Toutes les bouteilles ont été préalablement trempées dans un bac d'acide (45 % d'acide chlorhydrique et 5 % d'acide nitrique) durant 12 heures après quoi, elles ont été rincées

trois fois à l'eau ultrapure (sauf pour les bouteilles destinées au dosage des anions qui n'ont pas été lavées à l'acide). Les échantillons filtrés et non filtrés de sélénium total (DSeT et TSeT), de méthylmercure (DMeHg et TMeHg) et de mercure total (DHgT et THgT) ont été préservés avec une solution de 0,4 % d'acide chlorhydrique concentré. Tous les échantillons ont été conservés dans le noir au réfrigérateur (4 °C), à l'exception des échantillons de thiols et de sédiments qui ont été congelés après la récolte.

Les échantillons de sédiments ont été prélevés à environ cinq centimètres de la surface des sédiments et récoltés au moyen d'une benne à sédiment près de la fosse du lac. Ils ont été placés dans des dilu-vials de 30 ml de polystyrène à forte densité.

Un profil de la température, du pH et de l'oxygène dissous a été réalisé pour chaque lac et étang à l'aide d'une multisonde YSI-650 DMS. Les capteurs d'oxygène dissous et de pH ont été calibrés avant leur utilisation dans chaque lac. Les profils pour chaque lac se trouvent à l'annexe II (Figure 1 à 19).

2.2 Analyses en laboratoire

Le mercure total (THgT et DHgT) a été mesuré à l'aide du Tekran 2600 automatisé selon la méthode 1631 de l'agence de protection environnementale des États-Unis (USEPA). Les échantillons ont été digérés avec du BrCl durant 12 heures. Par la suite, l'ajout de 50 µL d'hydroxylamine a permis de neutraliser l'excès de BrCl. Les échantillons ont été réduits avec du SnCl₂. Le mercure, entraîné par un flux d'argon, a été trappé par double amalgamation sur des trappes en or. Le mercure élémentaire (Hg⁰) fut alors mesuré par spectrométrie à fluorescence atomique (CVAFS). La moyenne des

coefficients de variation (écart-type/moyenne) pour les triplicatas de mercure total pour chaque site était de 5 %.

Pour le mercure total dans les sédiments, les échantillons ont été préalablement lyophilisés. La concentration de mercure total dans les sédiments a été mesurée avec le DMA-80 selon la méthode décrite par Roy & Bose (2008). L'échantillon est tout d'abord chauffé puis entraîné par un flux d'oxygène vers un autre compartiment qui le catalyse en le chauffant à 750 °C. Le mercure est ainsi réduit en mercure élémentaire (Hg^0) puis trappé par des trappes en or. L'amalgame d'or et de mercure est ensuite chauffé et le mercure élémentaire peut ensuite être analysé par absorbance de la lumière à 254 nm.

Le dosage des échantillons de MeHg (DMeHg et TMeHg) dans l'eau a été fait par spectrométrie à fluorescence atomique après une distillation (afin de retirer la matrice d'interférence), suivi d'une éthylation avec le $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. L'analyse d'un standard (TORT-2, Hépatopancreas de homard) a permis de déterminer la précision analytique de notre appareil. La valeur de ce standard, certifié par le conseil national de recherche du Canada, est de $152 \pm 13 \text{ ng g}^{-1}$. La concentration moyenne obtenue lors des analyses était de $149 \pm 13 \text{ ng g}^{-1}$ ($n=66$; $\text{CV} = 8 \%$). La moyenne des coefficients de variation (écart-type/moyenne) pour les triplicatas de méthylmercure était de 24 %.

Pour l'analyse des échantillons de MeHg dans les sédiments, ceux-ci ont été lyophilisés et digérés au four (60 °C) avec 5 mL d'acide nitrique durant 12 heures. Ils ont ensuite été analysés en suivant le même protocole que pour les échantillons d'eau.

Les concentrations de COD ont été mesurées par une détection à l'infrarouge après une combustion à haute température (700°C) sur un catalyseur de platine en utilisant un analyseur de carbone organique total, Shimadzu TOC 5000A, tel qu'effectué par Roy et al. (2009b) et Garcia et al. (2005). La moyenne des coefficients de variation (écart-type/moyenne) pour les triplicatas de COD était de 3 %.

Les analyses de Ca, Mg, Na et K ont été réalisées par absorption atomique à flamme et les analyses d'anions par chromatographie ionique en utilisant un DIONEX-DX500. Ces analyses ont été réalisées par le laboratoire de géographie de l'Université de Montréal.

Pour l'analyse des thiols, les échantillons ont tout d'abord été placés dans des bouteilles de polypropylène de 30 ml, congelés à -20 °C et ensuite lyophilisés. Ensuite, afin de concentrer par un facteur de dix les échantillons, 3 ml d'eau ultrapure ont été ajoutés. L'analyse des thiols s'est ensuite effectuée en deux étapes : une dérivation et une analyse HPLC.

Pour la dérivation, le pH de l'échantillon a d'abord dû être ajusté à 10,5 avec l'ajout de 200 µL d'un tampon de borate de potassium. Ensuite, 25 µL d'une solution de 10 % de TCEP (tris (2-carboxyethyl) phosphine) étaient ajoutés pour la réduction des thiols à la température de la pièce durant 15 minutes. Puis, 100 µL d'ammonium-7-fluorobenzo-2-oxa-1,3-diazole-sulfonate (SBD-F) étaient ajoutés. Ce réactif permet une meilleure identification et une quantification améliorée des thiols en provenance de milieux naturels, par la formation d'un dérivé fluorescent, que les autres réactifs (Hu et al. 2006). Ensuite, les échantillons ont été incubés durant une heure à 60 °C. Après l'incubation,

100 μL de MSA (acide methanesulfonique) étaient ajoutés pour stabiliser la dérivation.

La deuxième étape était une analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance, sur le système Agilent HPLC 1200 avec une colonne Agilent ZORBAX Eclipse plus C18 (4,6 mm x 100 mm x 3,5 μm). Le détecteur de fluorescence a été ajusté à 385 nm pour le mode d'excitation et à 515 nm pour le mode d'émission tel qu'effectué par Zhang et al. (2004). Des solutions pures de thiols (TA, GSH, CYS et MPA, en provenance de Sigma-Aldrich) ont été utilisées pour calibrer l'appareil.

Le sélénium dans l'eau a été analysé par spectrométrie à fluorescence atomique, à l'aide de l'appareil PSA 10.055 Millenium Excalibur. Pour ce faire, le Se(VI) doit d'abord être réduit, par une solution de 50 % d'acide chlorhydrique, en Se(IV) sous une température élevée (120 °C), durant une heure. Ensuite, l'addition de NaBH_4 produit un hydruure (SeH_4) volatil, permettant le transfert du sélénium de la phase liquide vers une forme gazeuse. La transformation des hydruures en Se(0) s'effectue par le passage du gaz dans une flamme à l'hydrogène. On mesure ensuite la fluorescence émise par le sélénium. La concentration de sélénium total est proportionnelle à la fluorescence mesurée.

Pour l'analyse du sélénium dans les sédiments, ceux-ci ont été digérés dans 3 ml d'acide nitrique dans un four à micro-ondes (puissance 700W durant 15 minutes) suivi de deux ajouts (500 μL) de peroxyde d'hydrogène suivi d'un chauffage au four à micro-ondes. Par la suite, les échantillons ont été traités comme les échantillons d'eau pour le SeT.

Pour les échantillons de sélénium dans l'eau et dans les sédiments, l'analyse de standard a permis de valider la précision analytique de l'appareil. La valeur du standard TORT-2, certifié par le conseil national de recherche du Canada est de $5,63 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$, et lors des analyses, elle était de $5,39 \pm 0,12 \mu\text{g g}^{-1}$ et la valeur certifiée du DORM-3 (protéines de poissons) est de $3,30 \mu\text{g g}^{-1}$ et la valeur obtenue lors des analyses était de $3,30 \pm 0,16 \mu\text{g g}^{-1}$. La moyenne des coefficients de variation (écart-type/moyenne) pour tous les triplicatas des échantillons prélevés sur le terrain de sélénium total était de 19 %.

Le tableau 2.4 montre les limites de détection pour les différents éléments et composés analysés. Les données de mercure total, de méthylmercure et de sélénium total dans les sédiments sont exprimées en nanogramme ou microgramme par gramme de poids sec.

Tableau 2.4 : Limites de détection pour le mercure (HgT, MeHg) et le sélénium total dans l'eau et les sédiments, des thiols dissous, du COD, des anions et des cations, basées sur trois fois l'écart-type de dix blancs pour chaque élément.

Éléments	Unité	Limite de détection
HgT eau	ng L ⁻¹	0,04
HgT sédiment	ng g ⁻¹ (poids sec)	0,16
MeHg eau	ng L ⁻¹	0,02
MeHg sédiment	ng g ⁻¹ (poids sec)	0,02
SeT eau	ng L ⁻¹	22
SeT sédiment	μg g ⁻¹ (poids sec)	0,05
TA	nmol L ⁻¹	0,2
GSH	nmol L ⁻¹	0,05
COD	mg L ⁻¹	0,10
Ca	mg L ⁻¹	0,02
Mg	mg L ⁻¹	0,002
K	mg L ⁻¹	0,02
Na	mg L ⁻¹	0,01
Cl	mg L ⁻¹	0,04
SO ₄ ²⁻	mg L ⁻¹	0,10

2.3 Analyses statistiques

Les analyses statistiques utilisées pour répondre aux objectifs et aux hypothèses sont, premièrement, une analyse canonique de redondance (ACR) pour connaître les paramètres environnementaux qui expliquent le mieux les concentrations de mercure total, de méthylmercure et de sélénium. Des analyses de variance ont été réalisées (ANOVA et Kruskal-Wallis lorsque les données n'étaient pas distribuées normalement) pour savoir si les concentrations de mercure (HgT et MeHg), de sélénium et de thiols diffèrent significativement entre les lacs, les étangs et les tributaires. Ces analyses ont également été utilisées pour faire la comparaison entre les lacs possédant des étangs de castor dans leur bassin versant et ceux qui n'en possèdent pas. Des corrélations linéaires de Pearson ont été réalisées sur les variables chimiques pour voir les corrélations entre elles. Dans tous les tests statistiques, on rejette H_0 avec une probabilité alpha de 0,05. Aussi, lorsque les concentrations mesurées à un site sont sous la limite de détection des appareils analytiques, on lui attribue la moitié de la valeur de la limite de détection dans les figures et les analyses statistiques. Les analyses statistiques ont été réalisées à l'aide des logiciels R 2.15.0, Statistix 9.0 et SigmaPlot 10.0.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

3.0 RÉSULTATS

Pour les données de mercure (THgT et TMeHg) ainsi que de sélénium total (TSeT), la convention veut que ces données soient exprimées en ng L^{-1} dans le but de faciliter la compréhension et les comparaisons avec la littérature. Les thiols seront exprimés en nmol L^{-1} . Les données pour les lacs ont été séparées en plusieurs catégories. La concentration pour chaque élément retrouvée dans les lacs non stratifiés correspond à la moyenne des concentrations des échantillons d'eau pris à la surface et près des sédiments. Pour que le lac soit qualifié de lac stratifié avec un hypolimnion oxygéné, à un mètre des sédiments, l'oxygène dissous doit être supérieur à 3 mg L^{-1} . Tandis que pour être en présence d'un lac stratifié avec un hypolimnion suboxique, l'oxygène dissous doit être inférieur à 3 mg L^{-1} à un mètre des sédiments. Des données supplémentaires se trouvent dans l'annexe III.

3.1 MÉTHYLMERCURE ET MERCURE TOTAL

3.1.1 Méthylmercure et mercure total dans l'eau de surface des systèmes aquatiques du PNMT

En ce qui concerne les sept lacs non stratifiés (LNS), la concentration moyenne (en excluant le lac Téléphore) est de (valeur \pm écart-type) $0,11 \pm 0,05 \text{ ng TMeHg L}^{-1}$ (Figure 3.1) et de $1,07 \pm 0,25 \text{ ng THgT L}^{-1}$ (Figure 3.2). Bien que le lac Téléphore ne soit pas un lac stratifié, on y rencontre des concentrations de méthylmercure et de mercure total très élevées, soit respectivement de $2,86 \pm 0,66 \text{ ng TMeHg L}^{-1}$ et de $5,59 \pm 0,02 \text{ ng THgT L}^{-1}$ (Tableau 3.1). Ce lac s'apparente plus à un étang avec sa faible profondeur, son petit bassin versant et sa concentration élevée de carbone organique dissous ($8,4 \pm 0,5 \text{ mg COD L}^{-1}$, Tableau 7, Annexe III). Le lac Buri est le lac non

stratifié qui a la concentration de méthylmercure la plus faible ($0,04 \pm 0,05$ TMeHg ng L⁻¹, Tableau 3.1).

Pour l'épilimnion des lacs stratifiés, la concentration moyenne de mercure total et de méthylmercure dans les quatre lacs stratifiés ayant un hypolimnion oxygéné est de $0,11 \pm 0,03$ ng TMeHg L⁻¹ et de $1,14 \pm 0,31$ ng THgT L⁻¹ (Figure 3.1 et 3.2). Dans l'épilimnion des huit lacs stratifiés mais ayant un hypolimnion suboxique, la concentration de méthylmercure et de mercure total est de $0,09 \pm 0,06$ ng TMeHg L⁻¹ et de $1,10 \pm 0,28$ ng THgT L⁻¹ (Figure 3.1 et 3.2). Ces dernières ne diffèrent pas significativement de la moyenne mesurée dans la colonne d'eau des lacs non stratifiés (Figure 3.1 et 3.2). Le méthylmercure n'a pas été détecté dans le lac des Sables (Tableau 3.1).

Lorsque l'hypolimnion des lacs stratifiés est oxygéné, la différence entre l'épilimnion et l'hypolimnion pour les concentrations de TMeHg et de THgT n'est pas significative. Elle n'est pas non plus significative entre l'hypolimnion de ces lacs stratifiés et la colonne d'eau des lacs non stratifiés (Figure 3.1 et 3.2). Dans ces lacs, les concentrations maximales de méthylmercure et de mercure total ont été mesurées dans le lac Allen ($0,19 \pm 0,04$ ng TMeHg L⁻¹ et $1,3 \pm 0,06$ ng THgT L⁻¹, Tableau 3.2).

Pour les lacs stratifiés ayant un hypolimnion suboxique, la différence n'est pas significative entre ces hypolimnions et les autres types de systèmes pour les concentrations de méthylmercure et de mercure total (Figure 3.1 et 3.2). Cependant, on observe une plus grande étendue dans les données de concentrations de mercure (TMeHg et THgT) pour l'hypolimnion suboxique car certains de ces lacs ont un

hypolimnion très contaminé en méthylmercure, soit les lacs Ariel et Fourche (respectivement, $3,29 \pm 0,38$ ng TMeHg L⁻¹ et $2,20 \pm 0,27$ ng TMeHg L⁻¹, Tableau 3.2). Ces deux lacs ont également les concentrations de mercure total les plus élevées, soit de $6,38 \pm 0,19$ ng THgT L⁻¹ et $4,08 \pm 0,47$ ng THgT L⁻¹ (Tableau 3.2). Tandis que d'autres, comme les lacs Baie Ronde et Grand Bouleau ont des hypolimnions peu contaminés (respectivement $0,03 \pm 0,03$ ng TMeHg L⁻¹ et $0,09 \pm 0,03$ ng TMeHg L⁻¹, Tableau 3.2).

En moyenne, que ce soit dans la colonne d'eau, l'épilimnion ou l'hypolimnion, 70 % du TMeHg et 73% du THgT sont sous forme dissoute dans l'eau de ces lacs. La moyenne de méthylmercure et de mercure total pour tous les types de lacs stratifiés ou non est de $0,33 \pm 0,76$ ng TMeHg L⁻¹ et de $1,52 \pm 1,28$ ng THgT L⁻¹ (Tableau 2, Annexe III).

Concernant les étangs de castor du PNMT, la concentration moyenne de méthylmercure est de $0,95 \pm 0,67$ ng TMeHg L⁻¹ (Figure 3.1) et son intervalle est de 0,33 à 1,75 ng TMeHg L⁻¹ (Tableau 3.3). La concentration moyenne de mercure total est de $3,52 \pm 1,68$ ng THgT L⁻¹ (Figure 3.2) et son intervalle est de 1,23 à 5,91 ng THgT L⁻¹ (Tableau 3.3). L'étang le plus contaminé en méthylmercure est celui du secteur de l'Assomption, tandis qu'en mercure total, c'est celui du secteur du lac de la Savane. En moyenne, 57 % du MeHg et 61 % du mercure total sont sous forme dissoute dans l'eau de ces étangs et des tributaires.

Pour ce qui est des tributaires, la concentration moyenne de méthylmercure est de $0,67 \pm 0,35$ ng TMeHg L⁻¹ (Figure 3.1) et son intervalle est de 0,41 à 1,17 ng TMeHg L⁻¹ (Tableau 3.3). Tandis que la concentration moyenne de mercure total est de $3,59 \pm 1,64$ ng THgT L⁻¹ (Figure 3.2) avec des concentrations allant jusqu'à 5,53 ng THgT L⁻¹

(Tableau 3.3) dans le tributaire du lac de Cassagne. Il n'y a pas de différence significative entre les concentrations de mercure total et de méthylmercure entre les étangs et les tributaires (Figure 3.1). Les concentrations de méthylmercure dans les étangs et les tributaires sont significativement différentes des concentrations retrouvées dans l'épilimnion des lacs stratifiés avec un hypolimnion suboxique (Figure 3.1). Tandis que les concentrations de méthylmercure dans les étangs et leur tributaire ne diffèrent pas des concentrations mesurées dans l'hypolimnion des lacs (Figure 3.1). L'étendue de variation des concentrations de méthylmercure pour les étangs et les tributaires est semblable à celle de l'hypolimnion suboxique et elle est plus élevée que pour la colonne d'eau des lacs non stratifiés et pour l'épilimnion des deux types de lacs.

Finalement, les étangs et les tributaires ont des concentrations de mercure total significativement plus élevées que pour la colonne d'eau des lacs non stratifiés et que l'épilimnion des lacs. De plus, la différence n'est pas significative entre les étangs, les tributaires et l'hypolimnion des lacs suboxiques ou oxiques (Figure 3.2). On observe également les maximums de concentrations de mercure total dans les étangs, les tributaires et l'hypolimnion suboxique des lacs.

Tableau 3.1 : Concentrations de méthylmercure et de mercure total (TMeHg et THgT), dans la colonne d'eau des 7 lacs **non stratifiés** et dans l'**épilimnion** des 12 lacs stratifiés échantillonnés au mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	Colonne d'eau et épilimnion			
	TMeHg ng L ⁻¹	Écart-type	THgT ng L ⁻¹	Écart-type
<u>Colonne d'eau des lacs non stratifiés</u>				
Buri	0,04	0,05	0,86	0,03
Girondin	0,08	0,05	0,83	0,05
Obéron	0,13	0,04	1,46	0,03
Petit Bouleau	0,18	0,07	1,29	0,09
Sauvage	0,15	0,06	1,03	0,14
Télesphore	2,86	0,66	5,59	0,02
Trap	0,10	0,03	0,97	0,02
<u>Épilimnion des lacs stratifiés avec hypolimnion oxygéné</u>				
Allen	0,15	0,02	1,22	0,03
Crapaud	0,08	0,04	1,2	0,08
Herman	0,12	0,11	0,70	0,004
Savane (de la)	0,10	0,04	1,42	0,38
<u>Épilimnion des lacs stratifiés avec hypolimnion suboxique</u>				
Ariel	0,14	0,04	1,15	0,06
Baie Ronde	0,07	0,01	1,01	0,05
Cassagne	0,08	0,05	1,61	0,01
Fourche	0,18	0,04	1,25	0,09
Grand Bouleau	0,04	0,02	0,67	0,01
John	0,13	0,05	1,02	0,03
Lajoie	0,05	0,03	1,21	0,05
Sables (des)	<0,02	-	0,91	0,06

Tableau 3.2 : Concentrations de méthylmercure et de mercure total (TMeHg et THgT), dans l'**hypolimnion** des 12 lacs stratifiés échantillonnés au mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	Hypolimnion			
	TMeHg ng L ⁻¹	Écart-type	THgT ng L ⁻¹	Écart-type
<u>Lacs stratifiés avec hypolimnion oxygéné</u>				
Allen	0,19	0,04	1,30	0,06
Crapaud	<0,02	-	1,12	0,02
Herman	0,05	0,04	0,83	0,02
Savane (de la)	0,15	0,01	0,96	0,01
<u>Lacs stratifiés avec hypolimnion suboxique</u>				
Ariel	3,29	0,38	6,38	0,19
Baie Ronde	0,03	0,03	1,67	0,09
Cassagne	0,28	0,07	2,99	0,13
Fourche	2,20	0,27	4,08	0,47
Grand Bouleau	0,09	0,03	0,66	0,06
John	0,35	0,08	1,38	0,09
Lajoie	0,16	0,07	2,03	0,02
Sables (des)	0,17	0,05	1,34	0,06

Tableau 3.3 : Concentrations de méthylmercure (TMeHg) et de mercure total (THgT) et leur écart-type, dans les quatre tributaires et les cinq retenues de castor, échantillonnés au mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	TMeHg ng L ⁻¹	Écart-type	THgT ng L ⁻¹	Écart-type
Tributaires				
A-CA	1,17	0,06	5,53	0,38
A-DIA	0,43	0,18	1,53	0,04
A-OB	0,41	0,08	3,63	0,11
A-SV	0,67	0,19	3,65	0,07
Étangs de castor				
E-ASS	1,75	0,27	3,93	0,03
E-CA	0,75	0,11	3,16	0,26
E-DIA	0,34	0,06	1,23	0,09
E-OB	0,33	0,14	3,36	0,04
E-SV	1,57	0,12	5,92	0,17

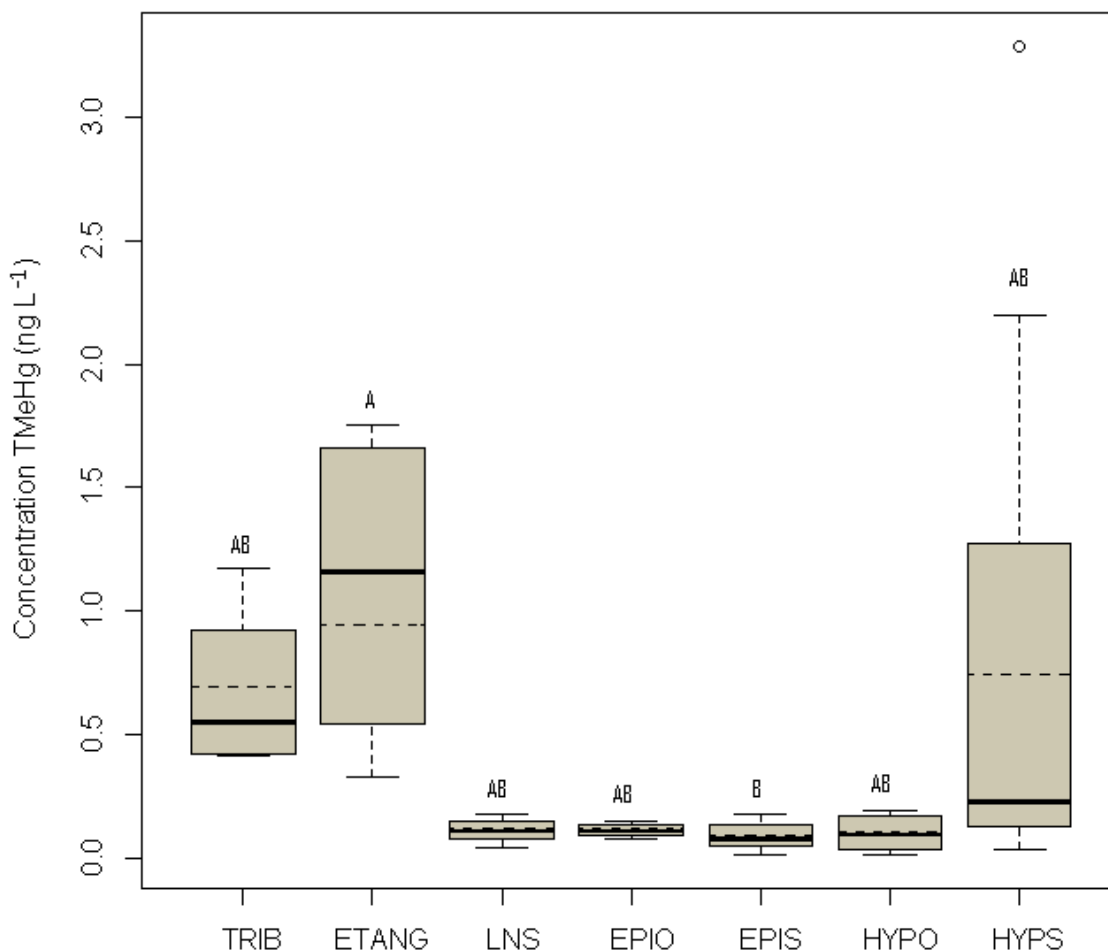


Figure 3.1 : Boîtes à moustaches montrant les concentrations moyennes de méthylmercure (TMeHg) pour les ruisseaux (TRIB), les étangs (ETANG), les lacs non stratifiés (LNS), l'épilimnion des lacs stratifié avec hypolimnion oxygéné (EPIO) ou suboxique (EPIS), l'hypolimnion des lacs oxygénés (HYPO) et l'hypolimnion des lacs suboxiques (HYPS). La ligne pointillée représente la moyenne tandis que la médiane est représentée par la ligne foncée. L'analyse de variance permet de distinguer les groupes qui sont significativement différents des autres et sont identifiés à l'aide de lettres (Kruskal-Wallis, $p < 0,01$, $n = 4-8$).

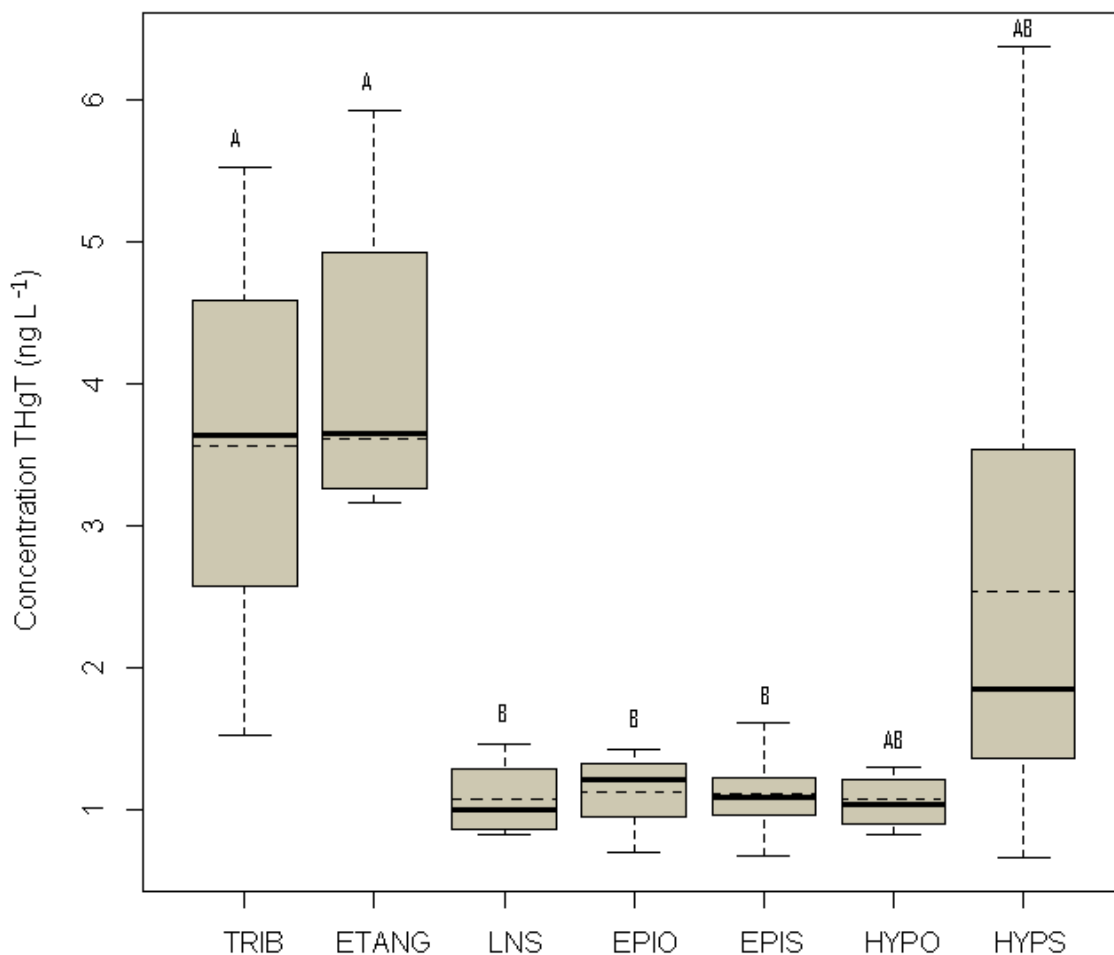


Figure 3.2 : Boîtes à moustaches montrant les concentrations moyennes de mercure total (THgT) pour les ruisseaux (TRIB), les étangs (ETANG), les lacs non stratifiés (LNS), l'épilimnion des lacs stratifié avec hypolimnion oxygéné (EPIO) ou suboxiqué (EPIS), l'hypolimnion des lacs oxygénés (HYPO) et l'hypolimnion des lacs suboxiqués (HYPS). La ligne pointillée représente la moyenne tandis que la médiane est représentée par la ligne foncée. L'analyse de variance permet de distinguer les groupes qui sont significativement différents des autres et sont identifiés à l'aide de lettres (ANOVA, $p < 0,001$, $n = 4-8$).

3.1.2 Méthylmercure et mercure total dans les sédiments des systèmes aquatiques du PNMT

Au niveau du méthylmercure dans les sédiments (MeHg_{SED}) des lacs non stratifiés, la moyenne est de $1,12 \pm 0,38 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) (Figure 3.3). Deux des trois lacs ayant les sédiments les plus contaminés au méthylmercure (Crapaud et Herman) sont des lacs stratifiés ayant un hypolimnion oxygéné et ont des concentrations de 2,2 et 4,8 ng g^{-1} (poids sec) (Tableau 3.4). Ces derniers ont de faibles concentrations de TMeHg dans l'eau de leur hypolimnion ($<0,05 \text{ ng TMeHg L}^{-1}$, Tableau 3.2). La concentration moyenne de méthylmercure dans les sédiments de ces lacs stratifiés avec un hypolimnion oxygéné est de $2,52 \pm 1,57 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) (Figure 3.3). Deux des lacs qui ont les sédiments les moins contaminés, Fourche et Ariel, (respectivement 0,4 et 0,6 ng g^{-1} (point sec), Tableau 3.4) ont les plus grandes concentrations de MeHg dans l'eau de la zone hypolimnétique et leur hypolimnion est suboxique. La concentration moyenne de méthylmercure dans les sédiments de ces lacs stratifiés avec un hypolimnion suboxique est de $1,01 \pm 0,74 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) (Figure 3.3). De manière générale, dans tous les types de lacs, la concentration moyenne de méthylmercure dans leurs sédiments est de $1,37 \pm 1,03 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) (Tableau 2, Annexe III). La concentration moyenne de méthylmercure dans les sédiments des étangs est de $1,38 \pm 0,93 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) et dans les tributaires, elle est de $2,53 \pm 1,53 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) (Figure 3.3). Dans les sédiments des étangs, l'étang isolé du secteur de l'Assomption est le plus concentré en méthylmercure avec une concentration de 2,6 ng g^{-1} (poids sec) (Tableau 3.5). Certains tributaires ont des sédiments très concentrés en méthylmercure, comme celui du lac de la

Savane avec une concentration de $4,3 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) ou celui du lac Cassagne avec $3,3 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) (Tableau 3.5). Cependant, il n'y a pas de différence entre tous les types de milieux (tributaires, étangs et lacs) pour les concentrations de méthylmercure dans les sédiments (Figure 3.3).

