



HAL
open science

Étude des variations spatiales et temporelles du mercure en Arctique : utilisation des dents et des poils des prédateurs supérieurs comme tissus de biomonitoring

Aurore Aubail

► To cite this version:

Aurore Aubail. Étude des variations spatiales et temporelles du mercure en Arctique : utilisation des dents et des poils des prédateurs supérieurs comme tissus de biomonitoring. Sciences agricoles. Université de La Rochelle, 2010. Français. NNT : 2010LAROS316 . tel-00583122

HAL Id: tel-00583122

<https://theses.hal.science/tel-00583122>

Submitted on 4 Apr 2011

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

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

**ÉTUDE DES VARIATIONS SPATIALES ET TEMPORELLES DU
MERCURE EN ARCTIQUE :
UTILISATION DES DENTS ET DES POILS DE PRÉDATEURS
SUPÉRIEURS COMME TISSUS DE BIOMONITORING**



Thèse présentée par Aurore Aubail

soutenue le 8 décembre 2010
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

JURY

Krishna DAS, Chargée de recherche FNRS, Université de Liège (Belgique), Rapporteur
Daniel COSSA, Directeur de recherche IFREMER, La Seyne-sur-mer, Rapporteur
Paco BUSTAMANTE, Professeur, Université de La Rochelle, Examineur
Yves CHEREL, Directeur de Recherche CNRS, CEBC Chizé, Examineur
Vincent RIDOUX, Professeur, Université de La Rochelle, Directeur de thèse
Florence CAURANT, Maître de Conférences HDR, Université de La Rochelle, Responsable scientifique
Rune DIETZ, Professeur, NERI Roskilde (Danemark), Responsable scientifique

Ecole doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac
Co-encadrement scientifique : Frank Rigét (NERI, Danemark)

Tableaux en page de garde : Sidonie Marty

REMERCIEMENTS

Ces recherches doctorales sont le résultat de plusieurs années de travail, d'opportunités saisies, de rebondissements, mais aussi et surtout, de collaborations et de présences & rencontres multiples et variées ! La liste des remerciements s'annonce longue mais je ne saurais aujourd'hui présenter ce travail sans y associer les très nombreuses âmes qui y ont contribué directement ou indirectement, chacune à leur façon.

Tout d'abord, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements aux personnes qui ont accepté mon inscription en thèse, sur l'unique démonstration de ma motivation... Gérard Blanchard, à l'époque directeur du CRELA et aujourd'hui président de l'Université de la Rochelle, et Michel Augeraud, ancien directeur de l'École doctorale, mille mercis de m'avoir donné la possibilité de vivre « ça » !

I would also like to thank Jesper Madsen, head of the Arctic Environment department of the NERI to have welcomed me in the *AM afdeling* and always provided me space and material to work, mange tak!

Et enfin, je souhaite adresser mes plus vifs remerciements à Paco Bustamante Florence Caurant, Yves Cherel, Daniel Cossa, Krishna Das, Rune Dietz et Vincent Ridoux qui me font l'honneur d'être les membres de mon jury.

Florence Caurant, Rune Dietz and Frank Rigét, I am so indebted to the three of you... My warming thanks to have accepted me as a PhD student and to have accorded me your trust. I learned tremendously looking at you and working with you. Keeping me focused and on the track has probably not been an easy task, and despite a couple of down_under_earth moments (without which I would never have appreciated the on_the_top_of_the_wave ones in the same way!), I want to let you know that I did really enjoy going through these four years with the three of you.

Florence, tu m'as initiée au monde des métaux lourds et des mammifères marins voilà déjà de nombreuses années. Après 3 années d'expériences danoises diverses et variées, c'est vers toi que j'ai eu envie de me tourner en 2006 pour ce retour aux sciences. J'en suis aujourd'hui vraiment heureuse ! Bien au delà de ton soutien sans faille pour mon inscription en doctorat, de ton enthousiasme pour le projet de recherche, ou encore de ton encadrement et ton épaullement longue-distance indéfectible (quoique tu puisses en penser !), c'est indéniablement pour ta profonde gentillesse (et oui, moi aussi !!) et ta présence chaleureuse et amicale (et je rajouterais en cette dernière nuit, pour ta grande aide de ces dernières semaines !!) que je tenais à te remercier aujourd'hui de tout mon cœur !

Rune, you did introduce me to the world of the Arctic. You have been a huge source of inspiration all these years, and I am really grateful for the trust, the responsibilities and the guidance you gave me. To be honest, I felt more like a colleague than a student around you and it feels worthwhile in many ways. It took me a year to go beyond the French barrier of hierarchy, but I'm really glad I finally managed it because there is such an amazing guy behind the "professor" label! En hjertelig tak pour tout, including your revolutionary road email Professor Dietz!

Frank, you did introduce me to the wonderful world of statistics of R, definitely not the easiest task... Not only a great dear leader of our “fantastisk sektion”, you have also been a great PhD chef, helping me the whole way through to keep the focus on my project. Thank you so much for your kindness, your permanent availability to help or to give me advices, for your precious encouragements and for your visits down to stue-etagen when my mood was below the sea level... and finally, tusind tak for sending me twice to Greenland for some of the most amazing and richest experiences of my life!

Looking back at these four years, I have been given to meet so many great souls who did contribute in many ways to this exciting scientific and human adventure, and I would like to thank them today...

...first in Denmark, at the Arctic Department of NERI in Roskilde, where I did spend most of my PhD time and where I always felt welcome:

Many warm thanks to Christian Sonne and Jonas Teilmann for their help and the inspiration they provided me through their work or just through the enthusiast and interesting persons they are.

A lot of thanks to Gert Asmund, Lars Renvald and Lene Bruun for their valuable help and assistance in everything I could think of within the lab, and a hjertelig tak to Sigga Joensen for her great and friendly help related to the analyses, the freezer, the technical and non-technical questions, the Greenlandic fieldwork preparations, and above all, for having spread out your permanent good mood in our working floor all these years! I know that my dear AMA-254 is now in good hands!

Thanks to Gitte from the Marine Department for her help and friendly company during the long, very long hours in the Hg lab!

Many thanks to Jette and Anita for their smiling administrative help and to Mads from the IT department, for his kindness and for having brought his precious help around!

A warm thank to the PhD students of the Arctic Department, always willing to listen and to help each other, with special thanks to you Line for the too irregular but always fruitful and hyggelig talks, to you Thea, for sharing your happiness and your precious knowledge of the bamse's group, to Lars for your positive way of seeing life and to you Andrew, dear British friend, for our enjoyable talks and your very appreciated company at the office during the dark months of the winter!

Annette, dear Hg PhD buddy, mange tak for our hyggelige lunches, and not less for an amazing cultural weekend in Guiyang, a great week of conference and fruitful exchanges about life, Hg and sciences!

It feels like many many years ago, but still, sharing the office with you girls did let me some great memories, thank you all for your friendly presence and your precious support when I was complaining about the entire world, Ann, Malene, Signe, Jannie, and certainly not less you dear Magda & Noémie!

Guisella, kære Guisellita, thank you so much for your friendship and your warm and hyggelig company in the office or at home, for your undefeated support the last two years of my PhD, for the numerous rich talks and for always picking up the good words and the right advices to set up my mood again when it was necessary! Muchas gracias my fellow super woman!

A friendly thank to the Friday bar team, international and joyful, who had this magic skill to make me forget all about PhD troubles of the passing week for a couple of hours...

And finally a warm thank to the whole department, it has been a great pleasure to be around you those years!

...en France, à LIENSs et à l'Université de la Rochelle, où la liste des personnes ayant contribué de quelques manières à cette thèse, est tout aussi longue j'en ai peur :

Carine Churlaud, merci pour ta gentillesse, ta disponibilité, ton humour et ton efficacité, oh Carine, Carine, Carine, qu'aurais-je seulement fait sans toi au fin fond de mon royaume danois à ces heures perdues où l'AMA-254 et ses catalyseurs, ses joints, ses vis et ses messages de « low flow oxygen » me faisaient perdre mon sang-froid, merci mille fois pour ton aide technique et morale si précieuse que tu m'as apportée indéfectiblement dans ces moments !

Mes plus chaleureux remerciements à Pierre Richard pour m'avoir accueillie à l'Houmeau et y avoir guidé mes premiers pas, pour m'avoir apporté son aide et ses conseils précieux et avisés relatifs aux isotopes stables, mais aussi pour sa sincère gentillesse et sa disponibilité à tout moment.

Merci à Gaël Guillou pour avoir réalisé les analyses d'isotopes stables.

Un grand merci à Benoît Simon-Bouhet pour ton aide et ta grande pédagogie autour de R, et pas moins pour ta gentillesse et ta bonne humeur rayonnante au sein du labo !

Merci à toi Thierry pour ta présence douce et amicale et pour avoir toujours apporté une solution à chacun de mes problèmes.

Merci à Christophe du CRI pour son aide précieuse les premières années, appelé régulièrement à la rescousse pour concilier portable danois & réseau rochelais...

Merci à Sidonie Marty pour avoir fait de mes recherches, de l'art !

Merci 1000 fois à Brigitte et Jennifer, mes secrétaires doctorales préférées (non non, n'y voyez aucune lèche, je n'envisage pas de faire une seconde thèse...), pour votre fraîcheur à toutes les deux et votre grande aide relative aux tracasseries administratives liées à mon statut, hummm, dirons-nous « problématique » !

Merci à Cécile Vincent, Paco Bustamante, Vincent Ridoux, Jérôme Spitz, l'équipe du CRMM (et en particulier Willy Dabin et ses lumineuses lanternes...) pour leur gentillesse, leur aide et nos échanges qui, de par mon absence, se sont révélés bien trop rares à mon goût...

Cette thèse fut aussi l'occasion de participer à divers modules de thèse et d'y rencontrer des « personnages qui vous marquent »... Un grand merci amical à Bertrand Vachon, Pierre-Olivier Weyssels, Nicolas Moinet et Frédérique Deloffre-Vye, pour ce que vous m'avez transmis au travers de vos enseignements ou de votre façon d'être...des outils pour la vie !

Un grand merci aussi à :

Benoît Lebreton pour les discussions et son aide inestimable dans tout ce qui peut avoir attiré au monde formidable des isotopes stables, mais aussi pour sa disponibilité sans faille dans toutes situations, sa bonne humeur et sa présence très amicale !

Tiphaine Chouvelon pour sa grande gentillesse et pour m'avoir initiée au monde fabuleux des boulettes !

Paula Mendez-Fernandez, my PhD soulmate de directrice de thèse, de métaux lourds, d'isotopes stables, de mammifères marins, de voyages, de rêves d'Antarctique, de festivals et de chocolats (noirs & blancs, haha) ! Merci mille fois pour ta présence, pour nos moult discussions, pour ta faculté de toujours trouver les mots qui savent me remettre le moral au beau fixe (tout particulièrement ces derniers mois...), et surtout, surtout, pour ta joie de vivre et ton amitié qui sont un bonheur à partager !

Mesdames Messieurs les thésards, Andrea, Mathieu, Margot, Joana, Richard et pas moins le noyau dur Frédéric et Julien, mes remerciements les plus amicaux pour m'avoir toujours accueillie sous votre toit à chacun de mes retours sur la Rochelle, je n'aurais pas pu souhaiter

meilleure demeure, s'attabler des heures durant, refaire les sciences, nos thèses, le monde, le tout agrémenté de vins rouges comme il ne s'en trouve pas au royaume danois, ce fut un réel plaisir !

Camille et Luc, mes très sincères remerciements pour votre présence amicale et votre soutien cet été, et pas moins ces dernières semaines...

Vanessa, Thomas et Aline, compagnons d'infortune dans ces derniers mois de rédaction, pour ces moments de partage très appréciés (même si vous m'avez tous trois lâchée pour le sprint final...)

Pascaline, Camille P., Gwen, Hélène, Jérémy et les autres pour leurs sourires et leurs « alleeeeeez » encourageants en cette fin de thèse...

Enfin, à l'ensemble des membres de LIENSs pour une transdisciplinarité et une atmosphère bien agréable !

...à l'extérieur :

Thanks to Hans Baggøe from the Natural History Museum of Copenhagen, Øystein Wiig from the Natural History Museum of Oslo and Kamal Khidas from the Canadian Museum of Nature in Ottawa for their permission to take samples from the collections.

A warm « tak » to you, kære Jeppe Møhl, to have introduced me to the collections of the Zoological Museum of Copenhagen with passion, to have shared with me thousand stories about the archeological world of Greenland with thousand lights in your eyes, for your kindness and your availability beyond the bounds!

Merci à Mme Dauphin pour m'avoir accueillie quelques jours au sein de l'Université Paris XI-Orsay et pour m'avoir fait part de ses connaissances relatives à la technique MEB.

Many thanks to Nil Basu from the University of Michigan, who did warmly welcome me in his lab for a week, and taught me everything about methylmercury in hair!

Thanks to the Polar Bear team of the Canadian Wildlife Service in Edmonton for a warm welcome in their lab, with a special thank to Dennis Andriashek for his assistance in the lab, Ian Stirling for giving away some of his samples, and to Evan Shaun Richardson for having made me feel like being at home during that stay!

Mange tak to Erik Born for his kindness and for the source of inspiration he has been!

My friendliest thanks to Peter Outridge, my *marine mammal tooth* mentor, for your advices, your availability and your deep kindness, a real pleasure to have had you "around" all these years!

And my warmest thanks to you Michael Goodsite, for your help and your advices, for the model of helpfulness and willingness you have been, and above all, for the essential role you played before I even start as a PhD student, your words have been so valuable at this time... And you were just so right Michael, patience and perseverance are the key values of a researcher!

...sur le terrain :

During fieldwork in Qeqertarsuaq, West Greenland, I received a precious assistance from local hunters regarding the collection of samples, and especially from Johannes Lyberth that I also warmly thank for having introduced me to the beautiful region of Disko and brought me to Nipissat village and its only house warmed up by the souls of the hunters and the cooking pot of seals...those 48 hours will remain one of the most amazing experience in my life...

Many thanks to Pelle for his friendly company and great assistance with seal and bird sampling, from the sea-ice to the village of Nipissat!

Thanks to everyone from the Arctic Station for a great stay, and a special thank to the whale team to have taken me "on a tour"!

Je tiens par ailleurs à remercier les organismes suivants :

- CIRIUS (Agence nationale danoise sous la tutelle du ministère des Sciences, de la Technologie et de l'Innovation) pour l'attribution d'une Bourse scolaire du Gouvernement Danois en 2007
- La Région Poitou-Charentes pour l'attribution d'une Bourse de la découverte en 2008
- L'Ambassade de France au Danemark pour son aide financière relative à un voyage France/Danemark en 2008
- L'Association Française des Femmes Diplômées d'Université pour l'attribution d'une Bourse M.L. Furnestin-Faure en 2009
- La Fondation Prince Albert II de Monaco pour son soutien financier accordé au projet BearHealth de l'Année Polaire Internationale entre 2007-2009

...et enfin « les autres », que je souhaite remercier de tout mon Cœur :

William, for your propelling kick og så meget mere...

Mes parents, pour votre soutien et indéfectible foi en moi

Mon frère, pour ton Amour porteur

Milou, Anna, Juliano et Grégoire, pour votre belle Amitié

Charlotte og Frank pour votre profonde générosité

Le cap'tain du Boréal, pour les bouffées ré-énergisantes d'air marin

Piqthiu, pour ton énergie de vie si communicative

Haisong, pour ton regard captivant sur le Mercure et pas moins, sur le reste du Monde

Benito, pour ton sourire euphorisant

Martin, Herman, Gérard, pour leur présence fortifiante dans leur absence...

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	1
I. INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
I.1. Le mercure	9
I.1.1. Sources naturelles du mercure	9
I.1.2. Utilisation du mercure et rejets anthropiques	10
I.1.3. Cycle biogéochimique du mercure	12
<i>Les formes physico-chimiques du mercure</i>	12
<i>Cycle global du mercure</i>	13
I.1.4. Le mercure en Arctique	15
<i>La région Arctique</i>	15
<i>L'écosystème arctique</i>	16
<i>Cycle du mercure en Arctique</i>	16
<i>Bioaccumulation du mercure en Arctique</i>	19
I.1.5. Transfert du mercure vers les organismes vivants	20
<i>Toxicodynamique</i>	20
<i>Toxicocinétique</i>	21
I.2. Contexte global du changement climatique	25
I.2.1. Impacts du changement climatique sur le biotope	25
I.2.2. Impacts du changement climatique sur le cycle du mercure	26
<i>Transport du mercure vers l'Arctique</i>	26
<i>Effet sur le devenir du mercure en Arctique</i>	28
I.3. Hypothèse et objectifs de cette thèse	2929
II. MATÉRIEL ET MÉTHODES	33
II.1. Espèces étudiées	33
II.1.1. Phoque annelé - <i>Phoca hispida</i> ou <i>Pusa hispida</i> (Schreber, 1775)	33
<i>Distribution et habitat</i>	34
<i>Biologie et reproduction</i>	35
<i>Régime alimentaire et prédation</i>	35
<i>Statut de protection</i>	36
II.1.2. Ours polaire - <i>Ursus maritimus</i> (Phipps, 1774)	37
<i>Distribution et habitat</i>	37
<i>Biologie et reproduction</i>	39
<i>Régime alimentaire et prédation</i>	40
<i>Statut de protection</i>	41
II.2. Tissus étudiés	43
II.2.1. Les dents	43
II.2.2. Les poils	45
II.3. Échantillonnage	46
II.3.1. Institutions de recherche	46
<i>Échantillonnage des dents</i>	46
<i>Échantillonnage des poils</i>	47

II.3.2. Muséums d'Histoire Naturelle	48
<i>Muséum d'Histoire Naturelle d'Oslo, Norvège</i>	49
<i>Muséum d'Histoire Naturelle d'Ottawa, Canada</i>	49
<i>Muséum d'Histoire Naturelle de Copenhague, Danemark</i>	49
II.3.3. Récapitulatif du matériel utilisé	50
<i>Phoque annelé (Table 1)</i>	50
<i>Ours polaire (Table 2)</i>	51
II.4. Utilisation des isotopes stables du carbone et de l'azote pour expliquer les variations des concentrations de mercure	52
II.4.1. Les isotopes stables	52
<i>Isotopes stables du carbone</i>	53
<i>Isotopes stables de l'azote</i>	54
II.4.2. Utilisation des isotopes stables du carbone et de l'azote comme outils	55

III. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET DISCUSSION 57

INFLUENCE DES FACTEURS BIOLOGIQUES SUR LES CONCENTRATIONS DE MERCURE 59

III.1. Niveaux d'imprégnation par le mercure	59
III.1.1 Concentrations de mercure.....	59
<i>Phoque annelé</i>	59
<i>Ours polaire</i>	62
III.1.2. Comparaisons avec les autres espèces	64
III.2. Facteurs d'influence de l'accumulation du mercure	69
III.2.1. Influence du sexe	69
III.2.2. Influence de l'âge.....	70
<i>Accumulation du mercure dans les dents en fonction de l'âge</i>	70
<i>Accumulation du mercure dans les poils en fonction de l'âge</i>	76
III.2.3. Influence du régime alimentaire	81

TENDANCES SPATIALES DU MERCURE EN ARCTIQUE 87

III.3. Étudier les variations spatiales du mercure en Arctique	87
III.4. Variations spatiales du mercure en Arctique	88
III.4.1. Etude des phoques annelés.....	88
III.4.2. Etude des ours polaires	89
III.4.3. Synthèse des variations spatiales du mercure en Arctique	93
<i>Gradient Est/Ouest</i>	93
<i>Gradient Sud /Nord</i>	94
III.4.4. Facteurs explicatifs des variations spatiales du mercure en Arctique.....	95
<i>Variations spatiales dans les niveaux de mercure environnemental</i>	95
<i>Différences spatiales dans les régimes alimentaires</i>	98

TENDANCES TEMPORELLES DU MERCURE EN ARCTIQUE 103

III.5. Étudier les variations temporelles du mercure en Arctique	103
III.6. Variations temporelles du mercure en Arctique	104
III.6.1 Tendances temporelles, de l'Est vers l'Ouest de l'Arctique	104
<i>Svalbard (dents d'ours polaires)</i>	104
<i>Groenland (dents de phoques annelés et poils d'ours polaires)</i>	1066

<i>Canada (dents et poils d'ours polaires)</i>	111
III.6.2. Synthèse des tendances temporelles du mercure en Arctique.....	114
III.6.3. Potentiels facteurs explicatifs de ces tendances temporelles du mercure en Arctique	115

ÉVALUATION DES POILS ET DES DENTS COMME MATRICES DE BIOMONITORING 125

III.7. Signification du mercure dans les poils ou les dents : influence de la structure	125
III.7.1. Les tissus kératinisés : cheveux, poils, plumes	125
III.7.2. Les tissus minéralisés : dents	127
III.8. Problèmes liés à l'utilisation des poils et des dents	129
III.9. Évaluation des dents et des poils comme tissus de biomonitoring	131

IV. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 135

V. BIBLIOGRAPHIE 139

VI. ANNEXES..... 139

Annexe 1. An evaluation of teeth of ringed seals (<i>Phoca hispida</i>) from Greenland as a matrix to monitor geographical and temporal trends of mercury and stable isotopes.....	163
---	-----

Annexe 2. Mercury content in teeth of polar bears (<i>Ursus maritimus</i>) as a tool of dietary history records.....	175
---	-----

Annexe 3. Investigation of mercury concentrations in fur of different phocids using stable isotopes as tracers of trophic levels and geographical regions.....	199
---	-----

Annexe 4. Temporal trends and future predictions of mercury concentrations in Northwest Greenland polar bear (<i>Ursus maritimus</i>) hair.....	225
--	-----

AVANT-PROPOS

La pollution de l'environnement est aujourd'hui un problème majeur, et la contamination par de nombreux polluants chimiques des milieux continentaux et océaniques constituent un risque pour les organismes qui y vivent. La région Arctique, pourtant en marge de toutes sources anthropiques de pollution, n'échappe pas aux influences marines et atmosphériques qui apportent leurs lots de polluants et aérosols originaires des autres continents. Ainsi, l'Arctique se révèle être un puits pour de nombreux polluants persistants, et notamment, pour le mercure (Ariya, 2004).

Le mercure, naturellement émis dans l'environnement par l'érosion des roches, le volcanisme et le dégazage, a vu son cycle biogéochimique bouleversé par l'homme avec l'extraction intensive des minerais et la combustion de matières premières fossiles ces derniers siècles. Pourtant, si le mercure a toujours été d'une grande utilité à la civilisation humaine, et ce, depuis l'antiquité, il n'en demeure pas moins un agent naturel très toxique. Il aura ainsi fallu les cas dramatiques d'empoisonnement au Japon en 1956 (déversement dans la baie de Minamata d'une forme organique du mercure par une usine pétrochimique) ou encore en Irak en 1971 (utilisation de semences traitées par des dérivés mercuriels) pour mesurer le réel danger que représente ce polluant pour les êtres vivants.

Aujourd'hui, le mercure est un composé tout particulièrement surveillé dans l'environnement au niveau international, notamment par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), comme au niveau national, *e.g.* par les agences américaine US EPA (Environmental Protection Agency) ou canadienne (Environnement Canada), impliquées dans de vastes programmes de surveillance et de contrôle de ce métal.

La bioamplification du mercure est avérée, c'est-à-dire que sa concentration augmente avec les échelons trophiques dans la chaîne alimentaire. Les populations humaines des régions arctiques pour qui les organismes marins constituent encore aujourd'hui une part importante de leur régime alimentaire, sont ainsi tout particulièrement exposées à ce polluant toxique de part leur situation au sommet de la pyramide trophique arctique. D'une manière similaire, les prédateurs supérieurs arctiques, tels que le phoque annelé et l'ours polaire à la longévité relativement importante, accumulent aussi de grandes concentrations du mercure dans leurs tissus par la voie alimentaire. Ces espèces constituent dès lors de bons bioindicateurs de la qualité de l'environnement arctique, et ont été utilisées comme tels ces dernières décennies dans des programmes de biomonitoring de polluants chimiques en Arctique.

L'AMAP ou Arctic Monitoring Assessment Programme, a été établi en 1991 pour établir la Stratégie de Protection Environnementale Arctique (AEPS) adoptée à cette époque par l'ensemble des pays arctiques. Ce programme de surveillance est en charge d'étudier les niveaux des polluants d'origine anthropique dans les différents compartiments de l'Arctique, d'en estimer les effets, et d'une manière plus générale, de dresser un état de santé de l'écosystème arctique relatif aux problèmes environnementaux définis. Cette évaluation a pour but d'établir une base de données scientifiques pour fournir conclusions et recommandations aux différentes autorités. Elle repose sur la production de scientifiques et d'experts des pays riverains de l'Arctique, de représentants des peuples indigènes et des pays et organisations impliqués. Une partie de ce programme de monitoring est focalisée sur les niveaux de mercure en Arctique, les potentiels impacts de ce métal sur les organismes vivants de ces régions et les tendances temporelles et spatiales de cet élément en Arctique au travers notamment, du suivi de bioindicateurs.

De nombreuses analyses de cette thèse ont ainsi été réalisées dans le cadre de l'AMAP. En outre, une partie de ce travail s'inscrit dans le projet BearHealth (Polar bear (*Ursus maritimus*) circumpolar health assessment in relation to toxicants and climate change) de l'Année Polaire Internationale qui s'est déroulée en 2007-2009. Ce projet s'attache à dresser un état de santé de l'ours polaire à l'échelle circumpolaire et repose ainsi sur la collaboration des cinq pays de l'Arctique, *i.e.* Danemark, Norvège, Russie, Canada et États-Unis, en charge de la gestion et de la conservation de cette espèce depuis l'accord d'Oslo de 1973 sur la Conservation des Ours Polaires et de leur Habitat. L'état de contamination des ours polaires par le mercure, ainsi que les effets potentiels de ce métal sur ces animaux ont été évalués notamment au travers de la mesure des concentrations de mercure dans différents tissus de cette espèce.

Cette thèse repose sur une collaboration franco-danoise et s'est déroulée entre les deux institutions, NERI, National Environmental Research Institute - Université d'Aarhus au Danemark et LIENSs, Littoral Environnement et Sociétés, UMR 6250 CNRS - Université de la Rochelle en France, avec un temps imparti beaucoup plus important au sein de l'institution danoise. Par ailleurs, en parallèle à ma thèse, j'ai été en charge de missions scientifiques de plusieurs mois dans le cadre de deux contrats de travail, l'un avec le NERI, l'autre avec l'AMAP. Les échantillons biologiques de ce travail (*i.e.* tissus durs, poils et dents) proviennent des deux espèces phoque annelé et ours polaire et ont été collectés auprès du Muséum d'Histoire Naturelle (MNH) de Copenhague, Danemark, du MNH d'Oslo, Norvège, et de celui d'Ottawa au Canada. D'autres échantillons biologiques proviennent du NERI et du Canadian Wildlife Service, à

Edmonton au Canada. Par ailleurs, j'ai réalisé une mission de terrain au Groenland au printemps 2008, en étroite collaboration avec les populations locales, pour effectuer les prélèvements de tissus biologiques dans le cadre de l'AMAP.

L'analyse de ces tissus biologiques a conduit à la rédaction de quatre publications scientifiques, figurant en tant qu'annexes à la fin de ce manuscrit :

Annexe 1. Aurore Aubail, Rune Dietz, Frank Rigét, Benoît Simon-Bouhet & Florence Caurant. An evaluation of teeth of ringed seals (*Phoca hispida*) from Greenland as a matrix to monitor geographical and temporal trends of mercury and stable isotopes.

Science of the Total Environment 408, 5137-5146, 2010

Annexe 2. Aurore Aubail, Frank Rigét, Rune Dietz, Christian Sonne & Florence Caurant. Mercury content in teeth of polar bears (*Ursus maritimus*) as a tool of dietary history records.

Soumise à *Polar biology*

Annexe 3. Aurore Aubail, Jonas Teilmann, Rune Dietz, Frank Rigét, Tero Härkönen, Olle Karlsson, Aqqalu Rosing-Asvid & Florence Caurant

Investigation of mercury concentrations in fur of different phocids using stable isotopes as tracers of trophic levels and geographical regions.