Le tableau 3.4 montre les concentrations de mercure total dans les sédiments (HgTSED) des trois types de lacs. La concentration moyenne de mercure total dans les sédiments des lacs stratifiés avec un hypolimnion suboxique est de $308 \pm 130 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) (Figure 3.4). Le lac John est celui qui a les sédiments les plus contaminés au mercure total ($527,3 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec)), suivi par le lac Ariel ($440,7 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec)) (Tableau 3.4). La concentration moyenne de mercure total dans les sédiments des lacs stratifiés avec un hypolimnion oxygéné est de $275 \pm 183 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) (Figure 3.4). Deux de ces lacs ont les sédiments les moins contaminés, soit le lac du Petit Bouleau ($10,9 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec)) et le lac Herman ($12,5 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec)) (Tableau 3.4). La moyenne de mercure total dans les sédiments de ces trois types de lacs est de $258 \pm 134 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tableau 2, Annexe III). La concentration moyenne de mercure total dans les sédiments des étangs est de $51 \pm 37 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) et dans les tributaires, elle est de $115 \pm 50 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) (Figure 3.4). La concentration la plus grande dans les tributaires est de $166,2 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) (Tributaire du lac Cassagne) et la plus faible est de $66,6 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec) (Tributaire du lac de la Savane) (Tableau 3.5). Tandis que pour les étangs, celui qui a la concentration la plus grande est celui du secteur de l'assomption ($107,0 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec)) alors que l'étang le moins concentré est celui du secteur de la Diable ($10,8 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec)) (Tableau 3.5).

Au niveau des sédiments, il n'y a pas de différence significative entre les concentrations de mercure total pour les trois types de lacs (Figure 3.4). Aussi, la différence entre les lacs non stratifiés, les étangs et les tributaires n'est pas significative. Cependant, il y a une différence significative entre les sédiments des étangs et des lacs stratifiés, les sédiments de ces lacs stratifiés ont des concentrations plus élevées de mercure total (Figure 3.4).

Tableau 3.4 : Concentrations de méthylmercure (MeHgSED) dans les **sédiments** des 19 lacs du PNMT échantillonnés durant le mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique et classés selon s'ils sont stratifiés ou non et s'ils possèdent un hypolimnion oxygéné ou suboxique.

Sites	MeHgSED ng g ⁻¹ (poids sec)	HgTSED ng g ⁻¹ (poids sec)
<u>Lacs non stratifiés</u>		
Buri	0,8	175,4
Girondin	1,2	250,6
Obéron	0,7	255,6
Petit Bouleau	1,5	10,9
Sauvage	1,2	286,0
Télesphore	1,7	163,7
Trap	0,8	192,4
<u>Lacs stratifiés avec hypolimnion oxygéné</u>		
Allen	1,9	311,6
Crapaud	2,2	435,1
Herman	4,8	12,5
Savane (de la)	1,2	342,8
<u>Lacs stratifiés avec hypolimnion suboxique</u>		
Ariel	0,6	440,7
Baie Ronde	1,0	247,8
Cassagne	2,5	250,4
Fourche	0,4	324,5
Grand Bouleau	<0,02	144,8
John	1,3	527,3
Lajoie	1,2	175,8
Sables (des)	1,1	355,8

Tableau 3.5 : Concentrations de méthylmercure (MeHgSED) et de mercure total (HgTSED) dans les **sédiments** des 4 tributaires et des 5 étangs de castor du PNMT échantillonnés durant le mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	MeHgSED ng g ⁻¹ (poids sec)	HgTSED ng g ⁻¹ (poids sec)
Tributaires		
A-DIA	1,4	76,6
A-CA	3,3	166,2
A-OB	1,1	148,7
A-SV	4,3	66,6
Étangs de castor		
E-DIA	0,2	10,8
E-ASS	2,6	107,0
E-CA	2,0	39,2
E-OB	1,0	31,0
E-SV	1,1	66,6

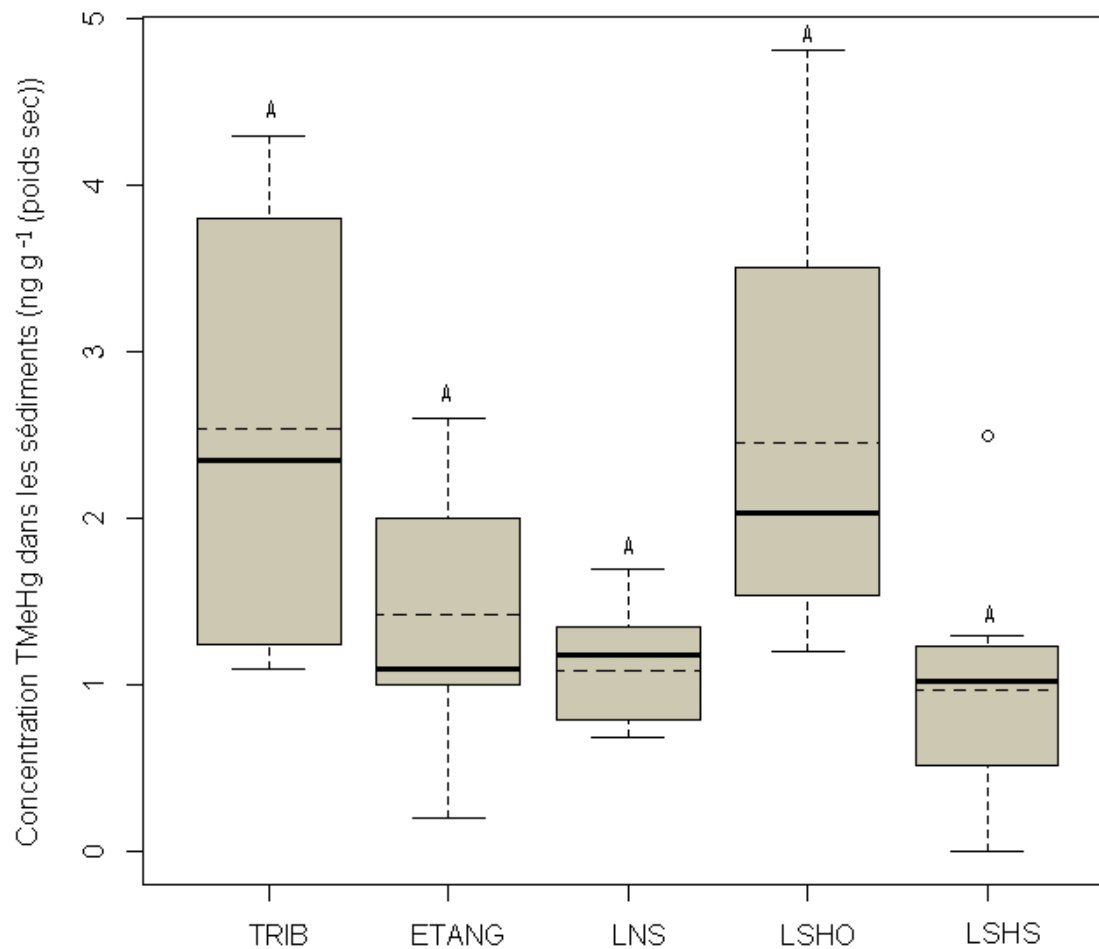


Figure 3.3 : Boîtes à moustaches montrant les concentrations moyennes de méthylmercure dans les **sédiments** des ruisseaux (TRIB), des étangs (ETANG), des lacs non stratifiés (LNS), des lacs stratifiés avec un hypolimnion oxygéné (LSHO) ou suboxique (LSHS). La ligne pointillée représente la moyenne tandis que la médiane est représentée par la ligne foncée. L'analyse de variance ne distingue pas de groupe significativement différents (Kruskal-Wallis, $p=0,09$, $n=4-8$).

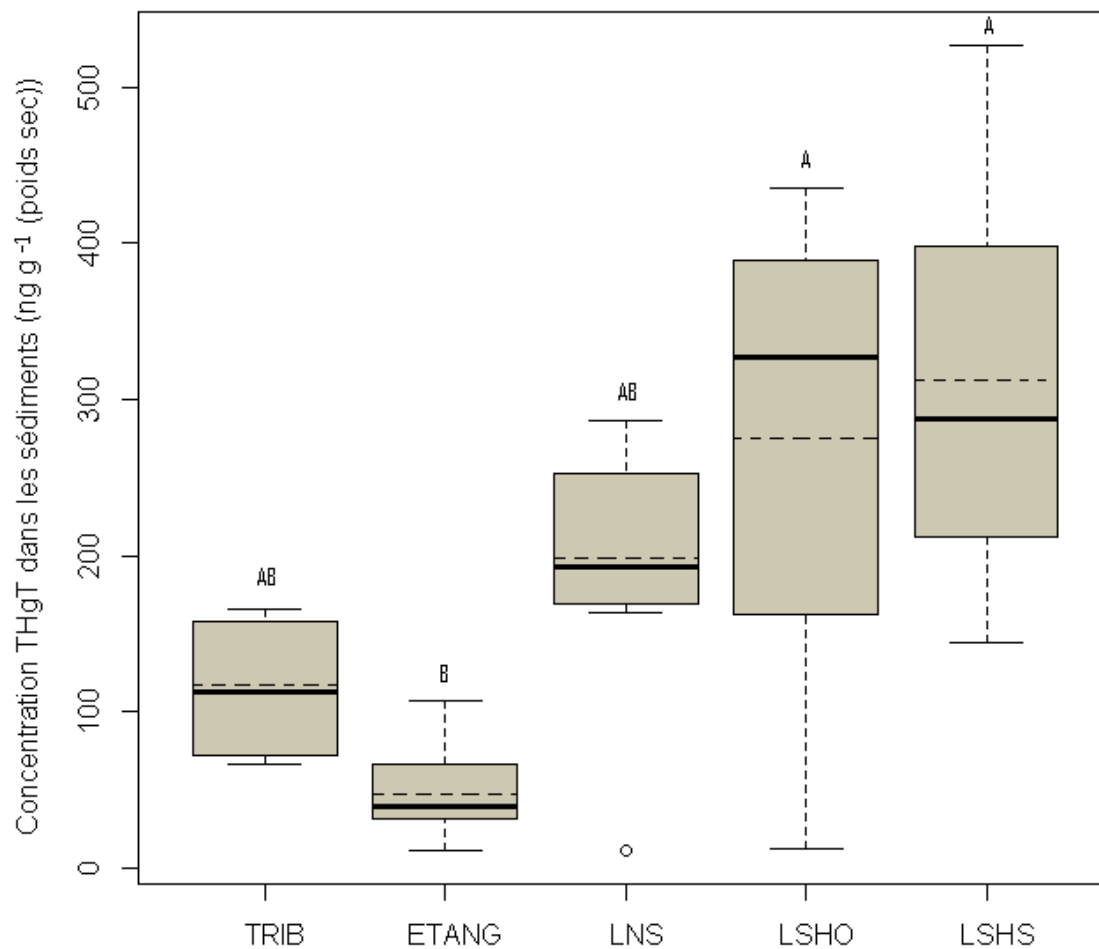


Figure 3.4 : Boîtes à moustaches montrant les concentrations moyennes de mercure total dans les **sédiments** des ruisseaux (TRIB), des étangs (ETANG), des lacs non stratifiés (LNS), des lacs stratifiés avec un hypolimnion oxygéné (LSHO) ou suboxique (LSHS). La ligne pointillée représente la moyenne tandis que la médiane est représentée par la ligne foncée. L'analyse de variance permet de distinguer les groupes qui sont significativement différents des autres et sont identifiés à l'aide de lettres (ANOVA, $p < 0,001$, $n = 4-8$).

3.2 SÉLÉNIUM

3.2.1 Sélénium dans l'eau de surface des systèmes aquatiques du PNMT

La concentration moyenne de sélénium total (TSeT) dans les sept lacs non stratifiés est de 58 ± 27 ng TSeT L⁻¹ (Figure 3.5). Le lac Obéron possède la concentration la plus élevée de sélénium total (104 ± 28 ng TSeT L⁻¹, Tableau 3.6) dans la catégorie des lacs non stratifiés. Dans l'épilimnion des 12 lacs stratifiés, le lac qui a la plus grande concentration de TSeT est le lac Crapaud (100 ± 30 ng TSeT L⁻¹, Tableau 3.6). On n'a pas mesuré une concentration détectable dans le lac du Grand Bouleau et une faible concentration dans le lac Herman (29 ± 18 ng TSeT L⁻¹, Tableau 3.6).

En ce qui concerne l'hypolimnion des lacs stratifiés, l'hypolimnion suboxique du lac Cassagne possède la concentration de TSeT la plus élevée (126 ± 37 ng TSeT L⁻¹), suivi du lac Lajoie (117 ± 1 ng TSeT L⁻¹) (Tableau 3.7). Tout comme dans l'épilimnion, le lac du Grand Bouleau et le lac Herman sont ceux qui possèdent les concentrations les plus faibles au niveau de l'hypolimnion (respectivement 32 ± 5 ng TSeT L⁻¹ et 25 ± 13 ng TSeT L⁻¹) (Tableau 3.7). La moyenne de sélénium total dans tous les types de lacs (incluant la moyenne entre l'épilimnion et l'hypolimnion) est de 61 ± 25 ng TSeT L⁻¹ (Tableau 2, Annexe III).

Au niveau des étangs de castors, la concentration moyenne de sélénium total dans l'eau est de 52 ± 22 ng TSeT L⁻¹ (Figure 3.5). L'étang de castor ayant la plus grande concentration de sélénium total est celui du lac Obéron (82 ± 37 ng TSeT L⁻¹, Tableau 3.8). Les deux étangs qui ont les concentrations les plus faibles en sélénium total sont l'étang du lac de la Savane (32 ± 8 ng TSeT L⁻¹) et celui du secteur de l'Assomption (38 ± 4 ng TSeT L⁻¹) (Tableau 3.8). Ces derniers étangs sont en revanche les étangs les

plus contaminés au méthylmercure avec respectivement $1,57 \pm 0,12$ ng TMeHg L⁻¹ et $1,75 \pm 0,27$ ng TMeHg L⁻¹ (Tableau 3.3).

Pour ce qui est des tributaires des étangs de castor, la moyenne de sélénium total est de 41 ± 20 ng TSeT L⁻¹ (Figure 3.5). Le tributaire le plus concentré en sélénium total est celui de l'étang du secteur de la diable (56 ± 13 ng TSeT L⁻¹) et la concentration la plus faible se retrouve dans le tributaire du lac Obéron (< 22 ng TSeT L⁻¹) (Tableau 3.8). Il n'y a pas de différence significative entre les concentrations de sélénium total dans l'eau entre les différents types de lacs, les étangs ou les tributaires (Figure 3.5).

Tableau 3.6 : Concentrations de sélénium total (TSeT) dans la **colonne d'eau** des 7 lacs non stratifiés et dans l'**épilimnion** des 12 lacs stratifiés échantillonnés au mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	Colonne d'eau et épilimnion	
	TSeT ng L ⁻¹	Écart-type
<u>Colonne d'eau des lacs non stratifiés</u>		
Buri	75	6
Girondin	44	20
Obéron	104	28
Petit Bouleau	52	24
Sauvage	46	7
Télesphore	60	4
Trap	27	8
<u>Épilimnion des lacs stratifiés avec hypolimnion oxygéné</u>		
Allen	67	1
Crapaud	100	30
Herman	29	18
Savane (de la)	76	5
<u>Épilimnion des lacs stratifiés avec hypolimnion suboxique</u>		
Ariel	93	25
Baie Ronde	44	2
Cassagne	81	9
Fourche	49	6
Grand Bouleau	<22	-
John	42	11
Lajoie	35	2
Sables (des)	61	15

Tableau 3.7 : Concentrations de sélénium total (TSeT) dans l'**hypolimnion** des 12 lacs stratifiés échantillonnés au mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique et classés selon s'ils possèdent un hypolimnion oxygéné ou suboxique.

Sites	Hypolimnion	
	TSeT ng L ⁻¹	Écart-type
<u>Lacs stratifiés avec hypolimnion oxygéné</u>		
Allen	76	2
Crapaud	53	4
Herman	25	13
Savane (de la)	89	7
<u>Lacs stratifiés avec hypolimnion suboxique</u>		
Ariel	96	9
Baie Ronde	40	9
Cassagne	126	37
Fourche	95	7
Grand Bouleau	32	5
John	65	1
Lajoie	117	1
Sables (des)	38	1

Tableau 3.8 : Concentrations de méthylmercure (TMeHg) et de mercure total (THgT) et leur écart-type, dans les quatre tributaires et les cinq retenues de castor, échantillonnés au mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	TSeT ng L⁻¹	Écart-type
<u>Tributaires</u>		
A-CA	45	1
A-DIA	56	13
A-OB	<22	-
A-SV	51	6
<u>Étangs de castor</u>		
E-ASS	38	4
E-CA	41	15
E-DIA	69	37
E-OB	82	3
E-SV	32	8

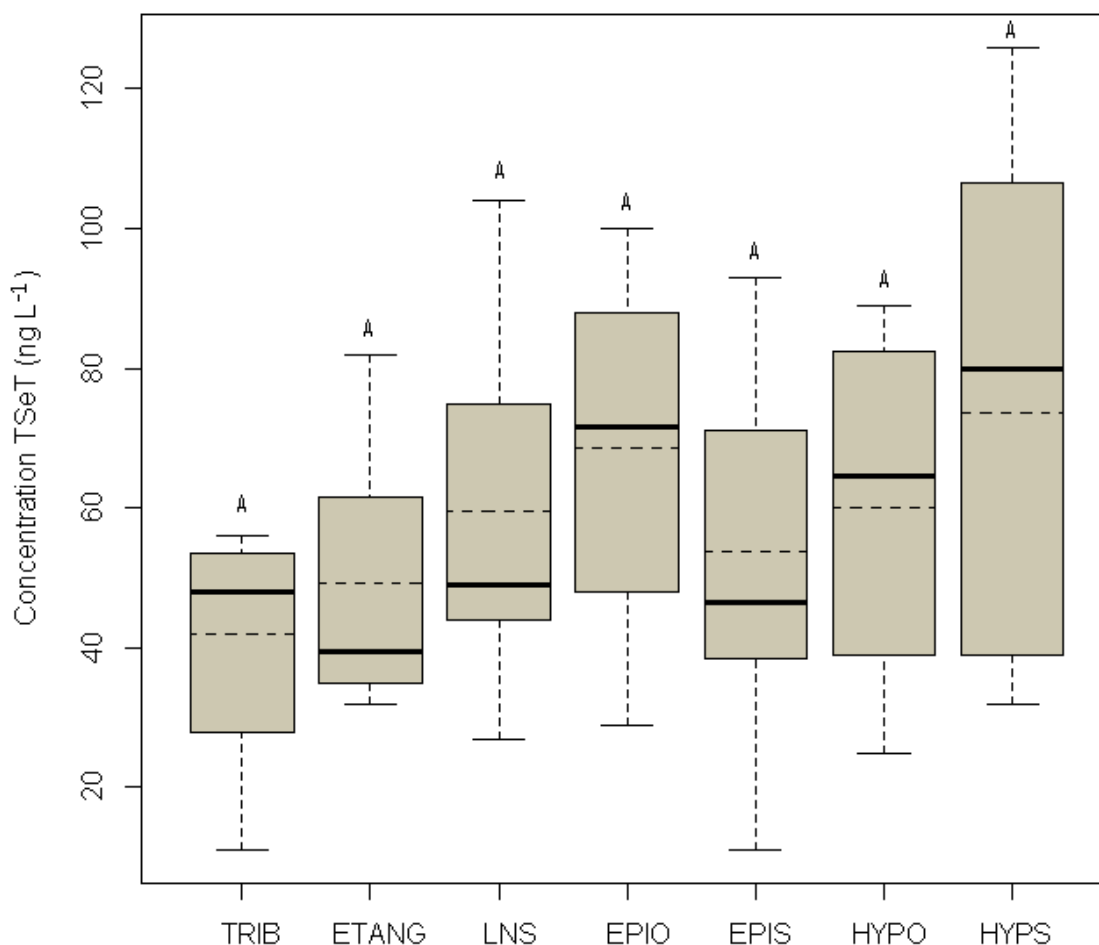


Figure 3.5: Boîtes à moustaches montrant les concentrations de sélénium total (TSeT) pour les ruisseaux (TRIB), les étangs (ETANG), les lacs non stratifiés (LNS), l'épilimnion des lacs stratifié avec hypolimnion oxygéné (EPIO) ou suboxique (EPIS), l'hypolimnion des lacs oxygénés (HYPO) et l'hypolimnion des lacs suboxiques (HYP). La ligne pointillée représente la moyenne tandis que la médiane est représentée par la ligne foncée. L'analyse de variance ne distingue pas de groupes significativement différent (ANOVA, $p=0,48$, $n=4-8$).

3.2.2 Sélénium dans les sédiments des systèmes aquatiques du PNMT

Au niveau des sédiments, la concentration moyenne de sélénium total (SeTSED) des lacs non stratifiés du PNMT est de $1,55 \pm 1,03 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec) (Figure 3.6). Le lac du Petit Bouleau possède les sédiments les moins concentrés de tous les lacs ($0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)) (Tableau 3.9). Pour les lacs stratifiés avec un hypolimnion oxygéné, la moyenne est de $2,72 \pm 0,75 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec) tandis que pour les sédiments des lacs avec un hypolimnion suboxique, la moyenne est de $2,49 \pm 0,98 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec) (Figure 3.6). On retrouve la concentration maximale de sélénium total dans le lac John ($4,15 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)) (Tableau 3.9).

La moyenne de sélénium total dans les sédiments des étangs est de $0,21 \pm 0,19 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec) et dans les tributaires, elle est de $0,66 \pm 0,27 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec) (Figure 3.6). L'étang le plus concentré en sélénium est l'étang du secteur de l'Assomption ($0,49 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)) et le moins concentré est l'étang du lac de la Savane ($0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)) (Tableau 3.10). Le tributaire ayant la plus grande concentration de sélénium dans ses sédiments est celui de l'étang du lac Obéron ($0,88 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)) et c'est celui de l'étang du lac de la Savane qui a la plus faible concentration dans ses sédiments ($0,30 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)) (Tableau 3.10). Il n'y a pas de différence significative entre les concentrations de sélénium dans les sédiments entre les étangs et les tributaires. Cependant, les concentrations moyennes de sélénium dans les sédiments des lacs stratifiés sont significativement plus élevées que celles dans les étangs (Figure 3.6).

Tableau 3.9 : Concentrations de sélénium total (SeTSED) dans les **sédiments** des 19 lacs du PNMT échantillonnés durant le mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	SeTSED $\mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)
<u>Lacs non stratifiés</u>	
Buri	1,43
Girondin	3,48
Obéron	1,36
Petit Bouleau	0,05
Sauvage	1,98
Télesphore	1,10
Trap	1,50
<u>Lacs stratifiés avec hypolimnion oxygéné</u>	
Allen	2,32
Crapaud	3,33
Herman	3,35
Savane (de la)	1,86
<u>Lacs stratifiés avec hypolimnion suboxique</u>	
Ariel	2,85
Baie Ronde	1,92
Cassagne	2,81
Fourche	3,29
Grand Bouleau	1,38
John	4,15
Lajoie	1,29
Sables (des)	2,23

Tableau 3.10 : Concentrations de sélénium total (SeTSED) dans les **sédiments** des 4 tributaires et des 5 étangs de castor du PNMT échantillonnés durant le mois d'août 2010.

Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	SeTSED $\mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)
Tributaires	
A-DIA	0,59
A-CA	0,86
A-OB	0,88
A-SV	0,30
 Étangs de castor	
E-DIA	0,08
E-Ass	0,49
E-CA	0,30
E-OB	0,10
E-SV	0,06

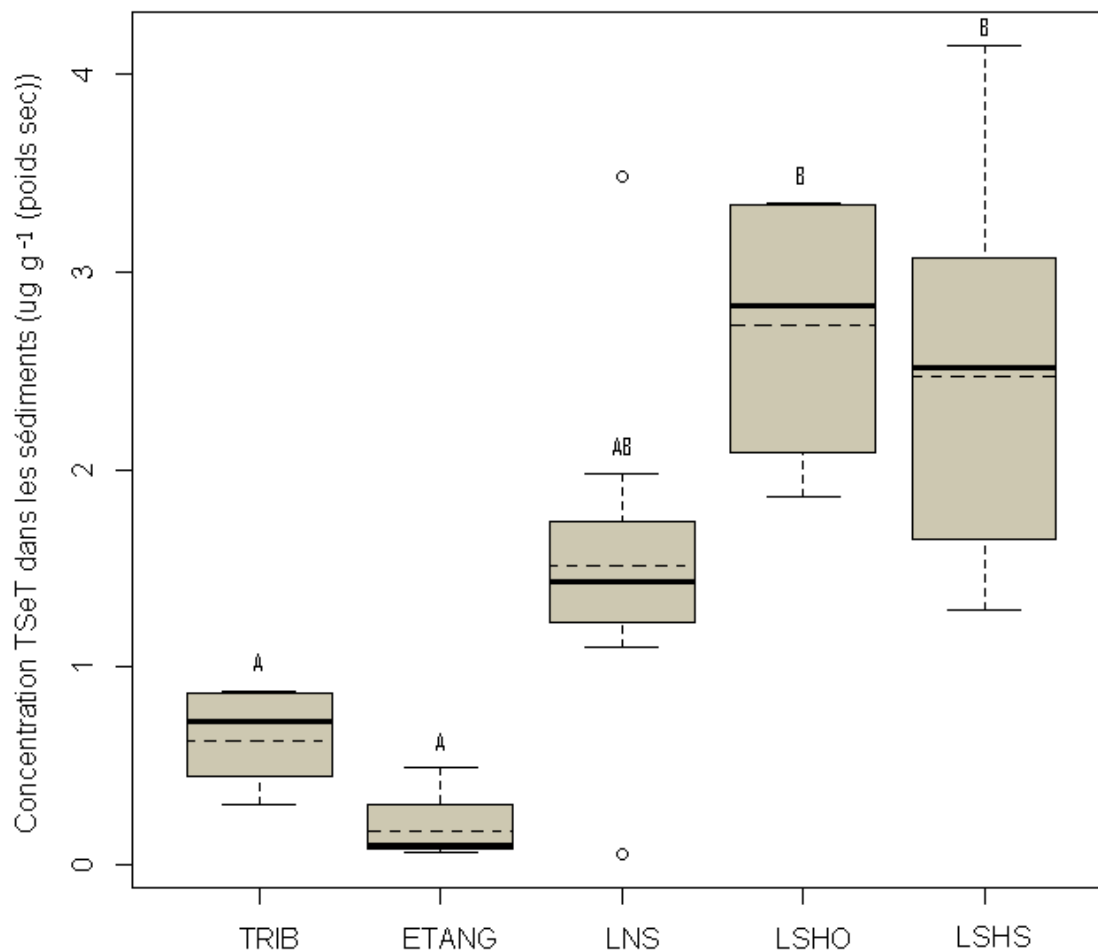


Figure 3.6 : Boîtes à moustaches montrant les concentrations de sélénium total (TSeT) dans les **sédiments** des ruisseaux (TRIB), des étangs (ETANG), des lacs non stratifiés (LNS), des lacs stratifiés avec un hypolimnion oxygéné (LSHO) ou suboxique (LSHS). La ligne pointillée représente la moyenne tandis que la médiane est représentée par la ligne foncée. L'analyse de variance permet de distinguer les groupes qui sont significativement différents des autres et sont identifiés à l'aide de lettres (ANOVA, $p < 0,001$, $n = 4-8$).

3.3 THIOLS DISSOUS

3.3.1 Acide thioglycolique dans les systèmes aquatiques du PNMT

Deux espèces de thiols dissous (TA et GSH) ont été détectées dans les systèmes aquatiques du PNMT. La cystéine et le MPA n'ont pas été détectés dans les plans d'eau du PNMT. La concentration moyenne d'acide thioglycolique dans la colonne d'eau des lacs non stratifiés est de $1,2 \pm 0,7$ nmol TA L⁻¹ (Figure 3.7), en excluant le lac Téléphore car ce lac s'apparente plus à un étang qu'à un lac. Ce dernier a la plus grande concentration d'acide thioglycolique ($4,4 \pm 0,8$ nmol TA L⁻¹, Tableau 3.11). Ce composé n'a pas été détecté dans la colonne d'eau du lac du Petit Bouleau.

Dans l'épilimnion des lacs stratifiés, les deux lacs qui ont les concentrations les plus élevées sont les lacs de la Savane et Lajoie avec respectivement $1,3 \pm 0,2$ nmol TA L⁻¹ et $1,2 \pm 0,4$ nmol TA L⁻¹ (Tableau 3.11). La différence n'est pas significative entre les concentrations mesurées dans l'épilimnion des lacs stratifiés (avec un hypolimnion suboxique ou non) et la colonne d'eau des lacs non stratifiés (Figure 3.7).

Dans l'hypolimnion des lacs stratifiés, les deux lacs qui ont les concentrations les plus élevées d'acide thioglycolique, les lacs Ariel ($3,7 \pm 2,3$ nmol TA L⁻¹) et Fourche ($3,5 \pm 0,8$ nmol TA L⁻¹) (Tableau 3.12), sont également ceux qui ont les concentrations les plus élevées de méthylmercure dans la zone hypolimnétique. Les deux lacs qui ont les plus faibles concentrations dans leur hypolimnion, le lac Herman (pour l'hypolimnion oxygéné) et le lac des Sables (pour l'hypolimnion suboxique), ont une concentration d'acide thioglycolique respectivement de $0,5 \pm 0,4$ nmol TA L⁻¹ et $0,5 \pm 0,2$ nmol TA L⁻¹ (Tableau 3.12). La moyenne d'acide thioglycolique dans les lacs stratifiés avec un hypolimnion oxygéné est de $1,0 \pm 0,4$ nmol TA L⁻¹ et pour les lacs avec un hypolimnion

suboxique est de $1,5 \pm 1,3$ nmol TA L⁻¹ (Figure 3.7). En ce qui concerne les concentrations d'acide thioglycolique dans les lacs stratifiés, il n'y a pas de différence significative entre l'épilimnion et l'hypolimnion de ces deux types de lacs (suboxique ou non) (Figure 3.7).

En ce qui concerne les étangs de castor, la concentration moyenne d'acide thioglycolique est de $6,0 \pm 4,7$ nmol TA L⁻¹ (Figure 3.7). L'étang ayant la plus grande concentration est l'étang du secteur de l'Assomption ($11,3 \pm 1,9$ nmol TA L⁻¹) et celui ayant la plus faible concentration est celui du lac Cassagne ($2,4 \pm 0,4$ nmol TA L⁻¹) (Tableau 3.13).

Les tributaires des étangs de castors ont une concentration moyenne d'acide thioglycolique de $6,7 \pm 5,4$ nmol TA L⁻¹ (Figure 3.7). Le tributaire qui a la plus grande concentration est celui du lac Obéron ($12,4 \pm 0,2$ nmol TA L⁻¹) et celui ayant la plus faible concentration est celui de l'étang du lac de la Savane ($4,8 \pm 2,4$ nmol TA L⁻¹) (Tableau 3.13). La différence entre les tributaires et les étangs de castor pour l'acide thioglycolique n'est pas significative (Figure 3.7). Il existe cependant une différence significative pour les concentrations de ce thiol entre les étangs et l'épilimnion des lacs stratifiés ayant un hypolimnion suboxique (Figure 3.7).

Tableau 3.11 : Concentrations de thiols dissous, acide thioglycolique (TA) et glutathion (GSH) dans la **colonne d'eau** des lacs non stratifiés et dans l'**épilimnion** des 12 lacs stratifiés échantillonnés au mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	Colonne d'eau et épilimnion			
	TA nmol L ⁻¹	Écart-type	GSH nmol L ⁻¹	Écart-type
<u>Colonne d'eau des lacs non stratifiés</u>				
Buri	0,9	0,2	0,2	0,1
Girondin	2,2	0,2	0,06	0,08
Obéron	1,6	0,4	0,26	0,37
Petit Bouleau	<0,2	-	<0,05	-
Sauvage	1,5	0,2	<0,05	-
Télesphore	4,4	0,8	0,13	0,04
Trap	1,15	0,2	0,05	0,03
<u>Épilimnion des lacs stratifiés avec hypolimnion oxygéné</u>				
Allen	0,8	0,1	<0,05	-
Crapaud	1	0,1	<0,05	-
Herman	0,4	0,1	<0,05	-
Savane (de la)	1,3	0,2	0,13	0,11
<u>Épilimnion des lacs stratifiés avec hypolimnion suboxique</u>				
Ariel	0,8	0,3	0,14	0,08
Baie Ronde	1	0,4	<0,05	-
Cassagne	1,1	0,1	0,16	0,07
Fourche	0,6	0,9	0,21	0,11
Grand Bouleau	0,4	0,1	0,19	0,26
John	0,6	0,3	0,21	0,3
Lajoie	1,2	0,4	<0,05	-
Sables (des)	0,5	0,3	<0,05	-

Tableau 3.12 : Concentrations de thiols dissous, acide thioglycolique (TA) et glutathion (GSH) dans l'**hypolimnion** des 12 lacs stratifiés échantillonnés au mois d'août 2010.

Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	Hypolimnion			
	TA nmol L ⁻¹	Écart- type	GSH nmol L ⁻¹	Écart-type
<u>Lacs stratifiés avec hypolimnion oxygéné</u>				
Allen	1,5	0,4	<0,05	-
Crapaud	0,8	0,1	<0,05	-
Herman	0,5	0,4	<0,05	-
Savane (de la)	1,2	0,2	<0,05	-
<u>Lacs stratifiés avec hypolimnion suboxique</u>				
Ariel	3,7	2,3	0,15	0,03
Baie Ronde	0,9	0,4	<0,05	-
Cassagne	0,9	0,1	0,26	0,36
Fourche	3,5	0,8	<0,05	-
Grand Bouleau	1	0,4	<0,05	-
John	0,9	0,2	<0,05	-
Lajoie	0,6	0,1	<0,05	-
Sables (des)	0,5	0,2	<0,05	-

Tableau 3.13: Concentrations de deux espèces de thiols, acide thioglycolique (TA) et le glutathion (GSH) et leur écart-type, dans les quatre tributaires et les cinq retenues de castor, échantillonnés au mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	TA nmol L ⁻¹	Écart-type	GSH nmol L ⁻¹	Écart-type
Tributaires				
A-CA	9,5	0,7	0,26	0,13
A-DIA	<0,2	-	0,3	0,04
A-OB	12,4	0,2	0,33	0,28
A-SV	4,8	2,4	<0,05	-
Étangs de castor				
E-ASS	11,3	1,9	0,5	0,13
E-CA	2,4	0,4	0,06	0,04
E-DIA	<0,2	-	2,66	1,9
E-OB	8,9	1,9	0,07	0,09
E-SV	7,6	0,7	0,43	0,06

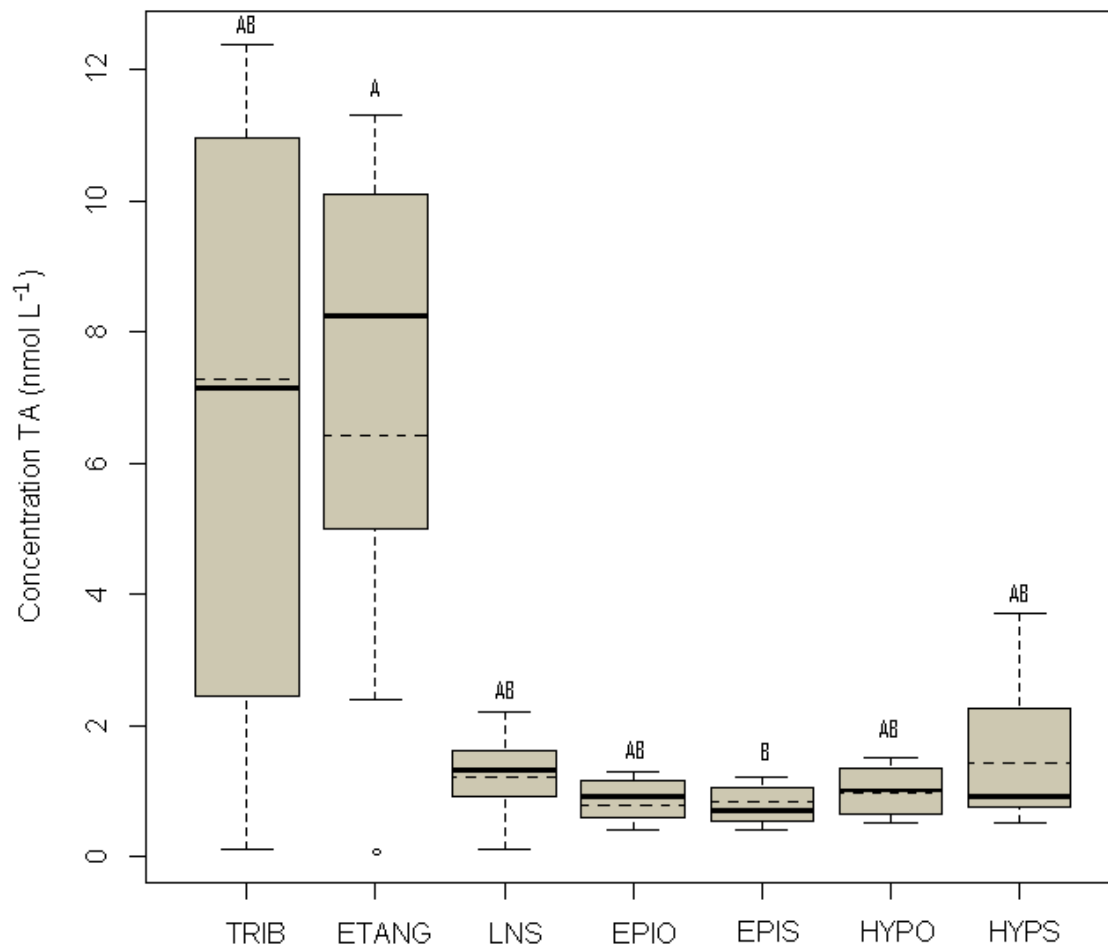


Figure 3.7: Boîtes à moustaches montrant les concentrations moyennes d'acide thioglycolique (TA) pour les ruisseaux (TRIB), les étangs (ETANG), les lacs non stratifiés (LNS), l'épilimnion des lacs stratifié avec hypolimnion oxygéné (EPIO) ou suboxique (EPIS), l'hypolimnion des lacs oxygénés (HYPO) et l'hypolimnion suboxiques des lacs (HYP). La ligne pointillée représente la moyenne tandis que la médiane est représentée par la ligne foncée. L'analyse de variance permet de distinguer les groupes qui sont significativement différents des autres et sont identifiés à l'aide de lettres (Kruskal-Wallis, $p=0,05$, $n=4-8$).

3.3.2 Glutathion dans les systèmes aquatiques du PNMT

La concentration moyenne du glutathion pour les sept lacs non stratifiés du PNMT est de $0,11 \pm 0,09$ nmol GSH L⁻¹ (Figure 3.8). Le GSH n'a pas été détecté dans les lacs du Petit Bouleau et Sauvage (Tableau 3.11). Au niveau de l'épilimnion des quatre lacs stratifiés ayant un hypolimnion oxygéné, le GSH a été mesuré dans un seul des lacs, soit le lac de la Savane ($0,13 \pm 0,11$ nmol GSH L⁻¹) (Tableau 3.11). Pour l'épilimnion des lacs stratifiés ayant un hypolimnion suboxique, le GSH n'a pas été détecté dans trois des huit lacs (Baie Ronde, Lajoie et des Sables, Tableau 3.11) et la moyenne est de $0,12 \pm 0,09$ nmol GSH L⁻¹ (Figure 3.8). Dans l'hypolimnion oxygéné, le GSH n'a pas été mesuré dans aucun des quatre lacs, tandis que dans l'hypolimnion suboxique des lacs, le GSH n'a été détecté que dans les lacs Ariel ($0,15 \pm 0,03$ nmol GSH L⁻¹) et Cassagne ($0,26 \pm 0,36$ nmol GSH L⁻¹) (Tableau 3.12).

La concentration moyenne dans les étangs de castor pour le glutathion est de $0,26 \pm 0,23$ nmol GSH L⁻¹ (Figure 3.8) en excluant l'étang du secteur de la Diable ($2,66 \pm 1,90$ nmol GSH L⁻¹, Tableau 3.13) qui a une concentration vraiment plus élevées que les autres étangs.

Les tributaires des étangs de castors ont une concentration moyenne de glutathion de $0,22 \pm 0,15$ nmol GSH L⁻¹ (Figure 3.8). Le tributaire ayant la plus grande concentration de glutathion est celui du lac Obéron ($0,33 \pm 0,28$ nmol GSH L⁻¹), tandis que le GSH n'a pas été détecté dans le tributaire de l'étang de la Savane (Tableau 3.13). La différence entre les concentrations de glutathion entre les étangs et leurs tributaires n'est pas significative (Figure 3.8).

On observe de manière générale des concentrations mesurables de glutathion plus élevées dans la colonne d'eau des lacs non stratifiés et dans l'épilimnion des lacs stratifiés que dans l'hypolimnion des lacs. Par contre, il n'y a pas de différence significative entre les concentrations de GSH pour tous les types de milieux (étang, tributaire, lac non stratifié, lac stratifié avec hypolimnion suboxique ou non) (Figure 3.8). Bien que la différence ne soit pas significative entre les concentrations de thiols et les différents milieux aquatiques, on observe une étendue des valeurs de concentrations de TA et de GSH beaucoup plus grandes dans les étangs et les ruisseaux que dans les lacs. Les concentrations les plus élevées de thiols (autant d'acide thioglycolique que de glutathion) ont été mesurées dans les étangs et les ruisseaux.

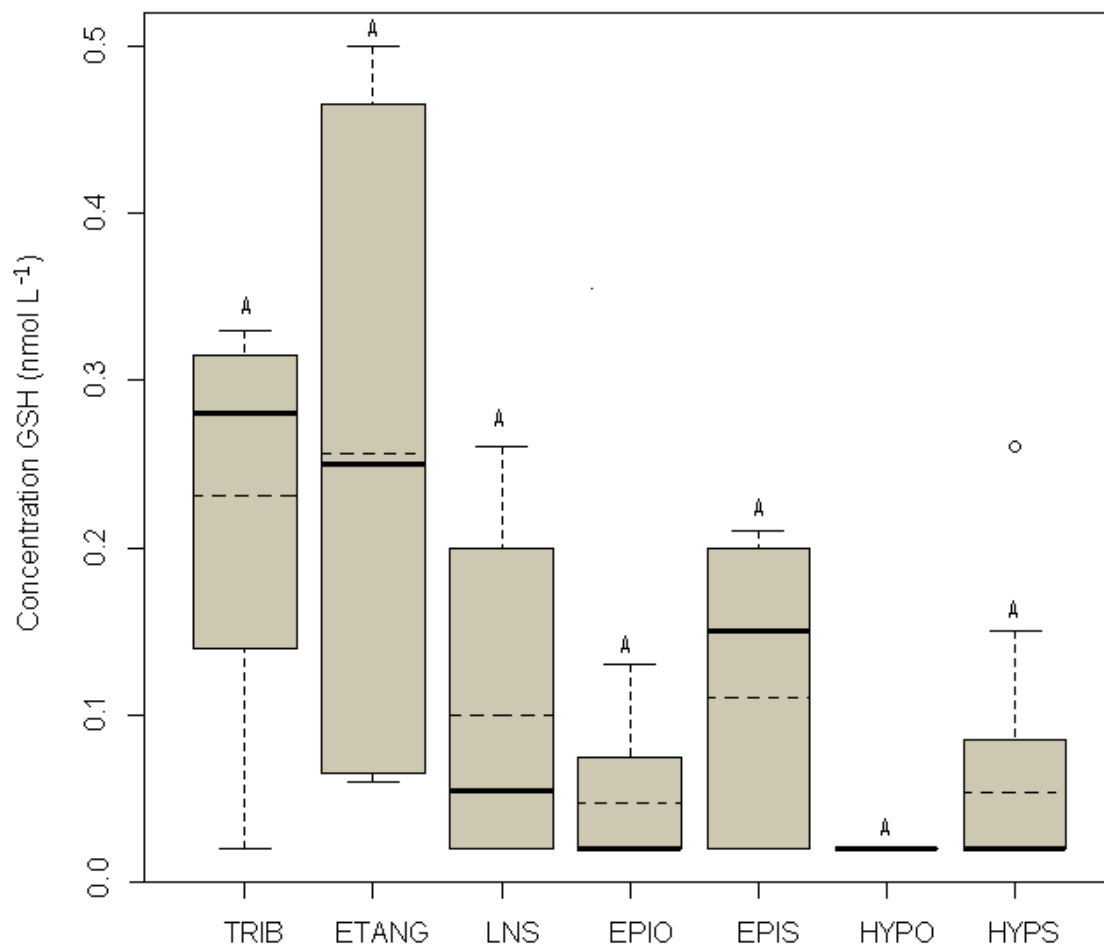


Figure 3.8 : Boîtes à moustache montrant les concentrations moyennes de glutathion (GSH) pour les ruisseaux (TRIB), les étangs (ETANG), les lacs non stratifiés (LNS), l'épilimnion des lacs stratifié avec hypolimnion oxygéné (EPIO) ou suboxique (EPIS), l'hypolimnion des lacs oxygénés (HYPO) et l'hypolimnion des lacs suboxiques (HYPS). La ligne pointillée représente la moyenne tandis que la médiane est représentée par la ligne foncée. L'analyse de variance ne distingue pas de groupes significativement différents (Kruskal-Wallis, $p=0,08$, $n=4-8$).

3.4 Facteurs environnementaux reliés aux concentrations de Hg et de Se

Au total, cinq lacs (Allen, Cassagne, Obéron, John et Savane) possèdent au moins une retenue de castor dans leur bassin versant. Lorsque l'on compare les moyennes (moyenne de l'épilimnion et l'hypolimnion) pour ces lacs (n=5) avec celle des autres lacs (n=14) (*t*-test de Student), on n'observe pas de différence significative entre les concentrations de mercure total, de méthylmercure et de sélénium total : THgT (p=0,22), TMeHg (p=0,37) et TSeT (p=0,16) (Figure 3.9).

L'analyse canonique de redondance (ACR) ($R^2=0,53$, $R^2_{aj}=0,28$, $p<0,05$, Figure 3.10) démontre l'importance du carbone organique dissous et de l'acide thioglycolique pour expliquer les concentrations de mercure total et de méthylmercure dans la colonne d'eau des systèmes aquatiques du PNMT. En effet, ces deux facteurs environnementaux contribuent à la formation du premier axe de l'analyse de redondance. Le COD affiche une corrélation de 0,84 et le TA de 0,88 avec le premier axe. Ces deux éléments sont également corrélés entre eux, car l'angle qui les sépare est aigu. Les deux premières valeurs propres expliquent 50 % de la variation ($\lambda_1 = 1,24$ et $\lambda_2 = 0,27$). Au niveau du deuxième axe, c'est le mercure total dans les sédiments qui y contribue significativement, avec une corrélation de 0,61. Certaines variables sont négativement corrélées entre elles, comme le COD et le sulfate, ou le GSH et le pH. On voit également que le mercure total et le méthylmercure sont corrélés négativement avec le sulfate et que le sélénium total est négativement corrélé avec le méthylmercure dans les sédiments.

Le graphique (Figure 3.10) montre également la dichotomie entre les lacs (symbole rond) et les étangs de castor, incluant les tributaires (symbole carré). Les étangs ainsi que les tributaires sont généralement plus contaminés en méthylmercure et en mercure

total que les lacs et ils se retrouvent du côté droit du graphique de l'ACR. Du même côté que les étangs, il y a deux symboles ronds représentant les lacs Fourche et Ariel, qui sont des lacs fortement contaminés en mercure. On peut grouper ensemble les étangs et les tributaires, puisqu'ils ont des caractéristiques environnementales semblables. En effet, ils ont des concentrations similaires de carbone organique dissous, de TA, de pH, de mercure total et de méthylmercure. Les lacs quant à eux, ont des concentrations moyennes plus faibles de mercure total et de méthylmercure. Cependant, lorsque l'on regarde les lacs avec des hypolimnions suboxiques, les concentrations de mercure que l'on y retrouve sont plutôt comparables à celles rencontrées dans les étangs. La valeur utilisée pour représenter les différents éléments pour les lacs dans cette ACR est la moyenne de tous les échantillons prélevés pour chaque lac (les échantillons à un mètre de la surface et près des sédiments).

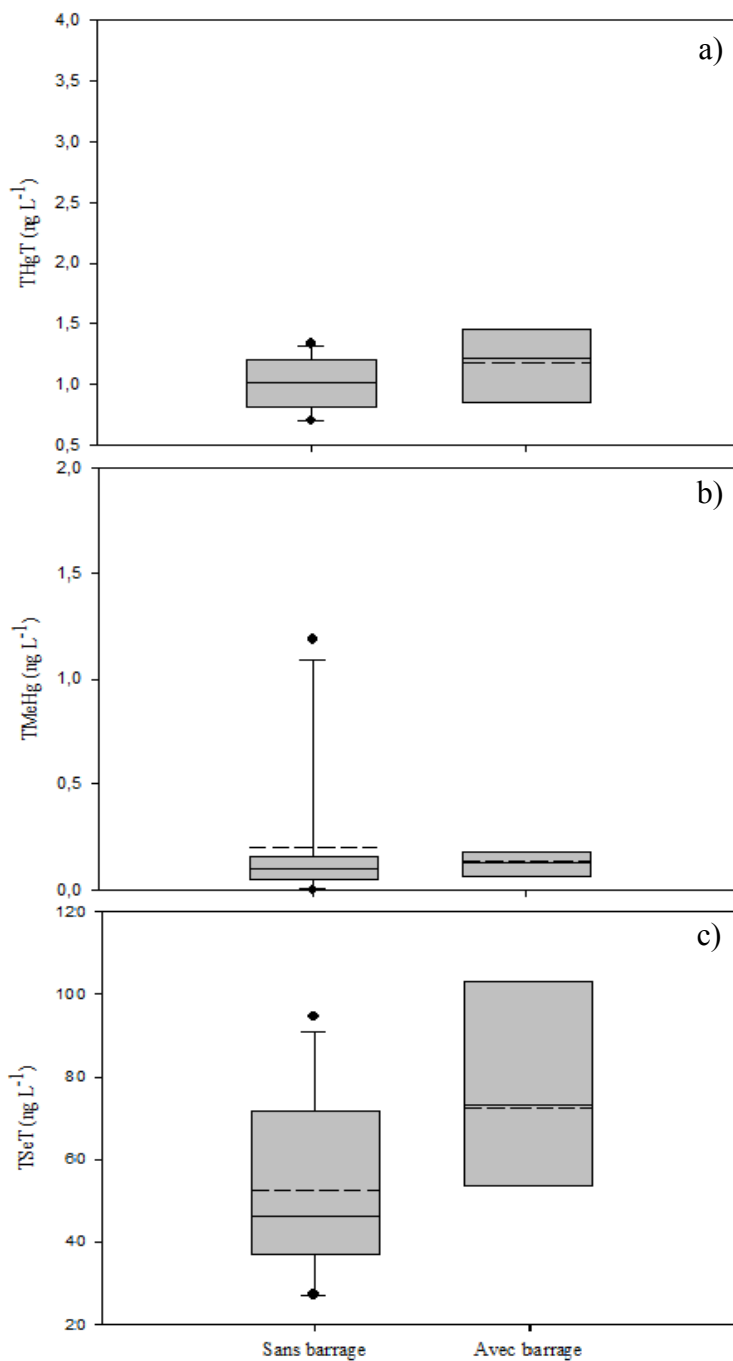


Figure 3.9 : Boîtes à moustaches représentant les concentrations moyennes de THgT (a), TMeHg (b) et de TSeT (c) pour les lacs avec ou sans colonie de castor sur leur bassin versant. Il n'y a pas de différence significative entre les lacs qui sont colonisés par les castors ($n=5$) et ceux qui ne le sont pas ($n=14$) pour ces trois éléments.

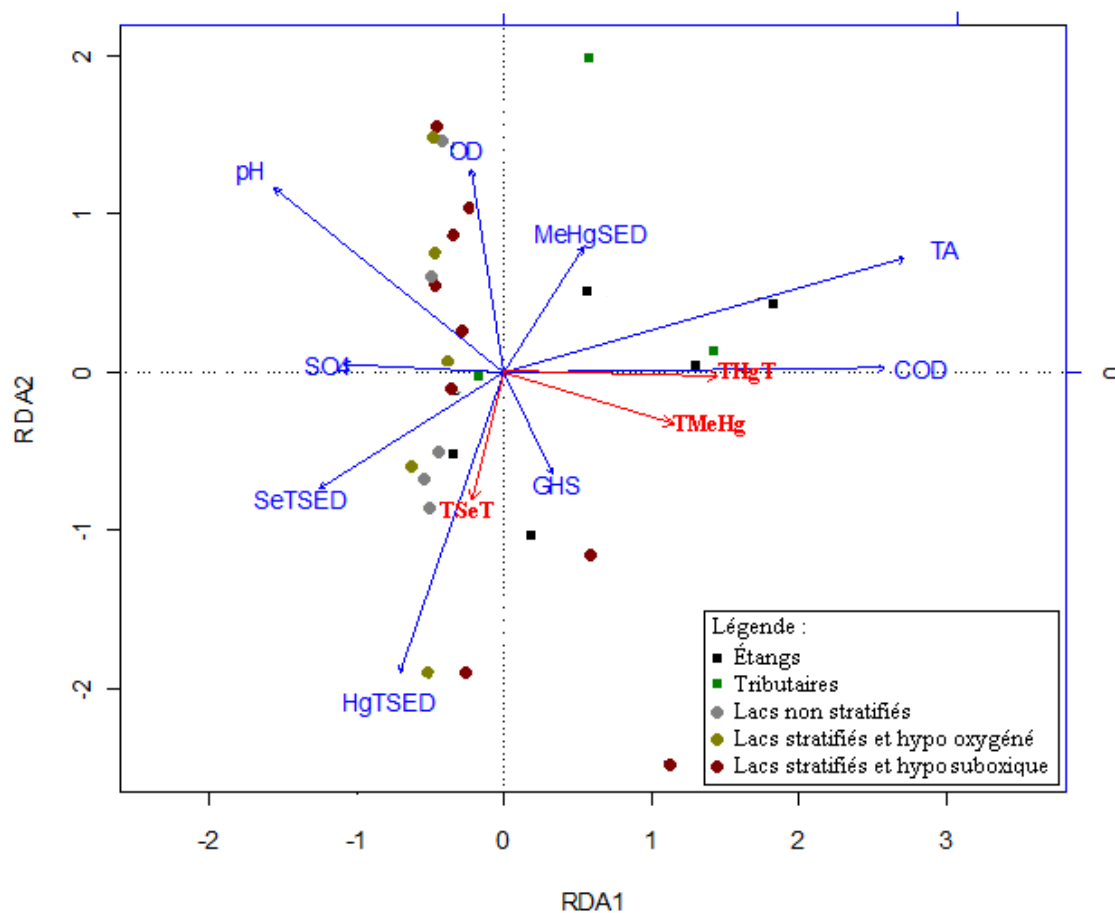


Figure 3.10 : Analyse canonique de redondance (ACR) de 9 descripteurs environnementaux (flèches bleues) et de 3 variables réponses (en rouge) pour les 19 lacs (symbole rond), les quatre tributaires et les cinq étangs de castors (symbole carré) échantillonnés en août 2010. Les deux premières valeurs propres expliquent 50% de la variation ($\lambda_1 = 1,24$ et $\lambda_2 = 0,27$). Le COD (carbone organique dissous) et le TA (acide thioglycolique) contribuent à la formation du premier axe de l'ACR et le mercure total dans les sédiments (HgTSED) contribue à la formation du deuxième axe (en considérant les corrélations entre les descripteurs et l'axe $\geq \pm 0,60$).

3.5 Relation entre les différentes variables chimiques

Les matrices de corrélation de Pearson (Tableau 3.14 et 3.15) ont permis d'établir différentes corrélations entre les variables chimiques des lacs, autant dans l'épilimnion que l'hypolimnion. Tout d'abord, la matrice de corrélation au niveau de l'épilimnion (Tableau 3.14) montre que le sélénium n'est pas corrélé significativement ni avec le mercure total ni avec le méthylmercure. Les thiols, GSH et TA, sont corrélés significativement avec le mercure total (respectivement $r=0,203$ $p<0,01$ et $r=0,667$ $p<0,01$). Le COD est également corrélé avec le mercure total ($r=0,826$, $p<0,001$) et le méthylmercure ($r=0,719$, $p<0,001$).

Ensuite, au niveau de l'hypolimnion des lacs, la matrice de corrélation (Tableau 3.15) a permis de voir que la corrélation entre le mercure total et le sélénium total était significative ($r=0,659$, $p<0,01$). L'acide thioglycolique est corrélé avec le mercure total ($r=0,678$, $p<0,01$), avec le méthylmercure ($r=0,872$, $p<0,001$) et avec le sélénium total ($r=0,685$, $p<0,01$).

En ce qui concerne les étangs et les tributaires, la relation entre le sélénium et le mercure dépend plutôt des sites. Par exemple, les deux étangs de castor ayant les concentrations les plus faibles de sélénium total ont les concentrations les plus élevées en méthylmercure. En comparaison, l'étang du lac Obéron, ayant la concentration de sélénium total la plus élevée des étangs ($82 \text{ ng TSeT L}^{-1}$), a une concentration faible de méthylmercure ($0,22 \text{ ng TMeHg L}^{-1}$) (Figure 3.11). Au niveau des ratios molaires Se : Hg dans l'eau des différents systèmes aquatiques du PNMT (Figure 3.12), on observe que les étangs et les tributaires ont de manière générale des ratios inférieurs aux lacs stratifiés ou non. Tandis qu'au niveau des sédiments, il n'y a pas de différence

significative entre les différents systèmes aquatiques pour les valeurs du ratio Se : Hg (Figure 3.13). Néanmoins, ces valeurs de ratio sont toujours supérieures à 1 dans l'eau et dans les sédiments.

Tableau 3.14 : Matrice de corrélation de Pearson des variables chimiques dansl'épilimnion des lacs échantillonnés en août 2010 (* $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$;

n=19)

	ln(TMeHg)	ln(THgT)	TSeT	ln(TA)	GSH	COD	pH	Sulfate
ln(TMeHg)	1,000							
ln(THgT)	0,636**	1,000						
TSeT	0,140	0,367	1,000					
ln(TA)	0,369	0,667**	0,338	1,000				
GSH	-0,044	0,203**	0,331	0,073	1,000			
COD	0,719***	0,826***	0,345	0,793***	0,111	1,000		
pH	-0,510*	-0,604**	-0,045	-0,328	-0,061	-0,417	1,000	
Sulfate	-0,357	-0,447*	0,147	-0,070	-0,069	-0,198	0,605**	1,000

Tableau 3.15 : Matrice de corrélation de Pearson des variables chimiques dansl'hypolimnion des lacs échantillonnés en août 2010 (* $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p <$

0,001; n=12)

	TMeHg	ln(THgT)	ln(TSeT)	ln(TA)	HgTSED	MeHgSED	ln(SeTSED)	pH
TMeHg	1,000							
ln(THgT)	0,826***	1,000						
ln(TSeT)	0,522	0,659**	1,000					
ln(TA)	0,872***	0,678**	0,685**	1,000				
HgTSED	0,341	0,349	0,570*	0,394	1,000			
MeHgSED	-0,354	-0,283	-0,241	-0,482	-0,422	1,000		
ln(SeTSED)	0,298	0,257	0,341	0,220	0,446	0,418	1,000	
pH	-0,088	-0,320	-0,287	-0,058	0,267	-0,080	0,109	1,0

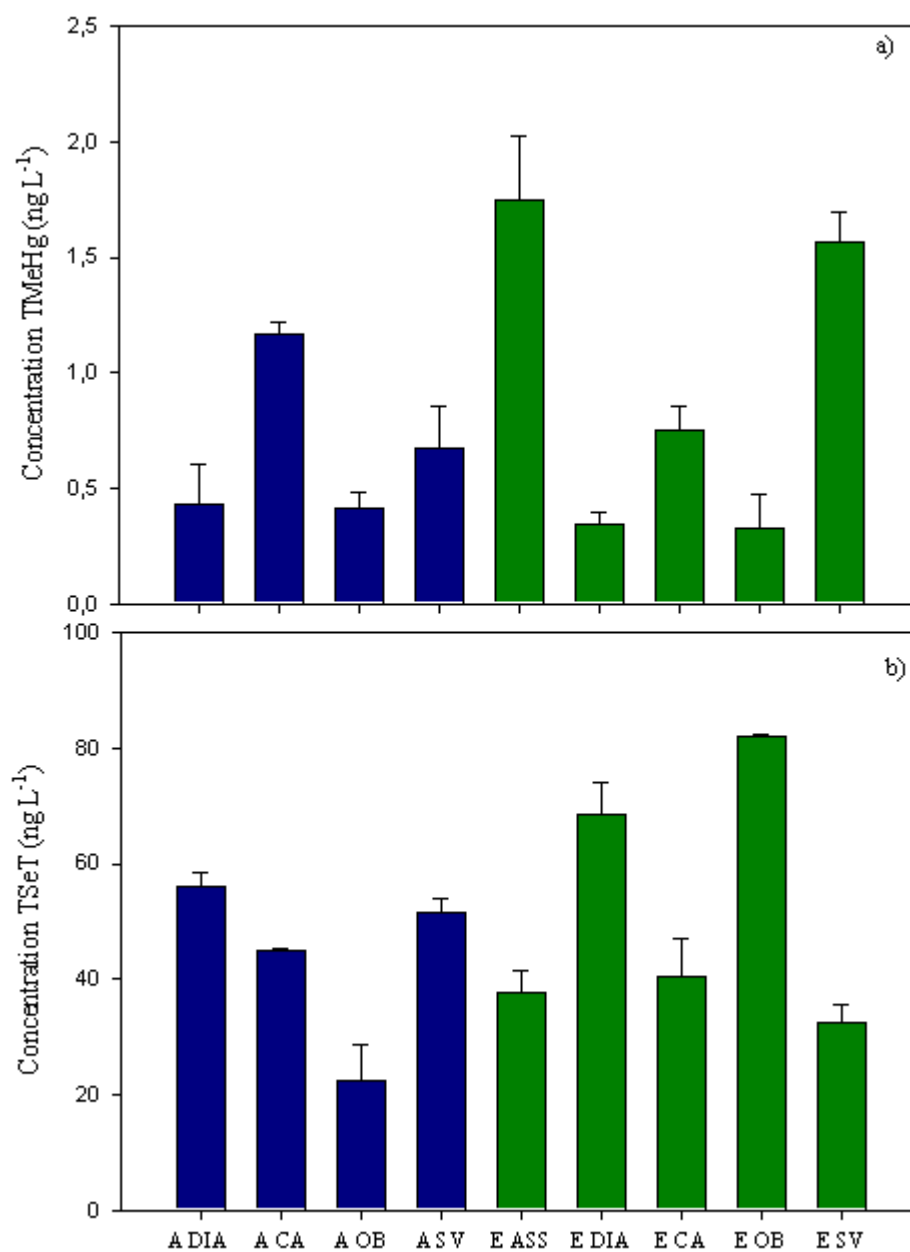


Figure 3.11 : Histogrammes montrant les concentrations de TMeHg (a) et de TSeT (b) dans l'eau pour les tributaires (en bleu) et les étangs (en vert) du parc national du Mont-Tremblant.