Soumise à *Polar biology*

Annexe 4. Rune Dietz, Erik W. Born, Frank Rigét, Aurore Aubail, Christian Sonne, Robert Drimmie & Niladru Basu. Temporal Trends and Future Predictions of Mercury Concentrations in Northwest Greenland Polar Bear (*Ursus maritimus*) Hair.

Sous presse, *Environmental Sciences & Technology*

J'ai choisi de présenter ce travail de recherche sous un format intermédiaire à celui de la thèse traditionnelle et de la thèse dite « sur publications ». Ainsi, ce manuscrit repose sur une synthèse générale qui reprend, réorganise et discute les principaux résultats de ce travail de thèse, dont certains sont présentés dans les publications ci-dessus. Cette synthèse sera précédée d'une introduction générale dressant un état des connaissances dans le domaine étudié et donnant un cadre théorique à ces recherches, et d'un matériel et méthode faisant le point sur l'ensemble du matériel biologique utilisé.

Par ailleurs, l'AMAP publie cette année une nouvelle évaluation concernant le mercure dans l'écosystème arctique, à laquelle j'ai eu le plaisir de contribuer au travers des campagnes de prélèvements et analyses réalisées :

AMAP mercury assessment 2010. Chapter 5.

5.2. In which areas and species have Hg levels recently increased or decreased?

Draft prepared by: Frank Rigét (Denmark), Birgit Braune (Canada)

Data Contributors: Jon Aars, Magnus Andersen, Claus Andersen, Gert Asmund, **Aurore Aubail**, Hans Baagøe, Niladri Basu, Anders Bignert, Erik Born, Birgit Braune, Maria Dam, Rune Dietz, Marlene Evans, Thomas Evans, Mary Gamberg, Nikolaus (Klaus) Gantner, Phillippe Grandjean, Norman Green, Helga Gunnlaugsdóttir, Kurunthachalam Kannan, Maja Kirkegaard, Robert Letcher, Lisa Loseto, Derek Muir, Kristin Ólafsdóttir, Morten Olsen, Aristeo Renzoni, Frank Rigét, Pat Roach, Janneche Utne Skaare, Christian Sonne, Gary Stern, Øystein Wiig, Simon Wilson

Une autre publication a par ailleurs été coécrite en marge de mes recherches doctorales, dans le cadre de l'un des contrats de travail :

Martin Holmstrup, Aurore Aubail & Christian Damgaard. 2008. Exposure to mercury reduces cold tolerance in the springtail *Folsomia candida*. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* 148, 172-177

Enfin, cette thèse a fait l'objet des communications écrites et orales suivantes :

Posters :

- **Aubail A.**, R. Dietz, F.F. Rigét, C. Sonne, Ø. Wiig & F. Caurant. Temporal trends of mercury and stable isotopes in polar bears (*Ursus maritimus*) using teeth as biomonitors. International Polar Year – Oslo Science Conference, Oslo, Norvège (8-12 juin 2010)
- Dietz R., F. Rigét, M. Forchammer, C. Sonne, **A. Aubail**, E. Born, J. Aars, M. Andersen, Ø. Wiig, N. Basu & P. Grandjean. Temporal and geographical trends of mercury in polar bears (*Ursus maritimus*) hair linked to effect levels and climate change parameters. 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Guiyang, Chine (7-12 juin 2009)
- **Aubail A.**, R. Dietz, F. Rigét, Ø. Wiig & F. Caurant. Mercury content in teeth of polar bears (*Ursus maritimus*) as tracers of diet change. Arctic change conference, Québec, Canada (9-12 décembre 2008)

Communications orales :

- Dietz R., F.F. Rigét, M.C. Forchhammer, C. Sonne, **A. Aubail**, E.W. Born, J. Aars, M. Andersen, Ø. Wiig, J.U. Skaare, N. Basu, R. Drimmei & P. Grandjean. Spatio-temporal trends of Hg in polar bears (*Ursus maritimus*) hair from Greenland and Svalbard linked to climate change parameters and stable isotopes. 2010. International Polar Year – Oslo Science Conference, Oslo, Norvège (8-12 juin 2010)
- **Aubail A.**, R. Dietz, F. Rigét, C. Sonne & F. Caurant. Temporal and geographical variations of mercury in teeth of ringed seals and polar bears from Greenland. 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (Guiyang, Chine, 7-12 juin 2009)
- **Aubail A.**, R. Dietz, F. Rigét, Ø. Wiig & F. Caurant. Mercury and stable isotopes in teeth as tracers of a potential diet change over four decades in polar bears (*Ursus maritimus*) from Svalbard. 23^{ème} conférence annuelle de la Société Européenne de Cétologie, Istanbul, Turquie (2-4 mars 2009)

Vulgarisation scientifique :

- Conférence « Place et rôle du phoque et de l'ours polaire au Groenland », E.C.O.L.E. de la mer, Aquarium de La Rochelle (21 octobre 2008)
- Conférence « Suivi indirect de l'impact du réchauffement climatique sur la faune arctique », E.C.O.L.E. de la mer, Aquarium de La Rochelle (10 & 22 janvier 2008)

I. INTRODUCTION GÉNÉRALE

I. INTRODUCTION GÉNÉRALE

I.1. Le mercure

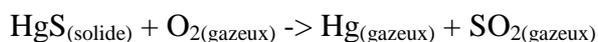
Le mercure (Hg) est un métal (élément chimique de numéro atomique 80 et de masse molaire 200,59 g/mol) émis par des sources naturelles et par diverses activités anthropiques sur le globe, ces dernières conduisant à une augmentation considérable des niveaux de mercure dans l'environnement depuis le début de l'époque industrielle. Aujourd'hui, le mercure contamine tous les compartiments de la biosphère (PNUE, 2002).

I.1.1. Sources naturelles du mercure

Le mercure est présent naturellement dans la croûte terrestre, avec toutefois, des abondances locales très variables.

Les sources naturelles de ce métal sont nombreuses, les réserves les plus importantes se trouvant dans les roches et les sédiments océaniques. Les processus de dégazage de l'écorce terrestre permettent un important relargage du mercure au niveau des continents comme des océans (zones de subduction, failles, cordillères...). L'activité volcanique et les feux de forêts constituent une autre source naturelle émettrice de grandes quantités de mercure dans l'atmosphère. Enfin, l'érosion des roches enrichies en mercure, ainsi que le lessivage des sols, contribuent aussi au relargage du mercure dans l'environnement (Nriagu, 1989 ; Pacyna & Keeler, 1995).

Il existe de nombreux minerais de mercure, mais le cinabre composé de sulfure de mercure HgS demeure le principal minerai exploité duquel le mercure est extrait par pyrométallurgie à 700°C :



Les gisements de mercure situés sur les zones de convergences tectoniques font partie des régions les plus fortement émettrices de mercure (Jonasson & Boyle, 1972). Ces régions, qu'il est convenu d'appeler ceintures mercurifères, sont localisées sur la bordure ouest du continent américain, sur le bassin méditerranéen et en Asie (**Figure I.1** ; Cossa *et al.*, 1990), l'Espagne avec les mines d'Almadén étant l'un des gisements les plus anciens et les plus importants au monde en termes de production de mercure (Clarkson, 1997).

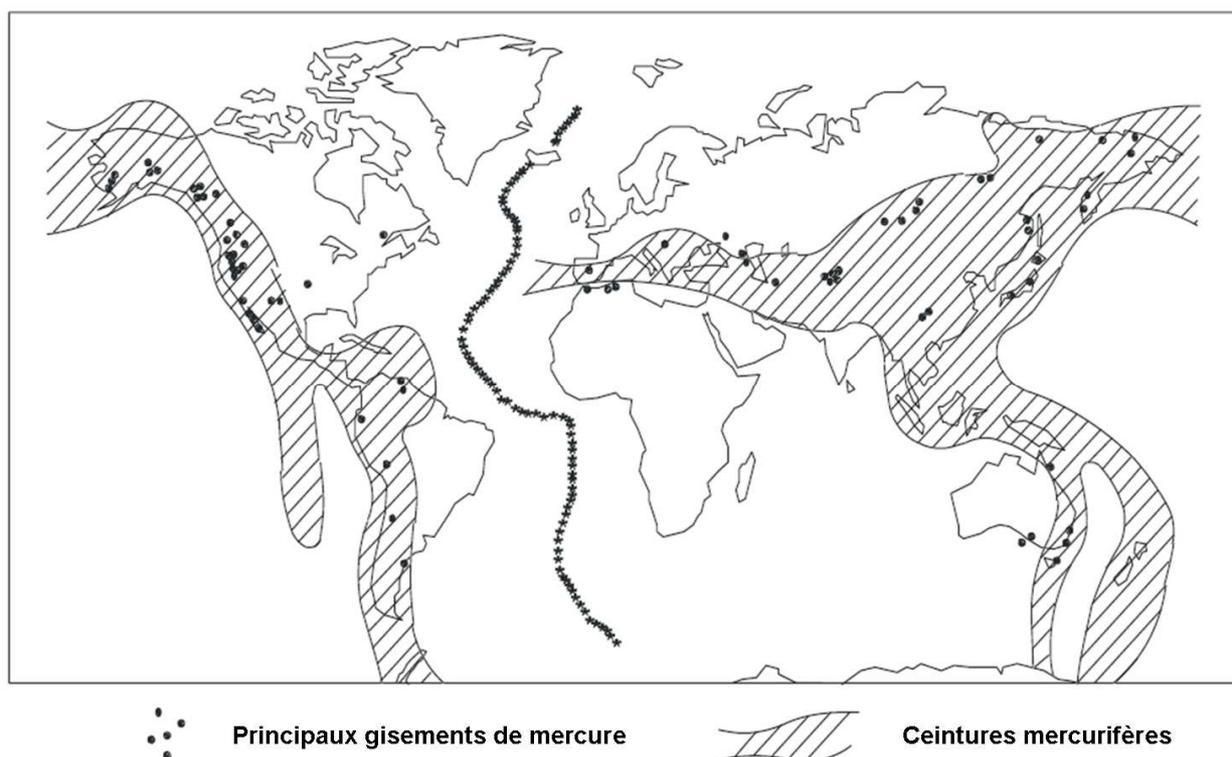


Figure I.1. Principaux gisements de mercure dans le monde (d'après PNUE, 1987)

I.1.2. Utilisation du mercure et rejets anthropiques

Le mercure est connu depuis l'Antiquité (Poissant *et al.*, 2002). Utilisé principalement en cosmétologie jusqu'alors, ce métal a vu son utilisation s'accroître considérablement à partir XVI^e siècle, de part sa propriété d'association à d'autres métaux permettant entre autres l'extraction de l'or par amalgamation. Par la suite, la production du mercure a pris un important essor après la Seconde Guerre Mondiale, principalement avec son utilisation dans la peinture et dans l'industrie chimique et électrique, pour atteindre son point culminant dans les années 60 - 70 (Cossa *et al.*, 1990).

Aujourd'hui, de part ses propriétés physico-chimiques, *i.e.* grande volatilité, réactivité à la chaleur et très bonne conductivité de l'énergie électrique, le mercure est utilisé dans les domaines tels que l'industrie du chlore, la fabrication d'instruments de mesures (manomètres, baromètres et thermomètres) et autres produits de consommation (lampes fluorescentes, piles, commutateurs électriques et électroniques), l'extraction de l'or, ou encore pour les amalgames dentaires. Par ailleurs, ses propriétés biologiques le conduisent aussi à être utilisé comme biocide et fongicide dans l'industrie du papier, des peintures et des semences, ou encore comme antiseptique dans les produits pharmaceutiques (Clarkson, 1997 ; PNUE, 2002).

De nos jours, les rejets anthropiques de mercure proviennent principalement de la libération de ce métal lors de la combustion du charbon, mais aussi du pétrole, du gaz naturel ou du bois. Pacyna *et al.* (2006) estiment que ces combustions fossiles représentent à elles seules plus de 2/3 des émissions globales de mercure d'origine anthropique. L'incinération des déchets ménagers, agricoles et hospitaliers constitue également une source importante de mercure anthropique, à laquelle vient s'ajouter l'émission de mercure liée à la production de métaux et de ciment, et l'utilisation intentionnelle du mercure dans les procédés de fabrication de chlore et de soude, d'extraction d'or ou encore dans les industries mentionnées précédemment (Pacyna & Pacyna, 2002 ; Pacyna *et al.*, 2006).

En raison de sa toxicité de plus en plus reconnue et dénoncée, le nombre d'applications du mercure est aujourd'hui en déclin dans les pays industrialisés. Ainsi, l'émission et la consommation du mercure tendent à décroître en Europe de l'Ouest comme en Amérique du Nord depuis les années 80, de part l'amélioration des performances de l'incinération des déchets ou l'interdiction de l'emploi du mercure dans les piles, les thermomètres médicaux, *etc.* (Pacyna & Pacyna, 2002 ; Pacyna *et al.*, 2006). Néanmoins, la combustion industrielle et domestique de matières fossiles libère encore de grandes quantités de mercure dans l'atmosphère, avec plus de 50% de ces émissions localisées en Asie et en constante augmentation ces dernières décennies (**Figure I.2** ; Pacyna *et al.*, 2006).

Ainsi, le mercure entre dans la biosphère par les voies naturelles et anthropiques. Il reste cependant difficile d'estimer la contribution des sources d'origine anthropique au mercure global présent dans l'environnement. Malgré de nombreuses études cherchant à établir la proportion des émissions de mercure d'origine naturelle et anthropique, les chiffres restent délicats à établir puisqu'une part difficilement quantifiable des émissions classées comme naturelles pourrait provenir de la réémission du mercure d'origine anthropique préalablement déposé dans l'écosystème (Pirrone *et al.*, 2010). Il convient néanmoins de noter que l'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de mercure sur Terre, *i.e.* ni création, ni suppression, elle a juste modifié la répartition de ce métal, ses formes chimiques et ses concentrations dans les divers compartiments de l'écosystème.

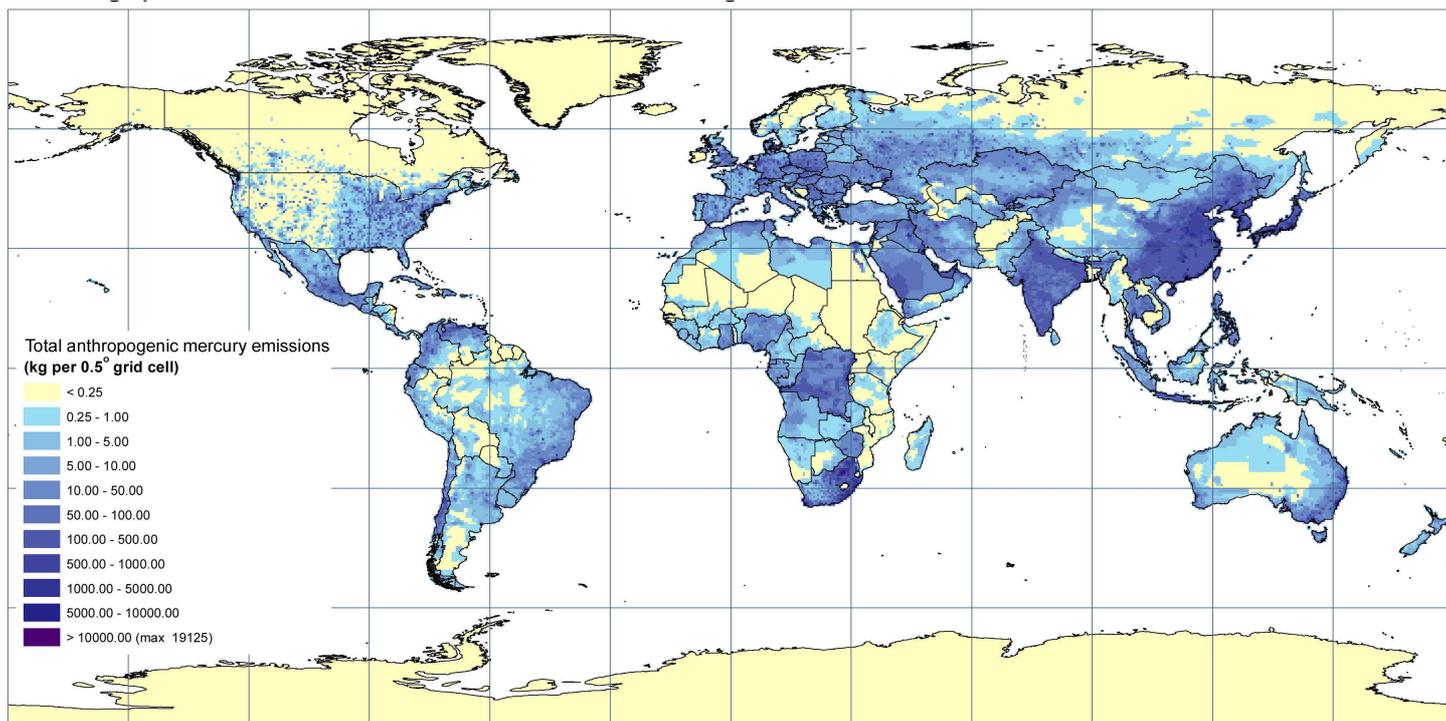


Figure I.2. Couverture spatiale des émissions anthropogéniques de mercure total vers l’atmosphère en l’an 2000
(d’après Pacyna *et al.*, 2005)

I.1.3. Cycle biogéochimique du mercure

Les formes physico-chimiques du mercure

Le mercure existe naturellement dans l’environnement sous trois degrés d’oxydation :

0, +I et +II.

Sous sa forme pure ou niveau d’oxydation 0, le « mercure élémentaire » ou « mercure métallique » ($\text{Hg}(0)$ ou Hg^0) est à l’état gazeux ou encore, sous des conditions normales de température et de pression, à l’état liquide. Cette seconde forme est par ailleurs sa forme la plus connue, utilisée par exemple dans les thermomètres et les baromètres. Toutefois, le mercure se trouve rarement dans la nature sous forme de métal liquide pur, mais plutôt sous forme d’amalgames et de sels inorganiques. Ainsi, le mercure forme deux séries de composés, les composés mercureux (+I) et les composés mercuriques (+II), ces derniers étant plus stables que les premiers, de par leur liaison avec le carbone, l’azote, le chlore, le brome, l’iode et le soufre. En effet, contrairement à la plupart des autres métaux, le mercure tend à former des liaisons covalentes plutôt que des liaisons ioniques. Sa liaison covalente avec le carbone étant très forte, les composés alkylés qui en résultent, et tout particulièrement, le méthylmercure CH_3Hg , sont très stables dans l’environnement (Cossa *et al.*, 1990).

Toutefois, le mercure a une grande capacité à se transformer et il existe des échanges permanents entre les trois formes chimiques, mercure métallique Hg^0 , ion mercurieux Hg^{1+} et ion mercurique Hg^{2+} .

Les principales transformations peuvent être résumées par ce qui suit (Poissant *et al.*, 2002) :

- Oxydation, du mercure métallique Hg^0 à l'ion mercurique Hg^{2+}
- Réduction, du mercure ionique Hg^{2+} au mercure métallique gazeux Hg^0
- Méthylation, de l'ion mercurique ou mercure inorganique au mercure méthylé ou organique (sous l'action de bactéries anaérobies)
- Déméthylation, du mercure méthylé au mercure inorganique

Cycle global du mercure

L'atmosphère est la voie de distribution majeure du mercure à l'échelle globale. Le mercure s'y trouve essentiellement sous sa forme élémentaire gazeuse Hg^0 (Clarkson, 1997). Cette forme, faiblement soluble dans l'eau, a une durée de vie d'environ un an dans l'atmosphère. Associée à cette longévité, sa forte volatilité lui vaut d'être transportée sur de grandes distances et assure une répartition quasi-homogène du mercure dans l'ensemble de la troposphère (partie basse de l'atmosphère) : le mercure est un « polluant global » (Poissant *et al.*, 2002).

Toutefois, dans l'atmosphère, le mercure gazeux peut être oxydé pour donner la forme divalente inorganique et réactive du métal, soluble dans l'eau. Entraînée par les précipitations, cette forme divalente du mercure Hg^{2+} sera déposée à la surface de la Terre, d'où elle pourra être réémise vers l'atmosphère. Par ailleurs, déposée dans les milieux d'eaux douces et marines, cette même forme sera sujette à diverses réactions chimiques. Ainsi, la réduction conduira à la transformation de l'ion mercurique Hg^{2+} en mercure élémentaire gazeux Hg^0 , assurant sa réémission des milieux aqueux vers l'atmosphère, tandis que la méthylation bactérienne sera à l'origine de la formation des formes organiques de ce métal, mono- et diméthylmercure, $\text{CH}_3 \text{Hg}^+$ et $(\text{CH}_3)_2 \text{Hg}$ respectivement (Clarkson, 1997). Les composés du monométhylmercure, formes toxiques, très réactives et biodisponibles, seront absorbés préférentiellement par les organismes par rapport aux dérivés inorganique et élémentaire. Accumulés dans l'ensemble des chaînes trophiques, ces composés organiques deviendront ainsi la source alimentaire principale d'exposition au mercure des humains. Toutefois, le diméthylmercure, dérivé organique volatil, pourra être réémis vers l'atmosphère, où il pourra être dégradé en mono-méthylmercure et en mercure inorganique.

L'action des bactéries sur le mercure joue ainsi un rôle essentiel dans la contamination des réseaux trophiques aquatiques, au travers de la formation de mercure organique, biodisponible pour les organismes vivants, ou au contraire, dans la détoxification du mercure organique et la volatilisation de celui-ci.

Ainsi, les formes physico-chimiques du mercure conditionnent son comportement et son devenir dans le milieu. Les nombreux échanges entre les différentes formes de ce métal se traduisent par un cycle biogéochimique complexe qui se caractérise dans sa globalité par de grandes différences dans la répartition de ce métal entre les divers compartiments de la biosphère, *i.e.* air, eau, sol et organismes vivants (**Figure I.3**).

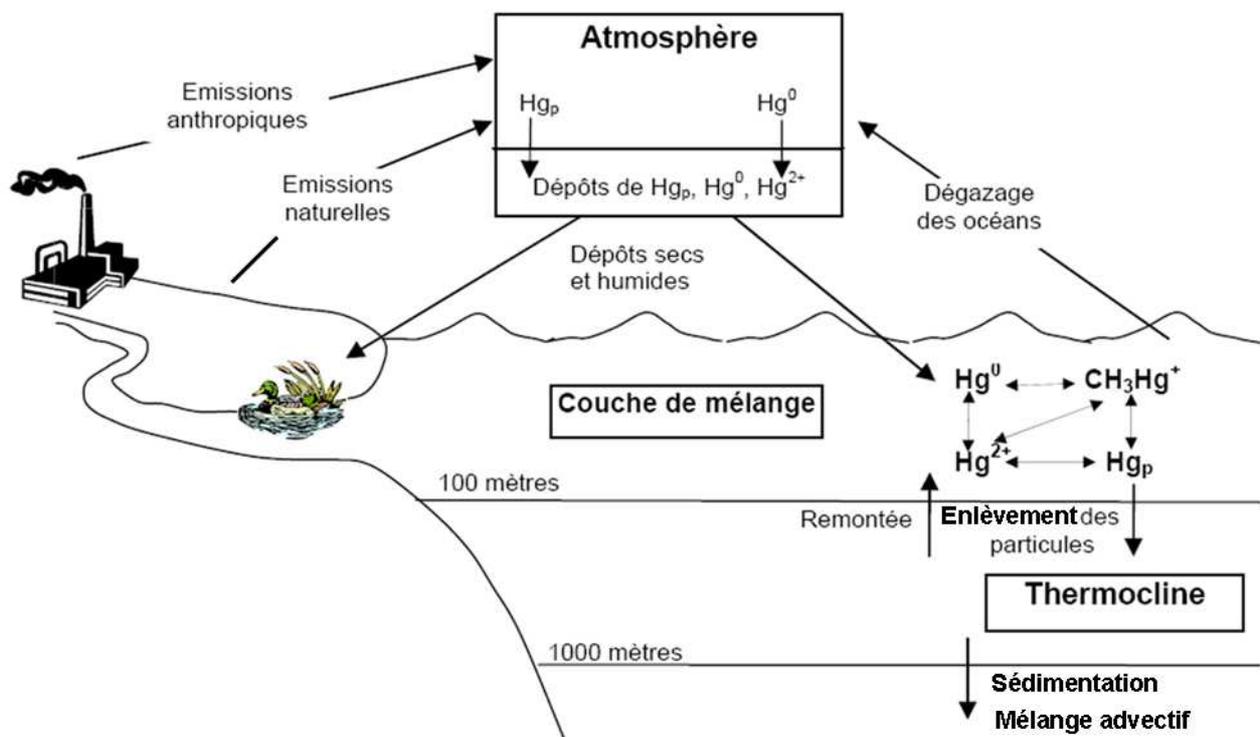


Figure I.3. Cycle simplifié du mercure présentant ses interactions dynamiques entre les compartiments de l'environnement (adapté de PNUE, 2002, Mason *et al.*, 1994 & Lamborg *et al.*, 2002)

I.1.4. Le mercure en Arctique

La région Arctique

L'Arctique est la région entourant le pôle nord, généralement délimitée par le cercle polaire qui se situe à la latitude $66^{\circ} 33'N$ (délimitation de la nuit polaire et du soleil de minuit), ou encore par la courbe isotherme, à l'intérieur de laquelle la moyenne des températures pour le mois le plus chaud (juillet) ne dépasse jamais $10^{\circ}C$ et qui correspond d'un point de vue écologique à la limite au-delà de laquelle les arbres ne poussent plus (**Figure I.4a**).

L'Arctique est constitué principalement d'un océan gelé en surface ou banquise, dont la superficie augmente avec les hivers lors du gel et s'amenuise en période estivale lors du dégel, et des terres qui se situent à l'intérieur du cercle polaire arctique et qui incluent les cinq pays riverains, Canada (Nord du territoire canadien : le Yukon, les Territoires du Nord-Ouest et le Nunavut), États-Unis (Alaska), Russie (Sibérie), Norvège (archipel de Svalbard) et Danemark (Groenland). Toutefois, d'un point de vue géopolitique, les régions des pays subarctiques tels que la Suède, la Finlande et l'Islande sont communément rattachées à l'Arctique (**Figure I.4b**).

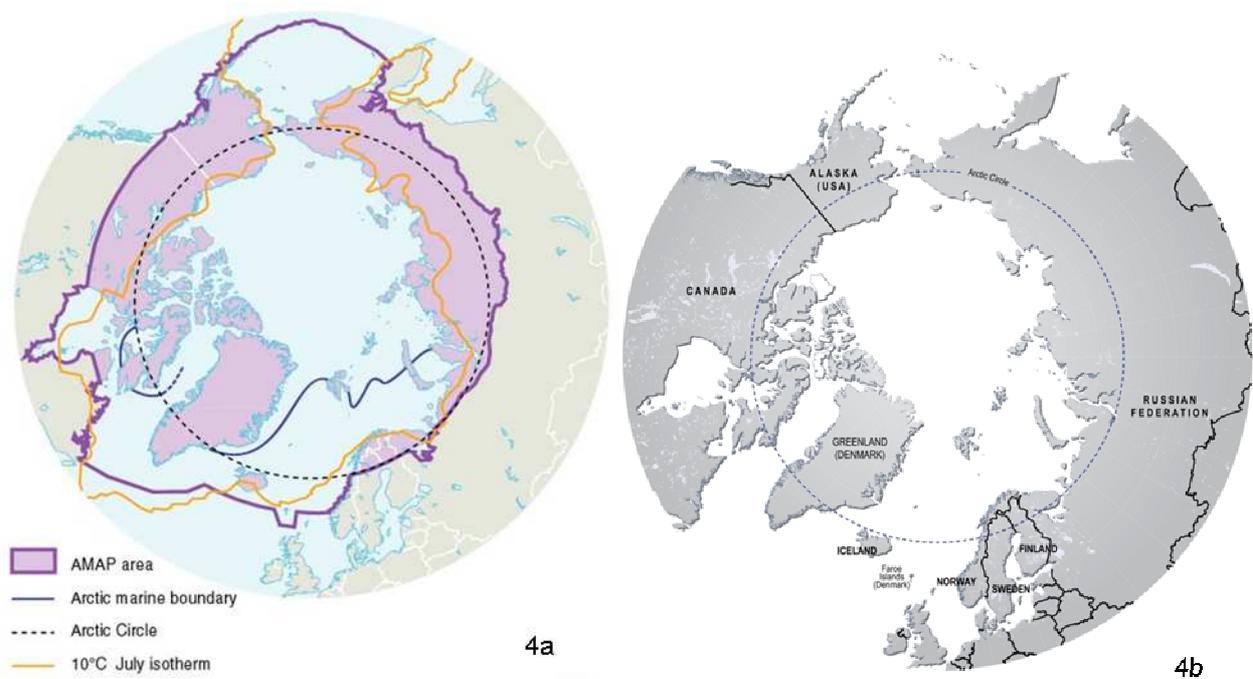


Figure I.4. Carte de l'Arctique (**4a**, délimitation géographique d'après Stonehouse, 1989 & AMAP, 1998 ; **4b**, délimitation géopolitique)

L'écosystème arctique

L'Arctique, au Nord, se distingue de l'Antarctique, au Sud, par la présence de populations humaines résidentes. Ces peuples arctiques se sont adaptés au fil des siècles aux conditions de vie extrêmes, *i.e.* froid, nuit polaire, ou encore végétation restreinte, en puisant nourriture et outils nécessaires directement de la nature.