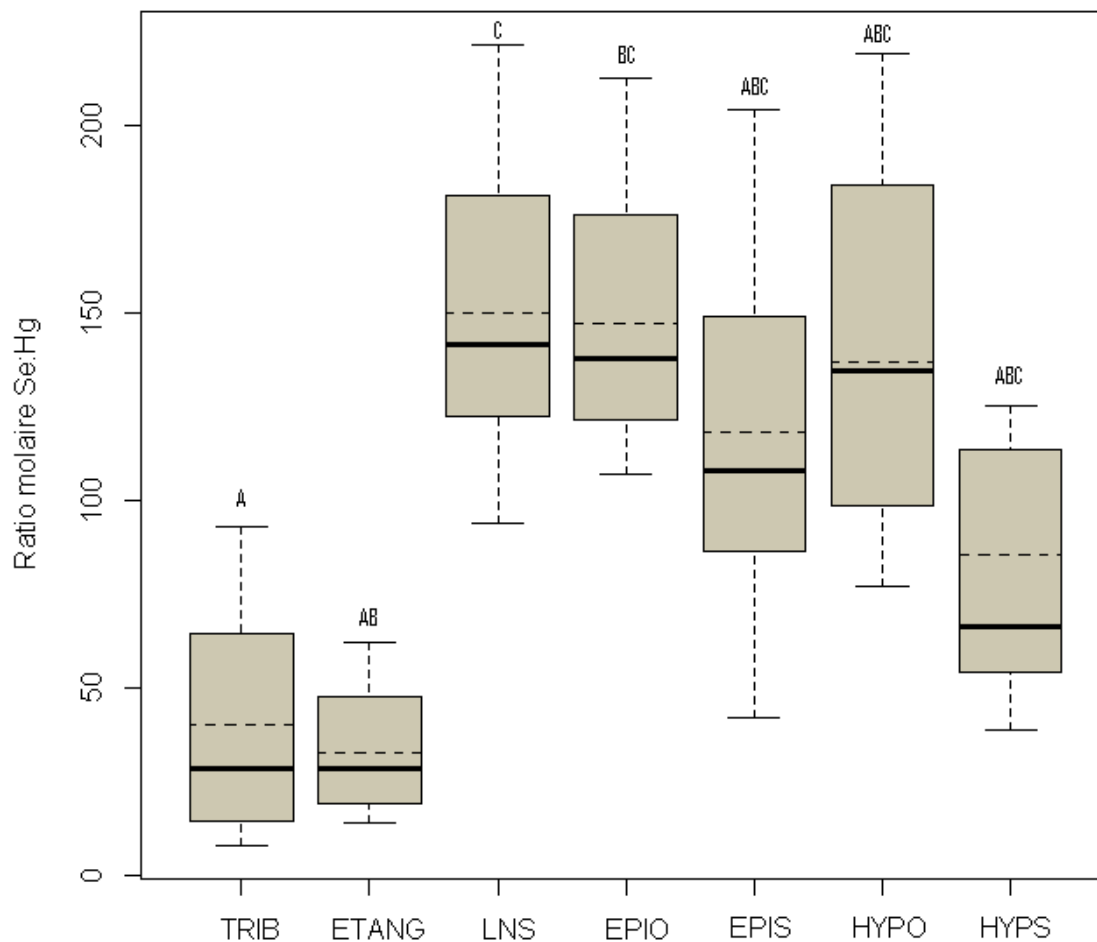


Figure 3.12 : Boîtes à moustaches montrant les valeurs moyennes du ratio Se : Hg pour les ruisseaux (TRIB), les étangs (ETANG), l'épilimnion des lacs stratifié avec hypolimnion oxygéné (EPIO) ou suboxique (EPIS), l'hypolimnion des lacs oxygénés (HYPO) et l'hypolimnion des lacs suboxiques (HYPS). La ligne pointillée représente la moyenne tandis que la médiane est représentée par la ligne foncée. L'analyse de variance permet de distinguer les groupes qui sont significativement différents des autres et sont identifiés à l'aide de lettres (ANOVA, $p=0,001$, $n=4-8$)

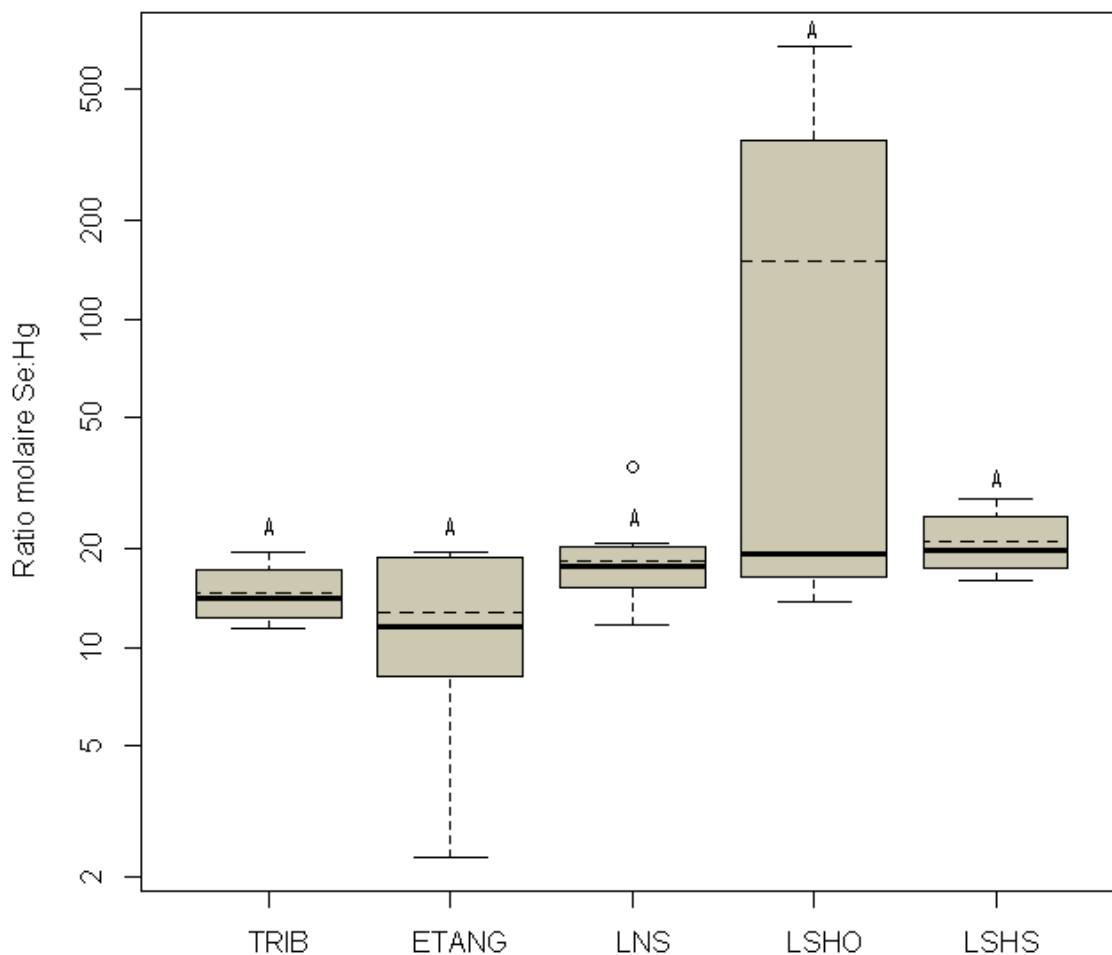


Figure 3.13: Boîtes à moustaches montrant les valeurs moyennes du ratio Se : Hg dans les **sédiments** des ruisseaux (TRIB), des étangs (ETANG), des lacs non stratifiés (LNS), des lacs stratifiés avec un hypolimnion oxygéné (LSHO) ou suboxique (LSHS). La ligne pointillée représente la moyenne tandis que la médiane est représentée par la ligne foncée. L'analyse de variance montre que les groupes ne sont pas significativement différents (Kruskal-Wallis, $p=0,09$, $n=4-8$).

CHAPITRE 4

DISCUSSION

4.0 DISCUSSION

4.1 MERCURE TOTAL ET MÉTHYLMERCURE

4.1.1 Méthylmercure et mercure total dans l'eau de surface du PNMT

Puisque la différence n'est pas significative entre les moyennes de méthylmercure et de mercure total pour les trois types de lacs (non stratifié ou stratifié avec hypolimnion suboxique ou non), on peut comparer la moyenne de TMeHg et THgT pour tous ces lacs avec la moyenne mesurée dans les lacs de l'étude de Dennis et al. (2005). La concentration moyenne de méthylmercure dans les lacs du parc national du Mont-Tremblant ($n=19$, $0,33 \pm 0,76$ ng TMeHg L⁻¹) est semblable à la moyenne des lacs du nord-est de l'Amérique du Nord ($n=277$, $0,30 \pm 0,36$ ng TMeHg L⁻¹) (Dennis et al. 2005). Avec une moyenne de mercure total de $1,52 \pm 1,28$ ng THgT L⁻¹, les lacs du PNMT sont légèrement moins contaminés que les lacs du nord-est de l'Amérique du Nord ($n=831$, $2,72 \pm 2,25$ ng THgT L⁻¹) (Dennis et al. 2005), mais cette différence n'est pas significative. Cependant, certains lacs comme le lac Ariel, Téléspore ou Fourche ont des concentrations beaucoup plus élevées que la moyenne de tous les lacs, et ce, même s'ils sont éloignés de toutes sources anthropiques de pollution. Cette contamination résulte probablement du transport des contaminants par voies atmosphériques sur de longues distances (Fitzgerald et al. 1998) et de la présence de milieux humides dans leur bassin versant. En effet, les lacs Ariel et Fourche possèdent des milieux humides dans leur bassin versant tandis que le lac Téléspore est un lac peu profond et fortement productif qui s'apparente plus à un étang qu'à un lac.

La présence d'un étang de castor sur le bassin versant d'un lac ne semble pas influencer les concentrations de mercure (MeHg ou HgT) ou de sélénium total retrouvées dans sa

colonne d'eau ou dans ses sédiments. Cependant, l'effectif est trop petit pour porter une conclusion par rapport à l'influence des étangs de castor sur ces concentrations dans les lacs. Néanmoins, St-Louis et al. (1994) ainsi que Watras et al. (2005) ont démontré que les milieux humides pouvaient représenter des sources de MeHg et que ce contaminant pouvait être transporté vers le lac, mais que la production *in situ*, par les bactéries sulfato-réductrices, était plus importante que cet apport allochtone par les milieux humides. En ce sens, les lacs avec les concentrations les plus élevées de mercure total et de méthylmercure avaient des hypolimnions suboxiques. Herrin et al. (1998) ont aussi démontré que les concentrations de méthylmercure sont plus élevées dans l'hypolimnion suboxique comparativement à l'épilimnion du lac qu'il avait échantillonné. Finalement, l'effet d'un hypolimnion suboxique semble plus important que celui d'un petit étang de castor dans le bassin versant d'un lac.

De plus, il y a une forte présence de milieux humides dans les bassins versants des lacs du PNMT. L'ajout d'un critère « pourcentage de milieux humides » et d'un autre critère « pourcentage de milieux humides maintenus par le castor » dans le bassin versant des lacs aurait été pertinent et aurait permis de voir si les castors ont réellement une influence directe sur les concentrations de mercure dans les lacs ou si c'est seulement la présence des milieux humides qui a un impact. Ces pourcentages n'ont pas été calculés car il aurait fallu choisir seulement des lacs de 1^{er} ou 2^{ème} ordre puisque l'hydrologie des systèmes aquatiques du PNMT est très complexe. Néanmoins, les étangs de castor ont généralement des concentrations plus élevées de méthylmercure que les lacs. Avec un recensement plus exhaustif des milieux humides et des castors, il aurait peut-être été possible de voir un effet des étangs de castor sur les concentrations de mercure

retrouvées dans les lacs, puisque ces milieux humides représentent tout de même des lieux contaminés. À cet égard, les milieux humides pourraient avoir une influence indirecte sur les concentrations de méthylmercure dans les lacs en augmentant l'apport en matières organiques ou en nutriments dans l'exutoire des étangs de castor (Crago, 2004; Roy et al. 2009a). L'apport de nutriments peut stimuler l'activité microbienne et phytoplanctonique, ce qui amènerait des concentrations plus grandes de thiols et de COD dans la colonne d'eau. Le COD peut diminuer la photodéméthylation du MeHg en augmentant la couleur de l'eau (ce qui limite la pénétration de la lumière) (Watras et al. 2005), alors que d'un autre côté, les thiols peuvent favoriser la méthylation du mercure (Schaefer et al. 2011). Ces deux processus peuvent augmenter les concentrations de méthylmercure dans les milieux aquatiques. Cependant, les données récoltées durant l'été 2010 ne supportent pas cette hypothèse car les concentrations de carbone organique dissous ou de TA ne diffèrent pas entre les lacs colonisés ou non.

Les étangs de castor du parc national du Mont-Tremblant, échantillonnés en août 2010, sont en moyenne deux fois moins contaminés que ceux échantillonnés dans la région des Laurentides par Roy et al. (2009a). Dans cette dernière étude, les deux étangs les plus contaminés au MeHg étaient les étangs les plus récents et par conséquent ceux où la dégradation de la matière organique par voie microbienne était la plus active. Les concentrations de MeHg dans l'eau des retenues plus vieilles, prélevées par Roy et al. (2009a) sont comparables avec celles mesurées par mon échantillonnage de l'été 2010. La productivité des étangs de castor diminuerait avec l'âge des retenues de castor. Cependant, même si les concentrations de mercure (HgT et MeHg) étaient plus faibles dans les étangs échantillonnés en 2010, les vieux étangs peuvent être des lieux de

production de méthylmercure puisqu'en moyenne 23 % du mercure total était sous la forme de méthylmercure. Les vieux étangs de castor du PNMT se comporteraient comme des milieux humides où un équilibre se serait produit entre le stockage du HgT et la méthylation par les bactéries sulfato-réductrices plutôt que des territoires récemment inondés et particulièrement riches en matières organiques, tel que démontré par Driscoll et al. (1998). De plus, il semblerait que les vieux étangs échantillonnés en août 2010 n'influenceraient pas la spéciation du mercure dans le réseau hydrique, en comparaison avec les étangs de castor plus récent échantillonnés par Roy et al. (2009a) dans lesquels la différence était significative entre les concentrations de TMeHg dans les tributaires et les étangs.

L'épilimnion des lacs stratifiés possède des concentrations généralement plus faibles que les étangs et les tributaires. Dans ces derniers, l'activité microbienne est plus grande, les concentrations de COD sont plus élevées et le pH est plus faible. Cette relation démontre l'importance du COD dans la dynamique du mercure. Le COD peut faciliter le transport du mercure dû à son affinité avec ce dernier (Driscoll et al. 1995). Aussi, le volume d'eau beaucoup plus grand dans les lacs que dans les étangs ou les ruisseaux pourrait expliquer les plus faibles concentrations moyennes de méthylmercure et de COD dans l'épilimnion des lacs (effet de dilution). Les lacs avec un hypolimnion suboxique ont des concentrations similaires aux étangs et tributaires car ils ont des concentrations plus faibles en oxygène que dans l'épilimnion ou la colonne d'eau des lacs non stratifiés.

4.1.2 Méthylmercure et mercure total dans les sédiments des systèmes aquatiques du PNMT

La concentration moyenne de mercure total dans les sédiments des lacs du parc (n=19, $258 \pm 134 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)) est semblable à celle mesurée dans les sédiments des lacs dans le nord-est des États-Unis (n=92, $240 \pm 10 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)) (Kamman et al. 2004). Tandis que les concentrations moyennes de méthylmercure dans les sédiments sont plus faibles dans les lacs du PNMT (n=19, $1,37 \pm 1,03 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)) comparativement à la moyenne mesurée par Kamman et al. (2004) (n=92, $4,00 \pm 0,10 \text{ ng g}^{-1}$ (poids sec)).

Les concentrations de mercure total dans les sédiments sont plus élevées dans les lacs que les étangs, et ce, même si les concentrations dans l'eau des lacs y sont plus faibles. Premièrement, dans les lacs, il peut y avoir un phénomène de focalisation et d'accumulation des sédiments fins contaminés vers la zone la plus profonde des lacs (Kainz & Lucotte, 2006). Les échantillons de sédiments ont donc été prélevés dans une zone où les contaminants y sont concentrés. Ayant une superficie beaucoup plus petite et une profondeur moins grande, ce phénomène de focalisation est moins prononcé dans les étangs de castor que dans les lacs. Ensuite, une différence dans la granulométrie entre les sédiments des lacs et des étangs ou des tributaires pourrait aussi expliquer les concentrations plus grandes retrouvées dans les lacs. Les sédiments dans les lacs sont généralement plus fins et ils contiennent un plus grand pourcentage de matières organiques (Kamman et al. 2004). Cependant, la vérification de cette dernière hypothèse n'a pas été réalisée pour les échantillons de sédiments du PNMT, car le pourcentage de matières organiques n'a pas été mesuré. Néanmoins, il n'y a pas de différence

significative entre les concentrations de méthylmercure dans les sédiments des différents milieux aquatiques. Il semblerait que les conditions pour la méthylation du mercure dans ces sédiments ne soient pas influencées par les différents types de plans d'eau.

4.2 SÉLÉNIUM

4.2.1 Sélénium dans l'eau de surface du PNMT

Les concentrations de sélénium total dans les lacs des Laurentides correspondent aux plus faibles concentrations retrouvées dans les études réalisées en Ontario (Yang et al. 2010; Belzile et al. 2006; Chen et al. 2001). Tel que démontré par Yang et al. (2010) ainsi que Belzile et al. (2006), plus les lacs échantillonnés sont loin des sources ponctuelles de sélénium (fonderie de cuivre, centrale au charbon ou agriculture), plus les concentrations de sélénium dans la colonne d'eau devraient être faibles. Les lacs du PNMT sont en effet loin des fonderies de cuivre de l'Ontario ou du Québec (qui se situent dans la région de l'Abitibi Témiscamingue) ou de toute forme d'agriculture. En ce sens, les concentrations de sélénium total que l'on retrouve dans les lacs dans un rayon de 10 km autour des fonderies de Sudbury (Ontario) sont beaucoup plus élevées que celles mesurées dans le PNMT (234 à 436 ng TSeT L⁻¹ à Sudbury comparativement à une moyenne de 61 ± 25 ng TSeT L⁻¹ dans le PNMT). En revanche, dans un rayon de 100 km autour des fonderies, les concentrations mesurées dans ces lacs sont comparables avec celles des lacs du PNMT avec une moyenne de 74 ng TSeT L⁻¹.

Peu d'études ont été réalisées concernant les concentrations de sélénium dans les milieux humides. Les concentrations de sélénium dans les milieux humides créés par les castors sont généralement plus faibles que celles mesurées dans l'étude réalisée par Zhang & Moore (1997) pour certains milieux humides du Montana (États-Unis). En effet, les concentrations dans ces milieux humides étaient de 19 à 300 fois plus élevées que les concentrations dans les retenues de castor et les tributaires du PNMT. Aussi, les concentrations dans l'eau de surface des ruisseaux ayant une forte proportion de milieux

humides échantillonnés en Suède (Lidman et al. 2011) étaient similaires à ceux des tributaires et des étangs de castor des Laurentides. Cependant, la concentration de sélénium la plus élevée de ces écosystèmes aquatiques de Suède ($400 \text{ ng TSeT L}^{-1}$) était environ trois fois plus grande que la valeur la plus grande mesurée dans le PNMT ($125 \text{ ng TSeT L}^{-1}$). De plus, dans le PNMT, les étangs les plus contaminés en méthylmercure sont ceux qui ont les concentrations de sélénium les plus faibles.

Cependant, il n'y a pas de différence significative pour les concentrations de sélénium total dans la colonne d'eau entre les lacs, les étangs et les tributaires du parc national du Mont-Tremblant

4.2.2 Sélénium dans les sédiments des systèmes aquatiques du PNMT

Les concentrations de sélénium dans les sédiments ($0,06$ à $4,15 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)) sont comparables, quoiqu'un peu plus faibles, à celles retrouvées dans deux lacs du nord du Québec ($0,2$ à $14,5 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)) (Speyer, 1980). Les lacs du PNMT sont par conséquent pauvres en sélénium.

La concentration moyenne de sélénium dans les sédiments des lacs stratifiés est significativement plus élevée que dans les étangs et les tributaires. Tel que mentionné pour le mercure total, le phénomène de focalisation des sédiments est plus présent dans les lacs que les étangs et concentre le sélénium vers la fosse du lac (Kainz & Lucotte, 2006). Aussi, dans les lacs du PNMT, le sélénium se retrouve principalement dans les sédiments, où il est stocké, tandis que dans les étangs, le sélénium est majoritairement, soit accumulé dans les plantes et les animaux, soit transformé et retourné à l'atmosphère par sa volatilisation (Lemly 1999; 2004).

4.2.4 Relation entre le mercure et le sélénium

Yang et al. (2010) n'ont pas observé d'effet du sélénium sur le pourcentage de méthylmercure (TMeHg/THgT) dans les tissus des poissons en dessous d'une concentration de 300 ng TSeT L⁻¹. Étant donné que les concentrations de sélénium total dans les lacs du PNMT sont comparables aux lacs pauvres en sélénium (éloignés des fonderies) échantillonnés par Yang et al. (2010), les concentrations de sélénium seraient trop faibles pour protéger la faune aquatique des effets toxiques du méthylmercure. En effet, les concentrations de sélénium dans les lacs des Laurentides sont loin d'atteindre ce seuil de 300 ng TSeT L⁻¹. Toutefois, dans le PNMT, il y a une corrélation positive entre le mercure total et le sélénium total dans l'eau. Cependant, les autres études réalisées en Ontario (Yang et al. 2010; Belzile et al. 2006; Chen et al. 2001) ne montraient pas de relation forte et significative entre le sélénium et le mercure total dans l'eau.

Speyer (1980), lequel a échantillonné les sédiments de deux lacs du nord du Québec, avait montré une corrélation entre le mercure et le sélénium. De plus, Mercone et al. (1999) ont démontré qu'il y avait une cooccurrence du sélénium et du mercure dans les sédiments marins. Cependant, la matrice de corrélation (Tableau 3.15) ne montre pas de corrélation entre le mercure (total ou méthylmercure) et le sélénium total dans les sédiments.

Il faudrait échantillonner un plus grand nombre d'étangs de castor et de ruisseaux pour pouvoir utiliser une approche statistique concernant l'influence du sélénium sur les concentrations de mercure. L'approche utilisée dans ce cas est plutôt descriptive. La relation entre le sélénium et le mercure semble dépendre plutôt des sites. Pour les

tributaires, il ne semble pas y avoir de tendance entre les concentrations de méthylmercure et de sélénium total. Pour les étangs de castor du PNMT, dans certains sites comme l'étang du lac Obéron ou celui du secteur de la diable, la concentration de sélénium total dans l'eau est plus élevée ($>69 \text{ ng L}^{-1}$) que dans les autres étangs tandis que la concentration de méthylmercure est relativement faible ($<0,34 \text{ ng TMeHg L}^{-1}$). Dans ce cas, le sélénium dans l'eau pourrait limiter la biodisponibilité du mercure total pour sa méthylation par les micro-organismes en formant un complexe insoluble et non biodisponible (Hg(II)-Se) (Yang et al. 2010). Dans les deux autres étangs, la concentration de sélénium total dans l'eau est plus faible ($<41 \text{ ng TSeT L}^{-1}$) et les concentrations de méthylmercure sont plus élevées ($>0,75 \text{ ng TMeHg L}^{-1}$).

Malgré les concentrations trop faibles de sélénium, la corrélation entre le sélénium et le mercure dans l'eau et les sédiments de ces écosystèmes aquatiques pourrait néanmoins être bénéfique pour la faune vivant dans ces milieux. Étant donné que ces deux éléments se bioaccumulent, plus il y a de mercure et de sélénium dans l'eau, plus ces deux éléments devraient être présents dans les tissus de la faune aquatique. Aussi, le ratio molaire Se : Hg dans l'eau des lacs, des étangs et des ruisseaux du PNMT est toujours supérieur à 1. Ces ratios sont habituellement appliqués aux organismes vivants et sont mesurés dans les tissus biologiques. Lorsqu'ils sont supérieurs à 1, le sélénium pourrait agir comme un antagonisme du mercure afin de protéger ces organismes aquatiques (Peterson et al., 2009). Au niveau de la colonne d'eau, il est normal de le retrouver en proportion plus grande que le mercure (au niveau molaire) puisque le sélénium est un oligo-élément essentiel au développement des organismes vivants et qu'il est présent naturellement en plus grandes concentrations dans les sols et dans l'eau au même titre

que le soufre (Barceloux, 1999). Il serait intéressant, dans un prochain projet, de déterminer si le ratio molaire Se : Hg supérieur à 1 rencontré dans l'eau de tous les écosystèmes aquatiques du PNMT est également rencontré dans les invertébrés ou les poissons qui y vivent. Le ratio molaire peut également se calculer avec le méthylmercure, Belzile et al. (2006) ont démontré que ce ratio molaire (Se : MeHg) dans les organismes aquatiques, du zooplancton aux poissons adultes, était supérieur à 1 dans les lacs peu importe leur proximité des fonderies de métaux.

Finalement, la problématique de l'action antagoniste entre le mercure et le sélénium est complexe et dépend des concentrations de ces deux éléments, tant dans les tissus biologiques que dans l'environnement. En effet, tel que démontré par Khan & Wang (2009) pour une concentration donnée de mercure, l'augmentation des concentrations de sélénium va, premièrement, réduire la toxicité du mercure, pour ensuite mener vers un surplus de sélénium et par conséquent vers sa toxicité. Même chose pour le sélénium, l'augmentation des concentrations de mercure va limiter la toxicité du sélénium, mais éventuellement induire une déficience en sélénium et finalement, une toxicité du mercure. On doit par conséquent avoir une concentration molaire de sélénium supérieure à celle du mercure, mais dans des concentrations de sélénium pas trop élevées, pour éviter sa toxicité. Dans le milieu marin par exemple, lorsque le ratio Se : Hg était égal à 1 dans les tissus biologiques, les animaux avaient une déficience en sélénium, car une partie servait pour la détoxification du mercure (Khan & Wang, 2009). Dans le cas des systèmes aquatiques du PNMT, où les concentrations de mercure sont relativement élevées, il est plus probable que l'on se situe dans une situation de déficience en sélénium et d'une toxicité du mercure, particulièrement pour les organismes qui

accumulent plus rapidement le mercure sous sa forme la plus toxique. Une étude réalisée sur les plongeurs huard (*Gavia immer*) au Québec, dans le parc national du Mont-Tremblant et de la Mauricie, a montré que ces oiseaux avaient des risques plus élevés que les autres sites du nord-est de l'Amérique du Nord d'avoir des effets négatifs induits par le mercure (Champoux et al., 2006). Cependant, cette étude ne faisait pas état des concentrations de sélénium dans ces oiseaux. Il est fort probable que le mercure soit à un niveau toxique dans ces oiseaux piscivores et qu'ils aient une carence en sélénium.

4.3 THIOLS DISSOUS

4.3.1 Acide thioglycolique dans l'eau de surface du PNMT

Les concentrations de thiols retrouvées dans les lacs des Laurentides n'exhibent pas les mêmes patrons de concentrations que ceux révélés dans l'étude de Hu et al. (2006) pour les sept lacs échantillonnés du Connecticut, aux États-Unis (Tableau 4.1). En effet, l'acide thioglycolique n'est pas retrouvé dans les lacs du Connecticut, mais 18 des 19 lacs du PNMT contiennent des concentrations de TA allant de 0,428 à 4,4 nmol L⁻¹ dans leur colonne d'eau. Cependant, dans les lacs du Connecticut, le thiol le plus abondant était le MPA avec des concentrations allant jusqu'à 100 nmol L⁻¹ (Hu et al. 2006). Ce thiol n'a pas été détecté dans les lacs des Laurentides. La cystéine n'a pas non plus été détectée dans les milieux aquatiques échantillonnés du PNMT. L'usage du réactif SBD-F lors du processus de dérivation pour l'analyse en laboratoire des thiols pourrait expliquer cette situation. En effet, le SBD-F est très sensible aux thiols de faibles poids moléculaires et permet l'identification des thiols en formant un dérivé fluorescent. Cependant, ce réactif ne permet pas une bonne identification de la cystéine (Tang et al. 2000). Lors de l'analyse en laboratoire des thiols, le processus de concentration par lyophilisation permet la détection de concentrations très faibles de thiols naturels. Toutefois, lorsque l'on concentre l'échantillon, on concentre également la matière organique présente dans l'échantillon. La matière organique peut réagir avec les différents composés lors de l'analyse des thiols. Or, on assume que la matière organique ainsi concentrée n'influence pas l'analyse, ce qui pourrait causer un biais.

Aussi, la relation entre l'acide thioglycolique et le COD démontrée par l'analyse canonique de redondance et la matrice de corrélation de Pearson suggère une origine

similaire pour ces deux variables. Aussi, les thiols peuvent constitués environ 0,15 % du carbone organique dissous (Skylberg, 2008). Cependant, les thiols mesurés dans les systèmes aquatiques du PNMT sont des thiols dissous libres.