L'Arctique offre une grande diversité de mammifères terrestres, *i.e.* ours polaire, renne ou caribou, bœuf musqué, renard polaire, lièvre arctique, lemming, et de mammifères marins, *i.e.* béluga, narval, morse, et diverses espèces de baleines et de phocidés. Grand nombre de ces mammifères ont ainsi été chassés par les peuples nomades Arctiques pendant des siècles pour leur viande, la fabrication de vêtements, de « toits », d'outils et de jeux. Aujourd'hui, si cette activité de chasse n'est plus une question de survie, la chasse à la baleine, au phoque ou à l'ours polaire occupe encore une place importante dans la vie de ces peuples nordiques. Celle-ci reste pratiquée pour des aspects alimentaires (consommation de leur viande), économiques (commerce des fourrures) et culturels, et la chasse aux phoques s'avère être la principale source de viande prélevée directement dans la nature.

Cycle du mercure en Arctique

Le mercure élémentaire gazeux Hg^0 est la forme majoritaire du mercure dans l'atmosphère. Celui-ci, émis dans les moyennes latitudes par des sources naturelles ou anthropiques, est dispersé sur une grande échelle et gagne les régions polaires principalement au gré des courants atmosphériques. Là, il se dépose par dépôts secs et humides atmosphériques après oxydation.

Le cycle du mercure apparaît d'autant plus complexe en Arctique que récemment, des pluies de mercure appelées Atmospheric Mercury Depletion Event (AMDE), ont été enregistrées dans les régions de hautes latitudes, Arctique (Schroeder *et al.*, 1998) et Antarctique (Ebinghaus *et al.*, 2002). Dans les régions arctiques, ces pluies de mercure ou diminutions des concentrations de mercure gazeux atmosphérique se déroulent au printemps boréal et apparaissent étroitement corrélées à la diminution des concentrations d'ozone O_3 à l'interface océan/air/neige. Elles consistent en l'oxydation rapide du mercure élémentaire gazeux Hg^0 par des espèces halogénées réactives, principalement des composés dérivés des atomes de brome Br résultant de l'effet du rayonnement solaire sur les sels marins apportés par les embruns océaniques (Lindberg *et al.*,

2002). Le mercure converti dans sa forme organique Hg^{2+} très réactive, se dépose par dépôt sec et humide (neige) à la surface neigeuse (**Figure I.5**). Des incertitudes demeurent quant au devenir de ce métal après son dépôt, et quant à l'ampleur des phénomènes d'imprégnation et de réémission du mercure qui se produisent à l'intérieur du manteau neigeux. Dommergue *et al.* (2003) ont toutefois estimé que seule une petite part du mercure déposé était réémise sous forme de gaz élémentaire vers l'atmosphère et qu'il était donc probable que plus de 90% du mercure était libéré dans l'écosystème lors de la fonte des surfaces neigeuses au printemps. Ainsi, à la fonte du manteau neigeux, le mercure non réémis passerait dans le milieu aquatique, où il serait transformé en méthylmercure pour finalement être bioaccumulé dans la chaîne marine trophique. Or, ces pluies de mercure dans les régions polaires interviennent au tout début du printemps, au moment des explosions de production ou bloom algal, et pourraient ainsi conduire à une entrée importante de mercure biodisponible dans les chaînes trophiques arctiques (Nilsson & Huntington, 2002).

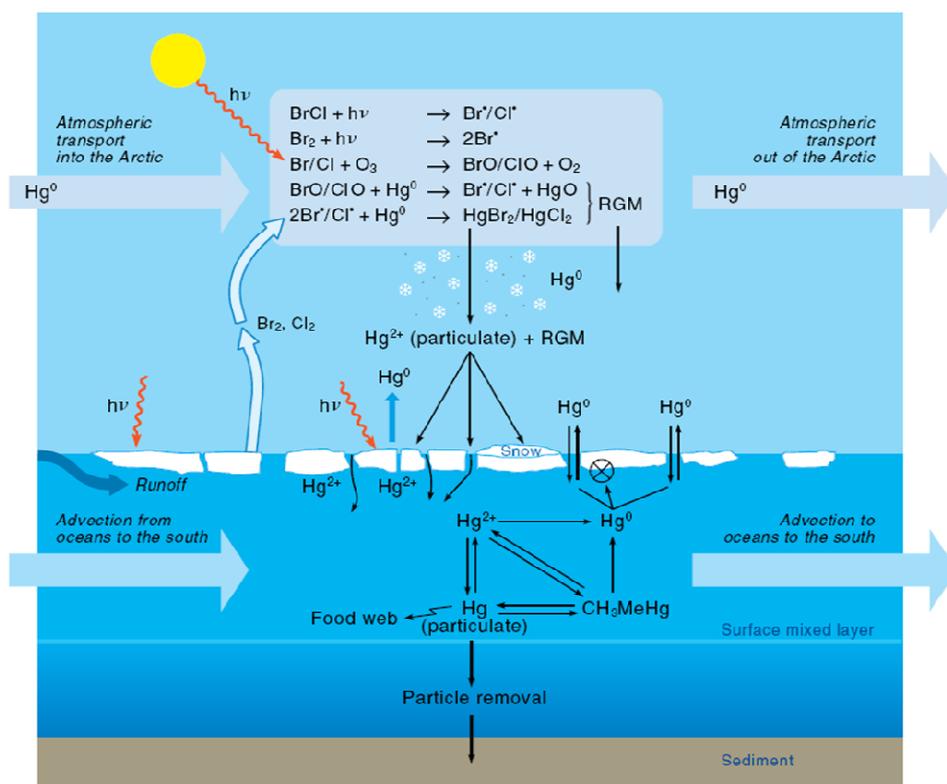


Figure I.5. Transport du mercure des moyennes latitudes aux régions polaires et pluies de mercure (d'après Macdonald *et al.*, 2003)

Ainsi, la voie atmosphérique semble être la voie essentielle d'acheminement du mercure vers les régions arctiques (**Figure I.6**). Toutefois, les apports fluviaux, estimés comme largement inférieurs aux apports atmosphériques, contribuent aussi au transport de ce métal vers

l'écosystème arctique et constituent des sources de mercure localement importantes (**Figure I.6** ; Nilsson & Huntington, 2002). Enfin, l'océan, réceptacle des dépôts atmosphériques et des apports fluviaux de mercure, pourrait jouer un rôle important mais encore mal connu dans le cycle du mercure en Arctique. Il semble en effet probable que les échanges entre l'air et l'océan dans cette région du globe diffèrent de ceux rapportés pour les autres océans, de par la couverture de glace qui formerait une barrière à l'émission vers l'atmosphère du mercure accumulé dans la couche superficielle océanique et qui pourrait alors contribuer à augmenter les concentrations de mercure dans le milieu marin (Nilsson & Huntington, 2002 ; Macdonald *et al.*, 2008).



Figure I.6. Voies principales de transports des contaminants vers l'Arctique (masses d'air atmosphérique, fleuves et courants) (d'après Macdonald *et al.*, 2005)

Bioaccumulation du mercure en Arctique

Les composés organiques du mercure tels que le méthylmercure s'accumulent dans les organismes marins. Biodisponible, le méthylmercure est, en outre, biomagnifié dans la chaîne trophique, *i.e.* sa concentration augmente tout au long de la chaîne alimentaire, un prédateur présentant ainsi une imprégnation par le mercure plus importante que sa proie (**Figure I.7** ; Cossa *et al.*, 1990).

Situés au sommet du réseau trophique marin arctique, et à la longévité relativement élevée, les prédateurs supérieurs marins tels que le phoque annelé et l'ours polaire, accumulent tout particulièrement cet élément au cours de leur vie. Ainsi, des concentrations de mercure importantes sont retrouvées dans leurs tissus, résultant de cette bioaccumulation et bioamplification (Dietz *et al.*, 1996).

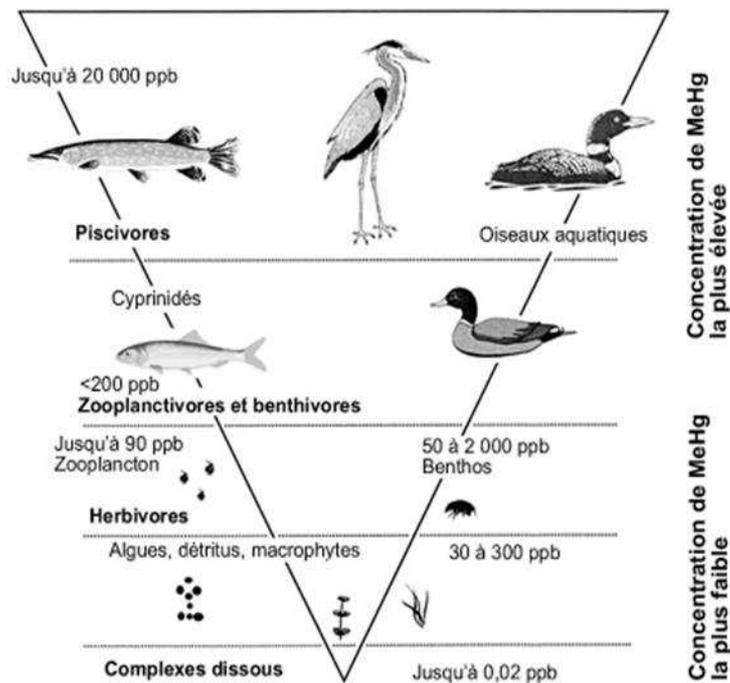


Figure I.7. Bioaccumulation du méthylmercure dans la chaîne alimentaire

De manière similaire, la consommation de viandes de mammifères marins issues de la chasse traditionnelle expose les populations arctiques à de fortes concentrations de mercure. Ainsi, il a été montré que les Groenlandais consommant muscle et foie de phoques étaient exposés à des concentrations de méthylmercure qui dépassaient les doses hebdomadaires tolérables de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (Johansen *et al.*, 2004). Larsen *et al.* (2002) estiment

ainsi l'exposition alimentaire au mercure des Groenlandais vivant au Groenland comme étant 10 fois plus importante que celle des Groenlandais résidant au Danemark et se traduisant par des concentrations de mercure dans le sang beaucoup plus élevées chez les habitants du Groenland (**Figure I.8**). De même, les concentrations de mercure mesurées dans le foie et le rein des Groenlandais sont plus élevées que celles rapportées dans d'autres études sur les populations humaines du Danemark, de la Norvège, de la Suède, de l'Espagne, de la Pologne, de la Corée et du Japon, bien qu'elles restent cependant plus faibles que celles mesurées dans les populations des Iles Féroé (Julshamn *et al.*, 1989).

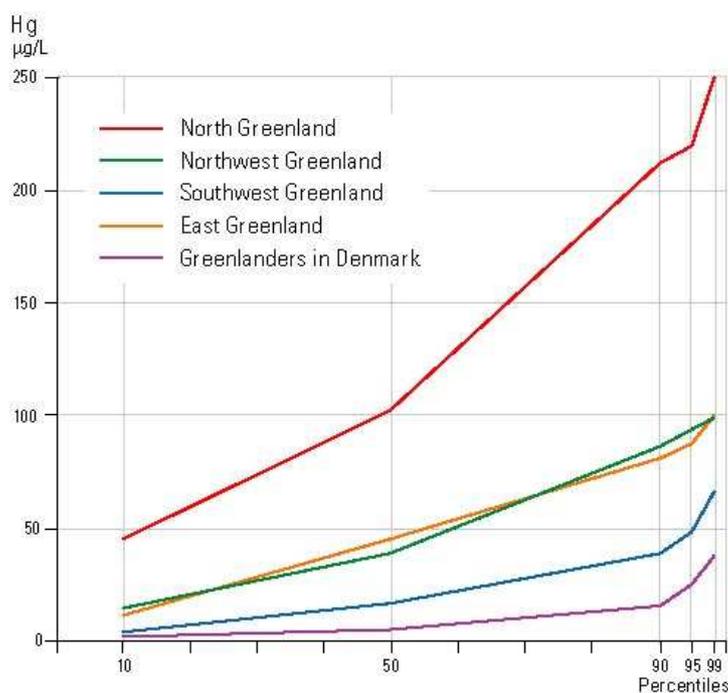


Figure I.8. Comparaison des concentrations de mercure dans le sang des Groenlandais vivant au Groenland et au Danemark (d'après AMAP, 1998 & Hansen, 1988)

I.1.5. Transfert du mercure vers les organismes vivants

Toxicodynamique

Indépendamment de leur origine, les métaux peuvent être classés en éléments essentiels, indispensables aux êtres vivants, et non essentiels, *i.e.* sans aucun rôle physiologique connu. Ces derniers vont suivre les voies métaboliques d'absorption des éléments essentiels pour être bioaccumulés de manière plus ou moins importante par les organismes. Le mercure est l'un de ces éléments non essentiels dont la toxicité est avérée depuis fort longtemps (Ramade, 1979). Sa

méthylation est le premier pas crucial vers les processus de sa bioaccumulation dans les écosystèmes marins.

Le méthylmercure, dérivé organique du mercure, est très facilement assimilé par les organismes vivants aquatiques ; la quasi-totalité du mercure accumulée dans les poissons se révèle ainsi être sous cette forme (Bloom, 1992).

De par sa forte affinité pour les groupes sulfhydriques des protéines, le méthylmercure a un taux d'élimination relativement lent, ce qui facilite sa bioaccumulation dans les tissus biologiques. Or, le méthylmercure est fortement neurotoxique (WHO, 1990). Cette forme du mercure est à l'origine, entre autres, des maladies de Minamata : en 1956, le déversement accidentel de mercure d'origine industrielle dans la baie de Minamata au Japon provoqua le plus grand empoisonnement au mercure connu. La population, se nourrissant en grande partie des produits de la mer, fut ainsi exposée à de fortes doses de méthylmercure accumulé tout au long de la chaîne alimentaire côtière. Les victimes, appartenant le plus souvent à des familles de pêcheurs, furent atteintes d'importants troubles nerveux allant parfois jusqu'à la mort. En outre, des cas de maladies congénitales avec des états proches d'une infirmité motrice cérébrale furent observés chez les nouveau-nés, résultant soit des effets tératogènes du mercure soit d'un effet direct du méthylmercure sur le fœtus (Ramade, 1979 ; Clarkson, 1997).

Dès lors, l'assimilation et la bioaccumulation du méthylmercure par les prédateurs supérieurs marins et les populations humaines arctiques pourraient représenter un risque non négligeable pour ces organismes. L'importance de cette bioaccumulation dépend toutefois des processus physiologiques d'absorption, de stockage et d'excrétion de l'organisme.

Toxicocinétique

Une fois absorbé, le méthylmercure passe dans la circulation sanguine à partir de laquelle il est distribué aux divers organes et tissus (**Figure I.9** ; WHO, 1990). Chez l'humain, cette distribution à l'ensemble de l'organisme est assurée dans les 2 jours qui suivent l'exposition (Clarkson, 1997).

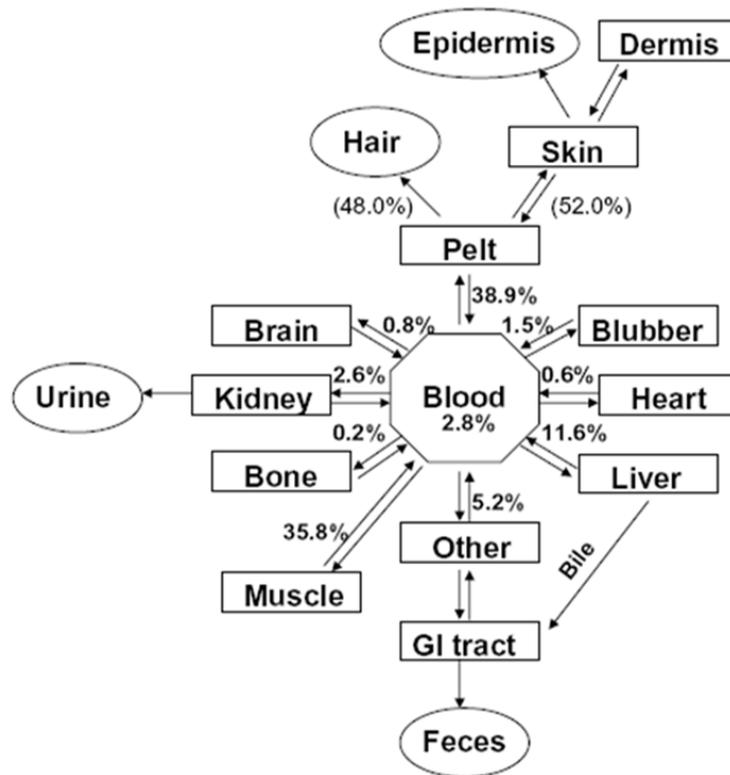


Figure I.9. Modèle conceptuel des proportions moyennes du mercure total dans les différents tissus d'un petit phoque commun (*Phoca vitulina*) de Californie aux États-Unis en 2006. Les tissus ayant des échanges de mercure total avec le sang sont représentés par des rectangles tandis que les compartiments supposés sans échange avec le sang sont symbolisés ici par des ovales (d'après Brookens *et al.*, 2008)

De nombreuses études ont montré que le foie était le site de stockage prédominant du mercure chez les mammifères marins, cétacés et pinnipèdes (Koeman *et al.*, 1973 ; Wagemann & Muir, 1984 ; Wagemann *et al.*, 1995 ; Caurant *et al.*, 1996 ; Dietz *et al.*, 1996, 1998a,b), affichant des concentrations de mercure 10 à 100 fois plus importantes que celles mesurées dans les autres tissus (**Figure I.10**). Cerveau et reins constituent aussi des organes cibles de l'intoxication mercurielle (Ramade, 1979 ; Wagemann *et al.*, 1995 ; Dietz *et al.*, 1996, 1998b), tandis que les muscles s'avèrent être des tissus d'imprégnation non négligeable (Wagemann *et al.*, 1995 ; Dietz *et al.*, 1996). Ainsi, Wagemann *et al.* (1995) rapportent un rapport moyen de 3 entre les concentrations de mercure hépatique et rénal de divers mammifères marins arctiques, et un rapport foie/muscle beaucoup plus important, affichant toutefois de très grandes variations en fonction des espèces. Toutefois, il convient de noter que, contrairement aux mammifères marins, l'ours polaire présente des concentrations de mercure généralement plus élevées dans le rein que dans le foie (Norheim *et al.*, 1992 ; Dietz *et al.*, 1996).

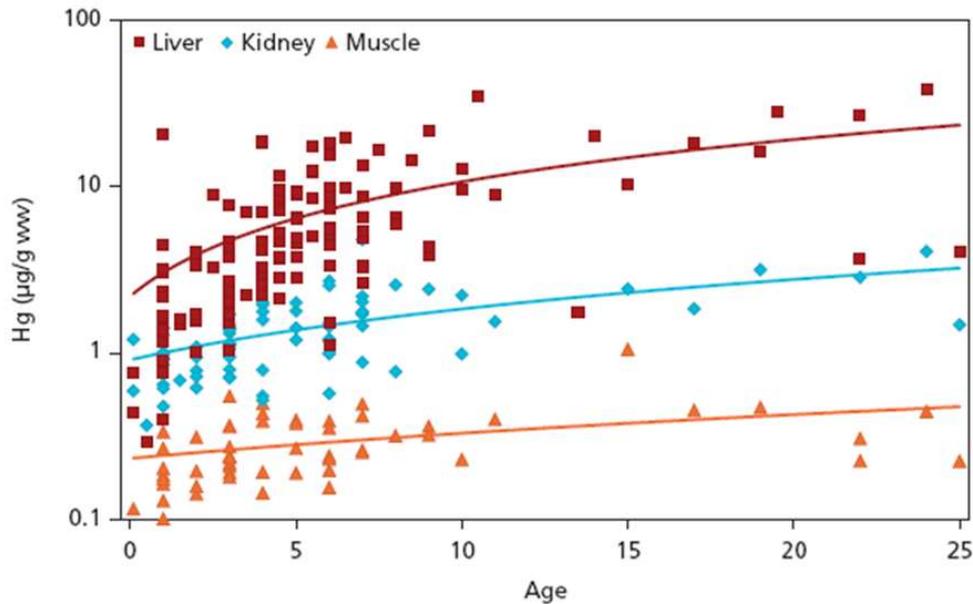


Figure I.10. Concentrations en mercure ($\mu\text{g/g}$ poids frais) vs âge dans les tissus mous, foie (carrés rouges), rein (carrés bleus) et muscle (triangles oranges), de phoques annelés de la région centre de l'Est du Groenland ($n = 87$). Les lignes représentent les courbes logarithmiques (De Dietz, 2008, d'après Dietz *et al.*, 1998b)

Par ailleurs, il a été montré que le mercure organique était déméthylé dans le foie avant d'être fixé sous sa forme inorganique à un élément essentiel, le sélénium. Ce phénomène a été documenté dans différents organismes, et notamment dans les mammifères marins (Koeman *et al.*, 1973 ; Wagemann *et al.*, 1983, 1998 ; Caurant *et al.*, 1996 ; Dietz *et al.*, 2000a). Le séléniure de mercure qui en résulte, ou tiemannite, est insoluble et toxicologiquement inerte (Martoja & Berry, 1980). Par ailleurs, celui-ci n'est pas excrété et demeure ainsi stocké dans le tissu hépatique tout au long de la vie de ces animaux, ce qui confère au foie des mammifères marins des concentrations de mercure très élevées. La formation de séléniure de mercure permettrait aux organismes marins de faire face à des concentrations importantes de mercure et suggère une adaptation efficace à une exposition chronique élevée au méthylmercure (Caurant, 1994). Ce mécanisme a été observé dans le rein des mammifères marins (Wagemann *et al.*, 1983 ; Caurant *et al.*, 1996). Il a été montré que sa mise en place était progressive et dépendait à la fois du niveau d'imprégnation en mercure et en sélénium ou/et de l'âge de l'individu (Caurant *et al.*, 1996). Les individus immatures vont ainsi avoir tendance à présenter des concentrations hépatiques plus élevées en mercure organique que les subadultes ou adultes (Wagemann *et al.*, 1988 ; Caurant *et al.*, 1996), tandis que la majeure partie du mercure accumulé dans le foie des mammifères marins adultes se présentera sous cette forme de séléniure de mercure.

Une autre voie d'élimination du caractère toxique du mercure reste à prendre en compte pour les femelles. En effet, le méthylmercure franchit la barrière placentaire et est donc transféré de la mère au fœtus lors de la gestation (Clarkson, 1997). Il a aussi été montré que les concentrations de mercure dans le sang du cordon ombilical étaient plus importantes que celles trouvées dans le sang de la mère. Enfin, le méthylmercure est aussi transféré de la mère vers le nouveau-né lors de la lactation (WHO, 1990). Toutefois, l'acquisition de mercure semble être plus importante au stade fœtal qu'au stade postnatal en ce qui concerne les pinnipèdes (Wagemann *et al.*, 1988).

Les tissus durs minéralisés, os et dents, accumulent des concentrations de mercure qui sont beaucoup moins importantes que celles rapportées pour les tissus mous (Honda *et al.*, 1986 ; Eide & Wesenberg, 1993 ; Watanabe *et al.*, 1996 ; Outridge *et al.*, 2000). Durant la formation des dents, le mercure apporté par le sang est alors incorporé directement dans les dépôts de minéralisation à partir de celui-ci (Haller *et al.*, 2003). Par la suite, cet élément n'est généralement pas remobilisé (Eide *et al.*, 1993 ; Tvinnereim *et al.*, 2000).

Le mercure est éliminé par l'urine, la bile, le lait maternel et les fèces (WHO, 1990 ; Clarkson, 1997), ainsi que par les tissus kératinisés, plumes et cheveux/poils. Ainsi, le mercure est incorporé principalement sous sa forme organique dans les poils et les cheveux directement à partir du sang lors de la formation de ces tissus. Par la suite, le contenu en mercure des poils et cheveux n'est théoriquement pas modifié (Clarkson, 1997). Chez les humains, le rapport sang/cheveu des concentrations de méthylmercure est estimé à 1/250, avec toutefois d'importantes variations individuelles mises en évidence (WHO, 1990).

I.2. Contexte global du changement climatique

La Terre se réchauffe et les plus grands changements sont attendus dans les régions polaires au cours du siècle. Cette dernière décennie, l'Arctique a commencé à sentir les effets ce réchauffement global : la banquise s'amenuise, le permafrost dégèle, la limite des arbres se déplace vers le nord, et d'autres changements associés à la faune et la flore sont enregistrés depuis quelques années dans l'écosystème arctique (Nilsson & Huntington, 2002 ; ACIA, 2004).

I.2.1. Impacts du changement climatique sur le biotope

Depuis la fin des années 70, l'épaisseur et l'étendue de la glace de l'océan Arctique diminue (Serreze *et al.*, 2007), modifiant ainsi l'habitat d'espèces telles que le phoque annelé ou l'ours polaire. Les espèces les plus spécialisées sont aussi les plus sensibles aux variations de leur habitat et des ressources alimentaires qui s'y trouvent et donc, les plus sujettes à l'extinction dans le cas d'un changement profond de leur environnement (Laidre *et al.*, 2008). Mesurer les effets des variations environnementales sur les espèces des niveaux trophiques les plus élevées reste toutefois difficile en raison du décalage des réponses décelables au niveau de la population (Thompson & Ollason, 2001).

Ainsi, en ce qui concerne le phoque annelé, une pluie hors saison ou des températures douces au printemps peuvent conduire à l'effondrement prématuré des tanières dans lesquelles les femelles phoques annelés mettent bas, exposant ainsi les phoques nouveau-nés au froid et à une potentielle prédation et affectant par là-même le développement et la survie de ces nouveau-nés (Stirling & Smith, 2004).

Les ours polaires, eux, exploitent la banquise comme habitat, l'utilisant pour chasser le phoque (Stirling & Archibald, 1977), pour trouver un partenaire et se reproduire (Ramsay & Stirling, 1986), ou pour se déplacer sur de longues distances (Amstrup *et al.*, 2000, 2001). Le réchauffement climatique conduit non seulement à la réduction de la surface de ce territoire mais aussi à l'augmentation de son instabilité résultant de la diminution de son épaisseur. Toutefois, ces changements variant avec la latitude, les différentes sous-populations d'ours polaires sont confrontées différemment au réchauffement climatique, répondant sans doute de manière différente les unes des autres à ces changements environnementaux (Stirling & Derocher, 1993).