Les espèces de thiols retrouvées dans les étangs et les tributaire des Laurentides sont moins nombreuses que celles mesurées dans une autre étude réalisée dans trois milieux humides du Canada (Zhang et al. 2004, Tableau 4.1). En effet, Zhang et al. (2004) ont mesuré, dans l'eau porale de certains milieux humides, du glutathion, de l'acide thioglycolique, de l'acide 3-mercaptopropionique et de la cystéine. En comparaison, seulement le GSH et le TA ont été détectés dans les étangs de castor du PNMT. Dans l'étude de Zhang et al. (2004), le TA et le GSH sont plus concentrés que dans les étangs de castor des Laurentides. Il y a plusieurs éléments qui diffèrent entre les milieux humides échantillonnés par Zhang et al. (2004) et ceux du PNMT. Premièrement, dans l'étude de Zhang et al. (2004), les échantillons ont été prélevés dans l'eau porale à l'aide de dialyseurs. Étant donné que les thiols peuvent provenir de l'activité microbienne, la profondeur de la prise d'échantillon dans l'étang ou le milieu humide pourrait avoir une influence directe sur les concentrations de thiols mesurées. À l'interface eau-sédiment, l'activité biologique est plus grande et les concentrations de thiols devraient être par conséquent plus élevées. Lors de l'échantillonnage des étangs de castor, la prise d'échantillon a été réalisée dans le milieu de la colonne d'eau, soit à environ 30 cm des sédiments. Autres différences entre les deux études, le pH des étangs de castor était plus acide (5,77 en moyenne, versus 6,4 à 8,5 pour les milieux humides du Canada échantillonnés par Zhang et al. (2004)) et les concentrations de carbone organique dissous étaient plus faibles (dans le PNMT, en moyenne 10,39 mg COD L⁻¹

comparativement à de 16 à 20 mg COD L⁻¹). Aussi, les concentrations en SO₄²⁻ du milieu humide de la baie St-François (Québec) et de celui situé dans les prairies canadiennes (Manitoba) étaient respectivement 16 et 66 fois plus élevées que les concentrations dans les étangs du parc.

4.3.2 Glutathion dans l'eau de surface du PNMT

Des concentrations dissoutes de glutathion ont été mesurées dans 13 des 19 lacs du PNMT (<0,05 – 0,26 nmol GSH L⁻¹). Ces concentrations de glutathion sont plus faibles que celles mesurées dans un des lacs au Connecticut (1,0 - 3,0 nmol L⁻¹) (Hu et al, 2006, Tableau 4.1). Cependant, ce lac était le seul dans cette étude où la concentration dissoute de GSH était mesurable.

En ce qui a trait aux lacs des Laurentides, le GSH a été mesuré plus fréquemment dans le premier mètre sous la surface des lacs. Cependant, il n'y a pas de différence significative entre l'épilimnion et l'hypolimnion de ces lacs puisque les concentrations sont très faibles (<0,5 nmol L⁻¹). Au niveau de l'hypolimnion, seulement quatre lacs ont une concentration détectable de GSH. Pour deux de ces lacs (Obéron et Cassagne), il y a la présence d'un étang de castor à proximité du lac, tandis que pour l'hypolimnion du lac Ariel, celui-ci posséderait une flore microbienne fortement productive au niveau de l'hypolimnion et des milieux humides dans son bassin versant.

Dans les plans d'eau du PNMT, les thiols sont généralement plus abondants dans les étangs et leur tributaire que dans les lacs. En ce qui a trait au glutathion, lorsque l'on compare les données obtenues dans différentes études (Hu et al. 2006; Zhang et al. 2004, Tableau 4.1), les étangs de la baie St-François, de la région des lacs expérimentaux et

des prairies canadiennes avaient des concentrations, en moyenne, de 3 à 30 fois plus élevées que les lacs du Connecticut. Au niveau des systèmes aquatiques du PNMT, les étangs et les ruisseaux ont des concentrations de thiols (autant le TA que le GSH) plus élevées que dans les lacs. L'action combinée de concentrations plus élevées de matières organiques, de carbone organique dissous et d'une plus grande productivité biologique dans les étangs pourrait expliquer les concentrations de thiols plus grandes dans ces derniers comparativement à celles retrouvées dans les lacs.

Tableau 4.1: Concentrations des différentes espèces de thiols dans diverses études du nord-est de l'Amérique du Nord.

Type de milieu	Thiols	Concentrations (nmol L ⁻¹)	Auteurs
Lac PNMT	TA	Moyenne de 1,18	Cette étude
Lac PNMT	GSH	Moyenne de 0,10	Cette étude
Lac	GSH	1,0 - 3,0	Hu et al. 2006
Lac	MPA	jusqu'à de 100	Hu et al. 2006
Étang et tributaire PNMT	TA	Moyenne de 6,3	Cette étude
Étang et tributaire PNMT	GSH	Moyenne de 0,74	Cette étude
Milieu humide QC	GSH	5,0 - 10,0	Zhang et al. 2004
Milieu humide QC	TA	20,0 - 25,0	Zhang et al. 2004
Milieu humide QC	CYS	50,0 - 150,0	Zhang et al. 2004
Milieu humide QC	MPA	5,0 - 10,0	Zhang et al. 2004
Milieu humide ON	GSH	10,0 - 15,0	Zhang et al. 2004
Milieu humide ON	TA	20,0 - 30,0	Zhang et al. 2004
Milieu humide ON	CYS	50,0 - 75,0	Zhang et al. 2004
Milieu humide ON	MPA	0 - 5,0	Zhang et al. 2004

* QC : Québec, ON : Ontario

4.3.3 Relation entre le mercure et les thiols

Il n'existe pas de relation entre le glutathion et les deux espèces de mercure (THgT et TMeHg). Zhang et al. (2004) avaient démontré qu'il y avait une covariation entre les

concentrations de méthylmercure et de glutathion dans l'eau porale de différents milieux humides. Cependant, les concentrations, autant de méthylmercure que de glutathion étaient beaucoup plus élevées que dans les systèmes des Laurentides. Les concentrations de glutathion sont peut-être trop faibles dans les systèmes du PNMT pour y observer une relation. Néanmoins, la corrélation positive entre l'acide thioglycolique et le mercure total au niveau de l'épilimnion ($r=0,667$, $p<0,01$) et de l'hypolimnion ($r=0,678$, $p<0,01$) des lacs des Laurentides suggère que ce thiol est important dans la dynamique du mercure. Le même type de relation au niveau du mercure total et du carbone organique dissous est généralement observée dans les systèmes aquatiques d'eau douce (Driscoll et al. 1995; Watras et al. 1998; Roy et al. 2009), mais aussi dans les lacs du PNMT ($r=0,826$, $p<0,001$). Les thiols ainsi que la partie hydrophobique du carbone organique dissous comprennent des groupements -SH et peuvent former des liens Hg-S. Les thiols et le carbone organique dissous représentent des ligands naturels du mercure (Alderighi 2003; Dittman et al. 2010).

L'acide thioglycolique est également corrélé avec le méthylmercure dans l'hypolimnion des lacs ($r=0,872$, $p<0,001$). C'est en formant un complexe avec les thiols de faibles poids moléculaires, comme la cystéine ou l'acide thioglycolique, que le mercure inorganique pourrait être consommé de manière préférentielle par un transport actif dans certaines bactéries, comme *G. sulfurreducens* (Schaefer et al. 2011). La formation de ces complexes expliquerait la relation entre le méthylmercure et l'acide thioglycolique. Par conséquent, la présence de ce thiol dans l'eau des lacs, des étangs ou des ruisseaux pourrait avoir une influence sur les concentrations de méthylmercure dans l'eau en favorisant la méthylation du mercure.

Aussi, l'étude de Learner et Mason, (2001) a démontré l'importance des thiols en ce qui concerne la bioaccumulation du méthylmercure d'une espèce de poissons (*Cyprinodon variegatus*). Les thiols, notamment la cystéine et l'acide thioglycolique, faciliteraient l'absorption du méthylmercure à l'intérieur des organes des poissons. Cependant, les concentrations de thiols ajoutées dans les mésocosmes (250 nmol L^{-1}) de l'étude de Learner et Mason, (2001) étaient bien supérieures aux concentrations dissoutes moyennes de TA mesurées dans les systèmes aquatiques des Laurentides ($2,1 \text{ nmol L}^{-1}$). On ne peut donc pas prédire si l'acide thioglycolique présente en faible concentration dans les plans d'eau du PNMT influence la bioaccumulation du méthylmercure à l'intérieur des organismes. Cependant, ce thiol semble favoriser la méthylation du mercure inorganique par les bactéries sulfato-réductrices dans certains milieux.

Non seulement les thiols peuvent avoir un effet sur la méthylation du mercure, mais ils peuvent également intervenir dans les mécanismes de bioaccumulation du méthylmercure dans la faune aquatique. Il serait intéressant d'échantillonner un plus grand effectif de lacs ayant un hypolimnion suboxique ou anoxique et contaminé au méthylmercure, ainsi qu'une variété d'étang et de milieux humides afin d'avoir des concentrations d'acide thioglycolique plus élevées et de mesurer également les concentrations de mercure dans les organismes vivants pour détecter une éventuelle corrélation entre ces éléments.

4.4 CONCLUSION

Nos résultats ont permis de répondre aux hypothèses et aux objectifs. Premièrement, les analyses ont montré que les concentrations de mercure total et de sélénium total étaient corrélées dans l'eau, mais que cette corrélation ne s'observait pas entre le méthylmercure et le sélénium. La corrélation positive entre le mercure total et le sélénium pourrait sembler bénéfique pour les organismes aquatiques, mais les concentrations de ce dernier sont trop faibles pour les protéger des effets néfastes du mercure ($<300 \text{ ng SeT L}^{-1}$). Puisque les concentrations de mercure sont élevées dans les milieux aquatiques du parc national du Mont-Tremblant, le sélénium pourrait même être en carence dans les organismes aquatiques, car ce dernier est utilisé par les cellules pour la détoxification du mercure et sert à maintenir les fonctions biologiques et immunitaires. Les recherches futures devraient porter sur la cooccurrence du mercure et du sélénium à l'intérieur des organismes aquatiques dans les lacs du Québec afin de vérifier si ces organismes ont un déficit en sélénium.

Les analyses de variance ont montré que les étangs de castor n'ont pas d'impact sur les lacs en ce qui concerne les concentrations de mercure (THgT et TMeHg) et de sélénium dans l'eau (TSeT). Les étangs de castor ne semblent pas représenter une source préoccupante de contamination en mercure pour les lacs. Les processus internes de méthylation du mercure représenteraient une source plus importante de méthylmercure pour les lacs. Une attention particulière doit donc être portée sur les lacs avec des hypolimnions de suboxiques à anoxiques. Cependant, il aurait fallu mesurer le pourcentage du bassin versant occupé par des milieux humides ou par des étangs de

castor afin de voir une influence de ces milieux sur les concentrations de mercure ou tout simplement sur les concentrations de nutriments comme le COD dans les lacs.

L'analyse canonique de redondance a permis d'établir l'importance de l'acide thioglycolique et du carbone organique dissous pour expliquer les concentrations de mercure dans l'eau. L'acide thioglycolique peut favoriser la méthylation du mercure en formant un complexe avec le mercure inorganique et être ainsi transporté à l'intérieur des bactéries sulfato-réductrices. Peu d'études portent sur l'origine de l'acide thioglycolique dans les systèmes aquatiques ou de son interaction avec le mercure dans la chaîne alimentaire. L'augmentation des connaissances sur les thiols est primordiale afin de mieux comprendre la dynamique du mercure dans les écosystèmes aquatiques, tant pour les processus de méthylation du mercure que pour ceux de la bioaccumulation de ce contaminant.

SOURCES DOCUMENTAIRES

Alderighi, L. (2003). Co-ordination chemistry of the methylmercury(II) ion in aqueous solution: a thermodynamic investigation. *Inorganica Chimica Acta*, 356: 8-18.

Al-Farawati, R., & Van Den Berg, C.M. (2001). Thiols in coastal waters of the western North Sea and English Channel. *Environmental Science & Technology*, 35(10), 1902-1911.

Barceloux, D.G. (1999). Selenium. *Journal of Toxicology. Clinical Toxicology*, 37(2), 145-72.

Belzile, N., Chen, Y.-W., Gunn, J.M., Tong, J., Alarie, Y., De-lonchamp, T., & Lang, C.Y. (2006). The effect of selenium on mercury assimilation by freshwater organisms. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*. 63, 1–10.

Brigham, M.E., Wentz, D.A., Aiken, G.R., & Krabbenhoft, D.P. (2009). Mercury Cycling in Stream Ecosystems. 1. Water Column Chemistry and Transport. *Environmental Science and Technology*, 43(8), 2720-2725.

Brown, K., & Arthur, J. (2007). Selenium, selenoproteins and human health: a review. *Public Health Nutrition*, 4(2b), 593-599.

Castro, M.S., McLaughlin, E.N., Davis, S.L., Morgan, R.P., & Morgan II, R.P. (2002). Total mercury concentrations in lakes and fish of western Maryland, USA. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42(4), 454-462.

Castro, M.S, Hilderbrand, R.H., Thompson, J., Heft, A., & Rivers, S.E. (2007). Relationship between wetlands and mercury in brook trout. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 103(52), 97-103.

Champoux, L. Masse, D., Evers D., Lane, O.P., Plante, M. & Timmermans, S.T.A. (2006). Assessment of mercury exposure and potential effects on common loons (*Gavia immer*) in Québec. *Hydrobiologia*, 567(1), pp.263-274.

Chen, A. Y.-W, Belzile, N., & Gunn, J.M. (2001). Antagonistic effect of selenium on mercury assimilation by fish populations near Sudbury metal smelters? *Limnology and Oceanography*, 46(7), 1814-1818.

Crago C. (2004) Coefficients d'exportation de phosphore, carbone organique dissous et matières en suspension associés à la forêt, aux résidences et aux milieux humides dans les Laurentides. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, Montréal, 160 pages.

Dennis, I.F., Clair, T.A., Driscoll, C.T., Kamman, N., Chalmers, A., Shanley, J.B., Norton, S.A., et al. (2005). Distribution patterns of mercury in lakes and rivers of Northeastern North America. *Ecotoxicology*, 14, 113-123.

Dittman, J.A., Shanley, J.B., Driscoll, C.T., Aiken, G.R., Chalmers, A.T., Towse, J.E., & Selvendiran, P. (2010). Mercury dynamics in relation to dissolved organic carbon concentration and quality during high flow events in three northeastern U.S. streams. *Water Resources Research*, 46(7), 1-15.

Driscoll, C. T. Blette, V., Yan, C., Schofiel, C.L., Munson, R. & Holsapple, J. (1995). The role of dissolved organic carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack Lakes. *Water, Air and Soil Pollution*, 80(1-4), pp.499-508.

Driscoll, C.T., Holsapple, J., Schofield, C.L., & Munson, R.O.N. (1998). The chemistry and transport of mercury in a small wetland in the Adirondack region of New York, USA. *Biogeochemistry*, 4, 137-146.

Driscoll, C.T., Han, Y.-J., Chen, C.Y., Evers, D.C., Lambert, K.F., Holsen, T.M., Kamman, N.C. et al. (2007). Mercury contamination in forest and freshwater ecosystems in the northeastern United States. *BioScience*, 57(1), 17-28.

Down, S.G., Macleod, C.L. & Lester, J.N. (1998). Mercury in precipitation and its relation to bioaccumulation in fish : a literature review. *Water, Air and Soil Pollution*, 108, 149-187

Eisler, R. (2006) Mercury hazards to living organisms. CRC Press. New York, États-Unis. 319 pages.

Environnement Canada. (1992) Le selenium. Document technique consulté le 11-10-11, adresse URL: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/selenium/selenium-fra.pdf

Fitzgerald, W.F, & Clarkson, T.W. (1991). Mercury and monomethylmercury: present and future concerns. *Environmental Health Perspectives*. 96, 159-166.

Fitzgerald, W. F, Mason, R. P., Engstrom, D. R., & Nater, E. A. (1998). The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environmental Science and Technology*, 32(1), 1-7.

Fitzgerald, W.F. & Lamborg, T.W. (2001) Geochemistry of mercury in the environment. *Treatise on Geochemistry. Environmental Geochemistry*. 9, 1-47.

Garcia, E., Amyot, M., & Parisa, A. (2005). Relationship between DOC photochemistry and mercury redox transformations in temperate lakes and wetlands. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 69(8), 1917-1924.

Guentzel, J.L. (2009). Wetland influences on mercury transport and bioaccumulation in South Carolina. *The Science of the Total Environment*, 407(4), 1344-1353.

Gurnell, A.M. (1998) The hydrogeomorphological effect of beaver dam-building activity. *Progress in Physical Geography*. 22(2), 167- 189

Hamilton, S.J. (2004). Review of selenium toxicity in the aquatic food chain. *The Science of the Total Environment*, 326(1-3), 1-31.

Herrin, R.T., Lathrop, R.C., Gorski, P.R., & Andren, A.W. (1998). Hypolimnetic methylmercury and its uptake by plankton during fall destratification : a key entry point of mercury into lake food chains? *American Society of Limnology and Oceanography*, 43(7), 1476-1486.

Hu, H., Mylon, S.E., & Benoit, G. (2006). Distribution of the thiols glutathione and 3-mercaptopropionic acid in Connecticut lakes. *Limnology and Oceanography*, 51(6), 2763-2774.

Hu, X., Wang, F., & Hanson, M.L. (2009). Selenium concentration , speciation and behavior in surface waters of the Canadian prairies. *The Science of the Total Environment*, 407(22), 5869-5876.

Jardine, T.D. & Kidd, K.A., 2011. Low concentrations of selenium in stream food webs of eastern Canada. *The Science of the Total Environment*, 409(4), pp.785-91.

Kamman, N.C., Chalmers, A.N.N., Clair, T.A., Major, A., Moore, R.B., Norton, S.A. & Shanley, J.B. (2005). Factors influencing mercury in freshwater surface sediments of northeastern North America. *Ecotoxicology*, 14, 101-111.

Kainz, M., & Lucotte, M. (2006). Mercury concentrations in lake sediments – Revisiting the predictive power of catchment morphometry and organic matter composition. *Water, Air, and Soil Pollution*, 170(1-4), 173-189.

Khan, M.A.K., & Wang, F. (2009) Mercury – selenium compounds and their toxicological significance : toward a molecular understanding of the mercury – selenium, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(8), 1567-1577

Koval, I.V. (2005). Synthesis, structure, and physicochemical characteristics of thiols. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 41(5), 647-664.

- Leaner, J.J., & Mason, R.P. (2001). The effect of thiolate organic compounds on methylmercury accumulation and redistribution in sheepshead minnows, *Cyprinodon variegatus*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(7), 1557-63.
- Lemly, A.D. (1999). Selenium transport and bioaccumulation in aquatic ecosystems: a proposal for water quality criteria based on hydrological units. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 42(2), 150-6.
- Lemly, A.D. (2004). Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59(1), 44-56. 2
- Lidman, F.B., L., Mörth, C.-M., Björkvald, L., & Laudon, H. (2011). Selenium dynamics in boreal streams: the role of wetlands and changing groundwater tables. *Environmental Science and Technology*, 45(7), 2677-83.
- Marier, J.R. & Jaworski, J.F. (1983) Interactions du sélénium avec d'autres éléments, Conseil national de recherche du Canada, Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement, Ottawa, Ontario, pp. 85.
- Mason, R.P., Rolffhus, K.R., & Fitzgerald, W.F. (1998). Mercury in the North Atlantic. *Marine Chemistry*, 61, 37-53.
- Masscheleyn, P. H. & Patrick J.W. (1993). Biogeochemical processes affecting selenium cycling in wetlands. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 12, 2235-2243.
- Matrai, P.A., & Vetter, R.D. (1988). Particulate thiols in coastal waters: The effect of light and nutrients on their planktonic production. *Limnology and Oceanography*, 33(4), 624-631.
- Mercone, D., Thomson, J., Croudace, I.W., & Troelstra, S.R. (1999). A coupled natural immobilisation mechanism for mercury and selenium in deep-sea sediments. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 63(10), 1481-1488.
- Naiman, R.J., Johnston, C.A., & Kelley, J.C. (1988). Alteration of North American Streams by Beaver. *BioScience*, 38(11), 753- 762.
- Peterson, S.A, Ralston, N.V.C., Peck, D.V., Van Sickle, J., Robertson, J.D., Spate, V.L. & Morris, J.S. (2009). How might selenium moderate the toxic effects of mercury in stream fish of the western U.S.? *Environmental Science and Technology*, 43(10), 3919-25.
- Ravichandran, M. (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter- a review. *Chemosphere*, 55(3), 319-31.

- Rosell, F., Bozsér, O., Collen, P., Parker, H., & Bozsér, O. (2005). Ecological impact of beavers *Castor fiber* and *Castor canadensis* and their ability to modify ecosystems. *Mammal Review*, 35(3), 248-276.
- Roy, N.K., & Bose, S.S. (2008). Determination of mercury in thirty-three international stream sediment and soil reference samples by direct mercury analyser. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(3), 331-335.
- Roy, V., Amyot, M., & Carignan, R. (2009a). Beaver ponds increase methylmercury concentrations in Canadian shield streams along vegetation and pond-age gradients. *Environmental Science and Technology*, 43(15), 5605-5611.
- Roy, V., Amyot, M., & Carignan, R. (2009b). Seasonal methylmercury dynamics in water draining three beaver impoundments of varying age. *Journal of Geophysical Research*, 114, 1-12.
- Schaefer, J K, & Morel, F. M. (2009). High methylation rates of mercury bound to cysteine by *Geobacter sulfurreducens*. *Nature Geoscience*, 2(2), 123-126.
- Seigneur, C., Vijayaraghavan, K., Lohman, K. Karamchandani, P. & Scott, C. (2004) Global source attribution for mercury deposition in the United States. *Environmental Science and Technology*. 38, 555-569.
- Schaefer, J.K, Rocks, S.S., Zheng, W., Liang, L., Gu, B., & Morel, F. M. (2011). Active transport, substrate specificity, and methylation of Hg (II) in anaerobic bacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(21), 8714-8719.
- Simpson, G. (2003, révisé en 2009). Existe-t-il un marché pour le porc enrichi de sélénium? Ministère de l'agriculture, de l'alimentation et des affaires rurales, site consulté le 10-02-11, adresse URL : http://www.omafra.gov.on.ca/french/livestock/-swine/facts/info_sel.htm
- Skyllberg, U., 2008. Competition among thiols and inorganic sulfides and polysulfides for Hg and MeHg in wetland soils and sediments under suboxic conditions: Illumination of controversies and implications for MeHg net production. *Journal of Geophysical Research*, 113, pp.1-14.
- Speyer, M. R., (1980). Mercury and selenium concentrations in fish , sediments , and water of two northwestern Quebec Lakes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 24, 427-432.
- Stellman, J.M. (2002). *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*. 3ème édition française, traduction de la 4ème édition anglaise, Genève, Suisse, 109pp

- St-Louis V.L., Rudd J.W.M., Kelly C.A., Beaty K.G., Bloom N.S. & Flett R.J. (1994). Importance of wetlands as sources of methyl mercury to boreal forest ecosystems. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 51, 1065-1076
- Tang, D., Hung, C.-C, Warnken, K. W., & Santschi, P. H. (2000). The distribution of biogenic thiols in surface waters of Galveston. *Limnology and Oceanography*, 45(6), 1289-1297.
- Tang, D., Shafer, M.M., Karner, D.A., Overdier, J. & Armstrong D.E. (2004) Factors affecting the presence of dissolved glutathione in estuarine waters. *Environmental Science and Technology*. 36(16), 4247-4253.
- Ubuka, T. (2002). Assay methods and biological roles of labile sulfur in animal tissues. *Journal of chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 781(1-2), 227-49.
- Vairavamurthy, M. (2000). The interaction of hydrophilic thiols with cadmium: investigation with a simple model, 3-mercaptopropionic acid. *Marine Chemistry*, 70(1-3), 181-189.
- Watras, C.J., Morrison, K.A., Host, J. & Bloom N.S. (1995) Concentration of mercury species in relationship to other site-specific factors in surface waters of northern Wisconsin lakes. *Limnology and Oceanography*. 40(3), 556-565.
- Watras, C. J., Back, R. C., Halvorsen, S., Hudson, R. J. M., Morrison, K. A., & Wentz, S.P. (1998). Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. *Science of the Total Environment*, 219(2-3), 183-208.
- Watras, J., Morrison, K. A., Price, N., & Regnell, O. (2005). Sources of methylmercury to a wetland-dominated lake in northern Wisconsin. *Environmental Science & Technology*, 4747-4758.
- Wolfe, M. F., Schwarzbach, S., & Sulaiman, R. A. (1998). The effects of mercury on wildlife: a comprehensive review. *Environmental Toxicology and Chemistry*., 17, 146-160.
- Yang, D.-Y., Chen, Y.-W., Gunn, J. M., & Belzile, N. (2008). Selenium and mercury in organisms: Interactions and mechanisms. *Environmental Reviews*, 16, 71-92.
- Yang, D.-Y., Ye, X., Chen, Y.-W., & Belzile, N. (2010). Inverse relationships between selenium and mercury in tissues of young walleye (*Stizosedion vitreum*) from Canadian boreal lakes. *The Science of the Total Environment*, 408(7), 1676-83.

Zhang, J., Wang, F., House, J. D., & Page, B. (2004). Thiols in wetland interstitial waters and their role in mercury and methylmercury speciation. *Limnology and Oceanography*, 49(6), 2276-2286.

Zhang, Y., & Moore, J. N. (1997). Controls on selenium distribution in wetland sediment, Benton lake, Montana. *Water, Air, & Soil Pollution*, 97, 323-340.

ANNEXE I : Images satellitaires des étangs de castor et des tributaires du PNMT



Figure 1 : Étang de castor du lac de la Savane (point turquoise) et son tributaire situé à environ 30 mètres de l'étang (point rouge) ainsi que le lac de la Savane qui reçoit l'eau de l'étang (point bleu) (image modifiée de GoogleMaps).

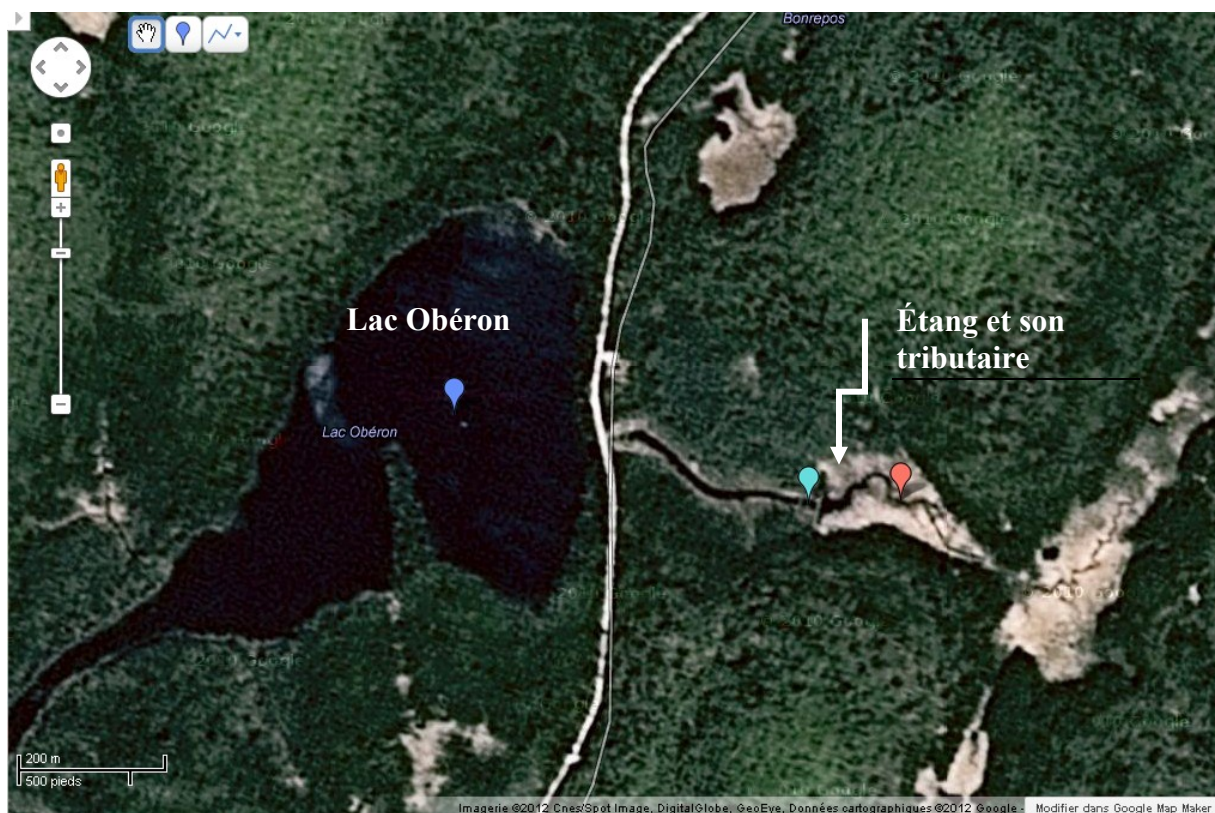


Figure 2 : Étang de castor du lac Obéron (point turquoise) et son tributaire situé à environ 30 mètres de l'étang (point rouge) ainsi que le lac Obéron qui reçoit l'eau de l'étang (image modifiée de GoogleMaps).

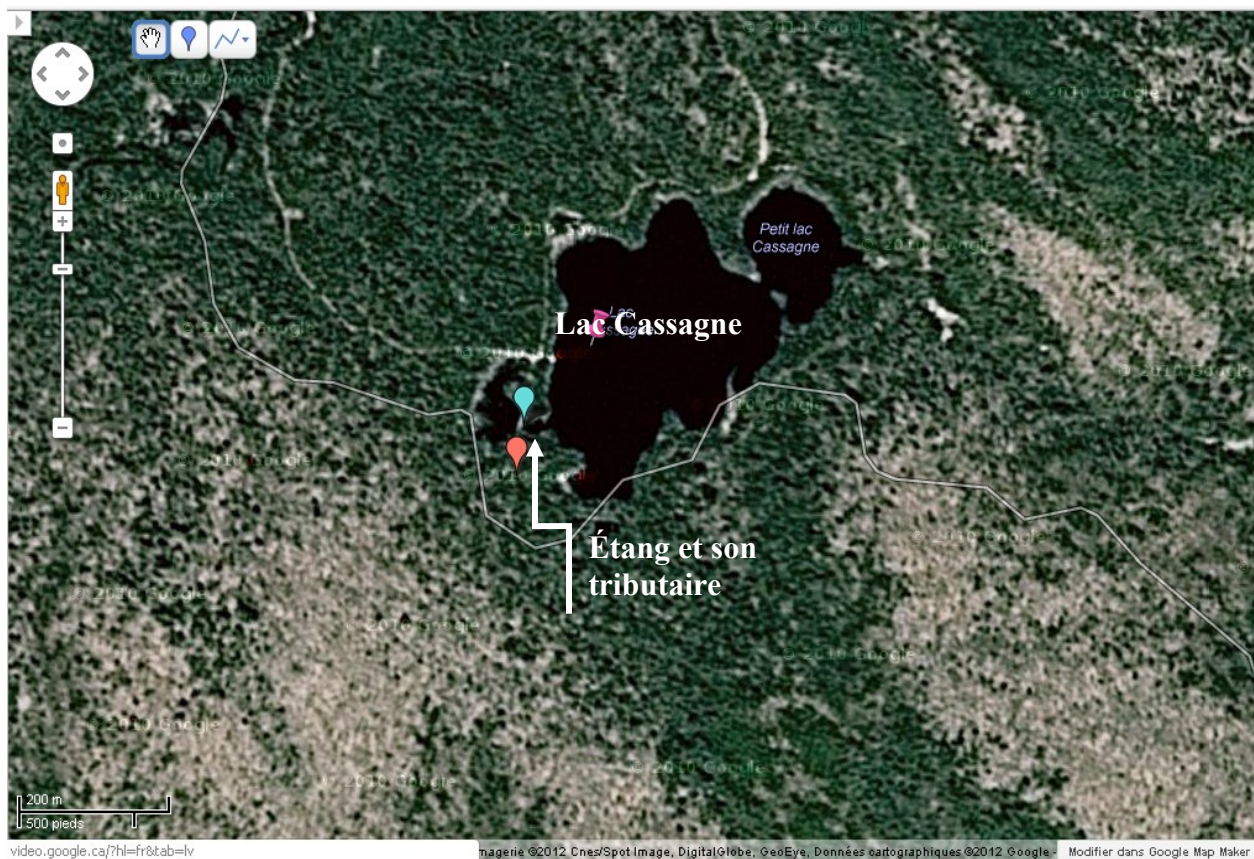


Figure 3 : Étang de castor du lac Cassagne (point turquoise) et son tributaire situé à environ 30 mètres de l'étang (point rouge) ainsi que le lac Cassagne qui reçoit l'eau de l'étang (image modifiée de GoogleMaps).

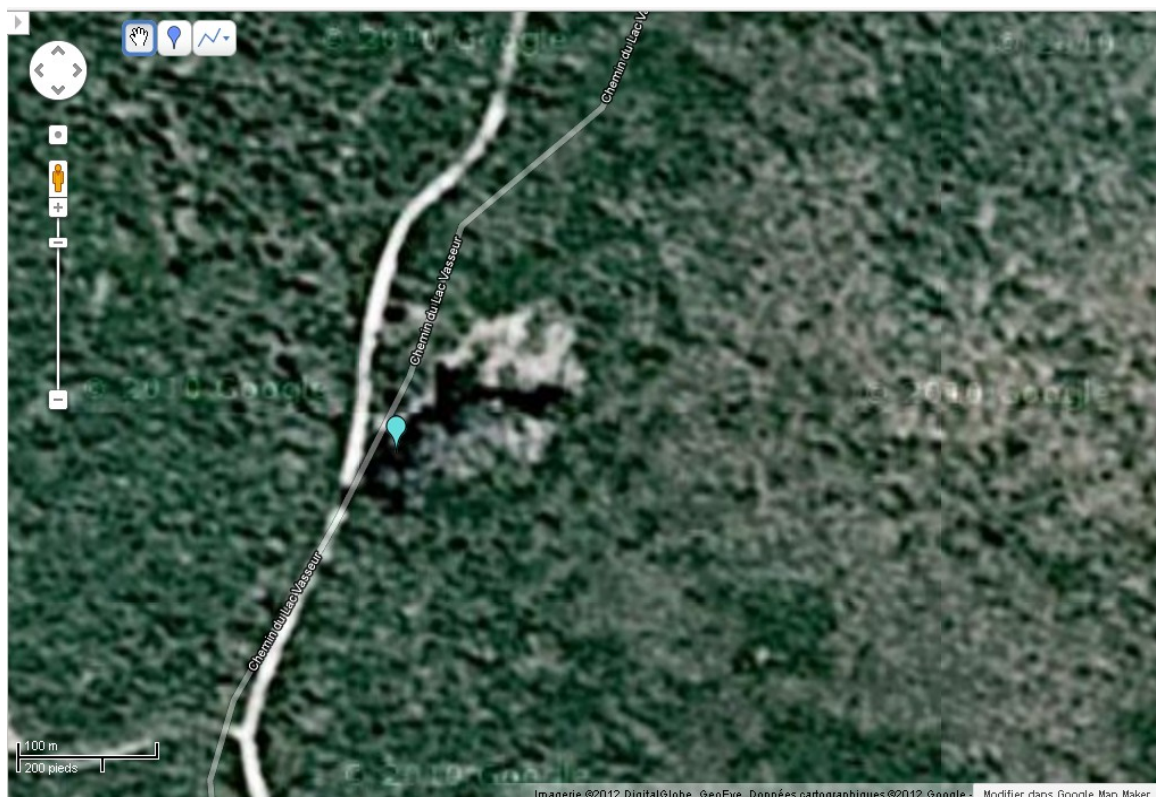


Figure 4 : Étang de castor du secteur de l'Assomption (point turquoise). Cet étang n'avait pas de tributaire visible lors de l'échantillonnage. On considère cet étang isolé car l'exutoire de l'étang ne se déverse pas directement dans un lac (image modifiée de GoogleMaps).

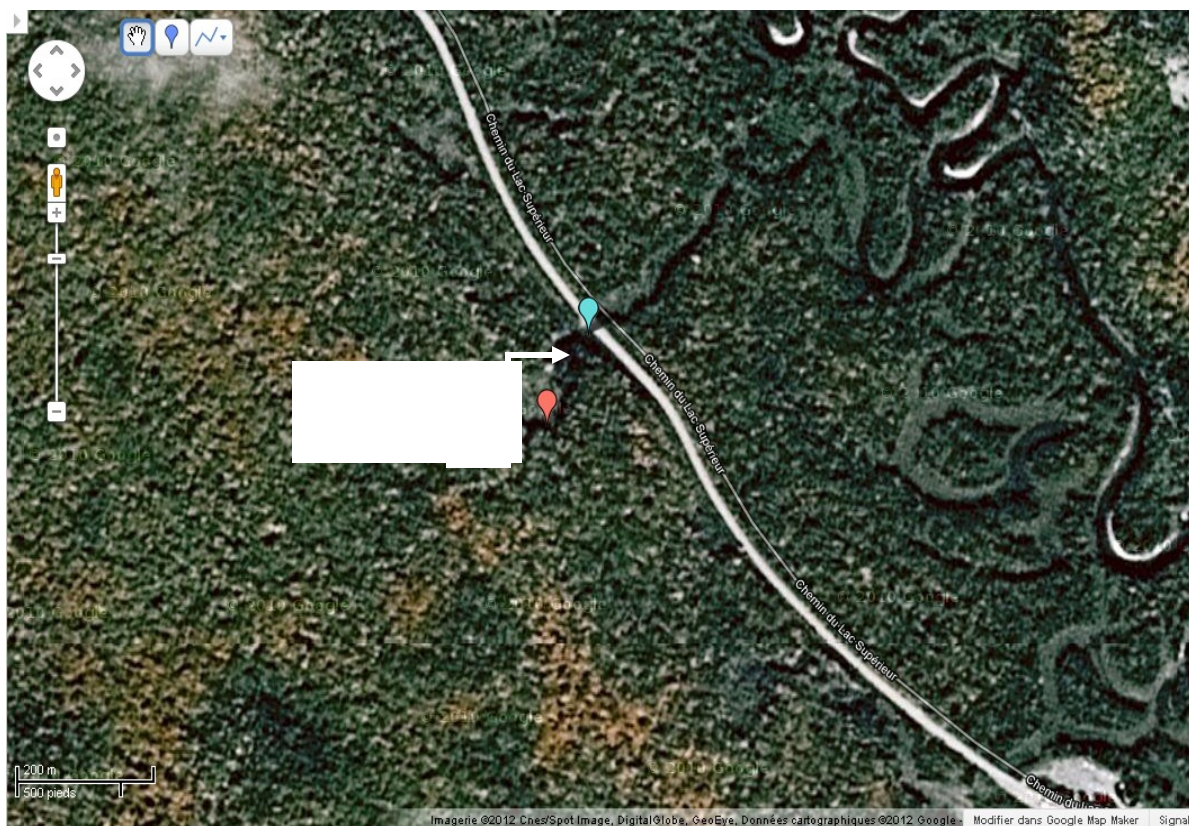


Figure 5 : Étang de castor du secteur de la Diable (point turquoise) et son tributaire situé à environ 30 mètres de l'étang (point rouge). On considère cet étang isolé car l'exutoire de l'étang ne se déverse pas directement dans un lac (image modifiée de GoogleMaps).

ANNEXE II : Profils de température, d'oxygène dissous et de pH des 19 lacs du PNMT

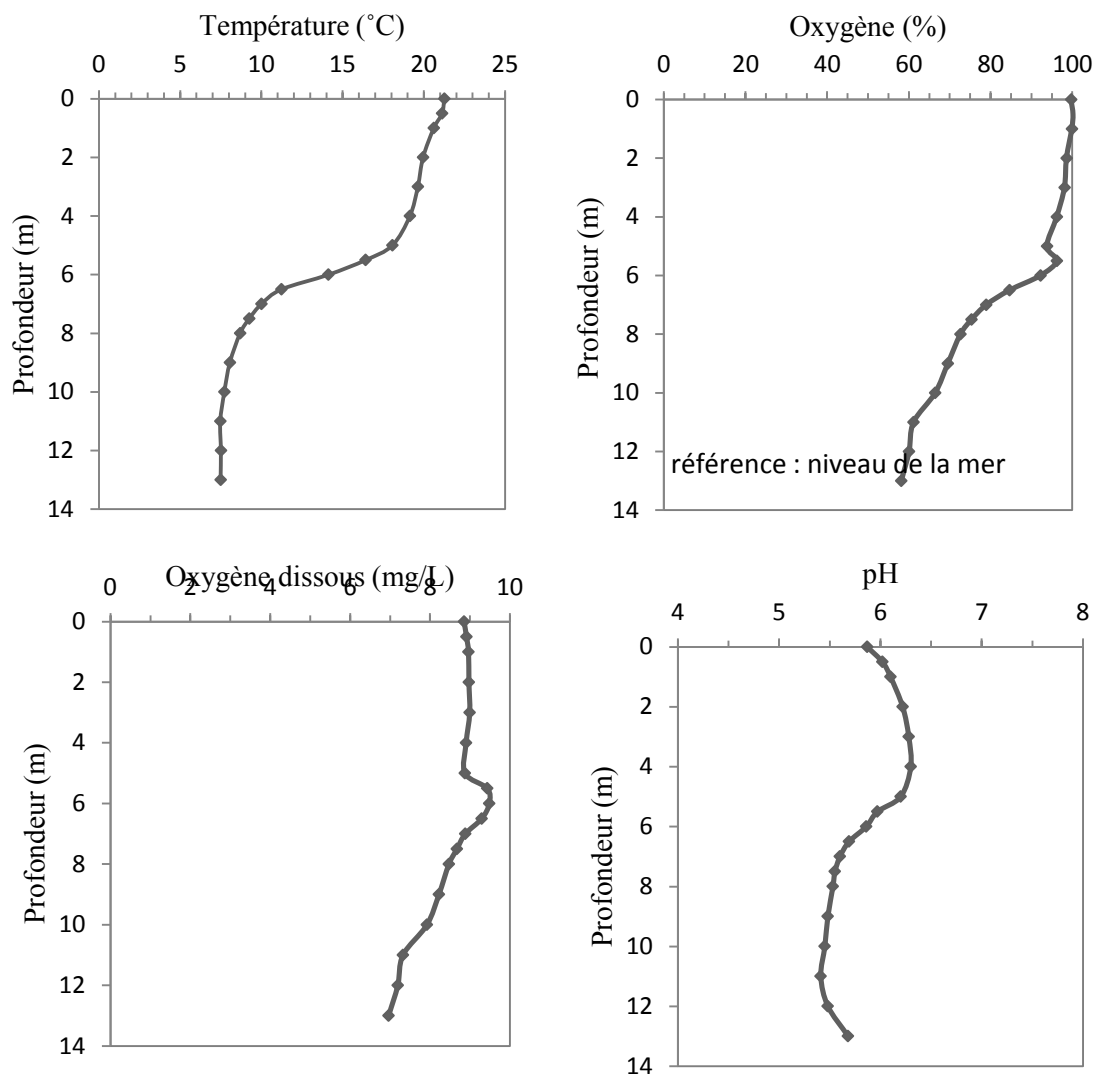


Figure 1 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac Allen échantillonné au mois d'août 2010.

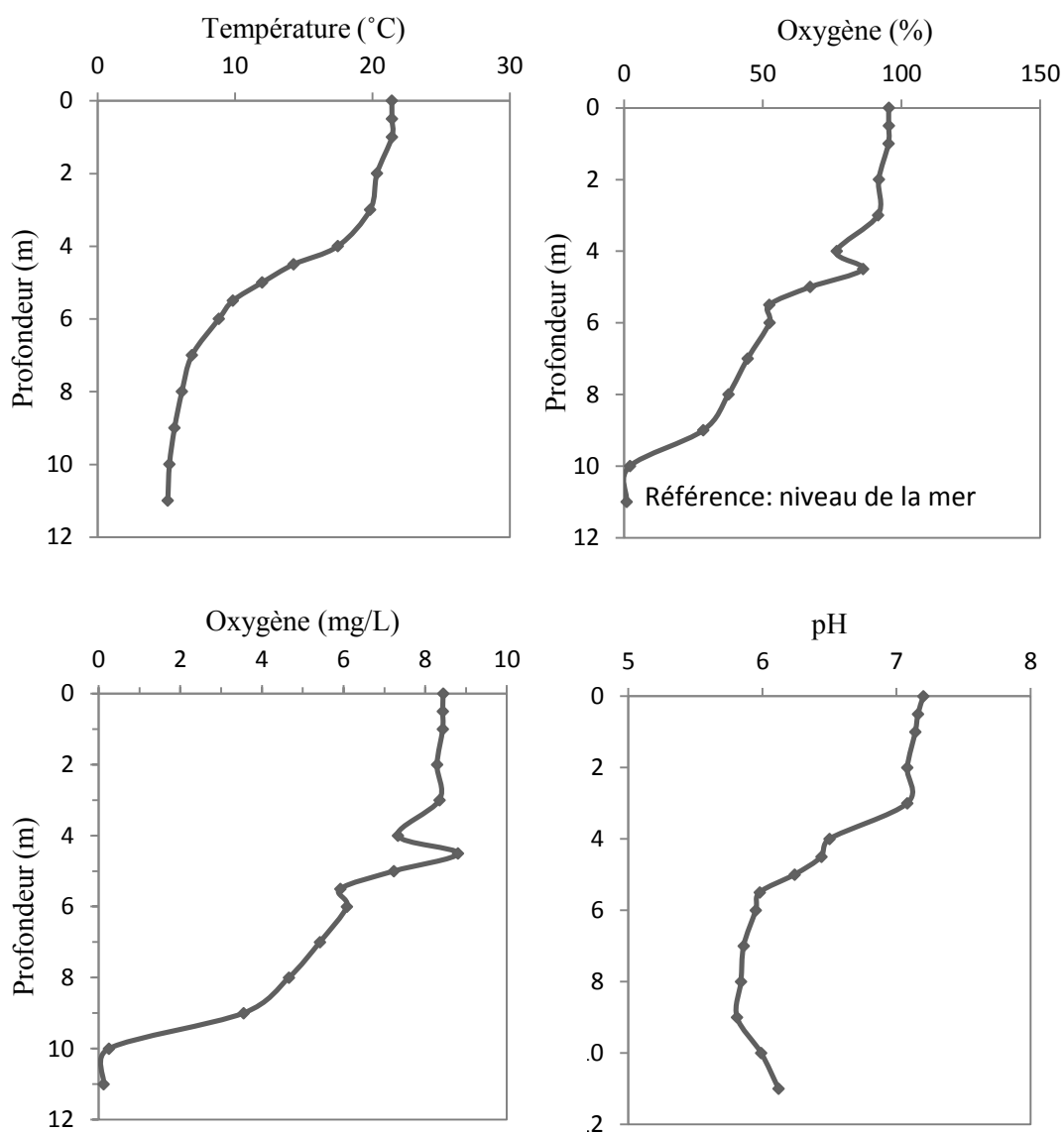


Figure 2 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac Ariel échantillonné au mois d'août 2010

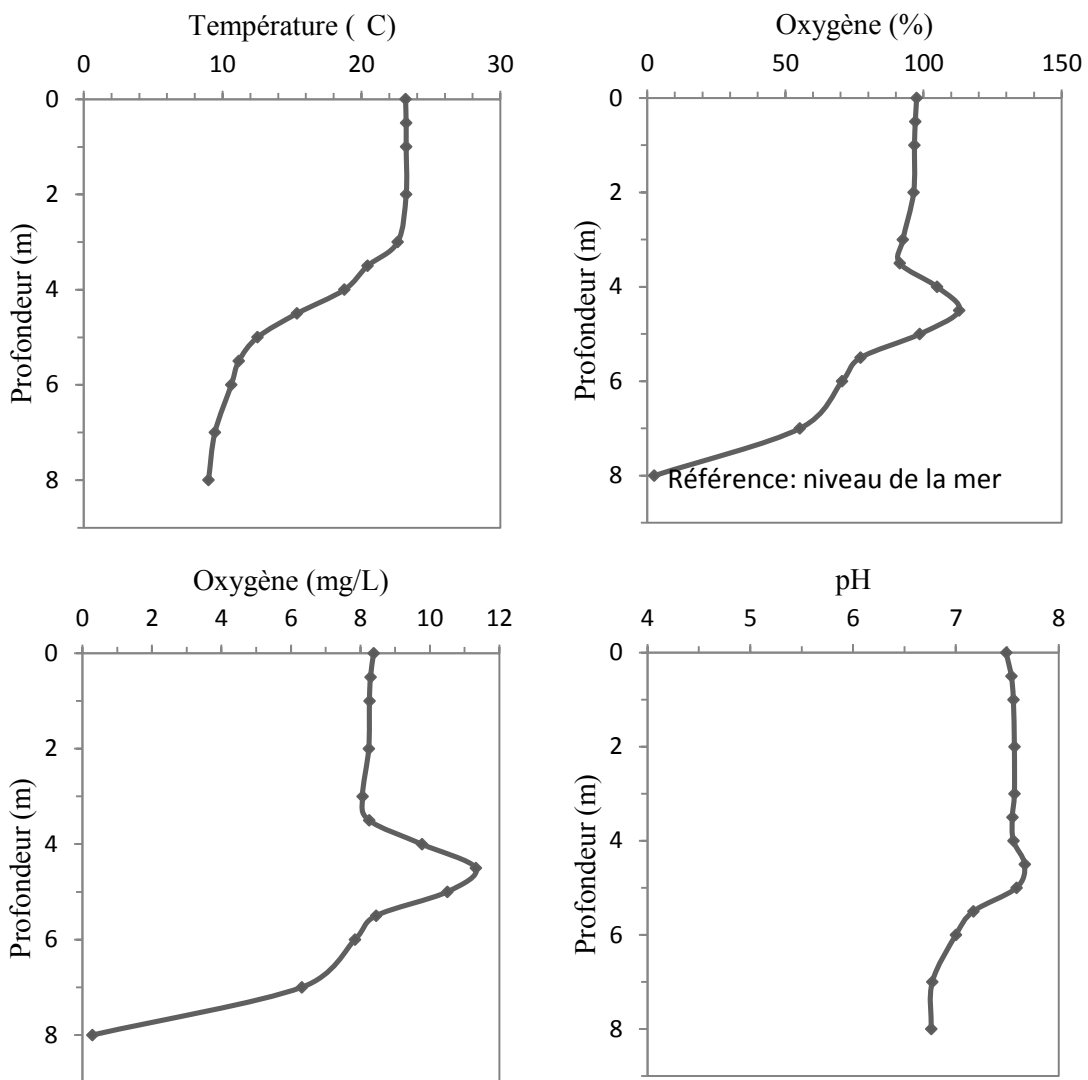


Figure 3 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac Baie Ronde échantillonné au mois d'août 2010

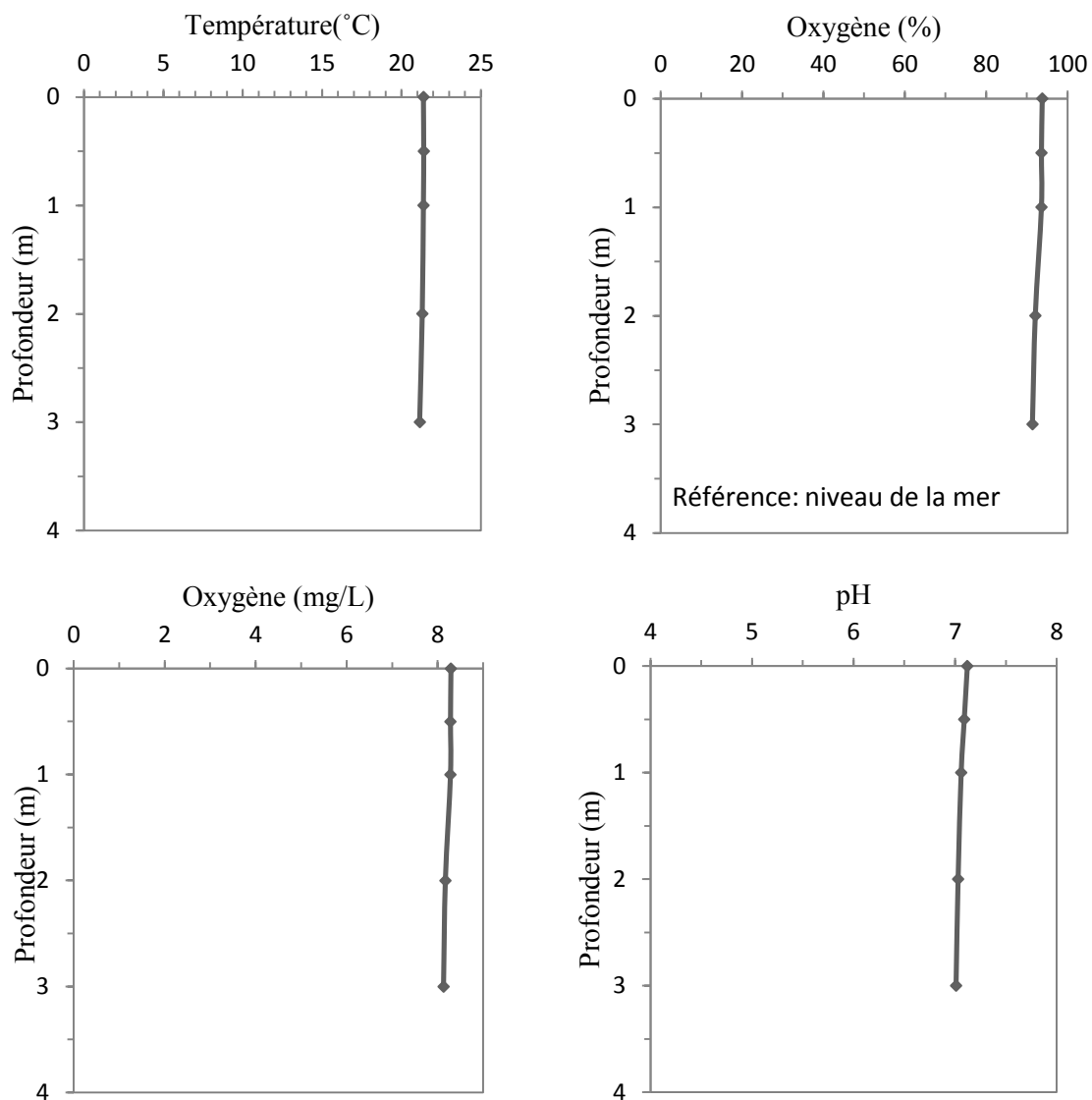


Figure 4 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac Buri échantillonné au mois d'août 2010.

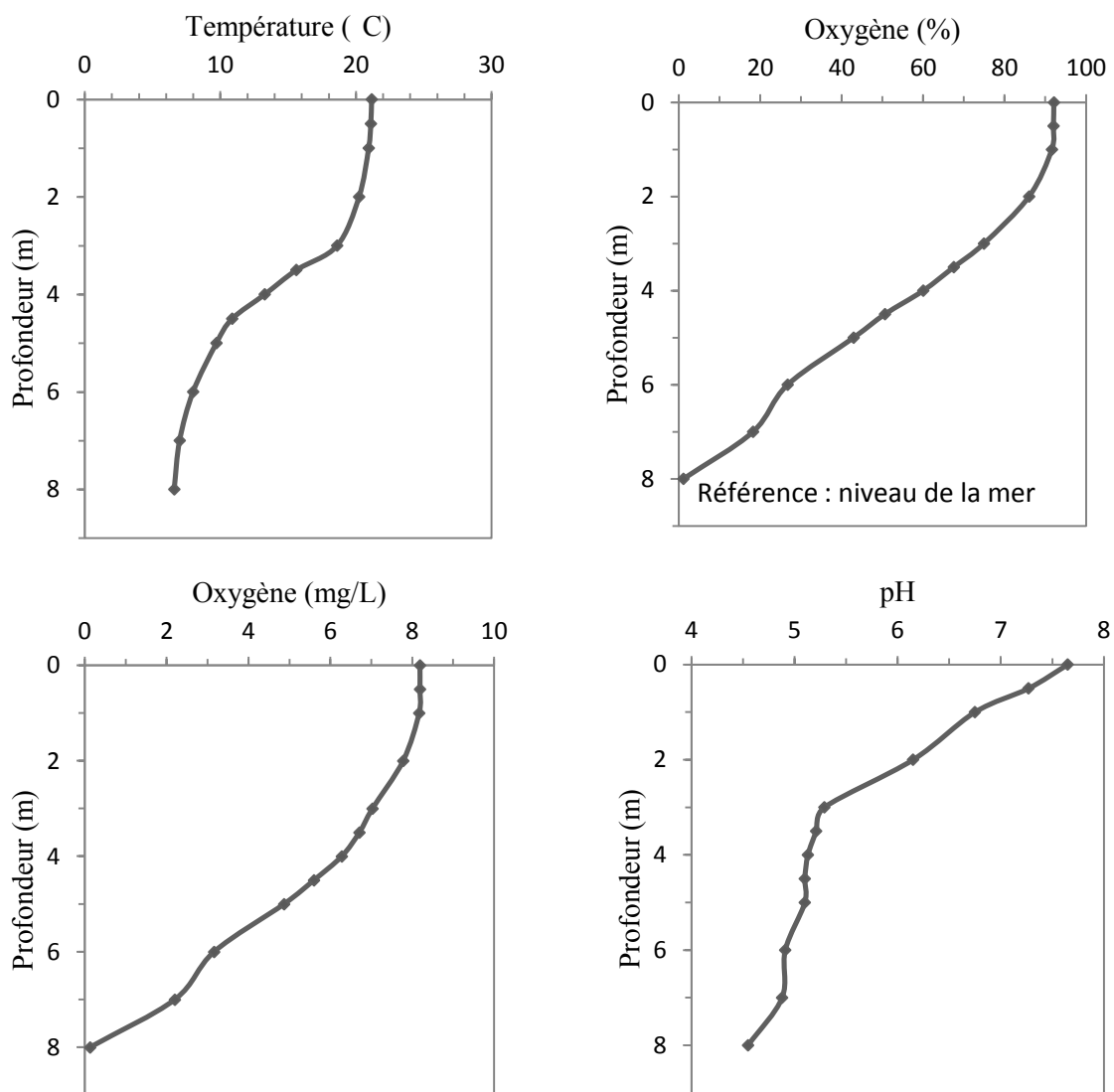


Figure 5 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac Cassagne échantillonné au mois d'août 2010

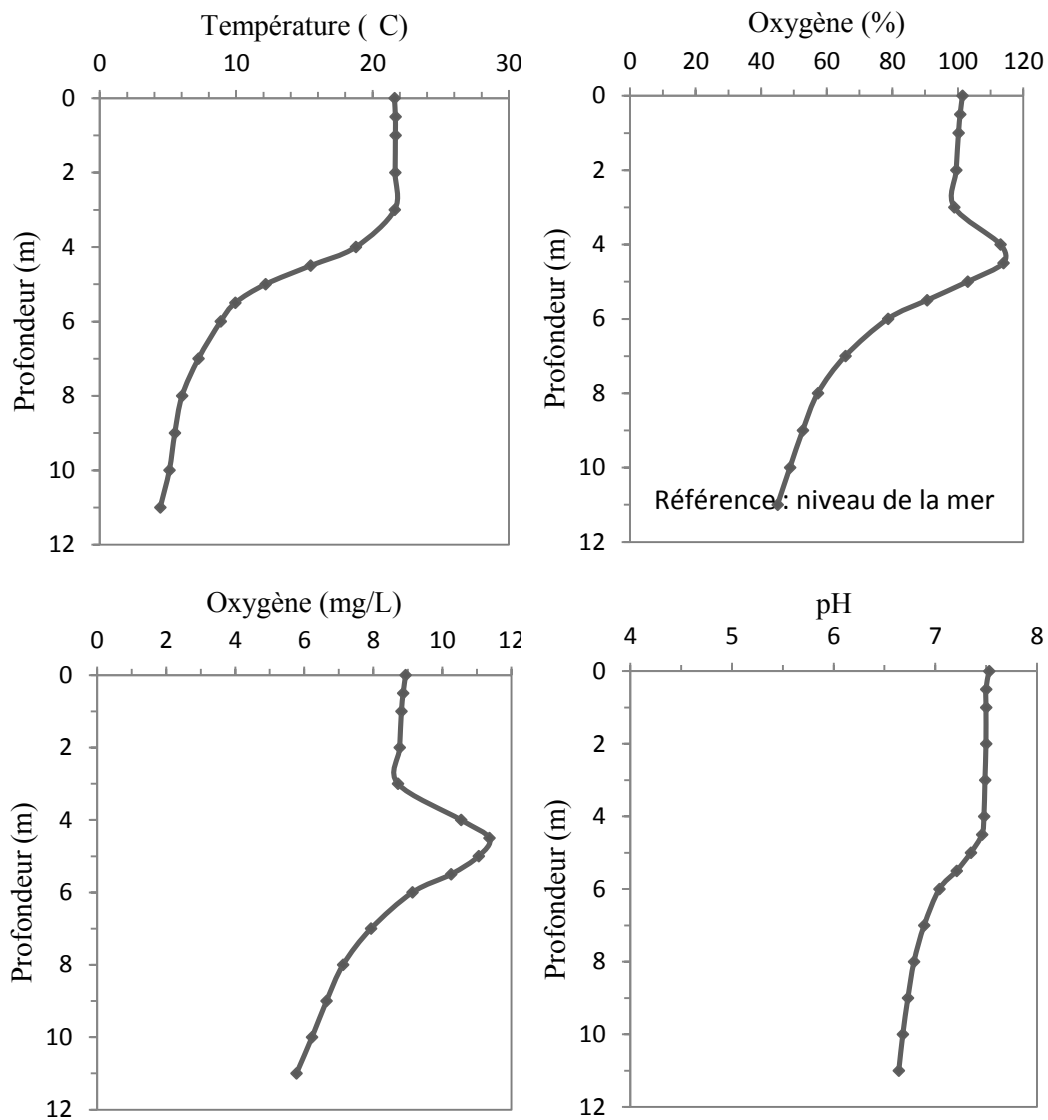


Figure 6: Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac Crapaud échantillonné au mois d'août 2010