Une des premières conséquences du changement climatique impactant directement cette espèce dans certaines régions est la formation de la banquise qui a lieu plus tardivement en automne et une

débâcle, qui intervient plus tôt au printemps (Stirling & Parkinson, 2006). Sortant de plusieurs mois d'hivernation, les ours polaires voient leur poids être au plus bas au début de printemps, au mois de mars, juste avant la naissance des bébés phoques annelés. Les ours polaires dépendent alors du succès de leur chasse au printemps et en saison estivale pour maximiser leurs réserves corporelles dont ils auront besoin pour survivre, se reproduire ou encore pour allaiter leurs petits le reste de l'année (Stirling, 2002). Ainsi, les facteurs influençant la reproduction ou la survie des phoques comme vu précédemment ou encore, affectant le territoire de chasse de l'ours polaire pourront avoir une profonde incidence sur l'écologie de la population de l'ours polaire (Stirling & Derocher, 1993). Or, des suivis de l'état du corps des adultes ours polaires, mâles et femelles, ainsi que de la production d'ours à l'ouest de la baie d'Hudson au cours des années 80 et 90 indiquent de toute évidence que le changement climatique a déjà une incidence sur cette population, en raison d'un stress alimentaire accru pour les individus de cette population forcés de séjourner plus longtemps à « terre », avec pour conséquence probable, un déclin significatif dans le nombre d'individus de cette population (Stirling *et al.*, 1999 ; Stirling & Parkinson, 2006). On peut s'attendre à ce qu'un accès plus réduit aux phoques force ces animaux à consommer des sources alternatives de nourriture pour survivre (Stirling & Parkinson, 2006), des baies ou diverses charognes jusqu'à leurs congénères, comme en témoigne les cas de cannibalisme observés plus nombreux cette dernière décennie (Derocher & Wiig, 1999 ; Amstrup *et al.*, 2006).

Enfin, il conviendra de considérer les changements qui pourraient affecter l'abondance ou la distribution des ressources de ce biotope ou de tout organisme au bas de la chaîne alimentaire arctique et susceptible de se répercuter sur les prédateurs supérieurs, notamment le plancton, les copépodes ou diverses espèces de poissons telles que la morue qui vivent en étroite association avec la glace.

I.2.2. Impacts du changement climatique sur le cycle du mercure

Transport du mercure vers l'Arctique

Comme expliqué dans le paragraphe I.1.4., le cycle du mercure en Arctique est très complexe. Or, des variations dans les phénomènes météorologiques et la température de l'air en lien avec le réchauffement climatique vont jouer un rôle déterminant dans le transport et la distribution du mercure en Arctique. Ainsi, une modification des masses ou des courants aériens affectera le transport de ce métal vers l'Arctique, tandis qu'un changement de température aura un effet direct physique sur le transport du mercure vers les régions arctiques, modifiant les

caractéristiques de ce métal telles que volatilité, solubilité et adsorption sur les particules (Nilsson & Huntington, 2002 ; AMAP, 2009a). Ainsi, des températures plus élevées à des latitudes plus basses vont augmenter la volatilisation du mercure comme celles d'autres contaminants (AMAP, 2009b). Combinée à cette volatilisation, un transport accru des masses d'air des moyennes latitudes vers l'Arctique, comme il a lieu lors des phases à index d'Oscillation Arctique (OA) positif, pourrait ainsi augmenter la délivrance du mercure à l'Arctique (Nilsson & Huntington, 2002 ; AMAP, 2009b). L'index OA reflète la pression relative atmosphérique au niveau de la mer dans la région du haut Arctique comparé aux moyennes latitudes de l'hémisphère Nord (45°N). Un index positif indique des pressions atmosphériques plus basses au Pôle Nord et plus hautes aux latitudes moyennes. La stratosphère tend à se refroidir durant cette phase, et cela entraîne un vent d'Ouest très fort dans l'hémisphère Nord, et des températures froides dans les régions arctiques, tandis que les températures enregistrées en Europe et en Asie sont plus chaudes qu'à l'accoutumée. Plus chaud, l'air humide est alors transporté des moyennes latitudes vers l'Arctique. Un index OA négatif correspond à la situation inverse, hautes pressions dans les régions polaires et basses pressions aux latitudes moyennes, ce qui diminue la force du vent d'Ouest. Les températures au Groenland et dans l'Est du Canada sont supérieures à la normale et l'air froid circule alors de l'Arctique vers les moyennes latitudes. L'index OA était faible et variable entre les années 50 et la fin des années 80, à partir desquelles il est devenu très positif pour une décennie (**Figure I.11**). Par la suite, dans les années 2000, cet indice est retourné à son profil initial (AMAP, 2009b). Ainsi, les variations de l'OA affectent de manière importante le transport des contaminants vers l'Arctique d'une année sur l'autre. Par ailleurs, l'OA influence aussi le débit des rivières et la circulation océanique et donc, indirectement, la distribution de la glace dans l'océan Arctique.

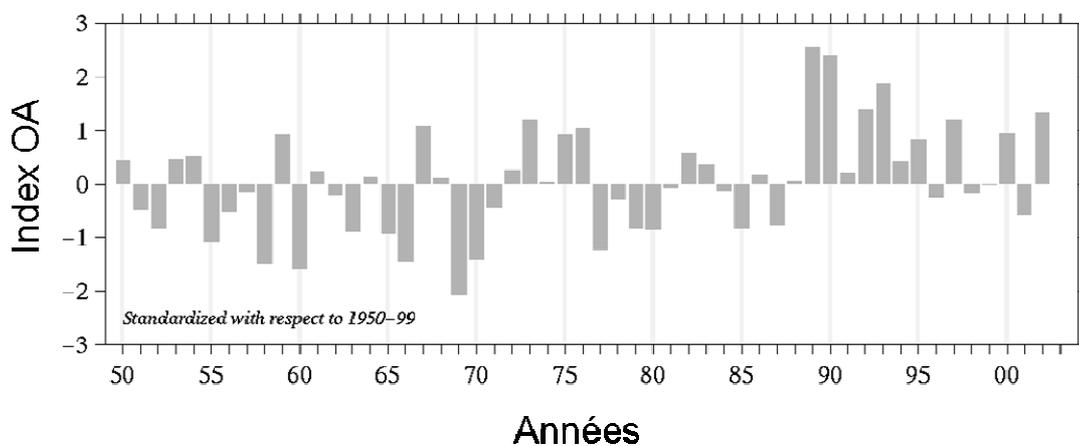


Figure I.11. Évolution de l'index d'Oscillation Arctique (OA) hivernal (mois de janvier/février/mars) sur la période 1950 – 2002 (d'après les données de David W. J. Thompson, du département de sciences atmosphériques, Université de l'État du Colorado, États-Unis)

Effet sur le devenir du mercure en Arctique

Associée au changement climatique, une modification de l'abondance ou de la fréquence des précipitations et des chutes de neige affectera la déposition du mercure en Arctique (Nilsson & Huntington, 2002).

Par ailleurs, la réduction de la surface de la banquise tendra à modifier les interactions du mercure entre les différents compartiments du biotope, augmentant les échanges de mercure entre l'océan et l'atmosphère et affectant la localisation et l'intensité des dépôts liés aux pluies de mercure ou AMDE sur l'océan (Macdonald *et al.*, 2005, 2008). En outre, le mercure stocké dans l'océan pourra être plus facilement réémis du milieu marin vers l'atmosphère (AMAP, 2009b). Aux variations de la couverture de glace, de la fonte des glaciers et du permafrost, les variations du débit des rivières et l'augmentation de l'érosion côtière qui en résulteraient, ou encore l'altération de la circulation océanique sont autant de phénomènes qui sont affectés par le changement climatique et qui pourront à leur tour influencer le cycle du mercure et les chaînes alimentaires, altérant les flux de carbone organique et de mercure ou encore, changeant les dynamiques des processus de méthylation et déméthylation (Macdonald *et al.*, 2008).

Enfin, à l'ensemble de ces phénomènes vient s'ajouter une certaine complexité des processus biologiques. En effet, une température plus élevée va avoir tendance à augmenter l'activité microbienne ; or, au fur et à mesure que les écosystèmes arctiques deviennent plus productifs en réponse à ces températures plus élevées, l'accumulation des contaminants dans les chaînes alimentaires pourrait alors augmenter, conduisant à des niveaux de mercure plus importants dans celles-ci (AMAP, 2009b).

Ainsi, l'influence « nette » du changement climatique sur le cycle du mercure, son comportement, son devenir, les niveaux de celui-ci dans les différents compartiments du biotope arctique et enfin, les conséquences de la composante mercure/changement climatique demeurent donc difficilement prédictibles.

I.3. Hypothèse et objectifs de cette thèse

L'objectif majeur de ces recherches est d'étudier les variations spatiales et temporelles du mercure en Arctique dans le contexte global du changement climatique. L'utilisation des prédateurs supérieurs arctiques pour répondre à cet objectif repose sur le fait attendu que ces organismes, confrontés à l'altération de leur habitat et des ressources disponibles, seront ainsi forcés à s'adapter à ces changements environnementaux, modifiant théoriquement leur alimentation étant donné qu'un changement d'habitat reste exclu pour ces espèces arctiques.

Ainsi, afin d'utiliser les prédateurs supérieurs, phoque annelé et ours polaire, comme bioindicateurs des variations de biodisponibilité du mercure en Arctique, ce travail étudie d'abord les principaux facteurs biologiques d'influence des niveaux d'imprégnation de mercure dans ces deux espèces, avant de discuter l'influence du régime alimentaire sur ces niveaux. Ensuite, ce travail présente les résultats trouvés en termes de variations spatiales et temporelles du mercure biodisponible en Arctique avant de conclure sur une évaluation des tissus durs, poil et dent, utilisés dans cette étude comme tissus de biomonitoring du mercure.

II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

II.1. Espèces étudiées

II.1.1. Phoque annelé - *Phoca hispida* ou *Pusa hispida* (Schreber, 1775)

Cinq sous-espèces du phoque annelé sont identifiées : *P. h. hispida*, le phoque annelé de l'Arctique (**Figure II.1**), *P. h. botnica*, le phoque annelé de la Mer Baltique, *P. h. ladogensis*, le phoque annelé du Lac Ladoga, *P. h. saimensis*, le phoque annelé du Lac Saimaa et *P. h. ochotensis*, le phoque annelé de la Mer d'Okhotsk (IUCN, 2010). Seul le phoque annelé de l'Arctique fera l'objet de notre étude, et phoque annelé ou *Phoca hispida* seront les termes utilisés dans l'ensemble du manuscrit pour y faire référence.



Figure II.1. Illustration de phoques annelés (H. W. Elliott)

Distribution et habitat

Le phoque annelé a une répartition circumpolaire dans l'hémisphère Nord très étendue, *i.e.* océan Arctique, Nord de l'Eurasie, Groenland et Amérique du Nord de la mer du Labrador à la mer de Béring (**Figure II.2**). Avec une population estimée à plusieurs millions d'individus, cette espèce est le phocidé le plus abondant des océans Arctique et Nord-est Atlantique.

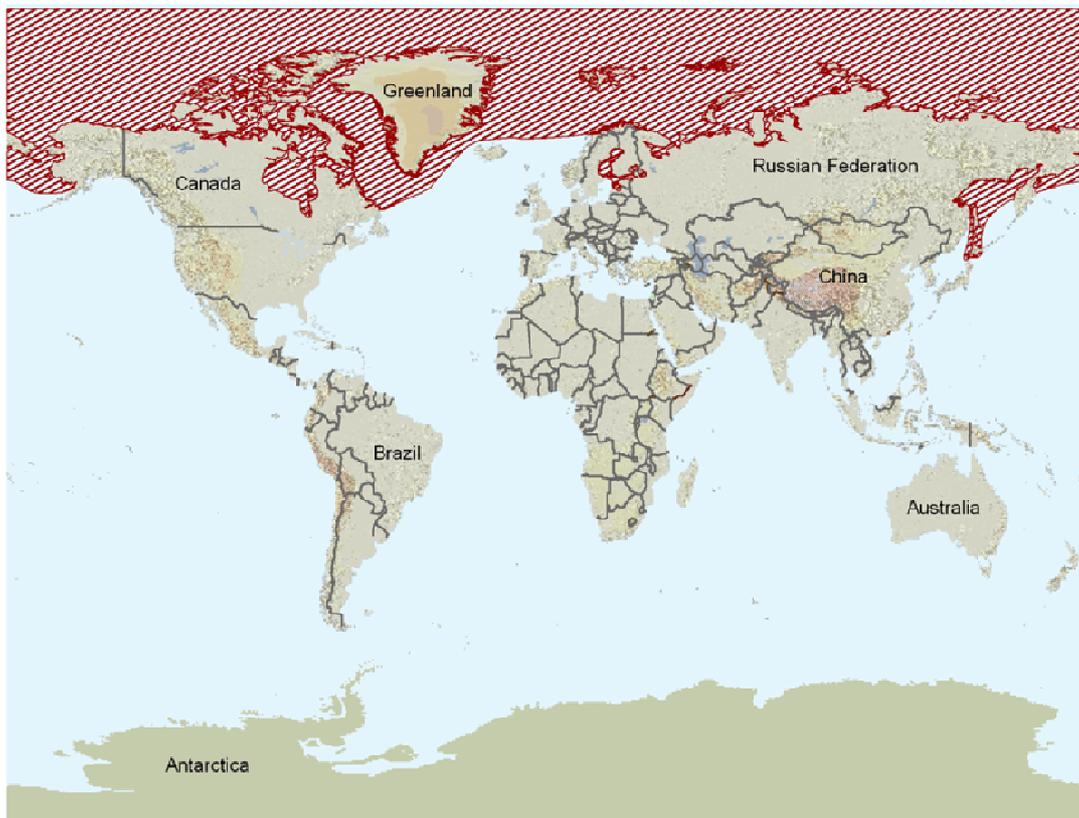


Figure II.2. Aire de distribution du phoque annelé, en rouge (d'après IUCN, 2010)

Le phoque annelé est résident de la banquise toute l'année. L'habitat préféré des adultes mâles et femelles est généralement la banquise stable près des côtes, alors que les individus sub-adultes tendent à se concentrer plus au large dans les glaces plus instables. Cette espèce a la capacité de réaliser des trous de respiration dans la glace qu'elle maintient ouverts en grattant continuellement la glace avec ses griffes, une réalisation propre à cette espèce qui lui permet d'utiliser des habitats loin de la côte, et ce, beaucoup plus loin que les autres phocidés (Rosing-Asvid, 2006).

Le phoque annelé est une espèce relativement sédentaire, amenée à suivre les mouvements saisonniers en fonction de la distribution de la glace (au large des côtes

groenlandaises ou dans la mer de Beaufort). Toutefois, la migration d'individus isolés sur de longues distances a été occasionnellement observée (Reeves *et al.*, 1992 ; Kapel *et al.*, 1998).

Biologie et reproduction

La longévité de cette espèce est généralement d'une trentaine d'années mais peut atteindre 45 ans. La maturité sexuelle a lieu entre 5 et 7 ans chez les femelles, et entre 6 et 8 ans chez les mâles. Les phoques annelés sont physiquement plus petits que la plupart des autres espèces de phoques, atteignant une taille d'environ 1,5 m pour un poids de 50 à 70 kg. Toutefois, les mâles sont généralement légèrement plus forts que les femelles. La mue annuelle a lieu juste après la saison de reproduction et dure quelques semaines pendant lesquelles les individus restent généralement sur la banquise (Freitas *et al.*, 2008).

La saison d'accouplement chez les phoques annelés fait suite à la parturition et se déroule entre mars et début mai, avec un pic à la mi-avril. La gestation dure entre 9 et 11 mois, incluant un retard d'implantation de quelques mois (Freitas *et al.*, 2008). Les naissances ont alors lieu au printemps, en mars et avril, avec un pic la seconde quinzaine de mars (Smith & Stirling, 1975). La mise-bas s'effectue généralement dans une tanière, dans la banquise, à l'abri de toute prédation. Les nouveau-nés y sont alors allaités de 4 à 8 semaines, une durée qui varie d'une région à l'autre en Arctique, avant d'être abandonnés par leur mère (Stirling & Calvert, 1979 ; Miyazaki, 2002).

Régime alimentaire et prédation

Le phoque annelé présente une alimentation très variée, organismes benthiques et nectoniques, avec une préférence pour les organismes planctoniques. Ces préférences alimentaires varient toutefois avec la saison. Ainsi, en hiver, cette espèce est essentiellement piscivore, la morue polaire ou boréale (*Boreogadus saida*) et la morue arctique (*Arctogadus glacialis*) constituant les principales proies de son régime alimentaire ; en été, zooplancton, crustacés et autres invertébrés constituent toutefois une part plus importante de ses proies (Lowry *et al.*, 1980 ; Reeves *et al.*, 1992 ; Siegstad *et al.*, 1998). Les habitudes alimentaires varient aussi avec l'âge des phoques, les individus immatures consommant plus de crustacés que les adultes (Holst *et al.*, 2001).

Le prédateur principal naturel du phoque annelé est l'ours polaire. Toutefois, les morses (*Odobenus rosmarus*), les orques (*Orcinus orca*) ou encore les renards arctiques (*Vulpes lagopus*) sont aussi des prédateurs potentiels de cette espèce (Stirling & Calvert, 1979 ; Born, 2008). En outre, chassé

pendant des siècles par les populations humaines arctiques, le phoque annelé demeure aujourd'hui une des espèces cibles de la chasse traditionnelle en Arctique, pour la consommation de sa viande et le commerce de sa peau.

Statut de protection

En dépit de la menace que pourrait représenter le changement climatique pour la survie du phoque annelé, celui-ci est aujourd'hui classé par l'Union Internationale pour la Conservation de la nature (UICN) parmi les espèces les moins concernées par un danger d'extinction (Statut « Least Concern » sur la liste rouge de l'UICN ; IUCN, 2010).

II.1.2. Ours polaire - *Ursus maritimus* (Phipps, 1774)

Distribution et habitat

La distribution circumpolaire de l'ours polaire s'étend à la plupart des zones côtières arctiques (**Figure II.3**), incluant chenaux et archipels (Stirling, 2002).

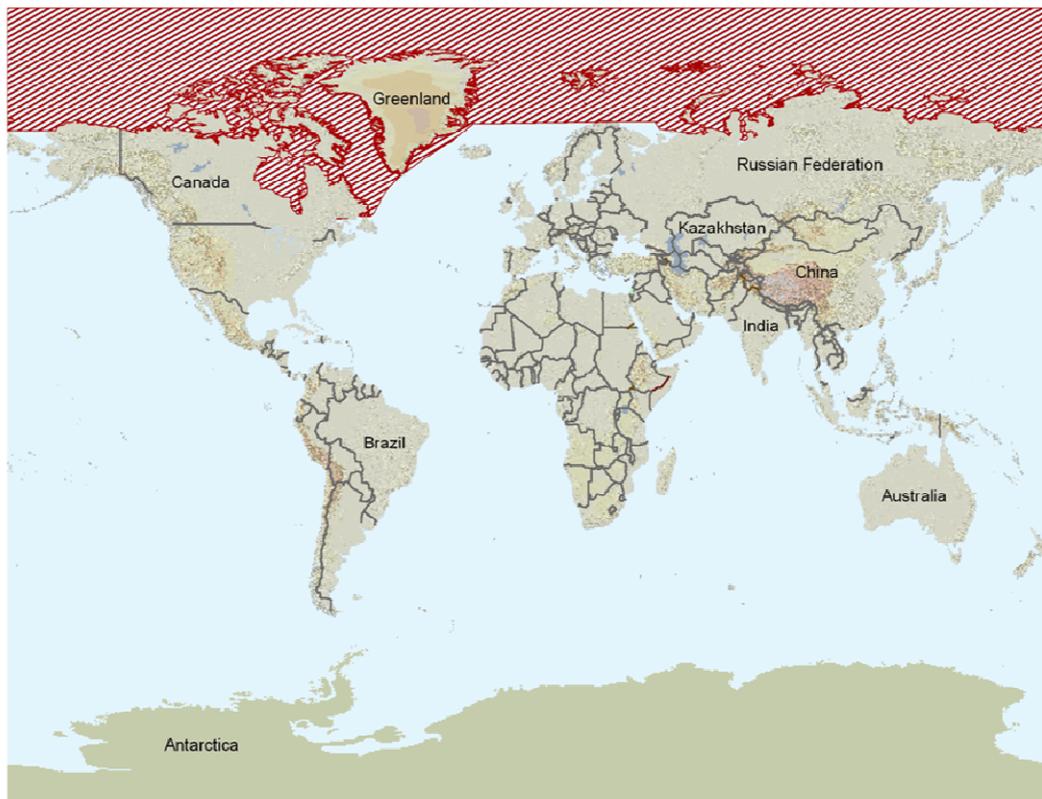


Figure II.3. Aire de distribution de l'ours polaire, en rouge (d'après IUCN, 2010)

Mammifère terrestre, l'ours polaire est aussi communément considéré comme un mammifère marin, comme l'indique son nom latin *Ursus maritimus*, et ce, en raison de son lien étroit avec la banquise (**Figure II.4**). En effet, cette espèce vit principalement sur l'océan gelé, utilisé comme plateforme de chasse, ainsi que dans les polynyas, ou zones d'eau libre. Toutefois, au plus vif de la débâcle de la banquise en été, les ours polaires des régions les plus au sud sont amenés à se réfugier dans les terres en attendant le regel de celle-ci (Derocher & Stirling, 1990).



Figure II.4. Ours polaire (R. Dietz)

La population globale d'ours polaires est estimée entre 20 000 et 25 000 individus, avec 19 sous-populations identifiées sur plusieurs territoires des pays arctiques (**Figure II.5** ; PBSG, 2009).

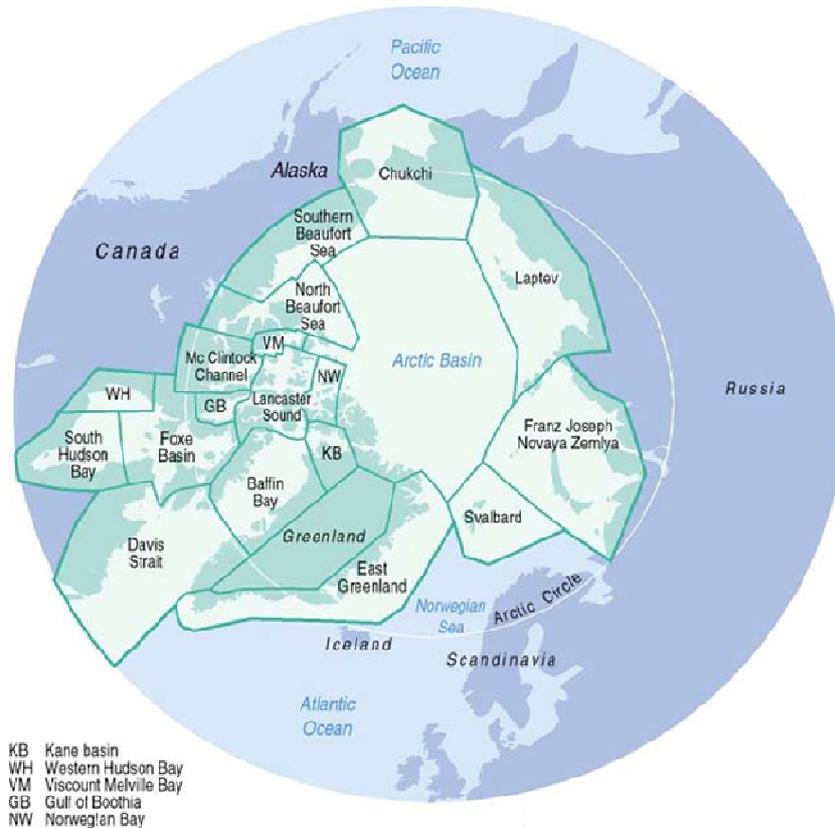


Figure II.5. Aire de gestion des 19 sous-populations des ours polaires en Arctique (d'après le Groupe d'Experts des Ours Polaires de l'Union Internationale pour la Conservation de la Nature)

La conservation de cette espèce à la distribution circumpolaire requiert dès lors une coopération internationale. Ainsi, le Canada, le Danemark, la Norvège, les États-Unis et la Russie, ont signé en 1973 l'accord d'Oslo sur la Conservation des Ours Polaires et de leur Habitat, entré en vigueur en 1976. Chacun des pays possède aujourd'hui son propre plan de conservation pour les sous-populations d'ours polaires qu'il abrite sur son territoire.

Biologie et reproduction

L'ours polaire a une longévité de 25 à 30 ans ; toutefois, en captivité, les ours polaires peuvent vivre jusqu'à plus de 40 ans. La maturité sexuelle est atteinte autour de 4-5 ans pour les femelles et 5-6 ans pour les mâles. Un dimorphisme sexuel important est observé chez cette espèce, avec les femelles mesurant environ 2 m et pesant entre 200 et 400 kg et les mâles de 2 à 3 m pour un poids de 400 à 600 kg, certains mâles pouvant atteindre 800 kg (Stirling, 2002 ; Born, 2008). Toutefois, de grandes variations géographiques sont observées en termes de taille (Stirling, 2002) ; de plus, des pertes et prises de poids de plusieurs centaines de kg sont rapportées pour cette espèce, et particulièrement chez les femelles, résultant de l'alternance de périodes de jeûne en automne/hiver et périodes de consommation intensive de graisses de phoques au printemps/été (Born, 2008). L'ours polaire présente donc une adaptation quasi-parfaite à son environnement marin et aux conditions arctiques. L'une des adaptations les plus surprenantes face aux aléas alimentaires de ce milieu extrême, est la capacité de cet animal à abaisser son métabolisme après 7 à 10 jours d'absence de nourriture dans le but de conserver son énergie jusqu'à ce qu'il s'alimente de nouveau, et ce, quelle que soit la raison et la période de l'année (Stirling, 2002). Le renouvellement de son pelage se déroule en été, commençant juste après la période de reproduction fin mai pour s'achever en septembre/octobre (Born *et al.*, 1991).

L'accouplement chez les ours polaires a lieu de mars à juin, avec un pic en avril-mai quand les individus sont sur la glace pour chasser le phoque (Lønø, 1970 ; Rosing-Asvid *et al.*, 2002 ; Born, 2008). Cependant, l'implantation de l'ovule intervient quelques mois plus tard, entre mi-septembre et mi-octobre. A la mi-octobre, les femelles en gestation cherchent des amas de neige près de la côte pour y installer leur tanière et y passer l'hiver, inactives et jeûnant. Les oursons naissent dans ces tanières entre fin novembre et début janvier, selon la latitude. La portée est généralement de deux individus, et les nouveau-nés sont élevés au lait maternel riche en matières grasses (45%) (Born, 2008). La plupart des familles sortent de leur tanière lorsque les oursons sont âgés de quelques mois, entre fin février (pour les basses latitudes) et début avril (pour les hautes latitudes). Par la suite, la famille reste groupée et la mère continue d'allaiter ses petits jusqu'à ce

que ceux-ci soient âgés de 2 ou 3 ans, tout en leur apprenant à chasser (Ramsay & Stirling, 1988 ; Arnould & Ramsay, 1994). Toutefois, le sevrage peut avoir lieu avant 2 ans ou au contraire après 3 ans. Ainsi, les femelles se reproduisent généralement tous les 3 ans (Stirling, 2002), ce qui explique pourquoi les populations d'ours polaires en déclin ont du mal à se reconstituer.

Régime alimentaire et prédation

L'ours polaire est communément désigné comme le plus grand carnivore terrestre. Il se nourrit ainsi en grande partie de phoques annelés, mais aussi de phoques barbus (*Erignathus barbatus*), phoques du Groenland (*Pagophilus groenlandicus*), phoques à capuchon (*Cystophora cristata*) et phoques commun (*Phoca vitulina*), et occasionnellement, de morse (*Odobenus rosmarus*), bélougas (*Delphinapterus leucas*) ou encore de narvals (*Monodon monoceros*) (Stirling & McEwan, 1975 ; Stirling & Archibald, 1977 ; Calvert & Stirling, 1990 ; Derocher *et al.*, 2002 ; Stirling, 2002 ; Born, 2008).