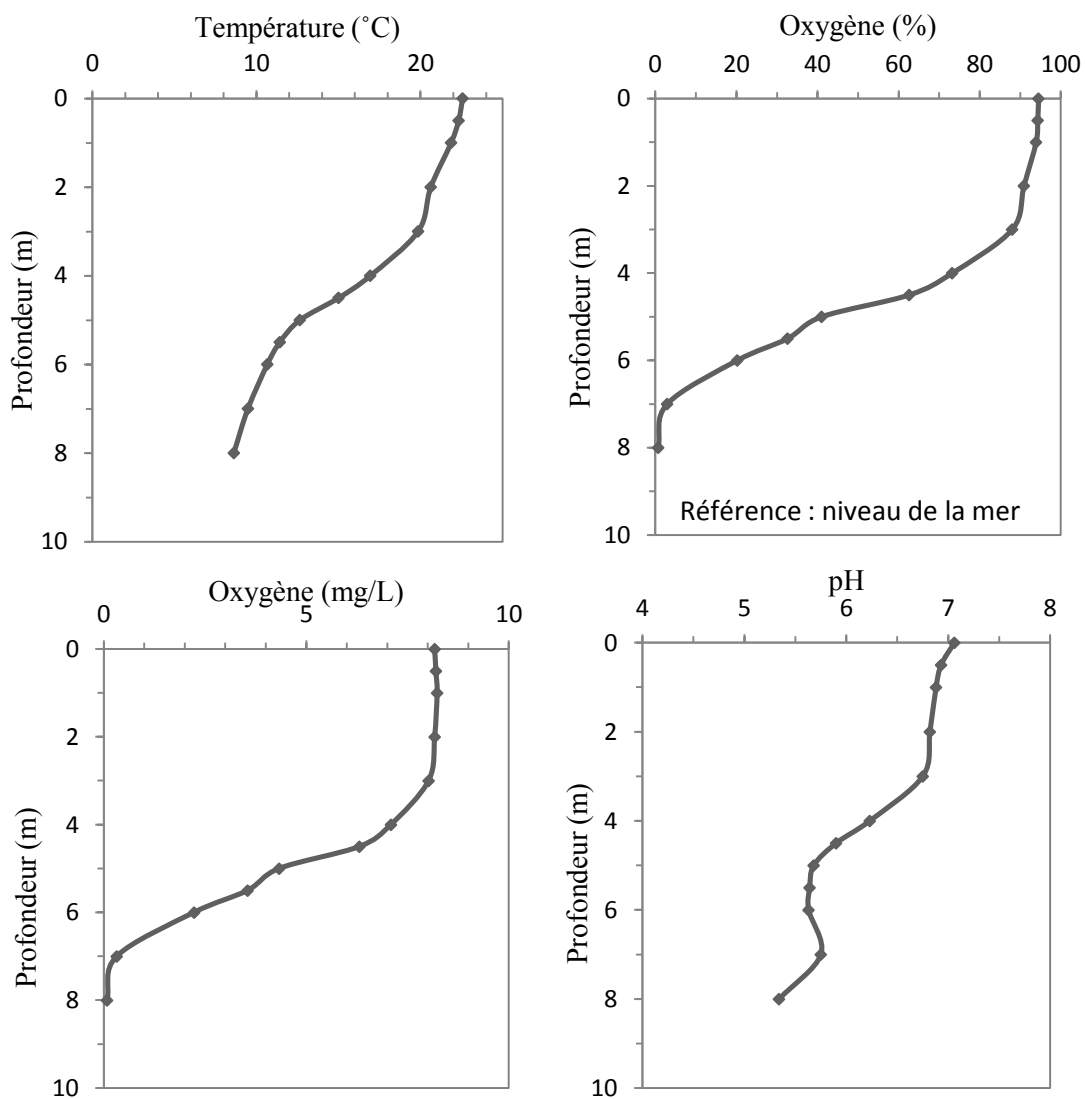


Figure 7 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac de la Fourche échantillonné au mois d'août 2010

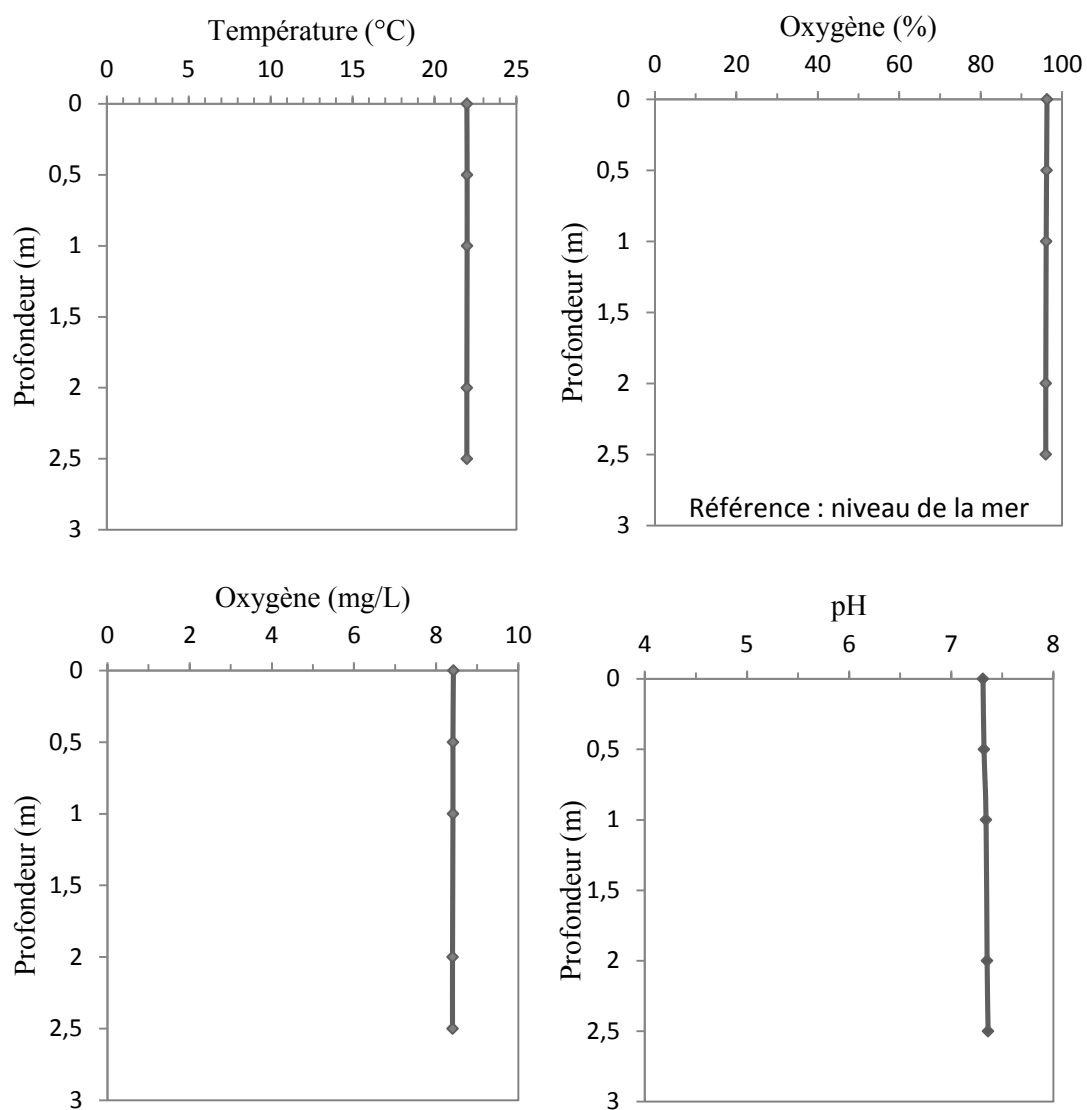


Figure 8 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac Girondin échantillonné au mois d'août 2010

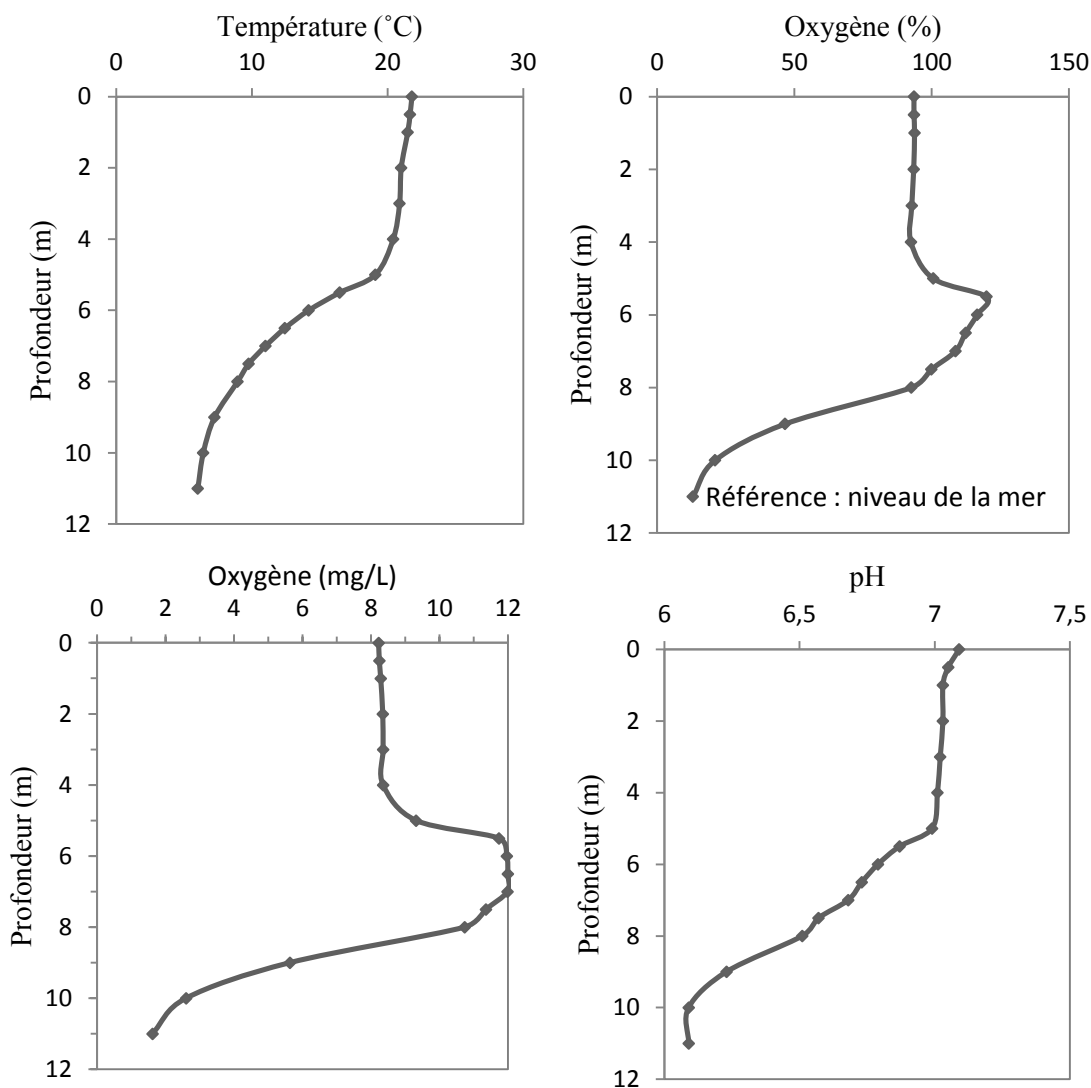


Figure 9 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac Grand Bouleau échantillonné au mois d'août 2010

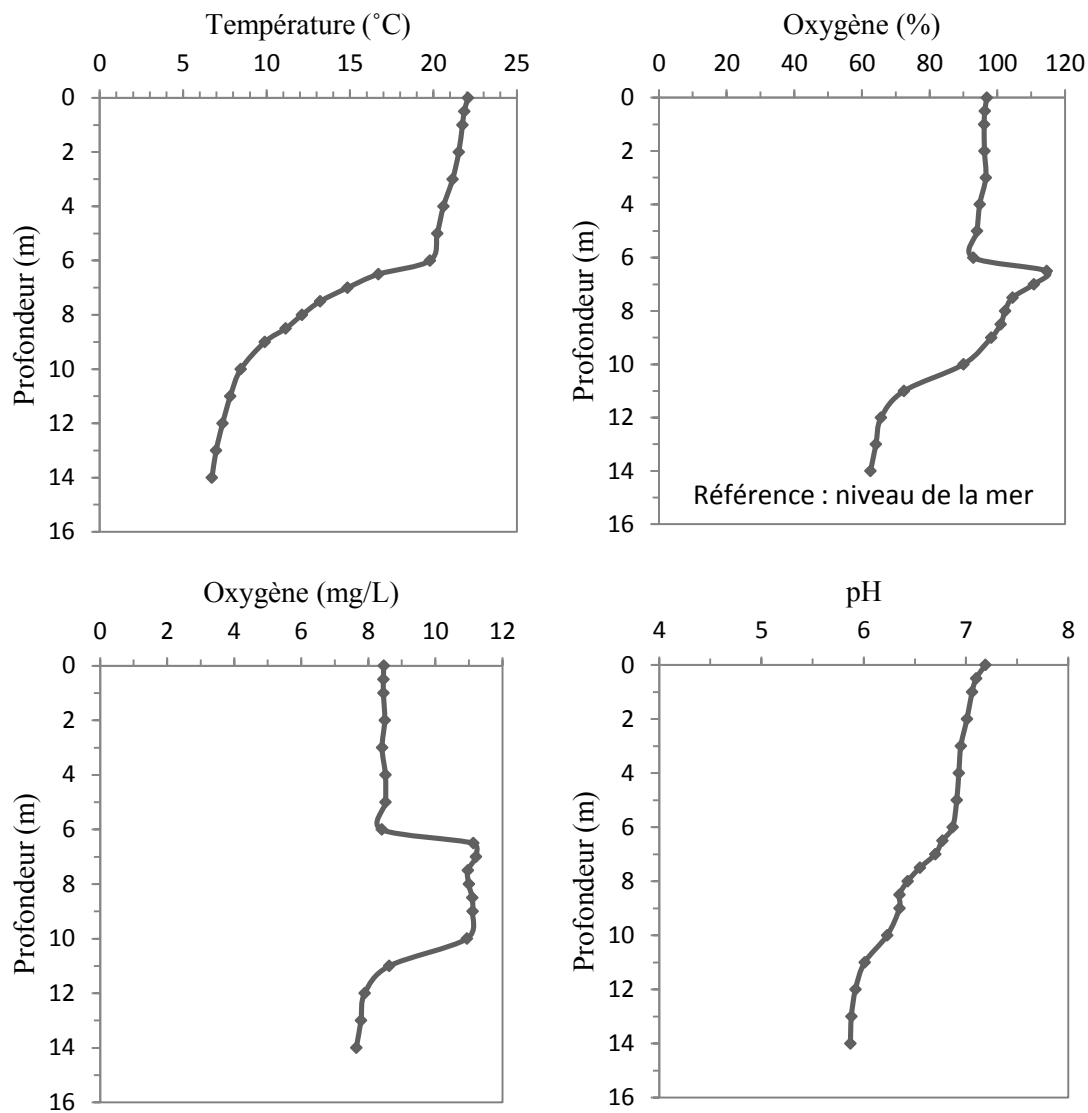


Figure 10 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) aussi que du pH pour le lac Herman échantillonné au mois d'août 2010

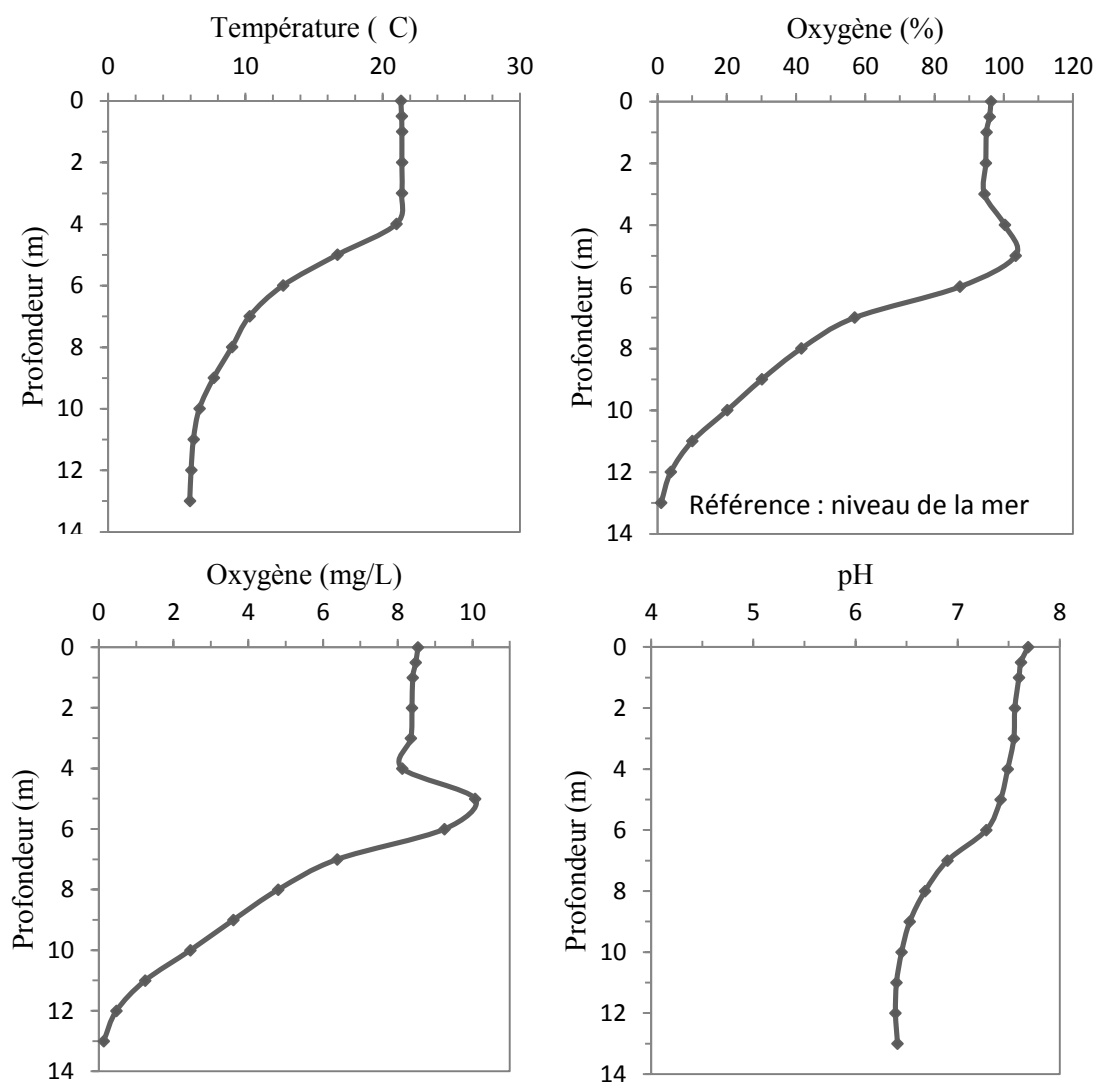


Figure 11 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac John échantillonné au mois d'août 2010

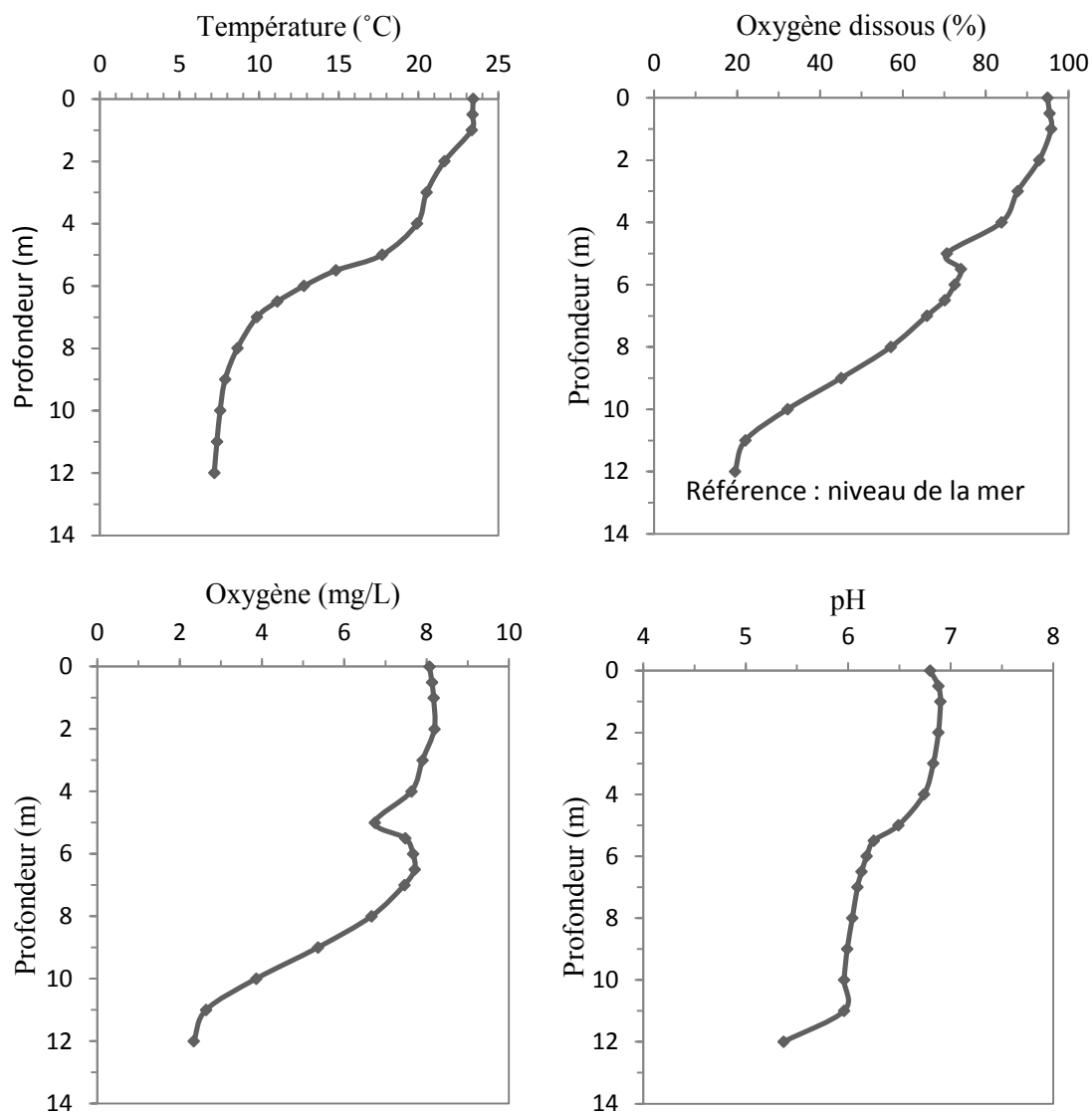


Figure 12 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) aussi que du pH pour le lac Lajoie échantillonné au mois d'août 2010.

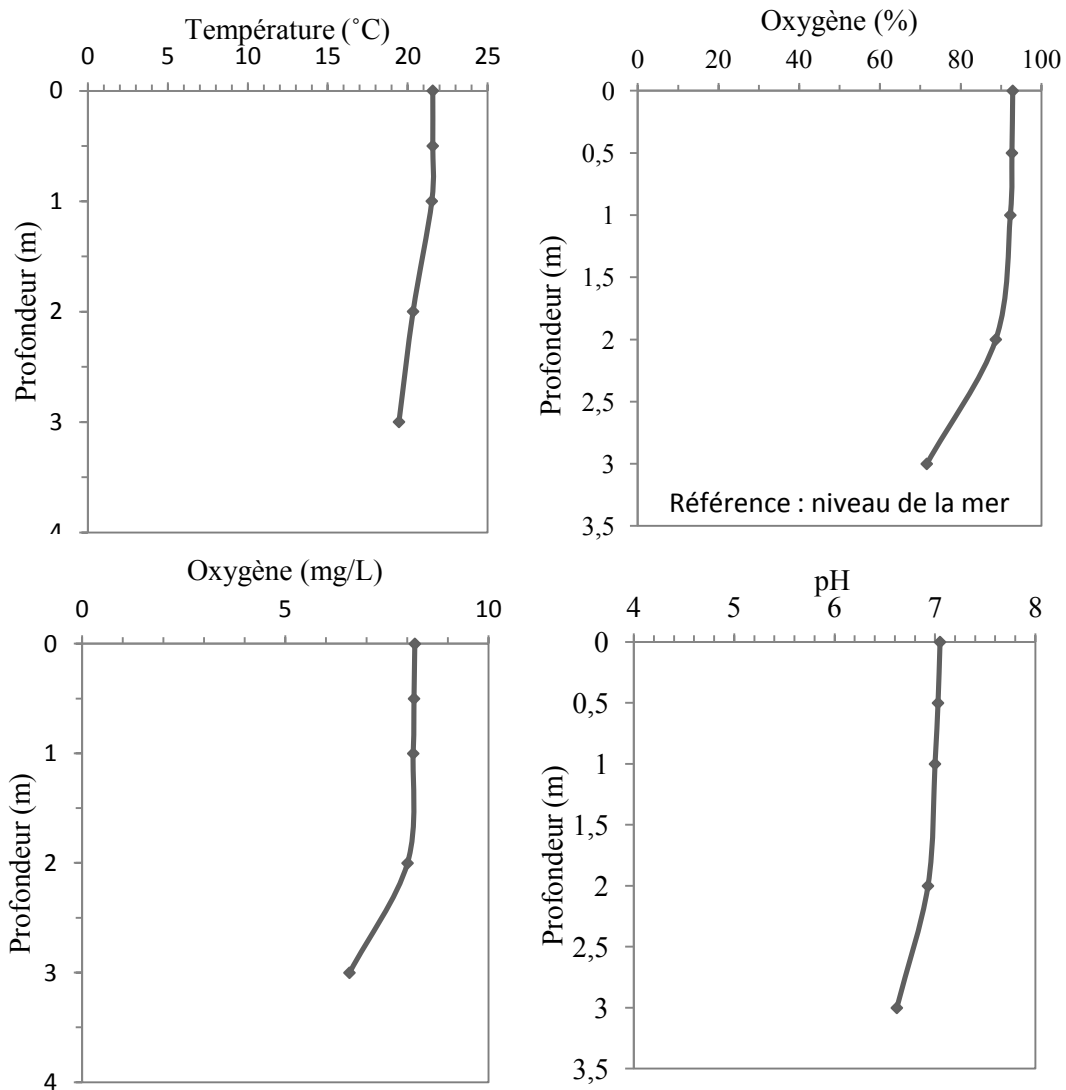


Figure 13 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) aussi que du pH pour le lac Obéron échantillonné au mois d'août 2010.

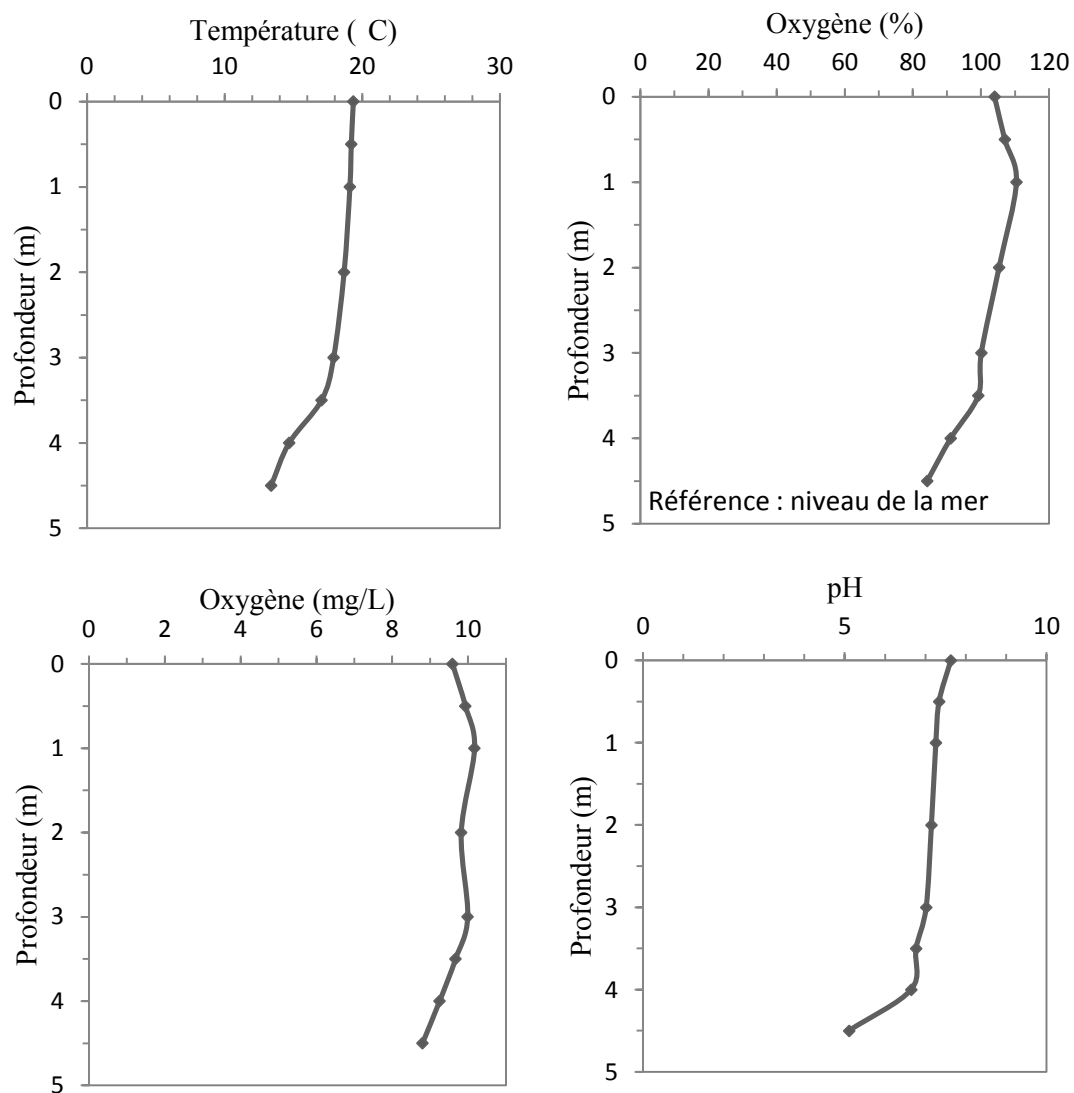


Figure 14 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac Petit Bouleaux échantillonné au mois d'août 2010