L'ours polaire est dépendant de la banquise qu'il utilise comme une plateforme pour chasser sa proie favorite, le phoque annelé (Stirling & Archibald, 1977). En effet, en hiver et au printemps, les adultes phoques annelés maintiennent des trous de respiration dans la glace stable. L'ours polaire, qui possède un sens de l'odorat très développé, est capable de détecter les phoques et leurs trous de respiration recouverts de glace ou d'épaisse neige, et ce jusqu'à 1 km de distance. Ainsi, au début du printemps, les femelles ours polaires accompagnées de leurs petits chassent les nouveau-nés de phoques annelés, proies faciles, jusque dans leur tanière et sous les amas de neige recouvrant les trous de respiration. Au printemps et en été, à la période de reproduction ou encore se prélassant au soleil, les phoques sont alors principalement sur la glace et facilement accessibles aux ours (Born, 2008). En l'absence de stress alimentaire, les ours polaires se nourrissent préférentiellement de la peau et des graisses des phoques, abandonnant ainsi la viande aux charognards. C'est donc principalement pendant ces périodes printanières et estivales que les réserves de graisses de ces animaux, nécessaires pour passer l'hiver et dans le cas des femelles gestantes, pour porter et allaiter leurs petits, se reconstituent (Stirling & Øritsland, 1995 ; Stirling, 2002).

Dans les régions où la banquise recule de manière importante, voire disparaît totalement, les ours sont alors forcés de revenir à terre pour 2 à 4 mois à la fin de l'été - début de l'automne, en attendant que la banquise se reconstitue de nouveau. Durant cette période, n'ayant plus accès aux phoques, ils sont alors amenés à vivre principalement sur leurs réserves de graisses internes, restant

inactifs la plupart du temps (80%) pour conserver leur énergie. Certains individus, et notamment les individus immatures et les femelles encore accompagnées de leurs oursons, s'alimentent alors de charognes voire de baies et autres végétaux (Derocher *et al.*, 1993 ; Derocher *et al.*, 2002). Par ailleurs, des ours ont été observés se nourrissant d'algues, de mousses et d'oiseaux marins (Born, 2008) ou encore de rennes (*Rangifer tarandus*) comme cela a été documenté pour la population de Svalbard (Derocher *et al.*, 2000). Enfin, quelques cas de cannibalisme d'ours polaires adultes sur des oursons ont été observés ces dernières années (Derocher & Wiig, 1999 ; Amstrup *et al.*, 2006).

L'Homme demeure le plus grand prédateur de l'ours polaire et il est estimé qu'un millier d'ours sont chassés chaque année, la plupart dans le cadre de quotas établis (chasse de subsistance ou chasse sportive/trophée). La viande de l'ours polaire, consommée par les populations locales, sert aussi de nourriture aux chiens ; toutefois, les foies d'ours, contrairement aux foies de phoques, sont exclus de toute consommation du fait d'un niveau de vitamine A trop élevé qui pourrait s'avérer dangereux pour la santé (Born, 2008).

Statut de protection

L'ours polaire est classé parmi les espèces vulnérables sur la liste rouge des espèces menacées de l'UICN (Statut « Vulnérable » depuis 2005) (IUCN, 2010) et figure sur l'annexe II de la Convention de Washington (CITES) sur le commerce international des espèces de faune et de flore sauvages menacées d'extinction, en tant qu'espèce qui, « bien que n'étant pas nécessairement menacée actuellement d'extinction, pourrait le devenir si le commerce de ses spécimens n'était pas étroitement contrôlé ».

L'accord international d'Oslo sur la Conservation des Ours Polaires et de leur Habitat, signé en 1973 et ratifié en 1976 par les cinq pays arctiques sur les territoires desquels vivent les ours polaires, *i.e.* Canada, Danemark, Norvège, États-Unis et Russie, assure aussi la protection et la conservation de cette espèce. L'article I de cet accord reconnaît en effet un droit de tradition des populations arctiques de perpétuer la chasse à l'ours polaire, utilisant des « méthodes traditionnelles ». L'article II enjoint aux parties de mener les actions appropriées pour protéger les écosystèmes auxquels appartiennent les ours polaires. Par ailleurs, l'accord stipule que les parties doivent assurer la gestion des populations d'ours polaires présentes sur leur territoire respectif, en accord avec les principes de management qui reposent sur les données scientifiques. Deux accords bilatéraux relatifs au management de cette espèce existent, l'un entre les États-Unis et le Canada et l'autre entre la Russie et les États-Unis.

Ainsi, si l'ours polaire est totalement protégé sur les territoires de la Russie depuis 1956 et de Svalbard (Norvège) depuis 1974, la chasse de l'ours polaire est légale au Groenland et au Canada, même si celle-ci est régulée par des systèmes de quotas qui incluent à la fois la chasse traditionnelle et la « chasse aux trophées ». Enfin, aux États-Unis (Alaska), les ours polaires ont été inscrits en mai 2008 comme espèce menacée (Endangered Species Act) par l'USFWS (US Fish and Wildlife Service).

II.2. Tissus étudiés

II.2.1. Les dents

Les dents, structures à la fois minérales et organiques, sont constituées de trois types de tissu, aux propriétés chimiques et fonctionnelles distinctes : émail, dentine et cément (**Figure II.6** ; Maas, 2002).

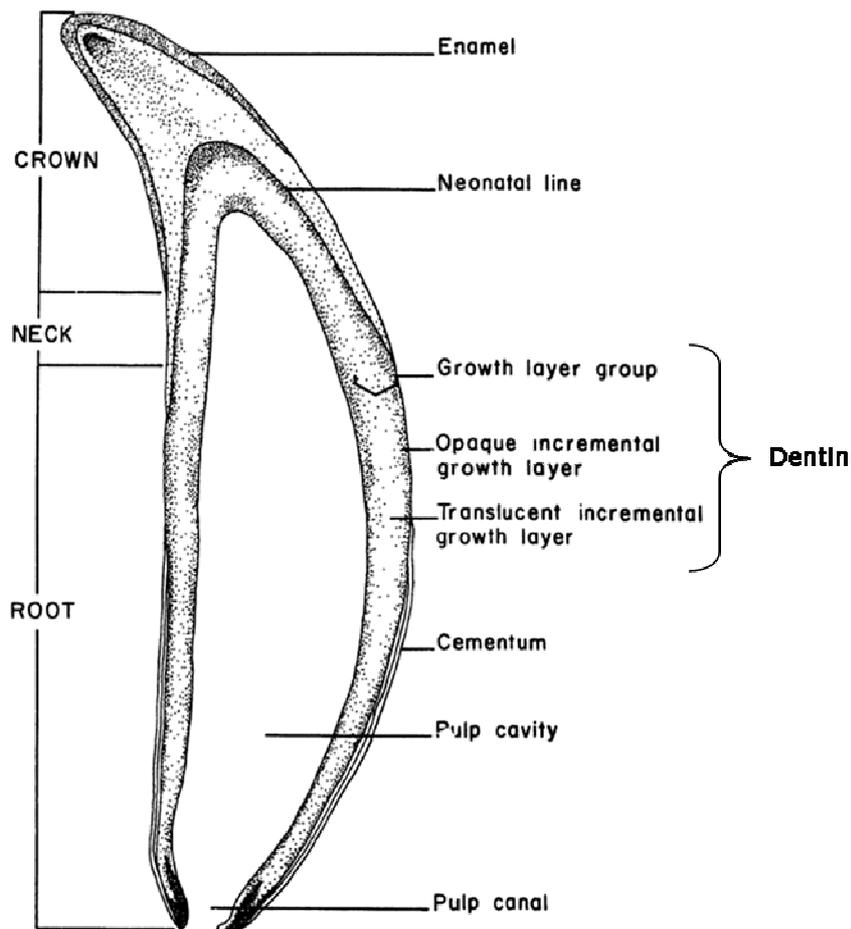


Figure II.6. Schéma d'une section de dent (Albright, 1990)

- L'émail est la partie qui recouvre la couronne de la dent chez la plupart des mammifères. C'est le tissu le plus minéralisé du corps, puisqu'il est constitué de près de 95% en poids de cristaux d'hydroxyapatite ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{OH}_2)$) aux arrangements hautement structurés. La fraction restante consiste en de l'eau et des protéines propres à l'émail. Cette structure est formée d'une unique couche, plus ou moins fine selon les espèces, qui est déposée, dans la plupart des cas, avant la naissance.

- La dentine comprend la majeure partie du volume de la dent. A la couronne, elle est recouverte par l'émail, tandis qu'aux racines, elle est couverte par le ciment. La dentine circumpulpaire entoure la cavité pulpaire qui contient les tissus connectifs, les nerfs et les vaisseaux sanguins. Les tubules de la dentine, qui émanent de la pulpe vers la surface extérieure de la dentine, possèdent des caractéristiques propres à la dentine. Ces structures tubulaires sont étroites, de l'ordre du μm de diamètre et sont formées pendant le développement de la dentine autour des odontoblastes, les cellules qui secrètent la dentine. La dentine est composée à 75% de minéraux ou cristaux d'hydroxyapatite qui s'entremêlent avec les structures organiques (20%), *i.e.* des petites fibrilles de collagène. La minéralisation de la dentine a lieu principalement au niveau du front de développement de la dentine, mais la dentine déposée sur les parois des tubules (dentine péri-tubulaire) continue aussi à se minéraliser. Chez certaines espèces, et notamment les phoques, les tubules s'occluent par cette minéralisation, formant une dentine sclérotique. Chez les mammifères marins, les dépôts de dentine s'incrémentent de manière régulière et il est admis qu'un dépôt d'une couche ou une alternance de couches sombre/claire (appelée GLG ou Growth Layer Groups) correspond à une année (Perrin & Myrick, 1980 ; Miyazaki, 2002) ; la dentine est donc communément utilisée dans la détermination de l'âge. Toutefois, une occlusion de la dentine avec les années a été observée chez certaines espèces de pinnipèdes (Maas, 2002), donnant lieu à un biais potentiel dans l'estimation de l'âge des individus les plus âgés.
- Enfin, le ciment couvre les racines et comprend le périodontium ou appareil d'attache de la dent dans la gencive. Cette structure dentaire possède la même composition que l'os, *i.e.* une composition minérale à hauteur de 65% (poids frais) qui consiste en des cristaux d'hydroxyapatite similaire en taille et forme à ceux de l'os, et une composition organique jusqu'à 20%, principalement constituée par des fibres de collagène. Les dépôts de ciment se font de manière incrémentale, selon une périodicité propre à l'espèce, et ce tissu dentaire est donc utilisé, avec la dentine, dans la détermination de l'âge, malgré une clarté relative de ses dépôts qui varie selon les espèces. Chez certaines espèces, la minéralisation du ciment continue au-delà de celle de la dentine, ce qui constitue un avantage important dans la détermination de l'âge des individus de ces espèces.

II.2.2. Les poils

Les poils, productions de l'épiderme, se forment au sein de follicules pileux, *i.e.* invaginations de l'épiderme dans le derme. Les cellules proliférant à la base de ces follicules, le poil se développe donc vers l'extérieur de la peau à partir de sa base.

Comme les cheveux et les ongles, les poils sont des tissus constitués d'une protéine fibreuse, la kératine. Cette protéine contient un fort taux d'acides aminés soufrés, principalement la cystéine (Nuttall, 2006), qui forment des ponts disulfures entre eux et qui confèrent ainsi une grande rigidité à l'ensemble.

Les poils de mammifères marins n'ont pas une croissance continue, mais sont renouvelés durant une période courte lors de la mue annuelle de l'animal (Wiig *et al.*, 1999). Ils sont métaboliquement inertes une fois formés (Wheatley & Wheatley, 1988).

II.3. Échantillonnage

Des tests pré-analytiques sur 11 phoques annelés ont été réalisés pour étudier les variations potentielles des concentrations de mercure liées à l'utilisation de différentes dents (en fonction du type de dent et de la place au sein de la mandibule). Trois individus sur 11 présentent des différences de niveaux de mercure entre les 3 types de dents, *i.e.* incisive, post-canine et molaire ($p = 0,01 ; 0,02 ; 0,005$) et 4 individus (incluant les 3 précédemment évoqués) sur 11 montrent des différences dans les concentrations de mercure entre les 7 dents (2 incisives, 1 post-canine, 4 molaires) ($p = 0,01 ; 0,006 ; 0,007 ; 0,007$). Par conséquent, une procédure de prélèvement standard a été établie en début de thèse consistant à prélever toujours la même dent de la même mandibule chez les deux espèces étudiées, 2nde molaire en partant de la symphyse mentonnière du côté droit en ce qui concerne le phoque annelé et 3^e incisive en partant de la symphyse mentonnière du côté droit pour l'ours polaire (**Figure II.7**).

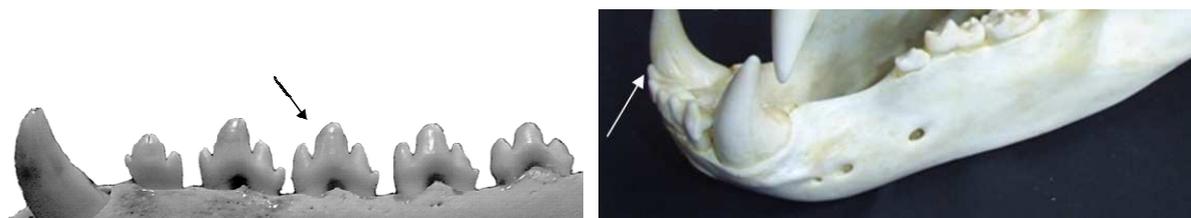


Figure II.7. Dents prélevées sur les phoques annelés (à gauche) et les ours polaires (à droite)

II.3.1. Institutions de recherche

Echantillonnage des dents

Une partie des échantillons de ce travail est issue de campagnes de prélèvements de tissus biologiques réalisées ponctuellement depuis les années 80, notamment dans le cadre du programme HMGME (Heavy Metals in the Greenland Marine Environment). Par la suite, la création de l'AMAP en 1991 et la mise en place du programme de suivi « AMAP Core » ont permis d'instaurer des campagnes plus régulières, visant à collecter et analyser des tissus biologiques de différentes espèces et permettre ainsi le suivi temporel de certains contaminants, dont le mercure. Un programme initial de 5 ans a ainsi été lancé entre 1999 et 2004 avec prélèvements chaque année

en des régions du Groenland bien établies. Depuis 2004, l'intervalle de ces prélèvements dans le cadre de l'AMAP est passé de une à deux années. Les prélèvements de tissus réalisés lors de ces campagnes reposent sur une étroite collaboration entre les scientifiques et les chasseurs groenlandais et le matériel biologique résultant est stocké au département Environnement Arctique au NERI, Danemark.

Ainsi, les dents des phoques annelés du Groenland, des régions de Qeqertarsuaq (Centre Ouest Groenland) et Ittoqqortoormiit (Centre Est Groenland) prélevées entre 1982 et 2006 (n = 285), dont les analyses de mercure et d'isotopes stables ont conduit à la rédaction de l'article en **Annexe 1**, proviennent de ces campagnes de prélèvements dans le cadre de programmes établis.

En outre, 60 dents supplémentaires de phoques annelés du Groenland ont été échantillonnées lors de la campagne de 2008 ; toutefois, l'analyse des isotopes stables n'a pas pu être réalisée chez ces individus.

Les dents de phoques annelés de 1971 provenant de la région centre de l'Ouest du Groenland (n = 22) et préalablement stockées au Greenland Institute of Natural Resources (GINR), ont aussi été utilisées et leurs concentrations en mercure analysées. Les contenus en isotopes stables d'azote et de carbone ont été déterminés pour certains de ces individus.

Le Canadian Wildlife Service (CWS) d'Edmonton conduit des recherches sur la faune arctique et dans ce cadre, cette institution prélève et conserve des dents de phoque annelé et d'ours polaire pour les déterminations d'âge des individus. Ainsi, les dents de 47 phoques annelés du Sud de l'Arctique canadien prélevées sur deux années distinctes (1991 et 2000), ainsi que celles de 18 individus ours polaires provenant de la même région et datant de 2009 pu être analysées en mercure.

Echantillonnage des poils

L'ours polaire étant une espèce protégée, aucun prélèvement de tissus de cette espèce n'est effectué sur une base régulière. Néanmoins, les autochtones se livrent occasionnellement à des prélèvements de tissus sur cette espèce en collaboration avec les scientifiques des pays concernés. Par ailleurs, lors des missions de terrain visant à marquer les ours polaires pour suivre leurs déplacements, des poils sont prélevés de manière ponctuelle par les chercheurs des institutions impliquées (principalement NERI et GINR au Groenland, Norwegian Polar Institute à Svalbard et le CWS d'Edmonton au Canada).

Ainsi, la plupart des poils d'ours polaires du Groenland (de 2003 à 2009, n = 135), de Svalbard (de 1995 à 2008, n = 118) et de l'Arctique canadien (couvrant 13 sous-populations, de 1993 à 2009, n = 395) utilisés pour les analyses de mercure et d'isotopes stables de carbone et d'azote ont été prélevés dans ce cadre. Certains de ces résultats sont présentés en **Annexe 4**, cet article incluant également des analyses antérieures à ce travail.

Par ailleurs, des échantillons de poils de 3 espèces de phoques, phoque crabier (*Lobodon carcinophaga*), phoque de Weddell (*Leptonychotes weddellii*) et phoque de Ross (*Ommatophoca rossii*) ont été prélevés lors d'une récente mission en Antarctique de l'un des chercheurs du NERI, en collaboration avec des scientifiques suédois (n = 46). En outre, le NERI prélève ponctuellement depuis les années 1990 des poils de phoques annelés, de phoques gris (*Halichoerus grypus*), de phoques barbus (*Erignathus barbatus*) et de phoques communs (*Phoca vitulina*) au Danemark et au Groenland ; les concentrations de mercure et les isotopes stables de carbone et d'azote ont ainsi été analysés dans 39 échantillons provenant de ces prélèvements opportunistes et dans les 46 provenant des pinnipèdes d'Antarctique, permettant la comparaison des niveaux de mercure entre ces différentes espèces de phoques en lien avec leur niveau trophique. Les résultats sont présentés en **Annexe 3**.

II.3.2. Muséums d'Histoire Naturelle

Les MHN des pays arctiques hébergent des collections de crânes, de fourrures et autre matériel biologique résultant de diverses expéditions ou fouilles archéologiques. Ce matériel stocké et préservé en ces lieux s'est accru au fil des décennies et constitue aujourd'hui la source principale de tissus biologiques « historiques » datant de quelques dizaines à quelques centaines d'années (**Figure II.8**).



Figure II.8. Crânes d'ours polaire et de phoque annelé

Muséum d'Histoire Naturelle d'Oslo, Norvège

Les dents des ours polaires de Svalbard dont les analyses en mercure et en isotopes stables a conduit à la rédaction de l'article en **annexe 2**, proviennent de la collection de crânes d'ours polaires du MHN d'Oslo. L'ours polaire étant une espèce protégée en Norvège depuis 1974 (Born, 2008), l'échantillonnage laisse paraître un biais évident dans le nombre de crânes disponibles avant et après cette date. Ainsi, sur 87 individus prélevés pour étudier la tendance temporelle du mercure entre 1964 à 2003, 60 proviennent des années 60 et seulement 17 des années 90 et début des années 2000.

Muséum d'Histoire Naturelle d'Ottawa, Canada

De manière similaire aux prélèvements de Svalbard, la collection de crânes d'ours polaires du MHN d'Ottawa a permis le prélèvement de dents de cette espèce pour l'Arctique canadien. Cette collection s'est toutefois révélée très hétérogène en ce qui concerne les régions géographiques et les années de prélèvements. L'échantillonnage a toutefois été réalisé de manière à pouvoir établir une tendance spatiale (*i.e.* comparer les niveaux de mercure dans les individus du Nord de l'Arctique canadien avec ceux des individus des régions Sud), et par ailleurs, à pouvoir établir des tendances temporelles pour ces deux régions. Toutefois, les crânes disponibles couvraient uniquement la période de 1887 à 1975 ($n = 81$). Seules les analyses de mercure ont pu être réalisées sur ces échantillons canadiens.

Le MHN d'Ottawa renferme par ailleurs une collection de fourrures d'ours polaires datant de 1882 à 1936 qu'il nous a été donné d'échantillonner ($n = 23$).

Muséum d'Histoire Naturelle de Copenhague, Danemark

Les dents de 18 phoques annelés datant de 1928 et provenant de la région centre de l'Est du Groenland ont été prélevées et leurs concentrations de mercure et rapports isotopiques d'azote et de carbone ont été déterminés.

II.3.3. Récapitulatif du matériel utilisé

Phoque annelé (Tableau II.1)

Zone géographique	Phoque annelé						
	Région	Dent			Poil		
		Années	n Hg/IS	Analyses	Années	n Hg/IS	Analyses
Groenland							
Centre Est	1928	18/8	Hg/IS				
	1986-2006	170/137	Hg/IS				
	2008	30	Hg				
Centre Ouest	1971	23/3	Hg/IS				
	1982-2006	115/101	Hg/IS				
	2008	30	Hg	2008	30	Hg	
Nord Ouest				1996-1998	24/24	Hg/IS	
Sud				2009	9/9*	Hg/IS	
Canada							
Sud	1991	22	Hg				
	2000	25	Hg				
Antarctique				2008/2009	46/46*	Hg/IS	
Danemark				2001-2004	6/6*	Hg/IS	

* Autres espèces de pinnipèdes

Tableau II.1. Récapitulatif du matériel biologique de phoques annelés utilisé dans cette étude, la zone géographique et les années de prélèvement, le nombre d'individus utilisés pour la détermination des concentrations de mercure (Hg) et celle des rapports isotopiques de carbone et d'azote (IS)

À partir de ce matériel, les tendances spatiales de concentrations en mercure des phoques annelés pourront être étudiées dans les dents des individus de la région Sud de l'Arctique canadien et des régions centres de l'Est et de l'Ouest du Groenland entre les années 90 et 2000. Dans le cadre de l'**annexe 3**, les concentrations de mercure dans les poils des différentes espèces de pinnipèdes provenant du Groenland, du Danemark et de l'Antarctique seront étudiées.

Les tendances temporelles porteront sur les dents des individus du Groenland, entre 1928 et 2008 pour la région centre Est, et entre 1971 et 2008 pour la région centre Ouest. Par ailleurs, les tendances temporelles de ces mêmes individus traitées en détail sur un plus court terme, entre 1986 et 2006 pour la région centre Est et entre 1982 et 2006 pour la région centre Ouest, sont présentées en **Annexe 1**.

Ours polaire (Tableau II.2)

Zone géographique Région	Ours polaire					
	Dent			Poil		
	Années	n Hg/IS	Analyses	Années	n Hg/IS	Analyses
Groenland						
Centre Est	1999-2001	77*	Hg	2003-2009	120	Hg
Nord Ouest				1892-2008	117/81	Hg/IS
				2006-2009	17	Hg
Centre Ouest				2009	16	Hg
Canada						
Nord	1914-1975	51	Hg	1882-1914	16	Hg
				1992-2006	237	Hg
Sud	1887-1973	14	Hg	1926-1936	6	Hg
	2009	18	Hg	1993-2009	158	Hg
Svalbard	1964-2003	87/87	Hg/IS	1995-2008	118	Hg

* Analyses réalisées au NERI antérieurement aux travaux de cette thèse

Tableau II.2. Récapitulatif du matériel biologique d'ours polaires utilisé dans cette étude, la zone géographique et les années de prélèvement, le nombre d'individus utilisés pour la détermination des concentrations de mercure (Hg) et celle des rapports isotopiques de carbone et d'azote (IS)

À partir de ce matériel, les tendances spatiales de concentrations de mercure des ours polaires pourront être étudiées dans les dents des individus de Svalbard, du centre Est du Groenland et de la région Sud de l'Arctique canadien entre les années 90 et 2000. De plus, les concentrations de mercure dans les poils seront comparées sur cette même période temporelle entre les individus provenant de Svalbard, des régions centre Est, centre Ouest et Nord-ouest du Groenland et des régions Nord et Sud de l'Arctique canadien.

Les tendances temporelles porteront sur les dents des individus de Svalbard entre 1964 et 2003 (**Annexe 2**), sur les dents d'ours des régions Nord et Sud de l'Arctique canadien entre 1887 et 2009 et sur les poils d'individus de ces mêmes régions entre 1882 et 2009. Enfin, la tendance temporelle dans les poils des ours polaires du Nord-ouest du Groenland sera étudiée entre 1892 et 2008 et présentée plus en détail en **annexe 4**.

II.4. Utilisation des isotopes stables du carbone et de l'azote pour expliquer les variations des concentrations de mercure

L'utilisation de traceurs écologiques s'est accrue ces dernières décennies pour mettre en évidence la fréquentation de zones d'habitat ou de migration, pour déterminer des structures de population ou autre unité sociale, ou encore pour appréhender les préférences alimentaires d'un individu ou d'une espèce (Ramsay & Hobson, 1991 ; Abend & Smith, 1995 ; Best & Schell, 1996 ; Hobson & Schell, 1998 ; Hobson, 1999 ; Walker & Macko, 1999 ; Kelly, 2000 ; Hobson *et al.*, 2004a,b ; Mendes *et al.*, 2007 ; Cherel *et al.*, 2007, 2009).

Les isotopes stables sont ainsi communément utilisés pour expliquer les niveaux et variations de contaminants chez un organisme ou une espèce, en lien à des changements d'exposition résultant de variations dans le régime alimentaire ou l'habitat.

La littérature relative à l'utilisation conjointe des isotopes stables de carbone et d'azote aux concentrations de mercure est abondante, et ce, chez les pinnipèdes (Dehn *et al.*, 2005 ; Brookens *et al.*, 2007, 2008 ; Gaden *et al.*, 2009 ; Outridge *et al.*, 2009 ; Young *et al.*, 2010), et autres mammifères marins (Born *et al.*, 2003 ; Das *et al.*, 2003, 2004 ; Dietz *et al.*, 2004 ; Hobson *et al.*, 2004a ; Outridge *et al.*, 2005 ; Endo *et al.*, 2010), comme à l'échelle de la chaîne alimentaire (Atwell *et al.*, 1998 ; Campbell *et al.*, 2005 ; Dehn *et al.*, 2006 ; Rigét *et al.*, 2007b ; Jæger *et al.*, 2009).

II.4.1. Les isotopes stables

Les isotopes sont des atomes qui possèdent le même numéro atomique, *i.e.* le même nombre d'électrons ou protons et donc les mêmes propriétés chimiques, mais qui diffèrent par leur masse atomique, *i.e.* par leur nombre de neutrons, et de ce fait, par leurs propriétés physiques. Par ailleurs, les isotopes dits stables ne se désintègrent pas au cours du temps.

Les isotopes stables de carbone et d'azote sont incorporés dans les tissus d'un organisme directement à partir de l'alimentation. L'approche isotopique repose sur le fait que, contrairement à la composition biochimique des éléments assimilés qui se voit modifiée par les processus métaboliques, la composition isotopique ne subit que de très faibles variations lors des processus de dégradation et des transferts dans les chaînes alimentaires, ou encore, se fractionne de manière prévisible le long des échelons trophiques (Fry & Sherr, 1984). Ce fractionnement isotopique est dû au fait qu'au cours des réactions physiques, chimiques ou

biologiques, des différences de composition isotopique se créent entre les réactifs et les produits formés (Riera, 2006). Ainsi, les isotopes « légers » réagissent plus vite que les isotopes « lourds », ce qui modifie les proportions de chaque isotope pour une espèce chimique donnée. Ce fractionnement varie selon l'isotope et le tissu analysé (Tieszen *et al.*, 1983), et dépend du producteur primaire ainsi que du consommateur et de son régime alimentaire (DeNiro & Epstein, 1978, 1981).

L'abondance isotopique d'un élément donné correspond au rapport des isotopes mesurés (isotope le plus lourd/isotope le plus léger) rapporté au rapport des isotopes présents dans un standard et exprimé en ‰.

Ces rapports isotopiques naturels renseignent sur l'origine et les transformations de la matière organique le long des réseaux trophiques (Fry & Sherr, 1984 ; Michener & Schell, 1994). La plupart des éléments chimiques présentent plusieurs isotopes stables, et nombre d'entre eux sont ainsi utilisés en écologie (Hobson, 1999). C'est ainsi le cas de l'oxygène, du strontium, du plomb, du soufre, du deutérium, ou encore du carbone et de l'azote, communément utilisés dans le domaine de l'écologie trophique (Peterson & Fry, 1987).

Isotopes stables du carbone

Les deux isotopes stables de carbone présents dans la nature sont le ^{12}C , isotope léger (98,89%) et le ^{13}C , isotope lourd (1,11%).

L'utilisation du rapport isotopique de carbone, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $\delta^{13}\text{C}$, est rendue possible par le fait que la composition isotopique de carbone d'un consommateur ne diffère que très peu de celle de sa source alimentaire (enrichissement de l'ordre de 0,5 à 1‰ par niveau trophique, DeNiro & Epstein (1978)). Les producteurs primaires possédant des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ variables selon leur origine, le rapport isotopique de carbone est un marqueur efficace des sources de nourriture primaire des consommateurs et est ainsi utilisé comme traceur des zones d'habitat et/ou d'alimentation (Hobson, 1999).

En effet, les cycles biochimiques utilisés au cours de la synthèse de la matière organique, telles que les voies de photosynthèse des plantes à la base de la chaîne trophique (type C_3 ou C_4), vont influencer la composition isotopique de carbone des producteurs primaires (Peterson & Fry, 1987 ; Riera, 2006). À titre d'exemple, les plantes terrestres afficheront des signatures isotopiques de carbone plus négatives que celles des milieux aquatiques (Riera, 2006). Dans les écosystèmes marins, les plantes ou algues en C_4 , pour la plupart côtières ou benthiques, auront une empreinte isotopique de carbone plus enrichie en ^{13}C que celles en C_3 , plus pélagiques, assurant ainsi une

distinction aisée entre sources de carbone en eaux côtières et en eaux océaniques (McConnaughey & McRoy, 1979 ; Rau *et al.*, 1983).

Toutefois, les signatures isotopiques de carbone des producteurs primaires sont sous l'influence de nombreux paramètres physico-chimiques de l'environnement. En écosystème marin, des facteurs abiotiques tels que la température, le pH, la salinité ou encore la bathymétrie, variables pour la plupart avec la saison ou la zone géographique, vont affecter fortement les signatures isotopiques des producteurs primaires. Ainsi, $\delta^{13}\text{C}$ augmenterait avec la salinité et les faibles profondeurs (Goericke & Fry, 1994), tandis qu'il diminuerait avec la température et/ou la latitude (Rau *et al.*, 1982). En effet, à faible température, la solubilité du CO_2 atmosphérique dans l'eau augmente et il s'avère que le $\delta^{13}\text{C}$ dans le milieu marin est plus faible aux hautes latitudes qu'à l'équateur (Rau *et al.*, 1982). Par ailleurs, le CO_2 atmosphérique issu d'activités humaines étant déprimé en ^{13}C (Tolosa, 2004), la pénétration de celui-ci dans l'écosystème marin conduit à l'augmentation du CO_2 aqueux, et par là-même, à la diminution du $\delta^{13}\text{C}$ dans le milieu : c'est l'effet de Suess (Quay *et al.*, 1992). Ainsi, l'apport de CO_2 anthropogénique dans l'écosystème induit un appauvrissement de la signature isotopique de carbone des producteurs primaires marins et du réseau trophique à la base duquel ils se trouvent. Le rapport isotopique de carbone s'avère ainsi très utile pour tracer les perturbations et évolutions du CO_2 anthropique dans l'écosystème. Le changement global moyen de $\delta^{13}\text{C}$ à la surface des océans a été estimé à $-0,16 \pm 0,02\%$ par décennie entre les années 70 et 90, avec les changements les plus importants dans les océans subtropicaux et les moins prononcés dans les océans polaires (Quay *et al.*, 2003).

Isotopes stables de l'azote

Les deux isotopes stables de l'azote présents dans l'environnement sont le ^{14}N , isotope léger répandu à 99,63%, et le ^{15}N , isotope lourd présent en moindre quantité (0,37%). Un consommateur expire et excrète préférentiellement l'isotope léger ^{14}N sous forme d'urée (ammoniac chez les mammifères et acide urique chez les oiseaux) par réaction de désamination et/ou transamination (Michener & Schell, 1994), ce qui lui confère une signature enrichie en isotope lourd ^{15}N par rapport à sa proie (DeNiro & Epstein, 1981). Un enrichissement en ^{15}N , et donc dans le rapport isotopique d'azote, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ou $\delta^{15}\text{N}$, est ainsi observé le long des chaînes trophiques. Le $\delta^{15}\text{N}$ est ainsi utilisé comme indicateur du niveau et des relations trophiques d'un organisme au sein d'une chaîne alimentaire (Hobson & Welch, 1992 ; Hobson *et al.*, 1997). Pour les organismes marins, l'enrichissement moyen du rapport isotopique d'azote d'un niveau

trophique au suivant est d'environ 3-4‰ (Minagawa & Wada, 1984 ; Wada *et al.*, 1987) ; toutefois, cet enrichissement varie sensiblement avec le tissu étudié (Tieszen *et al.*, 1983).

De même que pour $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ varie avec certains paramètres abiotiques ; ainsi $\delta^{15}\text{N}$ augmente avec la salinité, la température et la profondeur (Jennings & Warr, 2003). Par ailleurs, l'empreinte isotopique d'azote des producteurs primaires varie avec les sources d'azote disponibles (azote dissous et azote inorganique) qui fluctuent selon les saisons et les producteurs primaires eux-mêmes.

II.4.2. Utilisation des isotopes stables du carbone et de l'azote comme outils

La variabilité des signatures isotopiques à la base du réseau trophique se répercute généralement au niveau des prédateurs supérieurs via les proies. Cependant, celles-ci ne sont pas irrémédiablement transférées et conservées jusqu'aux niveaux des consommateurs occupant des positions élevées dans la chaîne alimentaire. En effet, ces prédateurs peuvent être amenés à changer d'habitat et/ou leurs habitudes alimentaires (Walker & Macko, 1999) et les signatures d'isotopes stables du carbone et de l'azote demeurent donc difficiles à interpréter dans ces organismes.

Par ailleurs, l'utilisation de prédateurs supérieurs tels que le phoque annelé et l'ours polaire, qui sont des organismes de grande taille, implique la sélection d'un tissu ou organe cible pour la détermination des rapports isotopiques. Or, il existe des différences significatives dans les signatures isotopiques en fonction du tissu étudié, liées principalement au fractionnement et au turnover ou taux de renouvellement du tissu en question (Tieszen *et al.*, 1983). Ainsi, deux tissus aux taux métaboliques distincts vont intégrer les informations trophiques sur des échelles de temps différentes, reflétant ainsi des périodes d'assimilation plus ou moins longues en fonction du tissu dans lequel les rapports isotopiques auront été déterminés. Dès lors, il apparaît avantageux de coupler l'analyse d'isotopes stables dans différents tissus qui reflèteraient des informations intégrées sur des échelles de temps distinctes.

Ainsi, le turn-over des isotopes stables de carbone et d'azote varie de quelques jours pour le foie à quelques semaines pour le muscle ou le cerveau (Tieszen *et al.*, 1983). Les tissus kératinisés comme les poils, les fanons ou les plumes, en perpétuelle croissance en phase anagène, deviennent métaboliquement inertes après leur synthèse (Schell *et al.*, 1989) et vont donc refléter l'information isotopique ingérée durant leur formation ou sur les dernières semaines ou les derniers mois qui la précèdent (Tieszen *et al.*, 1983). Enfin, le collagène des os est un des tissus qui se renouvelle le plus lentement, de l'ordre de la demi-année (Hobson & Clark, 1992), tandis les

dents, qui, en théorie, ne sont soumises à aucun remodelage après leur minéralisation, tendront à refléter une intégration de régime alimentaire à l'échelle de la vie entière de l'individu (Walker & Macko, 1999 ; Niño-Torres *et al.*, 2006).

Par ailleurs, la composition biochimique des tissus va influencer les abondances des isotopes stables. Les lipides, déprimés en ^{13}C par rapport aux autres composants biochimiques vont être responsables de la signature appauvrie en $\delta^{13}\text{C}$ trouvée dans les tissus à fort contenu lipidique comparé aux autres tissus ou organes. Ainsi, les graisses présenteront une signature de $\delta^{13}\text{C}$ très appauvrie alors qu'à contrario, la signature des poils sera, en général, légèrement plus enrichie que celle des autres tissus (DeNiro & Epstein, 1978 ; Tieszen *et al.*, 1983). La signature isotopique de l'azote, elle, va être naturellement influencée par la composition protéique du tissu analysé.

Enfin, il convient de noter que les tissus métaboliquement actifs incorporent les nutriments nécessaires à leur synthèse provenant soit de l'apport exogène ou nourriture assimilée, soit d'un apport endogène, *i.e.* mobilisation des réserves corporelles. Or, ces deux types de métabolites se distinguent par leur empreinte isotopique et leur contribution va différer entre les organes selon la disponibilité des nutriments dans le milieu ou encore avec l'état physiologique de l'animal. Ainsi, un stade de stress nutritionnel (jeûne, gestation ou lactation) mobilisant des réserves endogènes, pourra contribuer à un enrichissement des tissus corporels en ^{15}N (Fuller *et al.*, 2005).

III. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET DISCUSSION

INFLUENCE DES FACTEURS BIOLOGIQUES SUR LES CONCENTRATIONS DE MERCURE

III.1. Niveaux d'imprégnation par le mercure

III.1.1 Concentrations de mercure

D'une manière générale, les concentrations en mercure déterminées dans les dents sont faibles par rapport à celles trouvées dans les autres tissus, de l'ordre du ng/g de poids sec (ps). Ceci est dû au fait que le mercure ne possède que très peu d'affinité pour les tissus calcifiés contrairement aux tissus kératinisés tels que les poils, les cheveux ou les plumes. Ainsi, les concentrations trouvées dans les poils de cette étude sont, elles, de l'ordre du $\mu\text{g/g ps}$ (**Tableaux III.1 et III.2**).

Les publications en **annexes 1 et 2** portent sur le mercure dans les dents des phoques annelés et ours polaires, tandis que les publications en **annexes 3 et 4** traitent du mercure dans les poils de diverses espèces de phoques et des ours polaires, respectivement.

Phoque annelé

Chez le phoque annelé, les concentrations en mercure déterminées au cours de cette étude varient de 0,4 à 57,6 ng/g ps dans les dents et de 0,4 à 10,3 $\mu\text{g/g ps}$ dans les poils (**Tableau III.1**). Ainsi, les concentrations de mercure obtenues dans les poils sont 1000 fois plus importantes que celles obtenues dans les dents. Toutefois, il convient de noter que les poils et les dents prélevés et analysés ne proviennent pas des mêmes individus, à l'exception de 30 phoques annelés de 2008 de la région centre de l'Ouest du Groenland pour lesquels il a été possible de collecter à la fois dents et poils. La **figure III.1** illustre le facteur de différence entre les niveaux d'imprégnation par le mercure dans les dents et les poils de ces individus.

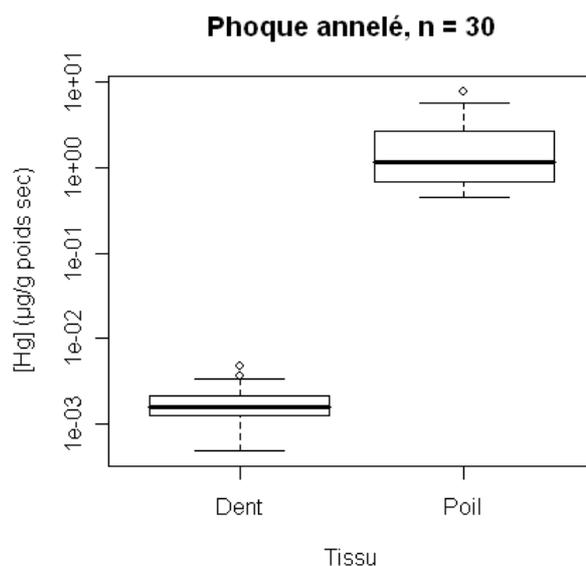


Figure III.1. Comparaison des niveaux de mercure (en µg/g ps) dans les dents et les poils de 30 phoques annelés du Groenland. Les barres verticales aux extrémités des boîtes représentent les valeurs maximales et minimales, le trait en gras, la valeur médiane, tandis que les points représentent les individus détectés comme outliers. L'axe des ordonnées est gradué en échelle logarithmique.

Le **tableau III.1** résume les concentrations de mercure déterminées dans les dents et les poils du phoque annelé au cours de cette étude, ainsi que celles rapportées dans la littérature.

D'une manière générale, les concentrations de mercure dans les dents de phoques annelés apparaissent plus fortes chez les phoques du Canada que chez ceux du Groenland. Par ailleurs, les niveaux d'imprégnation par le mercure des individus de l'Est du Groenland sont plus importants que ceux des individus de l'Ouest du Groenland ($p < 0,001$; **annexe 1**).

En ce qui concerne le mercure dans les poils des phoques annelés, les concentrations observées dans la sous-espèce de phoque annelé du lac Ladoga (*Phoca hispida ladogensis*) sont nettement plus importantes que celles trouvées dans le cadre de notre étude. D'une part, les individus provenant du Groenland, pour lesquels les poils ont été analysés, sont pour la plupart immatures, or l'âge peut avoir une influence notable sur les concentrations de mercure déterminées. D'autre part, le lac Ladoga en Russie a fortement été pollué par les fabriques de papier et de cellulose d'avant-guerre (Reeves *et al.*, 1992) ; ainsi, l'habitat lacustre « fermé » de ces animaux endémiques à ce lac pourrait expliquer leurs fortes concentrations de mercure par rapport aux phoques annelés du Groenland.

Tableau III.1. Concentrations en Hg dans les dents (ng/g de poids sec) et les poils (µg/g de poids sec) des phoques arctiques déterminées au cours de cette étude ou issues d'autres travaux (nd = non détaillé)

Zone géographique	Dent			Poil			Source
	Année	[Hg] ng/g ps		Année	[Hg] µg/g ps		
		Min-Max	Moyenne ± écart-type		Min-Max	Moyenne ± écart-type	
Groenland							
Centre Est	1928	1-6,9	3,23 ± 1,49				Cette étude
	1986-2006	0,9-57,6	5,75 ± 6,2				Cette étude, annexe 1
	2008	2,4-27,7	5,33 ± 4,63				Cette étude
Centre Ouest	1971	2,3-13	6,49 ± 3,01				Cette étude
	1982-2006	0,4-10,9	2,94 ± 1,99				Cette étude, annexe 1
	2008	0,5-4,7	1,79 ± 0,94	2008	0,4-7,9	1,84 ± 1,64	Cette étude
Nord Ouest				1996-1998	0,9-10,3	3,06 ± 2,42	Cette étude, annexe 3
Canada							
Nord	2001-2003	0-12	nd				Outridge <i>et al.</i> , 2009
Sud	1991	1,4-13,2	6,3 ± 2,77				Cette étude
	2000	2,7-44,8	7,8 ± 8,64				Cette étude
Russie							
Mer Blanche				1990-1993	2,5-6,6	4,26 ± 1,37	Medvedev <i>et al.</i> , 1997
Lac Ladoga				1990-1993	4,8-79,5*	17,5 ± 17	Medvedev <i>et al.</i> , 1997
Finlande							
Lac Saimaa				1980-1995	0-30**	nd	Hyvärinen <i>et al.</i> , 1998

* Il s'agit de la sous-espèce phoque arctique Ladoga (*Phoca hispida ladogensis*)

** Il s'agit de la sous-espèce phoque arctique Saimaa (*Phoca hispida saimensis*)

Ours polaire

Les concentrations de mercure déterminées dans les ours polaires au cours de cette étude varient de 0,6 à 133,7 ng/g ps dans les dents et de 0,05 à 90 µg/g ps dans les poils (**Tableau III.2**). Ainsi, comme pour les phoques annelés, les concentrations obtenues dans les poils des ours polaires sont *ca* 1000 fois plus importantes que celles obtenues dans les dents. La **figure III.2** illustre ce facteur de différence entre les niveaux d'imprégnation par le mercure pour 29 ours polaires pour lesquels le prélèvement à la fois de dents et de poils a pu être réalisé ; il s'agit de 11 individus du Nord de l'Arctique canadien datant de 1914 et 18 de la région Sud de l'Arctique canadien datant de 2009.

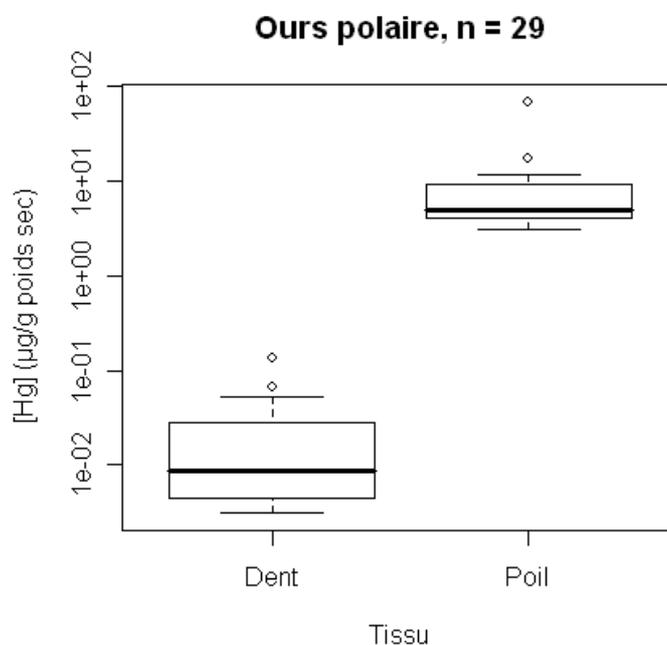


Figure III.2. Comparaison des niveaux de mercure (en µg/g ps) dans les dents et les poils de 29 ours polaires du Canada. Les barres verticales aux extrémités des boîtes représentent les valeurs maximales et minimales, le trait en gras, la valeur médiane, tandis que les points représentent les individus détectés comme outliers. L'axe des ordonnées est gradué en échelle logarithmique.

Le **tableau III.2** présente les concentrations de mercure déterminées dans les dents et les poils d'ours polaires de différentes régions de l'Arctique dans le cadre de cette étude, ainsi que celles rapportées dans la littérature relatives à cette espèce et à ces deux tissus. Les ours polaires de l'Arctique canadien sont arbitrairement divisés en deux groupes, la région Sud regroupant les 3 sub-populations les plus au sud, et la région Nord, regroupant les 10 autres.

Tableau III.2. Concentrations en Hg dans les dents (ng/g de poids sec) et les poils ($\mu\text{g/g}$ de poids sec) des ours polaires déterminées au cours de cette étude ou issues d'autres travaux (nd = non détaillé)

Zone géographique	Dent			Poil			Source		
	Année	[Hg] ng/g ps		Année	[Hg] $\mu\text{g/g}$ ps				
		Min-Max	Moyenne \pm écart-type		n	Min-Max		Moyenne \pm écart-type	n
Groenland									
Centre Est	1999-2001	2,7-28,8	6,85 \pm 4,26	77	1885-2004	0,3-24,2	nd	330	Données NERI
					2003-2009	0,3-17,9	6,5 \pm 3,16		120
Nord Ouest					1984-1989	1,65-8,83	nd	44	Bom <i>et al.</i> , 1991
					1978-1989	4,71-14,19	nd	22	Bom <i>et al.</i> , 1991
					1300-1994	0,4-14,2	nd	69	Dietz <i>et al.</i> , 2006b
					1892-2008	0,43-19,34	7,86 \pm 3,34		117
Centre Ouest									
					2009	2,9-11,4	6,55 \pm 2,55	16	Cette étude
Canada									
Divers					1910-1927	1,5-53,6	nd	18	Eaton & Farant, 1982
					1977-1980	1,1-44,3	nd	109	Eaton & Farant, 1982
					1930-1977	2,6-27,4	nd	29	Wheatley & Wheatley, 1988
					1882-1936	0,7-68,7	8,42 \pm 13,79		23
Nord					1992-2006	3,1-90	17,19 \pm 12,8	237	Cette étude
					2005	2,2-23,9	20,5 \pm 0,77	52	Cardona-Marek <i>et al.</i> , 2009
Sud					1993-2008	2,4-17	5,39 \pm 2,56	139	Cette étude
					2009	0,05-10	4,65 \pm 1,5	19	Cette étude
Svalbard									
					1964-2003	0,6-72,3	6 \pm 8,29	87	Cette étude, annexe 2
					1995-2008	0,4-3,7	1,85 \pm 0,6	118	Cette étude
					1980	0,34-4,55	nd	31	Bom <i>et al.</i> , 1991

Chez l'ours polaire, les concentrations de mercure déterminées dans les dents varient d'une région géographique à une autre, avec une moyenne \pm écart-type (sd) de $6,0 \pm 8,3$ ng/g ps pour les individus de Svalbard à $26,3 \pm 19,4$ ng/g ps pour ceux au Nord de l'Arctique canadien. Les concentrations trouvées dans les dents des individus de l'Est du Groenland apparaissent similaires à celles déterminées dans les ours de Svalbard, toutefois, les périodes temporelles comparées pour ces individus diffèrent. En outre, une différence importante dans les niveaux d'imprégnation des poils peut être observée entre les ours polaires provenant du Nord de l'Arctique canadien et les individus du Sud, une différence à laquelle s'associe une grande variabilité d'ordre individuel ou temporel ou encore liée à une hétérogénéité importante au sein de chaque zone (Partie II). Les concentrations de mercure obtenues dans les poils des ours polaires varient de $1,8 \pm 0,6$ μ g/g ps pour les ours polaires de Svalbard à $17,2 \pm 12,8$ μ g/g ps pour les individus de la région Nord du Canada arctique pour une même période. Ces concentrations déterminées dans le cadre de cette étude apparaissent ainsi être du même ordre que celles rapportées dans la littérature.

Comme pour les dents, les concentrations en mercure se révèlent être ainsi beaucoup plus importantes dans les ours du Nord de l'Arctique canadien que dans les individus de Svalbard, avec des concentrations intermédiaires observées dans les ours du Groenland. Par ailleurs, une différence spatiale des concentrations de mercure dans les poils des ours polaires de l'Arctique canadien, similaire à celle détectée pour les dents, peut être observée entre les régions Nord et Sud. Enfin, une grande variabilité dans les concentrations de mercure dans les poils est à noter pour ces individus contemporains du Nord du Canada arctique, comme il avait été observé pour les dents des individus de cette région, reflétant ainsi des variations soit d'ordre individuel, soit une grande hétérogénéité d'ordre spatial au sein même du territoire Nord de l'Arctique canadien.

III.1.2. Comparaisons avec les autres espèces

Très peu d'informations sont disponibles concernant les niveaux d'imprégnation par le mercure dans les dents des mammifères marins. Les travaux portant sur le mercure dans les poils de ces organismes apparaissent en revanche plus nombreux et les tableaux qui suivent présentent une liste des différentes études rapportant des concentrations de mercure dans les dents (**Tableau III.3**) et dans les poils (**Tableau III.4**) de différentes espèces de mammifères marins.

Tableau III.3. Concentrations en Hg dans les dents (ng/g de poids sec) trouvées chez d'autres espèces de mammifères marins (nd = non détaillé)

Zone géographique	Espèce	Année	[Hg] ng/g ps de dent				n	Source
			Min - Max	Moyenne ± écart-type				
Canada	Bélouga (<i>Delphinapterus leucas</i>)	1993	0 - 350	98,4 ± 109		25	Outridge <i>et al.</i> , 2000, 2002	
		1450-1650	nd	5 ± 4		28	Outridge <i>et al.</i> , 2002	
	Morse (<i>Odobenus rosmarus rosmarus</i>)	1996 & 2002	10 - 189	70,9 ± 45,3		20	Kinghom <i>et al.</i> , 2008	
		1200-1500	< 2	nd		11	Outridge <i>et al.</i> , 2002	
		1988 & 1996	< 2	nd		28	Outridge <i>et al.</i> , 2002	

Tableau III.4. Concentrations en Hg dans les poils ($\mu\text{g/g ps}$) trouvées chez différentes espèces de mammifères marins de l'Arctique et d'autres régions géographiques (nd = non détaillé)

Zone géographique Région	Espèce	Année	[Hg] $\mu\text{g/g ps de poil}$			n	Source
			Min-Max	Moyenne \pm écart-type			
Canada Est	Phoque gris (<i>Halichoerus grampus</i>)	1972	1,4 - 16	nd		6	Freeman & Home, 1973
	Phoque commun (<i>Phoca vitulina</i>)	1972	1,8	1,8		1	Freeman & Home, 1973
	Phoque du Groenland (<i>Pusa groenlandica</i>)	1972	0,63 - 3,70	nd		16	Freeman & Home, 1973
Svalbard	Monse (<i>Odobenus rosmarus rosmarus</i>)	1991-1993	0,12 - 0,42	0,23 \pm 0,10		15	Wiig <i>et al.</i> , 1999
Groenland Sud	Phoque commun (<i>Phoca vitulina</i>)	2009	1,49 - 30,60	16,27 \pm 8,08		8	Cette étude, annexe 3
	Phoque barbu (<i>Erignathus barbatus</i>)	2009	1,97	1,97		1	Cette étude, annexe 3
Russie Lac Baïkal	Phoque Baïkal (<i>Phoca sibirica</i>)	1992	3 - 4,3	3,65 \pm 0,92		2	Watanabe <i>et al.</i> , 1996
	Phoque barbu (<i>Erignathus barbatus</i>)	1992	0,69 - 7,60	3,6 \pm 1,7		20	Ikemoto <i>et al.</i> , 2004
Mer Blanche	Phoque barbu (<i>Erignathus barbatus</i>)	1990-1993	0,54 - 0,92	0,78 \pm 0,21		3	Medvedev <i>et al.</i> , 1997
Asie Mer Caspienne	Phoque de la Caspienne (<i>Pusa caspica</i>)	1998	0,56-3,5	1,6 \pm 0,9		18	Ikemoto <i>et al.</i> , 2004
Antarctique	Phoque de Ross (<i>Ommatophoca rossii</i>)	2008-2009	0,48	0,48		1	Cette étude, annexe 3
	Phoque de Weddell (<i>Leptonychotes weddellii</i>)	1980s	0,55 - 0,89*	nd		3	Yamamoto <i>et al.</i> , 1987
		2002-2003	3,43 - 7,33	5,60 \pm 1,43		12	Gray <i>et al.</i> , 2008
		2008-2009	0,63 - 3,22	2,09 \pm 0,73		12	Cette étude, annexe 3
		2000-2001	0 - 10,4	nd		38	Gray <i>et al.</i> , 2008
	Phoque crabier (<i>Lobodon carcinophaga</i>)	2008-2009	0,07 - 0,99	0,26 \pm 0,25		33	Cette étude, annexe 3

* poids frais

Tableau III.4. (Suite)

Zone géographique Région	Espèce	[Hg] µg/g ps de poil				n	Source
		Année	Min-Max	Moyenne ± écart-type			
Danemark	Phoque gris (<i>Halichoerus grampus</i>)	2001-2004	4,11 - 21,03	10,11	3	Cette étude, annexe 3	
	Phoque commun (<i>Phoca vitulina</i>)	2001-2002	5,63 - 11,77	7,79	3	Cette étude, annexe 3	
Allemagne Côte Nord-ouest	Phoque commun (<i>Phoca vitulina</i>)	1988	nd	33,5 ± 38,5	47	Wenzel <i>et al.</i> , 1993	
Mer Méditerranée	Phoque moine de la Méditerranée (<i>Monachus monachus</i>)	1986-1991	5,2 - 54,3	22,4 ± 15,4	7	Yediler <i>et al.</i> , 1993	
Japon Sanriku	Otarie à fourrure du Nord (<i>Callorhinus ursinus</i>)	1997-1998	2,9 - 7,6	4,9 ± 1,1	20	Ikemoto <i>et al.</i> , 2004	
Etats-Unis Californie	Phoque commun du Pacifique (<i>Phoca vitulina richardi</i>)	2003-2005	0,41 - 92,78*	nd	239	Brookens <i>et al.</i> , 2007	
		2006	2,95 - 40,58*	nd	26	Brookens <i>et al.</i> , 2008	

* poids frais

Les rares études sur le mercure dans les dents de mammifères marins rapportent des concentrations variant de 0 à 350 ng/g ps. En ce qui concerne les poils, les concentrations observées varient de 0 à 92,8 µg/g, avec la plus forte concentration rapportée en poids frais. D'une manière générale, ces niveaux d'imprégnation en mercure apparaissent être du même ordre que ceux déterminés dans le cadre de cette étude. Toutefois, une grande variabilité dans les concentrations de mercure dans les poils peut être observée entre les espèces et les zones géographiques. Ainsi, les poils des phoques annelés de notre étude présentent des concentrations en mercure similaires ou du même ordre que celles rapportées pour les différentes espèces de phocidés en Arctique, excepté le phoque commun (*Phoca vitulina*) du Groenland qui affiche des concentrations beaucoup plus importantes que les autres espèces de ces régions. De même, les espèces provenant de zones géographiques industrialisées (Allemagne, Californie et Mer Méditerranée) présentent des niveaux d'imprégnation en mercure généralement plus importants que ceux observés pour les espèces des autres régions, y compris l'Arctique.