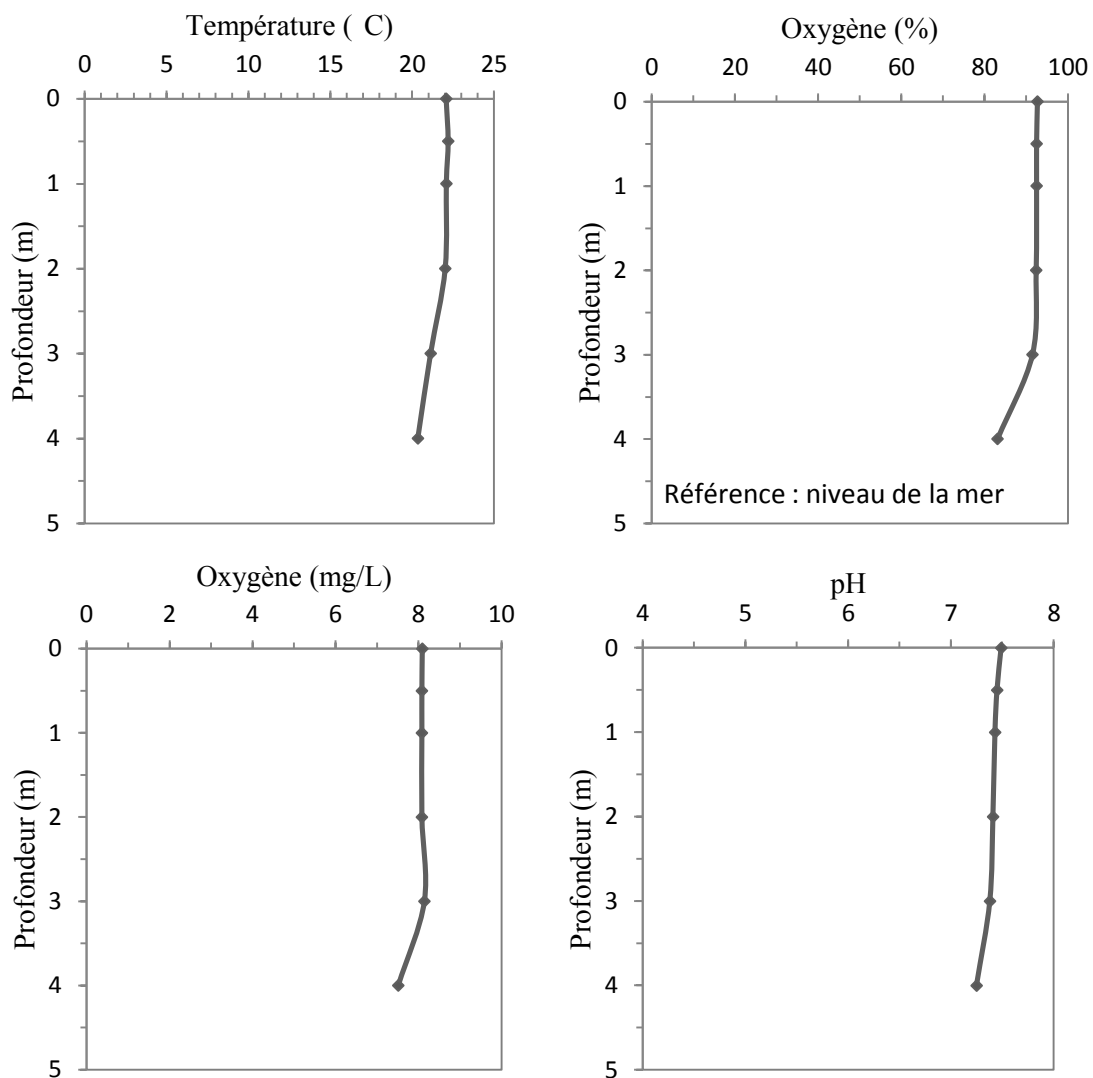


Figure 15 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac Sauvage échantillonné au mois d'août 2010

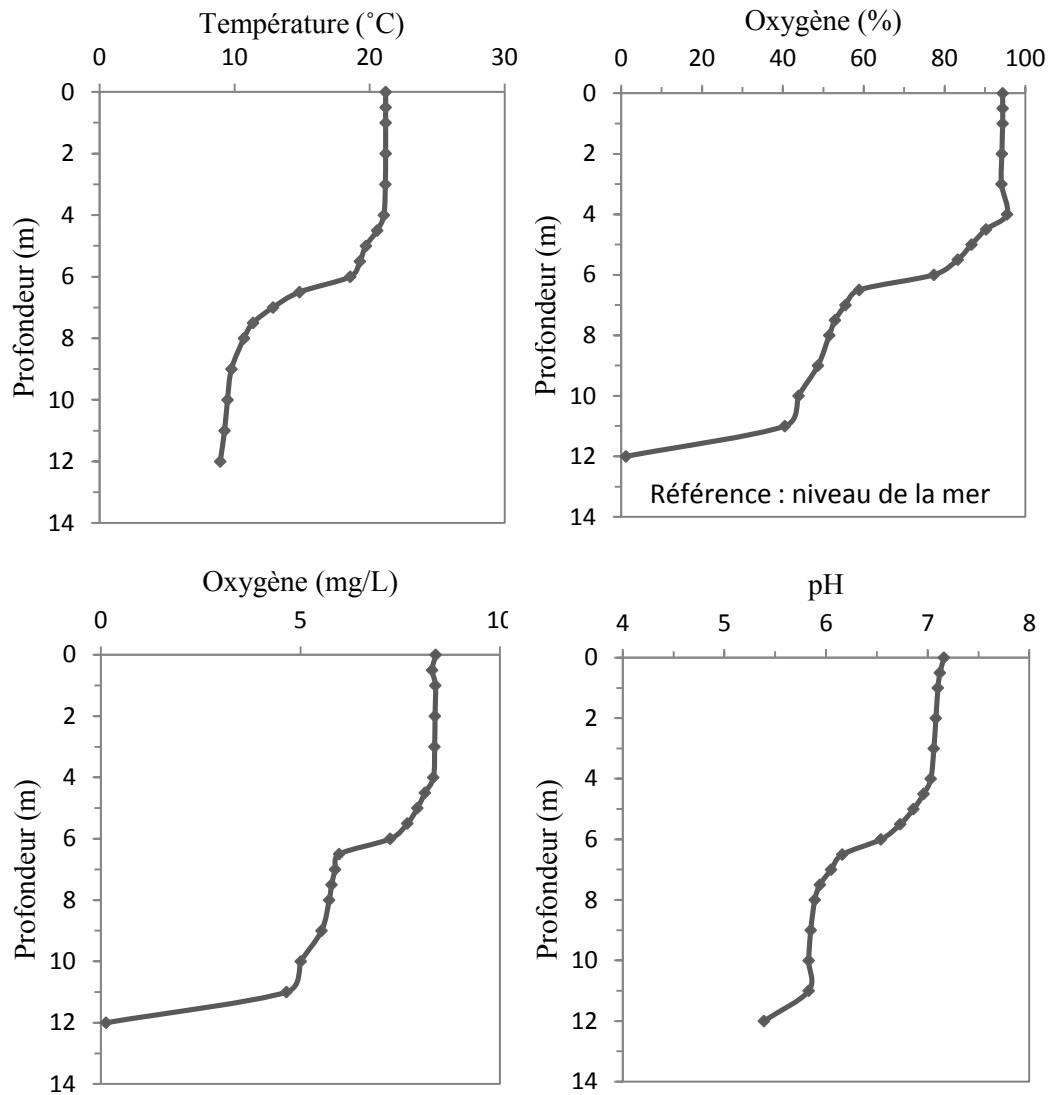


Figure 16 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac des Sables échantillonné au mois d'août 2010

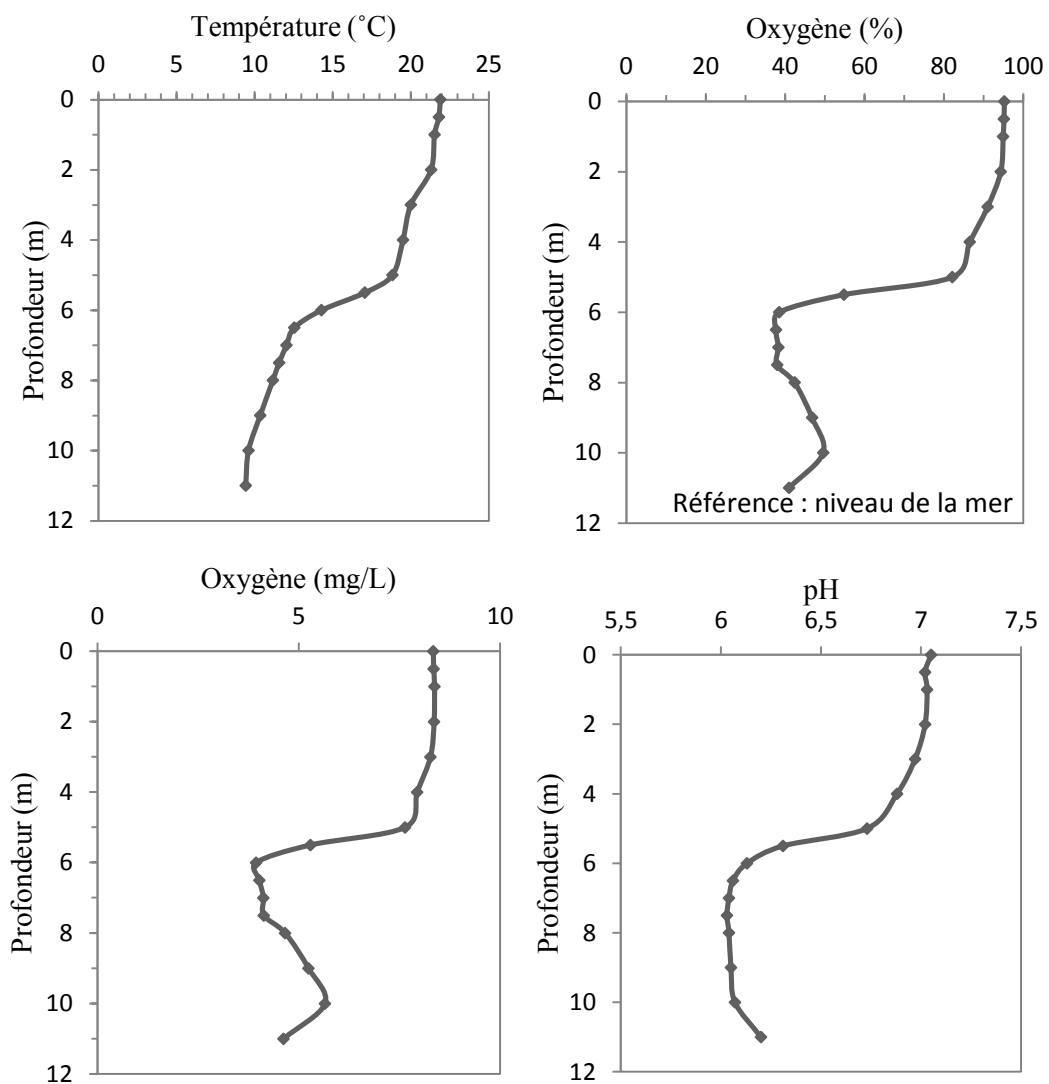


Figure 17 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac de la Savane échantillonné au mois d'août 2010

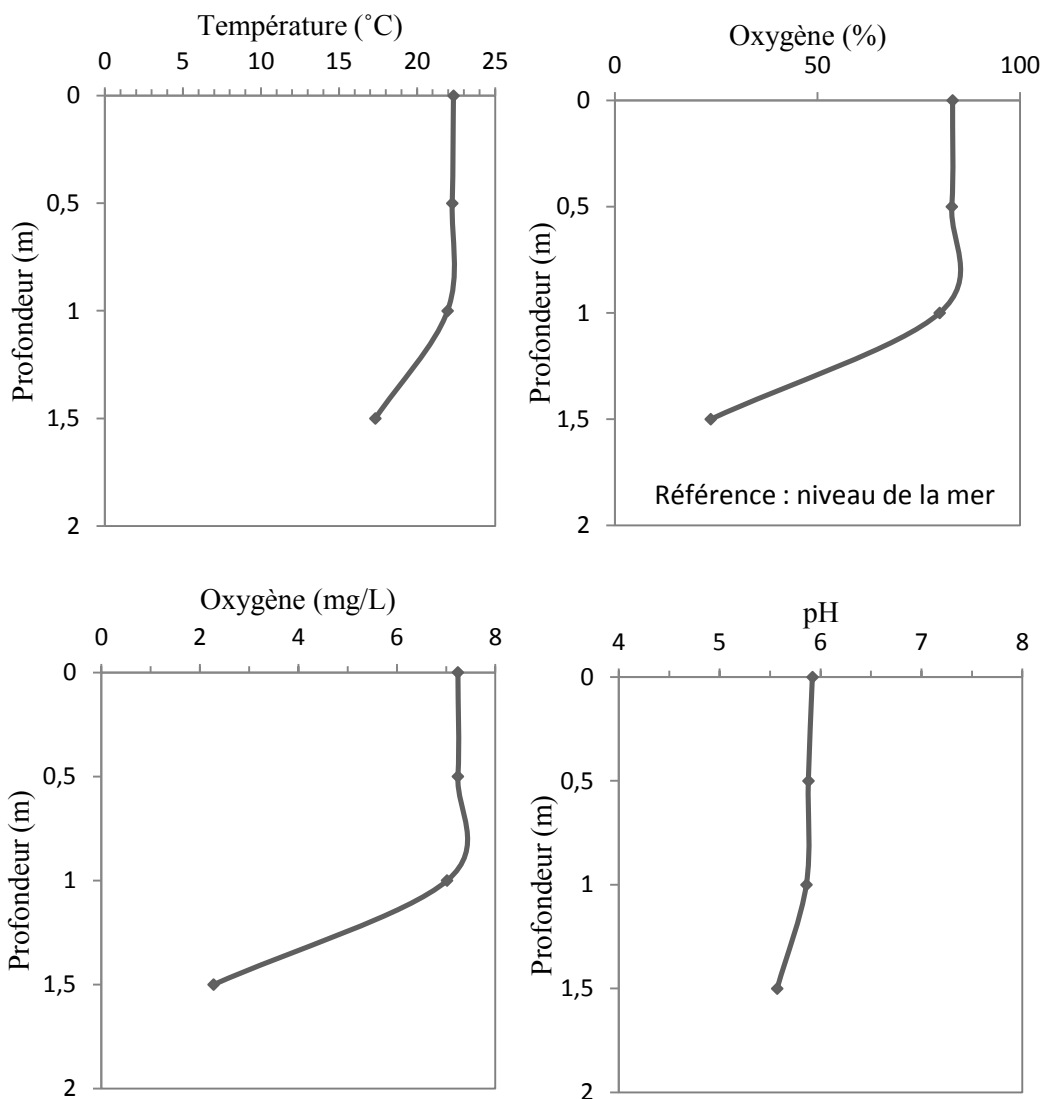


Figure 18 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac Téléspore échantillonné au mois d'août 2010

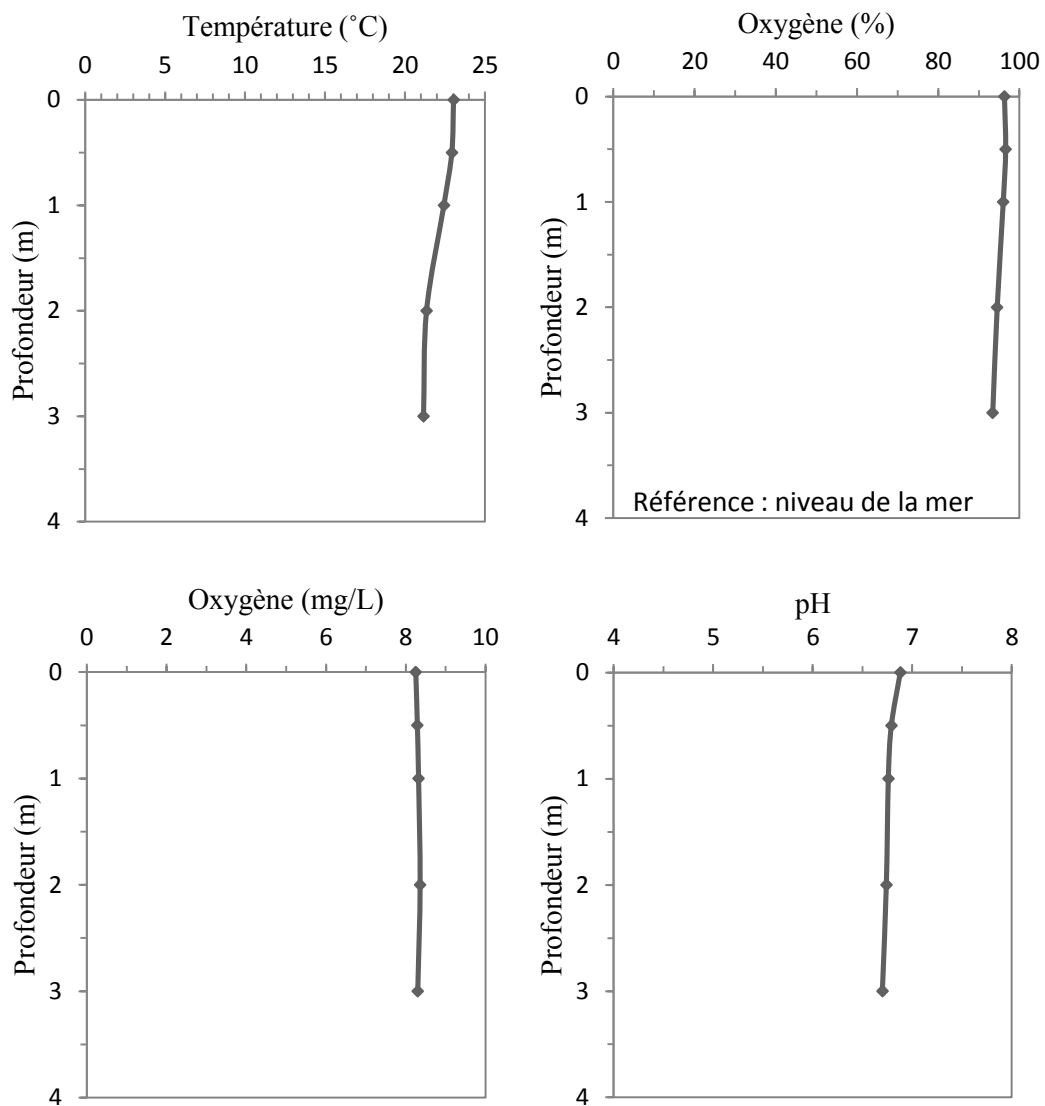


Figure 19 : Profil de température en °C, d'oxygène dissous (en pourcentage et en mg/L) ainsi que du pH pour le lac Trap échantillonné au mois d'août 2010

ANNEXE III : Variables physicochimiques pour les 19 lacs, les cinq étangs et les quatre ruisseaux du PNMT

Tableau 1 : Moyenne, médiane, écart type et intervalle (minimum-maximum) des concentrations mesurées dans les 19 lacs, les 5 étangs de castor et les 4 tributaires échantillonnés au mois d'août 2010, basé sur tous les échantillons.

Variables	Unités	Moyenne	Médiane	Écart type	Intervalle
HgT	ngHgT L ⁻¹	1,93	1,25	1,56	0,66 - 6,38
HgT Sediment	ngHgT g ⁻¹	201	176	142	11 - 441
MeHg	ngMeHg L ⁻¹	0,44	0,15	0,75	< 0,02 - 3,29
MeHg Sediment	ngMeHg g ⁻¹	1,54	1,19	1,13	< 0,02 - 4,2
SeT	ngSeT L ⁻¹	61	55	25	< 22 - 126
SeT Sediment	µgSeT g ⁻¹	1,62	1,41	1,21	0,05 - 4,15
COD	mgC L ⁻¹	5,76	4,20	4,07	2,04 - 22,3
pH		6,47	6,67	0,74	5,00 - 7,56
TA	nmolTA L ⁻¹	2,2	1,0	3,0	< 0,2 - 12,4
GSH	nmolGHS L ⁻¹	0,16	0,06	0,40	<0,05 - 2,66
O ₂	mg L ⁻¹	6,60	8,17	3,26	0,08 - 10,17
Ca	mgCa L ⁻¹	1,61	1,40	0,75	0,80 - 4,30
Mg	mgMg L ⁻¹	0,37	0,30	0,18	0,10 - 1,00
K	mgK L ⁻¹	0,25	0,20	0,10	0,10 - 0,60
Na	mgNa L ⁻¹	1,14	0,60	1,97	0,50 - 8,40
Cl ⁻	mgCl ⁻ L ⁻¹	0,14	0,10	0,07	<0,04 - 0,4
NO ₃	mgNO ₃ L ⁻¹	<0,04			
SO ₄ ²⁻	mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹	3,10	3,13	1,00	0,90 - 5,10

Tableau 2 : Moyenne, médiane, écart type et intervalle (minimum-maximum) des concentrations mesurées dans les 19 lacs, qu'il soit stratifié ou non, échantillonnés au mois d'août 2010.

Variables	Unités	Moyenne	Médiane	Écart type	Intervalle
HgT	ngHgT L ⁻¹	1,52	1,20	1,28	0,66 - 6,38
HgT Sediment	ngHgT g ⁻¹	258	251	134	11 - 441
MeHg	ngMeHg L ⁻¹	0,33	0,13	0,76	<0,02 - 3,29
MeHg Sediment	ngMeHg g ⁻¹	1,37	1,18	1,03	<0,02 - 4,80
SeT	ngSeT L ⁻¹	61	60	25	< 22 - 126
SeT Sediment	ugSeT g ⁻¹	2,19	1,98	1,04	1,10 - 4,15
COD	mgC L ⁻¹	4,11	3,85	1,31	2,04 - 8,40
pH		6,63	6,82	0,70	5,00 - 7,56
TA	nmolTA L ⁻¹	1,2	1,0	1,0	< 0,2 - 4,4
GSH	nmolGHS L ⁻¹	0,07	0,05	0,08	< 0,05 - 0,26
O ₂	mg L ⁻¹	6,37	8,17	3,26	0,08 - 10,17
Ca	mgCa L ⁻¹	1,62	1,45	0,84	0,80 - 4,30
Mg	mgMg L ⁻¹	0,37	0,30	0,20	0,10 - 1,00
K	mgK L ⁻¹	0,25	0,30	0,07	0,10 - 0,40
Na	mgNa L ⁻¹	0,95	0,60	1,59	0,50 - 7,50
Cl ⁻	mgCl ⁻ L ⁻¹	0,14	0,10	0,08	0,10 - 0,40
NO ₃	mgNO ₃ L ⁻¹	<0,04			
SO ₄ ²⁻	mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹	3,15	3,28	0,74	1,70 - 4,80

Tableau 3: Moyenne, médiane, écart type et intervalle (minimum-maximum) des concentrations mesurées en amont des retenues de castor (n=4) échantillonnées au mois d'août 2010.

Variables	Unités	Moyenne	Médiane	Écart type	Intervalle
HgT	ngHgT L ⁻¹	3,59	3,64	1,63	1,53 - 5,53
HgT Sediment	ngHgT g ⁻¹	115	113	50	67 - 166
MeHg	ngMeHg L ⁻¹	0,67	0,55	0,35	0,41 - 1,17
MeHg Sediment	ngMeHg g ⁻¹	2,53	2,35	1,53	1,10 - 4,30
SeT	ngSeT L ⁻¹	41	48	20	< 22 – 56
SeT Sediment	ugSeT g ⁻¹	0,66	0,73	0,27	0,30 - 0,88
COD	mgC L ⁻¹	7,83	8,60	3,27	3,21 - 10,9
pH		5,93	5,83	0,55	5,37 - 6,67
TA	nmolTA L ⁻¹	6,7	7,2	5,4	< 0,2 - 10,9
GHS	nmolGHS L ⁻¹	0,22	0,28	0,15	< 0,05 - 0,33
O ₂	mg L ⁻¹	8,63	9,12	1,52	6,42 - 9,85
Ca	mgCa L ⁻¹	1,80	1,80	0,50	1,30 - 2,30
Mg	mgMg L ⁻¹	0,40	0,40	0,10	0,30 - 0,50
K	mgK L ⁻¹	0,13	0,10	0,06	0,10 - 0,20
Na	mgNa L ⁻¹	0,67	0,70	0,06	0,60 - 0,70
Cl ⁻	mgCl ⁻ L ⁻¹	0,13	0,10	0,06	0,10 - 0,20
NO ₃	mgNO ₃ L ⁻¹	<0,04			
SO ₄ ²⁻	mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹	3,87	3,61	0,89	3,10 - 4,90

Tableau 4 : Moyenne, médiane, écart type et intervalle (minimum-maximum) des concentrations mesurées en aval des retenues de castor (n=5), juste après la digue, échantillonnées au mois d'août 2010.

Variables	Unités	Moyenne	Médiane	Écart type	Intervalle
HgT	ngHgT L ⁻¹	3,52	3,36	1,68	1,23 - 5,98
HgT Sediment	ngHgT g ⁻¹	51	39	37	11 - 107
MeHg	ngMeHg L ⁻¹	0,95	0,75	0,67	0,33 - 1,75
MeHg Sediment	ngMeHg g ⁻¹	1,38	1,10	0,93	0,2 - 2,6
SeT	ngSeT L ⁻¹	52	41	22	32 - 82
SeT Sediment	ugSeT g ⁻¹	0,21	0,10	0,19	0,08 - 0,49
COD	mgC L ⁻¹	10,39	9,54	7,21	3,53 - 22,3
pH		5,77	5,89	0,52	5,21 - 6,49
TA	nmolTA L ⁻¹	6,0	7,6	4,7	< 0,2 - 11,3
GHS	nmolGHS L ⁻¹	0,74	0,43	1,09	0,07 - 2,66
O ₂	mg L ⁻¹	6,64	7,52	2,80	1,97 - 8,98
Ca	mgCa L ⁻¹	1,44	1,20	0,55	1,10 - 2,40
Mg	mgMg L ⁻¹	0,36	0,40	0,17	0,20 - 0,60
K	mgK L ⁻¹	0,30	0,20	0,17	0,20 - 0,60
Na	mgNa L ⁻¹	2,16	0,60	3,49	0,50 - 8,40
Cl ⁻	mgCl ⁻ L ⁻¹	0,15	0,15	0,06	<0,04 - 0,2
NO ₃	mgNO ₃ L ⁻¹	<0,04			
SO ₄ ²⁻	mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹	2,47	2,41	1,63	0,90 - 5,10

Tableau 5 : Moyenne, médiane, écart type et intervalle (minimum-maximum) des concentrations mesurées dans les 19 lacs, à un mètre de la surface, échantillonnés au mois d'août 2010.

Variables	Unités	Moyenne	Médiane	Écart type	Intervalle
HgT	ng HgT L ⁻¹	1,31	1,15	1,55	0,67 - 5,59
MeHg	ngMeHg L ⁻¹	0,25	0,11	0,63	< 0,02 - 2,86
SeT	ngSeT L ⁻¹	61	60	22	< 22 - 100
COD	mgC L ⁻¹	4,11	3,85	1,31	3,14 - 8,40
pH		7,02	7,06	0,45	5,86 - 7,56
TA	nmolTA L ⁻¹	1,1	1,0	1,0	< 0,2 - 4,4
GHS	nmolGHS L ⁻¹	0,09	0,07	0,11	< 0,05 - 0,45
O₂	mg L ⁻¹	8,39	8,32	0,57	7,02 - 10,17
Ca	mgCa L ⁻¹	1,62	1,45	0,84	0,80 - 4,30
Mg	mgMg L ⁻¹	0,37	0,30	0,20	0,10 - 1,00
K	mgK L ⁻¹	0,25	0,30	0,07	0,10 - 0,40
Na	mgNa L ⁻¹	0,95	0,60	1,59	0,50 - 7,50
Cl⁻	mgCl ⁻ L ⁻¹	0,14	0,10	0,08	0,10 - 0,40
NO₃	mgNO ₃ L ⁻¹	<0,04			
SO₄²⁻	mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹	3,15	3,28	0,74	1,70 - 4,80

Tableau 6 : Moyenne, médiane, écart type et intervalle (minimum-maximum) des concentrations mesurées dans les 19 lacs, à un mètre des sédiments, échantillonnés au mois d'août 2010.

Variables	Unités	Moyenne	Médiane	Écart type	Intervalle
HgT	ngHgT L ⁻¹	1,75	1,30	1,48	0,66 - 6,38
MeHg	ngMeHg L ⁻¹	0,44	0,15	0,89	< 0,02 - 3,29
SeT	ngSeT L ⁻¹	67	59	31	< 22 - 126
pH		6,19	6,20	0,69	5,00 - 7,25
TA	nmolTA L ⁻¹	1,3	0,9	1,0	< 0,2 - 3,7
GHS	nmolGHS L ⁻¹	0,05	0,00	0,09	< 0,05 - 0,27
O₂	mg L ⁻¹	4,12	4,62	3,55	0,08 - 7,89

Tableau 7: Concentration moyenne du carbone organique dissous et du sulfate (SO_4^{2-}), calcium (Ca), du magnésium (Mg), du potassium (K), du sodium (Na) et du chlore (Cl^-), en mg L^{-1} , et du pH pour l'eau prélevée à un mètre de la surface des 19 lacs échantillonnés au mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	Eau de surface							
	COD mg L^{-1}	SO_4^{2-} mg L^{-1}	Ca mg L^{-1}	Mg mg L^{-1}	K mg L^{-1}	Na mg L^{-1}	Cl^- mg L^{-1}	pH
Allen	3,6	3,1	1,1	0,3	0,2	0,6	0,1	6,10
Ariel	4,4	3,8	1,6	0,4	0,3	0,8	0,1	7,14
Baie Ronde	3,9	4,8	4,3	1,0	0,4	7,5	0,2	7,56
Buri	3,3	3,6	1,5	0,3	0,3	0,6	0,1	7,06
Cassagne	4,6	2,3	1,3	0,3	0,2	0,6	0,1	6,75
Crapaud	4,4	3,6	2,7	0,7	0,3	0,6	0,1	7,50
Fourche	4	2,6	1,6	0,4	0,2	0,5	0,1	6,88
Grand Bouleau	2,04	2,7	1,2	0,3	0,2	0,5	0,1	7,03
Girondin	5,6	3,6	2,5	0,4	0,3	0,5	0,2	7,34
Herman	2,6	2,4	1,0	0,2	0,2	0,5	0,1	7,06
John	3,7	3,6	1,8	0,5	0,3	0,6	0,2	7,60
Lajoie	3,6	3,1	1,6	0,4	0,3	0,7	0,2	6,90
Obéron	4,8	3,4	1,3	0,4	0,2	0,7	0,1	7,00
Petit Bouleau	3,67	2,0	0,8	0,2	0,1	0,5	0,1	7,26
Sauvage	3,8	3,8	2,0	0,1	0,3	0,7	0,1	7,43
Sables	4,6	3,5	1,2	0,3	0,3	0,6	0,4	7,03
Savanes	3,85	3,3	1,6	0,3	0,3	0,6	0,1	7,10
Télesphore	8,4	1,7	0,8	0,2	0,2	0,5	0,2	5,86
Trap	3,14	3,0	0,9	0,3	0,2	0,5	0,1	6,76

Tableau 8: Concentration de carbone organique dissous, en mg L⁻¹, du pH ainsi que du sulfate(SO₄²⁻), du calcium (Ca²⁺), du magnésium (Mg²⁺), du potassium (K⁺), du sodium (Na⁺) et du chlore (Cl⁻) en mg L⁻¹, pour les tributaires de quatre retenues de castor, échantillonnés au mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	COD mg L ⁻¹	pH	SO₄²⁻ mg L ⁻¹	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹	K mg L ⁻¹	Na mg L ⁻¹	Cl⁻ mg L ⁻¹
A-CA	10,9	5,72	3,1	1,8	0,5	0,2	0,7	0,1
A-DIA	3,21	5,37	3,6	1,3	0,3	0,1	0,6	0,1
A-OB	8,4	6,67	4,9	2,3	0,4	0,1	0,7	0,2
A-SV	8,8	5,94	-	-	-	-	-	-

Tableau 9: Concentration de carbone organique dissous, en mg L⁻¹, du pH ainsi que du sulfate (SO₄²⁻), du calcium (Ca), du magnésium (Mg), du potassium (K), du sodium (Na) et du chlore (Cl⁻) en mg L⁻¹ pour les exutoires (directement après la digue) de cinq retenues de castor, échantillonnés au mois d'août 2010. Les sites sont en ordre alphabétique.

Sites	COD mg L ⁻¹	pH	SO₄²⁻ mg L ⁻¹	Ca mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹	K mg L ⁻¹	Na mg L ⁻¹	Cl⁻ mg L ⁻¹
E-ASS	22,30	5,33	0,9	1,1	0,6	0,3	8,4	<0,04
E-CA	6,10	5,95	2,4	1,4	0,4	0,2	0,6	0,1
E-DIA	3,53	5,21	2,7	1,1	0,2	0,2	0,6	0,1
E-OB	9,54	6,49	5,1	2,4	0,4	0,2	0,7	0,2
E-SV	10,5	5,89	1,3	1,2	0,2	0,6	0,5	0,2