D'une manière générale, les concentrations de mercure obtenues dans les poils des ours polaires sont plus élevées que celles de la plupart des espèces de phocidés rapportées ici, reflétant son statut de prédateur supérieur des réseaux trophiques arctiques.

III.2. Facteurs d'influence de l'accumulation du mercure

L'étude des variations temporelles et spatiales du mercure en Arctique au travers de la détermination des niveaux d'imprégnation par ce métal des prédateurs supérieurs requiert la prise en compte des facteurs biotiques potentiels susceptibles d'influencer ces niveaux chez ces animaux ; c'est le cas notamment du sexe, de l'âge et du régime alimentaire.

III.2.1. Influence du sexe

Les résultats des analyses de covariance indiquent une absence d'influence du sexe sur les concentrations du mercure déterminées dans les dents des phoques annelés du Groenland ($n = 285$; $p = 0,73$; **Annexe 1**) et du Canada ($n = 47$; $p = 0,40$) ou encore des ours polaires de Svalbard ($n = 49$; $p = 0,62$; **Annexe 2**), du Groenland ($n = 76$; $p = 0,40$) et du Canada ($n = 42$; $p = 0,36$).

La plupart des phoques annelés de cette étude pour lesquels les poils ont été analysés en mercure sont immatures et ne permettent donc malheureusement pas de tester l'influence du facteur sexe sur les concentrations de mercure dans les poils, les différences physiologiques et hormonales ou de régimes alimentaires n'étant pas encore établies. C'est ainsi le cas des 30 individus de la région centre de l'Ouest du Groenland dont l'âge moyen est de $0,5 \pm 0,9$ ans et des 24 individus du Nord-ouest du Groenland dont la moyenne d'âge des 21 phoques pour lesquels l'âge était disponible s'élève à $0,7 \pm 1$ an. Toutefois, l'effet du facteur sexe a pu être testé sur les concentrations de mercure dans les poils de l'espèce phoque crabier, étudié dans l'**annexe 3**, révélant une absence d'influence ($n = 33$; $p = 0,62$).

Concernant les ours polaires, la plupart des ours polaires dont les poils ont été analysés dans le cadre de cette étude étaient des femelles, rendant ainsi impossible l'étude de l'effet du facteur sexe sur les concentrations de mercure dans les poils des individus de Svalbard (108 femelles et 10 individus non déterminés sur 118) et du Canada (319 femelles pour 51 mâles et 48 individus non déterminés). Toutefois, l'effet du sexe sur les concentrations de mercure dans les poils a pu être testé sur les ours du Groenland, révélant une absence d'influence sur celles-ci ($n = 104$; $p = 0,75$).

L'absence d'influence du sexe sur les concentrations de mercure dans les poils a aussi été documentée dans de précédentes études sur les phoques Baikal (*Phoca sibirica*) (Watanabe *et al.*, 1996) ou sur les ours polaires (Renzoni & Norstrom, 1990 ; Born *et al.*, 1991). Toutefois, si le sexe n'apparaît pas être un facteur qui gouverne les niveaux de mercure dans les mammifères marins (Wagemann *et al.*, 1995), et ce, quel que soit le tissu étudié ou l'espèce, il convient de noter que

des variations de concentrations de mercure dans les poils ont toutefois été rapportées entre mâles et femelles chez les pinnipèdes (Wenzel *et al.*, 1993 ; Brookens *et al.*, 2007 ; Gray *et al.*, 2008). Celles-ci peuvent refléter une différence en termes de préférences alimentaires ou de métabolisme hormonal ou autres influences physiologiques. Ainsi, les besoins énergétiques des femelles sont susceptibles de varier lors de la gestation et de la lactation et de conduire ainsi à une différence de régime alimentaire entre mâles et femelles, et donc à une variation en termes d'exposition et imprégnation par le mercure entre les sexes.

III.2.2. Influence de l'âge

Accumulation du mercure dans les dents en fonction de l'âge

Contrairement au sexe, l'âge semble être un important facteur d'influence des concentrations de mercure dans les dents. Toutefois, les profils observés de l'accumulation de mercure en fonction de l'âge dans les dents des phoques annelés (**Figure III.3, annexe 1**) et des ours polaires (**Figure III.4, annexe 2**) affichent des tendances opposées.

D'une manière générale, chez les phoques annelés, les concentrations de mercure apparaissent importantes à la naissance ainsi que dans les premières années de vie des individus, puis tendent à diminuer avec l'âge jusqu'à atteindre un plateau entre 5 et 10 ans (**Figure III.3**). Chez les ours polaires, les concentrations sont faibles à la naissance et augmentent avec les années jusqu'à l'atteinte d'un plateau au stade adulte (**Figure III.4**). Par ailleurs, une variabilité plus importante des concentrations peut être observée chez les individus les plus jeunes pour les deux espèces.

Les résultats des tests de corrélation de Pearson entre les concentrations de mercure log-transformées et l'âge sont présentés dans le **tableau III.5**.

Tableau III.5. Résultats des tests de corrélation de Pearson entre les concentrations de mercure dental log-transformées et l'âge

Espèce	Zone géographique	n	Log [Hg]/âge	
			r	p
Phoque annelé	Centre Est Groenland	170	-0,12	0,12*
	Centre Ouest Groenland	115	-0,24	0,009**
	Sud Canada	47	-0,39	0,006
Ours polaire	Svalbard	58	0,43	< 0,001
	Centre Est Groenland	77	0,69	< 0,001
	Sud Canada	18	0,42	0,08***

* pour les individus juvéniles (0-5 ans, n = 100), r = -0,22 et p = 0,026

** pour les individus juvéniles (0-5 ans, n = 102), r = -0,53 et p < 0,001

*** pour les individus de 0 à 15 ans (n = 14), r = 0,54 et p = 0,044

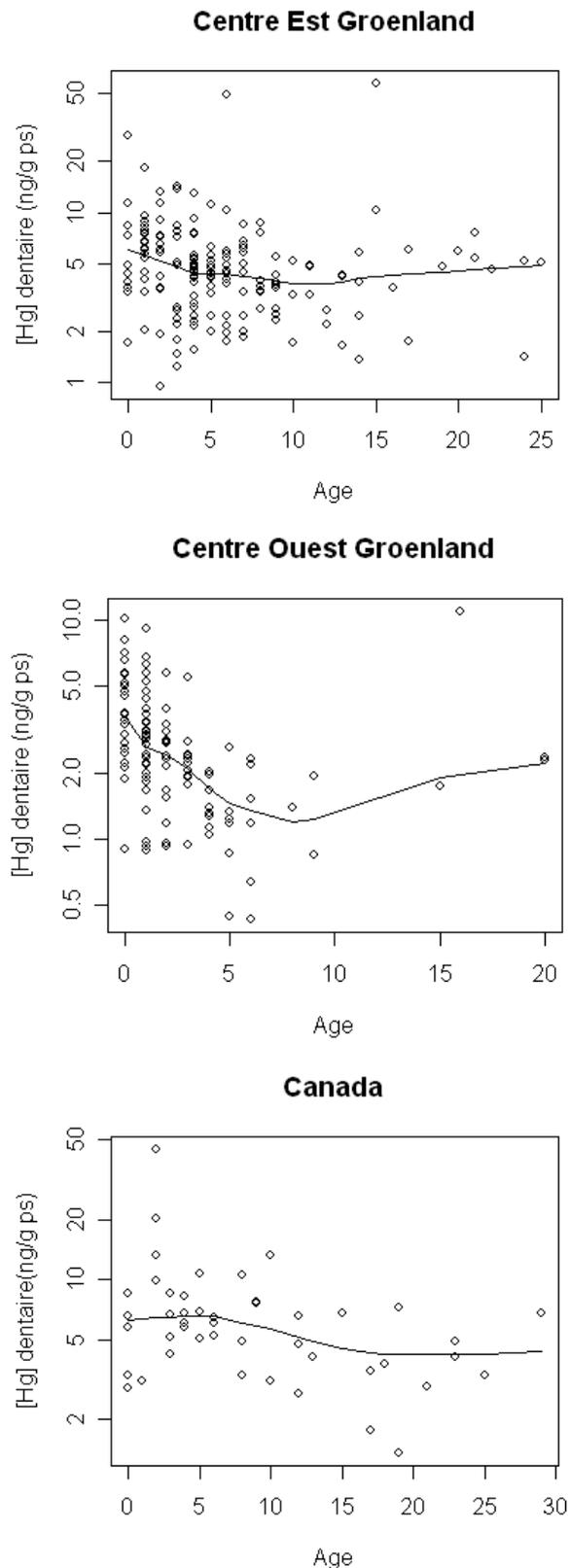


Figure III.3. Concentrations de mercure dans les dents (en ng/g ps) en fonction de l'âge (en années) chez les phoques annelés des régions centres de l'Est (n = 170) et de l'Ouest du Groenland (n = 115) et du Canada (n = 47). Les courbes sont des LOWESS smoother basées sur l'algorithme LOWESS et représentant les tendances non-linéaires des données. Les axes des ordonnées sont gradués en échelle logarithmique.

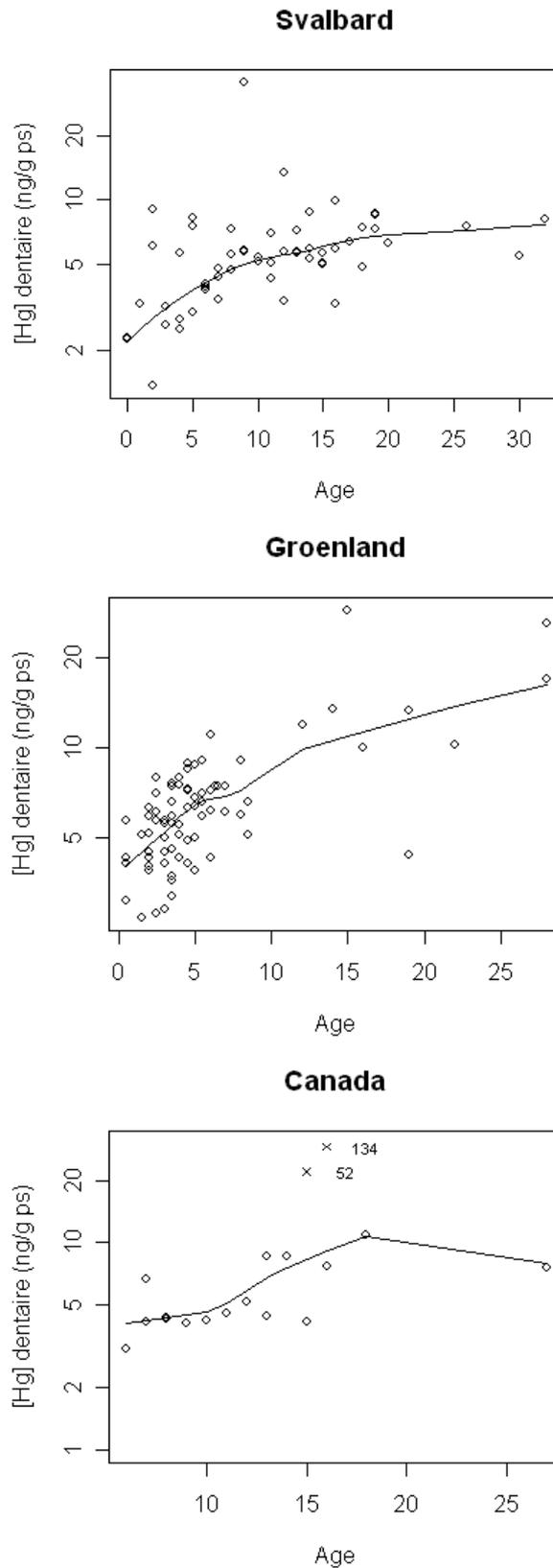


Figure III.4. Concentrations de mercure dans les dents (ng/g ps) en fonction de l'âge (en années) chez les ours polaires de Svalbard (n = 58), du Groenland (n = 77) et du Canada (n = 18). Les courbes sont des LOWESS smoother basées sur l'algorithme LOWESS et représentant les tendances non-linéaires des données. Les axes des ordonnées sont gradués en échelle logarithmique.

Comme vu précédemment, les dents des mammifères marins se minéralisent tout au long de la vie des individus par dépôts annuels de GLG ou Growth Layer Groups (Perrin & Myrick, 1980 ; Miyazaki, 2002). Durant la formation des dents, le mercure est alors apporté par le sang et incorporé directement dans les GLG à partir de celui-ci (Haller *et al.*, 2003). Par la suite, cet élément n'est généralement pas remobilisé (Eide *et al.*, 1993 ; Tvinnereim *et al.*, 2000). Ainsi, les concentrations de mercure déterminées dans les dents reflètent, en théorie, une exposition moyenne au mercure à l'échelle de la vie des animaux.

Toutefois, le tissu dentaire ne semble pas se développer au même stade de vie selon les espèces. Ainsi, alors que la minéralisation des dents permanentes commencerait au stade fœtal chez les phoques annelés (Reeves *et al.*, 1992 ; Stewart *et al.*, 1998), celle-ci semblerait se produire à un stade plus avancé voire au stade postnatal chez les ours polaires. En effet, Kenny & Bickel (2005) ont suivi le développement d'un ours polaire en captivité et ont observé qu'à l'âge de 6 mois, cet ourson était toujours en possession de certaines de ses dents de lait.

Or, le mercure est connu pour être transféré de la mère vers le fœtus par le placenta et vers le nouveau-né lors de la lactation (WHO, 1990 ; Grandjean *et al.*, 1994, 2005). Ces deux transferts ont été mis en évidence chez les phoques par Wagemann *et al.* (1988). Par ailleurs, ces auteurs rapportent que les phoques juvéniles du Groenland (*Phoca groenlandica*) ont acquis la plupart de leur mercure (75-80%) durant la gestation via le transfert placentaire du méthylmercure. Ainsi, dans cette étude, les concentrations de mercure plus importantes trouvées chez les nouveau-nés et les jeunes phoques annelés comparés aux individus plus âgés pourraient résulter du transfert prénatal du mercure de la mère vers le fœtus. L'exposition ultérieure des jeunes individus au mercure alimentaire demeurant plus faible comparée à cette « décharge » de mercure maternel au stade fœtal, le mercure acquis au stade fœtal serait alors progressivement dilué avec le dépôt successif des GLG.

Cette hypothèse semble être validée avec les profils d'isotopes stables d'azote en fonction de l'âge analysés dans les dents des phoques annelés. En effet, les signatures isotopiques d'azote ont un profil similaire à celui du mercure précédemment observé dans les dents de ces individus, avec des valeurs isotopiques importantes enregistrées chez les nouveau-nés et les individus les plus jeunes reflétant leurs positions de consommateur en tant que fœtus par rapport à leur mère (**Figure III.5, annexe 1**).

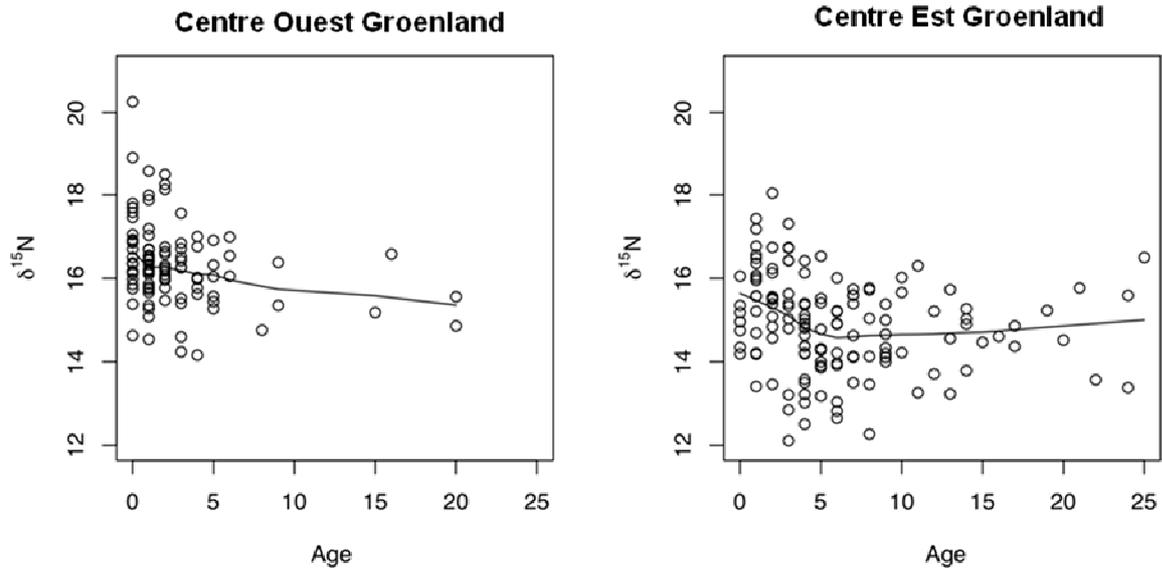


Figure III.5. Rapports isotopiques d'azote (en ‰) en fonction de l'âge (en années) dans les dents des phoques annelés des régions centres de l'Ouest du Groenland (n = 101) et de l'Est du Groenland (n = 137). Les courbes sont des LOWESS smoother basées sur l'algorithme LOWESS et représentant les tendances non-linéaires des données.

La tendance positive à l'accumulation du mercure avec l'âge observée chez l'ours polaire pourrait alors s'expliquer par le fait que ce sont les dents définitives qui sont analysées. Or, les ours polaires conservent leur dentition de lait jusqu'à un stade fœtal très avancé voire postnatal et la « décharge » maternelle de mercure à l'état fœtal concernerait alors les dents de lait de ces animaux, expliquant ainsi les concentrations faibles de mercure observées dans les dents définitives analysées chez les nouveau-nés et les individus immatures. De la même manière, aucune relation entre les rapports isotopiques d'azote et l'âge n'est observée dans les dents des ours polaires (**Figure III.6, annexe 2**).

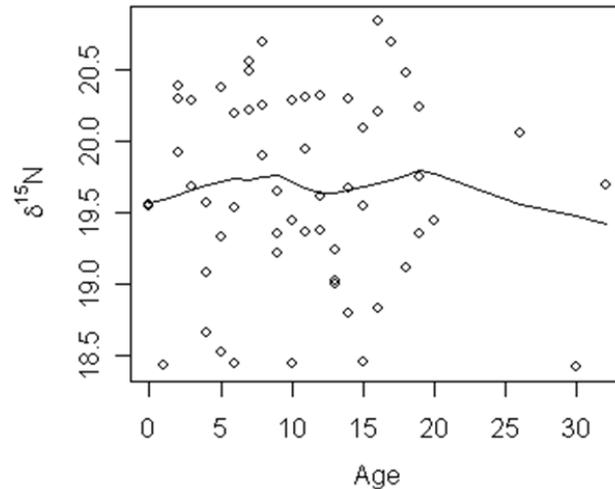


Figure III.6. Rapports isotopiques d'azote (en ‰) en fonction de l'âge (en années) dans les dents des ours polaires de Svalbard (n = 58). La courbe est un LOWESS smoother basée sur l'algorithme LOWESS et représentant les tendances non-linéaires des données.

Dans la littérature existante, les résultats sur l'accumulation du mercure dans les dents avec l'âge sont contradictoires. Ainsi, une corrélation positive entre l'âge et les concentrations de mercure a été observée dans les dents des bélougas (Outridge *et al.*, 2000, 2002) et dans celles de phoques annelés de l'époque contemporaine (Outridge *et al.*, 2009). En revanche, aucune corrélation n'a été trouvée dans les dents des morses (Outridge *et al.*, 2002). Cette différence dans les profils d'accumulation du mercure dans les dents reste difficilement explicable.

Accumulation du mercure dans les poils en fonction de l'âge

Comme mentionné précédemment, les phoques annelés pour lesquels les poils ont été analysés sont pour la plupart immatures, ce qui rend ainsi impossible l'étude de l'influence de l'âge sur les concentrations de mercure dans cette espèce. Toutefois, l'influence de l'âge a pu être observée au travers de la constitution de classes d'âge, *i.e.* nouveau-né, juvénile et adulte, chez les phoques annelés et les individus de trois autres espèces, *i.e.* phoque commun (*Phoca vitulina*), phoque crabier (*Lobodon carcinophaga*) et phoque de Weddell (*Leptonychotes weddellii*). Les concentrations de mercure dans les poils de ces quatre espèces de pinnipèdes sont différentes entre les classes d'âge, avec des niveaux de mercure généralement plus élevés chez les adultes par rapport aux juvéniles (**Figure III.7, annexe 3**). Cependant, cette différence observée n'a pu être confirmée statistiquement que pour les phoques crabiers (n = 33 ; p < 0,001), aucune différence significative n'ayant été obtenue pour les phoques annelés (n = 24 ; p = 0,09) ou pour les phoques de Weddell (n = 12 ; p = 0,23), probablement en raison des faibles effectifs représentant certaines

classes d'âges, associés à une grande variabilité dans les concentrations de mercure chez les individus juvéniles pour ces deux espèces. Enfin, la différence entre les classes d'âge n'a pu être testée pour les phoques communs de par les faibles effectifs des nouveau-nés et des individus immatures.

Une différence similaire dans l'imprégnation par le mercure entre les différentes classes d'âge a précédemment été rapportée dans les poils des phoques annelés (Medvedev *et al.*, 1997) et des phoques communs (Wenzel *et al.*, 1993 ; Brookens *et al.*, 2007).

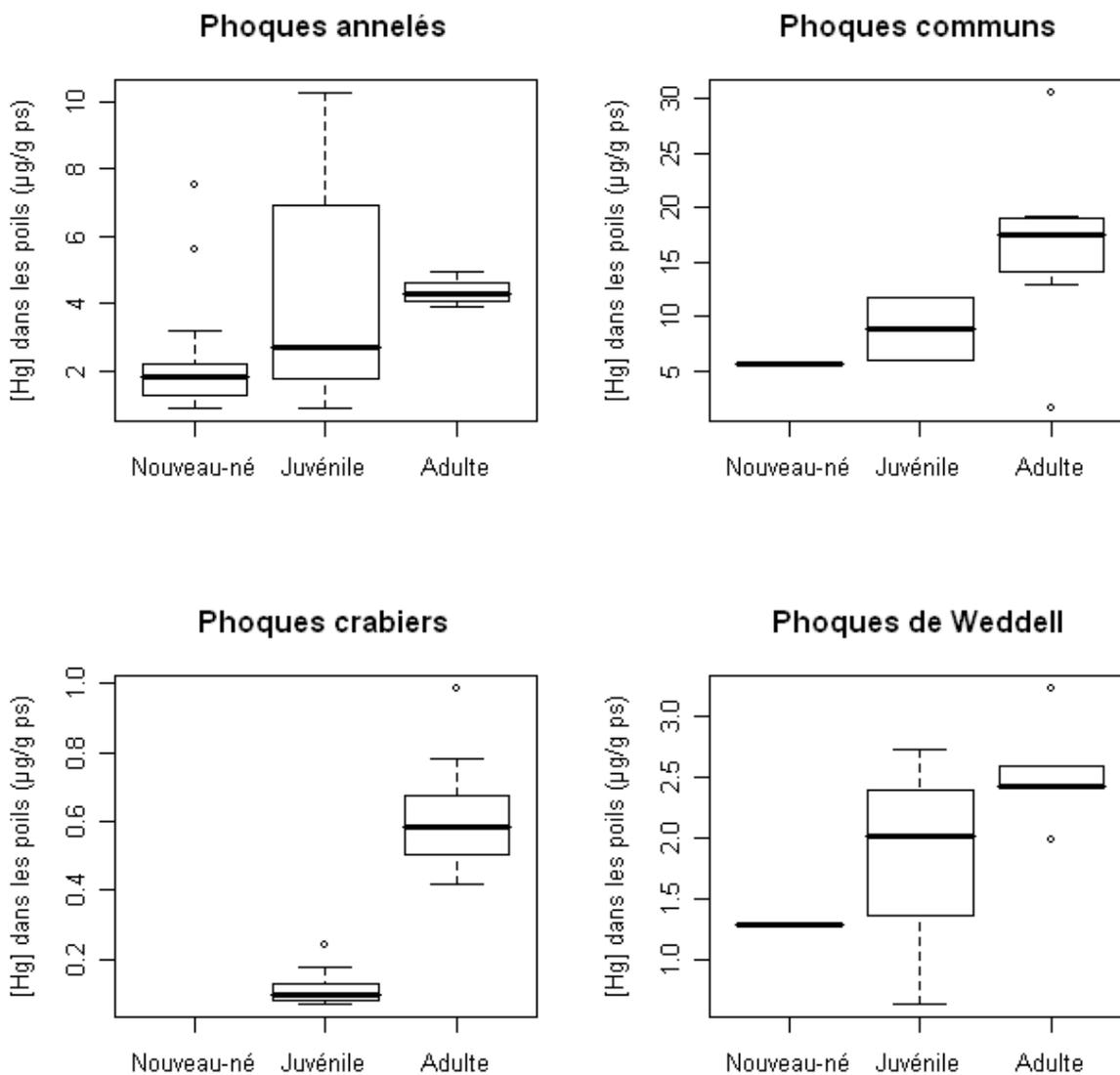


Figure III.7. Comparaison des niveaux de mercure (en µg/g ps) déterminés dans les poils d'individus de différentes classes d'âge (nouveau-né, juvénile et adulte) pour les phoques annelés (n = 24), les phoques communs (n = 10), les phoques crabiers (n = 33) et les phoques de Weddell (n = 12). Les barres verticales aux extrémités des boîtes représentent les valeurs maximales et minimales, le trait en gras, la valeur médiane, tandis que les points représentent les individus détectés comme outliers.

De nombreuses études ont précédemment rapporté une augmentation des quantités de mercure avec l'âge dans le foie des pinnipèdes (Wagemann & Muir, 1984 ; Wagemann *et al.*, 1996 ; Dietz *et al.*, 1998b ; Riget & Dietz, 2000), le foie étant l'organe d'accumulation de ce métal chez les mammifères marins en général. De la même manière, l'augmentation des concentrations de mercure avec l'âge a été observée dans le rein et le foie de l'ours polaire (Norstrom *et al.*, 1986 ; Braune *et al.*, 1991 ; Dietz *et al.*, 1995, 2000b). En effet, les quantités de mercure assimilé augmentent progressivement avec la croissance de l'animal, avec la quantité de nourriture et la taille des proies ingérées (André *et al.*, 1990). Acheminé vers les différents organes comme le foie, ce mercure assimilé n'est pas cumulatif dans le sang. Or, le mercure contenu dans le poil reflète le mercure présent dans le sang au moment de la formation du poil et résultant de l'ingestion et de l'assimilation récente de la nourriture (Eaton & Farant, 1982). Ainsi, les variations de concentrations en mercure observées entre juvéniles et adultes dans les quatre espèces de pinnipèdes dans notre étude tendraient à refléter une différence dans les préférences alimentaires entre les différentes classes d'âge chez ces espèces et non une accumulation du mercure avec l'âge à proprement dite.

Les variations observées dans les signatures isotopiques d'azote et de carbone dans les poils de ces mêmes individus dénotent une grande variabilité interindividuelle dans les stratégies alimentaires ou dans les zones d'alimentation mais tendent toutefois à confirmer cette hypothèse d'une différence en termes de stratégie alimentaire, et donc d'exposition au mercure, entre les juvéniles et les adultes chez ces différentes espèces de pinnipèdes (**Figure III.8, annexe 3**), comme il a par ailleurs pu être décrit dans d'autres études (Lowry *et al.*, 1980 ; Reeves *et al.*, 1992 ; Burns *et al.*, 1998 ; Holst *et al.*, 2001 ; Born *et al.*, 2004).

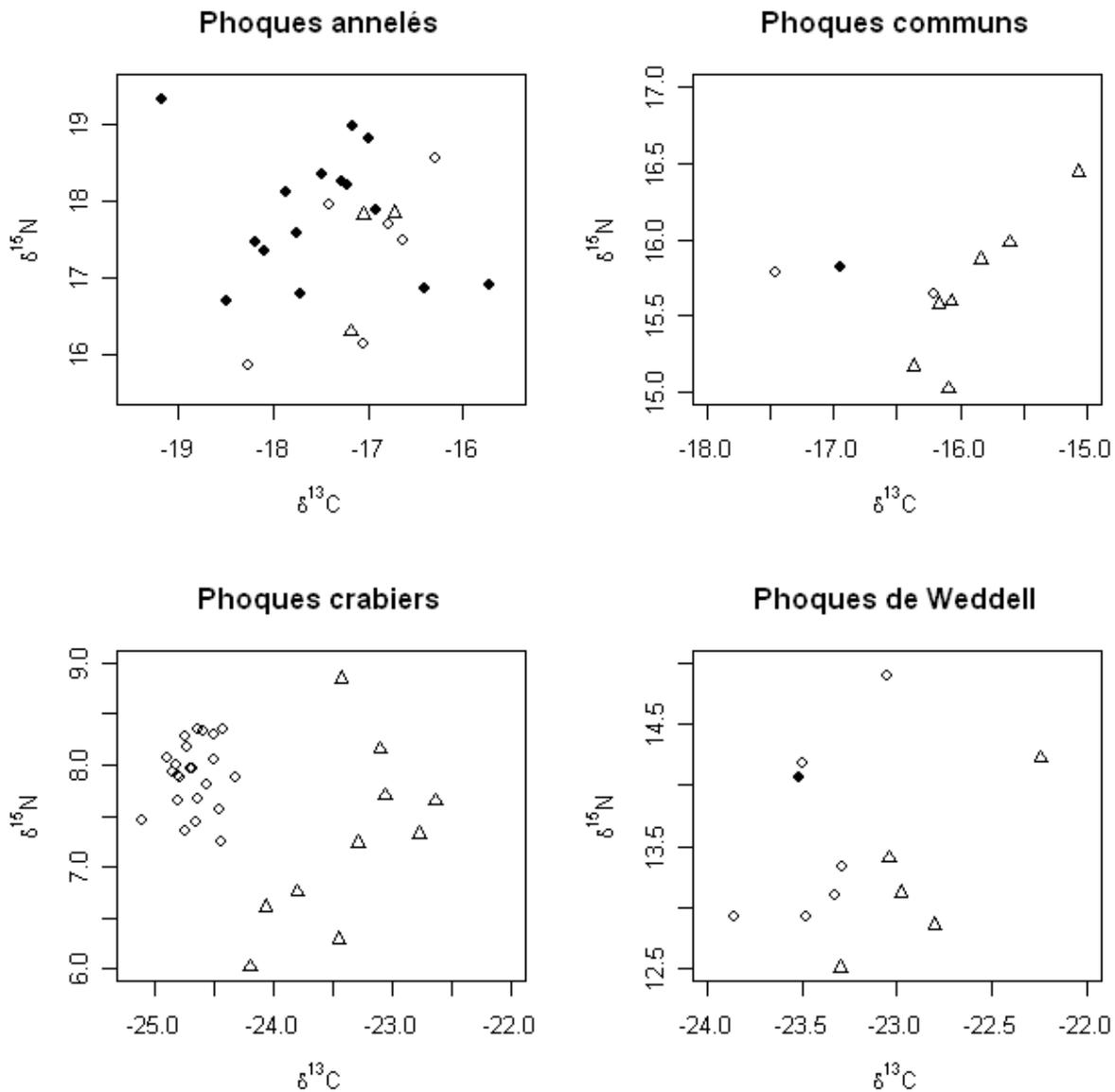


Figure III.8. Rapports isotopiques d'azote et de carbone (en ‰) observés dans les poils d'individus de différentes classes d'âge (cercle plein = nouveau-né, cercle vide = juvénile, triangle = adulte) pour les phoques annelés (n = 24), les phoques communs (n = 10), les phoques crabiers (n = 33) et les phoques de Weddell (n = 12).

Chez les ours polaires, la plupart des prélèvements de Svalbard et du Canada ayant été réalisés sur des individus d'âge supérieur à 4 ans, et très fréquemment inférieur à 15 ans, l'influence de l'âge sur les concentrations de mercure n'a pu être étudiée que sur les individus du Groenland, les seuls dont les âges ont pu être estimés (**Figure III.9**). Ainsi, il convient de noter que certains individus, dont l'âge avait été estimé comme supérieur à 15 ans, sont indiqués sur le graphe comme âgés de 15 ans. La figure illustre une augmentation des concentrations dans les premières années de la vie des ours et un plateau à partir de 4-5 ans.

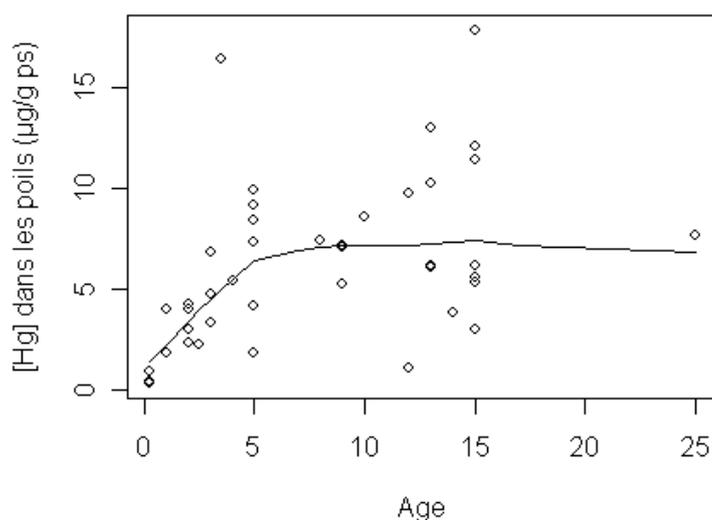


Figure III.9. Concentrations du mercure dans les poils (en $\mu\text{g/g ps}$) en fonction d'un âge estimé (en années) chez les ours polaires de l'Est du Groenland ($n = 42$). La courbe est un LOWESS smoother basée sur l'algorithme LOWESS et représentant les tendances non-linéaires des données.

Ainsi, comme pour les différentes espèces de pinnipèdes, ce profil d'accumulation du mercure dans les poils tend à refléter une différence de régime alimentaire aux différents stades de vie chez cette espèce. En effet, les faibles concentrations de mercure observées à la naissance reflètent la seule nourriture alors assimilée par les nouveau-nés au moment de la formation de leur pelage, *i.e.* le lait maternel. Par la suite, l'augmentation des concentrations de mercure jusqu'à environ 5 ans peut s'expliquer par le fait que les oursons continuent de s'alimenter principalement du lait maternel riche en graisses, en incluant toutefois de nouveaux items dans leur alimentation, tels que les phoques, résultant de la pratique de la chasse aux côtés de la mère. Par ailleurs, il a été décrit que l'efficacité avec laquelle les ours polaires immatures chassent les phoques dans un premier temps était moindre que celle des adultes et que ces individus pouvaient ainsi être amenés à se nourrir sur des charognes les premières années (Stirling & Latour, 1978).

Les résultats de cette étude sont en accord avec ceux d'Eaton & Farant (1982) qui rapportent des concentrations de mercure relativement faibles chez les oursons ($<1 \mu\text{g/g}$) des régions arctiques canadiennes. Par ailleurs, Born *et al.* (1991) décrivent eux aussi des concentrations faibles de mercure dans les poils des nouveau-nés et des oursons et rapportent une absence d'influence de l'âge sur les concentrations de mercure dans les poils des ours polaires après exclusion de ces individus de leurs analyses.

III.2.3. Influence du régime alimentaire

Trois voies principales d'exposition du mercure chez les mammifères marins ont été décrites par Law (1996) :

- *via* le placenta avant la naissance
- *via* le lait lors de l'allaitement
- *via* l'alimentation

Ainsi, après le sevrage, l'exposition d'un mammifère marin au mercure semble se produire principalement au travers de son alimentation, et le contenu des tissus en mercure n'est alors que le reflet de la balance entre ingestion et élimination.

Des variations de régime alimentaire avec l'âge ont été rapportées chez le phoque annelé (Lowry *et al.*, 1980 ; Holst *et al.*, 2001 ; Born *et al.*, 2004) et d'autres espèces de pinnipèdes (Burns *et al.*, 1998 ; **Annexe 3**). Ces différences peuvent s'expliquer par des capacités de plongée plus réduites ou la consommation de proies plus petites par les jeunes individus, ainsi que par des besoins physiologiques qui diffèrent entre les individus juvéniles et adultes (Reeves *et al.*, 1992 ; Holst *et al.*, 2001). Par ailleurs, certaines espèces de mammifères marins présentent aussi des variations dans leur comportement alimentaire entre les deux sexes (Caurant, 1994). Celles-ci résultent principalement d'une différence dans les besoins énergétiques entre les mâles et les femelles, tout particulièrement lors de la gestation et de la lactation pour les femelles, et sont généralement accentuées chez les espèces qui présentent un dimorphisme important pouvant induire une dilution des concentrations chez les individus les plus gros.

Dans le milieu aquatique, le mercure inorganique est méthylyé pour donner des composés organiques, en l'occurrence le méthylmercure, à la biodisponibilité très élevée. Absorbé ou adsorbé par le plancton, le méthylmercure, alors transféré à la chaîne alimentaire, se retrouve être la forme principale du mercure accumulé dans les poissons (95-99% ; Bloom, 1992) et les céphalopodes (70-90% ; Bustamante *et al.*, 2006). Du reste, cet élément est connu pour être biomagnifié progressivement vers les niveaux trophiques les plus élevés (Atwell *et al.*, 1998 ; Rigét *et al.*, 2007b) et les concentrations de mercure dans les organismes sont ainsi fonction de leur régime alimentaire, qui conditionne l'exposition, et de leur niveau trophique.

La détermination des isotopes stables de l'azote, méthode communément utilisée pour investiguer les relations et les niveaux trophiques, a ainsi permis d'étudier et de mettre en évidence la bioamplification du mercure, entre autres contaminants, dans les chaînes alimentaires de

l'écosystème arctique (Atwell *et al.*, 1998 ; Hobson *et al.*, 2002 ; Campbell *et al.*, 2005 ; Rigét *et al.*, 2007b ; Jæger *et al.*, 2009).

Toutefois, la bioamplification du mercure est difficilement détectable au sein d'une même espèce, les variations de régime alimentaire intraspécifiques étant rarement de l'ordre d'un ou plusieurs niveaux trophiques. Elle est principalement observée interspécifiquement ou plus largement à l'échelle d'un réseau trophique où plusieurs niveaux trophiques sont alors représentés. Ainsi, Jæger *et al.* (2009) ne rapportent aucune corrélation entre les concentrations de mercure et les rapports isotopiques d'azote à un niveau intraspécifique au sein de la chaîne alimentaire de Svalbard, du copépode aux oiseaux marins, mais observent une corrélation significative quand l'ensemble des espèces d'oiseaux marins est considéré.

De même, l'étude des concentrations de mercure et des rapports isotopiques d'azote dans les dents des phoques annelés des deux régions centres de l'Est et de l'Ouest du Groenland ne montre aucune corrélation lorsque le test est réalisé sur les individus d'une seule région ($p = 0,87$ et $p = 0,21$; respectivement), tandis qu'une corrélation significative est observée lorsque le test porte sur l'ensemble des individus ($p < 0,01$) (**Annexe 1**).

De la même manière, les résultats de notre étude montrent une corrélation entre les concentrations de mercure (transformées en log) et les valeurs d'isotopes stables d'azote pour un ensemble d'espèces de pinnipèdes aux régimes alimentaires variés ($r = 0,78$; $p < 0,001$; **Figure III.10 ; annexe 3**). Ainsi, les concentrations de mercure déterminées dans les poils de ces espèces augmentent avec les signatures d'isotopes stables, *i.e.* les niveaux trophiques de ces différentes espèces. Toutefois, il convient de noter que cette étude compare différentes espèces de pinnipèdes provenant de trois écosystèmes différents, Groenland, Danemark et Antarctique. Or, les facteurs d'influence des valeurs d'isotopes stables, biotiques et abiotiques, sont nombreux ; à titre d'exemple, les valeurs isotopiques d'azote tendent à varier à la base des chaînes alimentaires d'un écosystème à l'autre (Cabana & Rasmussen, 1996), tandis que les signatures isotopiques de carbone du plancton varient avec la latitude (Rau *et al.*, 1982).

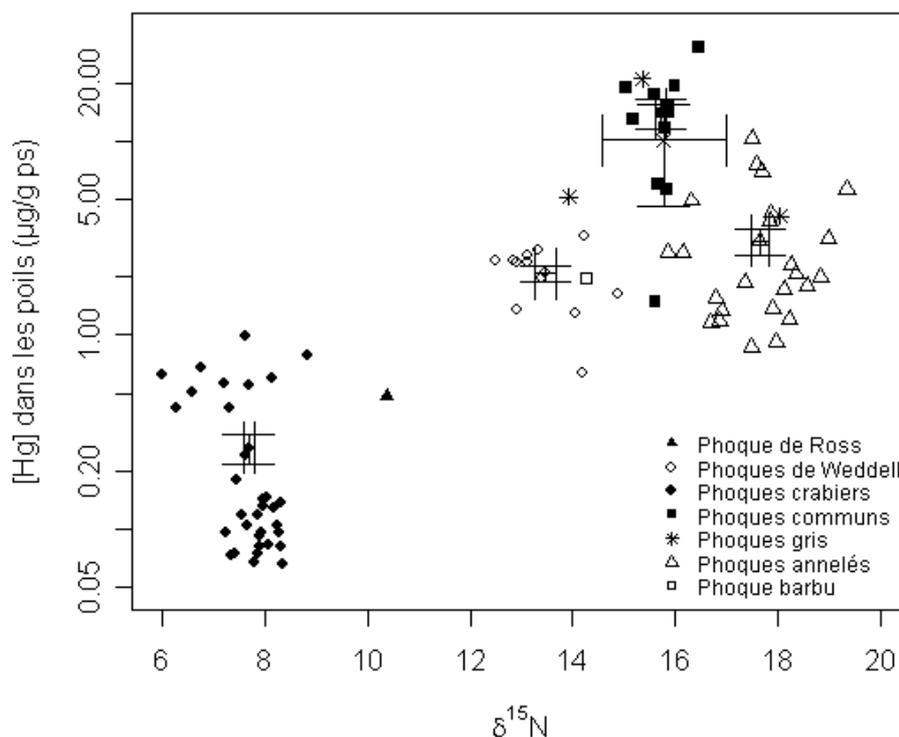


Figure III.10. Relation entre les concentrations de mercure ($\mu\text{g/g ps}$) et les rapports isotopiques d'azote (%) dans les poils d'un phoque de Ross ($n = 1$), de phoques de Weddell ($n = 12$), de phoques crabiers ($n = 33$), de phoques communs ($n = 11$), de phoques gris ($n = 3$), de phoques annelés ($n = 24$) et d'un phoque barbu ($n = 1$) de trois zones géographiques distinctes, Groenland, Danemark et Antarctique. Les barres représentent les erreurs standards des moyennes des concentrations. L'axe des ordonnées est gradué en échelle logarithmique.

Ainsi, au vu de l'influence de l'alimentation sur l'exposition d'un organisme au mercure et de l'âge sur les préférences ou les stratégies alimentaires de celui-ci, la comparaison des niveaux de mercure entre les ours polaires et les phoques annelés ainsi que l'investigation des variations de mercure dans le temps ou l'espace chez ces deux espèces, implique la prise en compte de l'âge comme covariable dans les analyses, ou encore, la sélection d'une classe d'âge au préalable.

La comparaison des concentrations de mercure dans les dents des deux espèces a ainsi été réalisée sur des individus âgés d'au moins 5 ans pour limiter l'influence de tous transferts prénataux (cf. paragraphe III.2.2) et les moyennes d'âges résultantes pour chacune des deux espèces ne diffèrent ni pour les individus de l'Est du Groenland ($t = -0,8$; $p = 0,4$), ni pour ceux du Canada ($t = 0,8$; $p = 0,4$). Par ailleurs, les individus ours polaires et phoques annelés de la région centrale de l'Est du Groenland proviennent de la même période, de 1999 à 2001, tandis que les ceux de la région du Sud du Canada ont été prélevés dans les années 2009 et 2000 respectivement, ce qui permet de limiter tout effet temporel potentiel dans la détermination de ces niveaux de mercure. Les résultats des t-tests comparant les concentrations (log transformées) entre les deux

espèces révèlent une différence significative pour les individus de l'Est du Groenland ($t = -5$; $p < 0,001$) tandis qu'aucune différence n'a été détectée pour ceux de la région Sud du Canada ($t = -1,4$; $p = 0,16$) (**Figure III.11**).

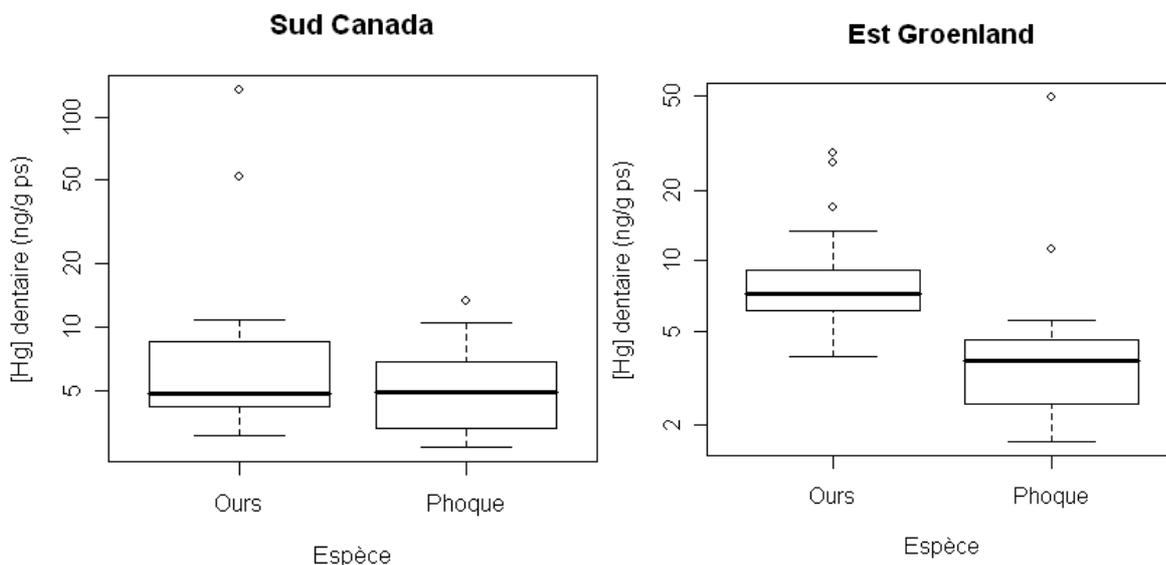


Figure III.11. Comparaison des niveaux de mercure (en ng/g ps) dans les dents des ours polaires et des phoques annelés d'un âge supérieur à 4 ans, du Sud de l'Arctique canadien de 2000 et 2009 (à gauche, $n = 18$ pour les ours, $n = 16$ pour les phoques) et de l'Est du Groenland entre 1999 et 2001 (à droite, $n = 37$ pour les ours, $n = 28$ pour les phoques). Les barres verticales aux extrémités des boîtes représentent les valeurs maximales et minimales, le trait en gras, la valeur médiane, tandis que les points représentent les individus détectés comme outliers. Les axes des ordonnées sont gradués en échelle logarithmique.

Dans l'Est du Groenland, l'ours polaire présente des concentrations de mercure dans les dents plus importantes que les phoques annelés; toutefois, les concentrations observées chez ces deux espèces dans la région Sud du Canada sont similaires. Ces niveaux d'imprégnation en mercure similaires pourraient être liés au fait que l'ours polaire se nourrit préférentiellement des graisses des phoques, un tissu qui présente des concentrations relativement faibles en mercure comparativement au muscle ou au foie chez les pinnipèdes en général (Johansen *et al.*, 1980 ; Yamamoto *et al.*, 1987 ; Watanabe *et al.*, 1996). Cependant, la différence observée dans les niveaux de mercure des individus provenant du Groenland, ainsi que la bioamplification avérée du mercure dans les chaînes alimentaires arctiques (**Figure III.12**) suggèrent que l'absence de différence entre ces deux espèces au Sud de l'Arctique canadien serait liée aux individus de cette zone géographique en particulier. Ainsi, dans la baie d'Hudson, la région d'où proviennent ces individus, la banquise disparaît complètement en été, forçant alors les ours polaires à passer plusieurs mois à terre. Durant cette période, les individus n'ont plus accès à leur ressource principale, le phoque (Derocher & Stirling, 1990) et sont alors amenés à se nourrir de végétaux et de charognes (Derocher *et al.*,

1993). Ainsi, les ours de cette région se nourrissant sur des niveaux trophiques relativement bas une partie de l'année, leur exposition alimentaire annuelle au mercure résultante tendrait alors à être, d'une manière générale, inférieure à celle des ours des autres régions de l'Arctique.

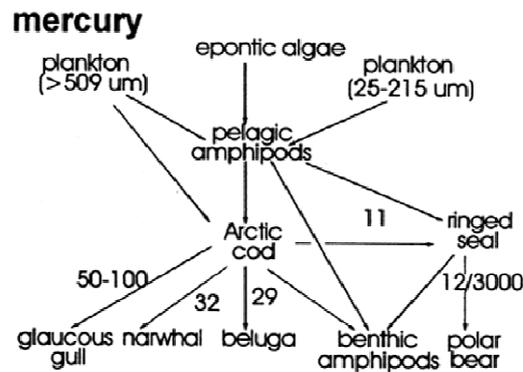


Figure III.12. Bioamplification du mercure dans le réseau alimentaire marin Arctique. Les facteurs indiqués reposent sur des concentrations en poids sec déterminées dans l'ensemble de l'organisme pour invertébrés et poissons et en poids frais dans le muscle pour les poissons et les prédateurs supérieurs, excepté pour l'ours polaire pour lequel le foie a été utilisé à la place du muscle (d'après Muir *et al.*, 1999).

TENDANCES SPATIALES DU MERCURE EN ARCTIQUE

III.3. Étudier les variations spatiales du mercure en Arctique

L'objectif des études sur les variations spatiales du mercure dans l'écosystème arctique est de mieux comprendre les sources, les voies de transport et le devenir de ce métal suite à l'émission de celui-ci dans l'environnement. Ainsi, les régions où l'exposition humaine au mercure est la plus importante peuvent être identifiées, permettant alors de prévenir les potentiels effets de ce mercure sur ces populations locales et d'une manière générale, sur l'écosystème affecté.

L'utilisation d'espèces relativement sédentaires pour un suivi spatial limite les différences d'exposition liées aux déplacements ou aux migrations des organismes étudiés. Des différences géographiques locales mineures peuvent cependant conduire à des niveaux d'imprégnation par le mercure différents chez ces espèces.

L'ours polaire et le phoque annelé, à la distribution circumpolaire, sont deux espèces clés utilisées pour l'étude des variations spatiales de divers contaminants en Arctique, et notamment du mercure (Dietz *et al.*, 1998a ; Ford *et al.*, 2005).

Le régime alimentaire étant le facteur essentiel influençant les concentrations de mercure chez les mammifères marins (Aguilar *et al.*, 1999 ; Bowles, 1999), les variations spatiales du mercure dans un organisme vont être soit le reflet de variations intraspécifiques des habitudes alimentaires, soit celui de différences dans les concentrations environnementales du mercure.

Ainsi, la détermination des rapports isotopiques d'azote et de carbone apparaît comme essentielle dans l'interprétation de tendances spatiales de mercure, informant sur une éventuelle différence de régime alimentaire chez l'espèce étudiée entre différentes zones géographiques. Toutefois, l'utilisation de cette méthode implique les conditions préalables importantes que la longueur des chaînes alimentaires d'une région à l'autre soit relativement similaire et que la signature isotopique d'azote et de carbone à la base de la chaîne alimentaire soit identique.

III.4. Variations spatiales du mercure en Arctique

III.4.1. Étude des phoques annelés

L'étude des variations spatiales des concentrations de mercure chez les phoques annelés s'est limitée aux individus prélevés entre 1990 et 2000 afin d'éviter toutes variations de ces concentrations liées à un effet temporel. La **figure III.13** présente les niveaux de mercure dans les dents des phoques annelés du Sud de l'Arctique canadien et des régions centres de l'Est et de l'Ouest du Groenland. Une différence significative dans les concentrations de mercure (transformées en log) a été trouvée entre les individus de ces trois régions ($n = 143$; $F = 61,4$; $p < 0,001$) avec les niveaux les plus importants observés pour les phoques annelés de l'Arctique canadien et les plus faibles pour ceux de l'Ouest du Groenland.

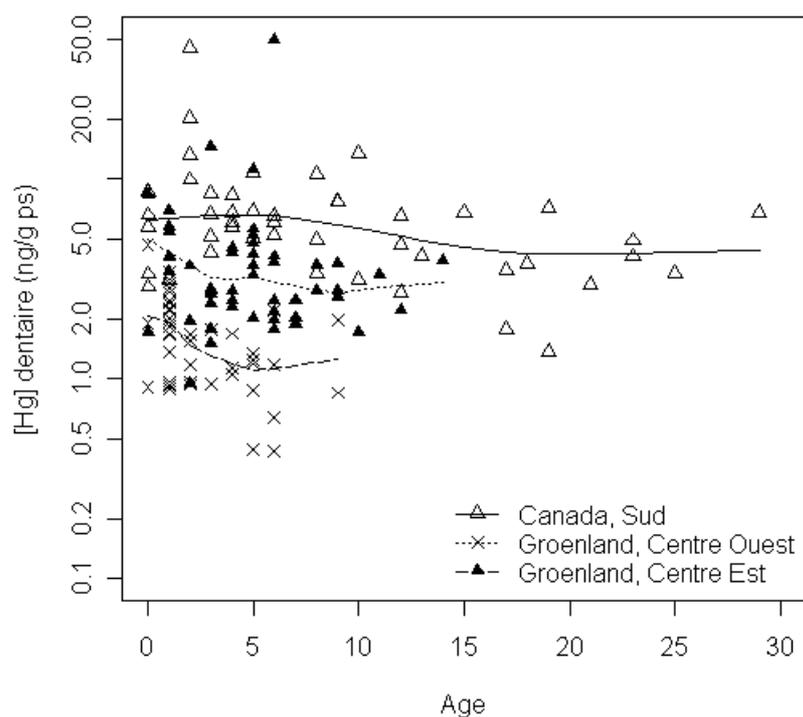


Figure III.13. Concentrations du mercure dans les dents (en ng/g ps) en fonction de l'âge (en années) chez les phoques annelés du Canada ($n = 47$), des régions centres de l'Ouest ($n = 44$) et de l'Est du Groenland ($n = 52$). Les courbes sont des LOWESS smoother basées sur l'algorithme LOWESS et représentant les tendances non-linéaires des données. L'axe des ordonnées est gradué en échelle logarithmique.

III.4.2. Étude des ours polaires

La **figure III.14** présente les niveaux de mercure dentaire pour les ours polaires de la région Sud de l'Arctique canadien, de l'Est du Groenland et de Svalbard. Seuls les ours polaires entre 1990 et 2009 ont été sélectionnés afin de limiter tout effet potentiel de variations temporelles dans les niveaux de mercure. Une différence significative dans les concentrations de mercure (transformées en log) a été détectée entre les individus des différentes régions ($n = 112$; $F = 18,9$; $p < 0,001$) ; un test de Tukey *post-hoc* montre que ces différences sont significatives entre les ours polaires de Svalbard et ceux du Canada et du Groenland ($p < 0,001$), mais pas entre les individus du Sud de l'Arctique canadien et ceux de l'Est du Groenland ($p = 0,47$).

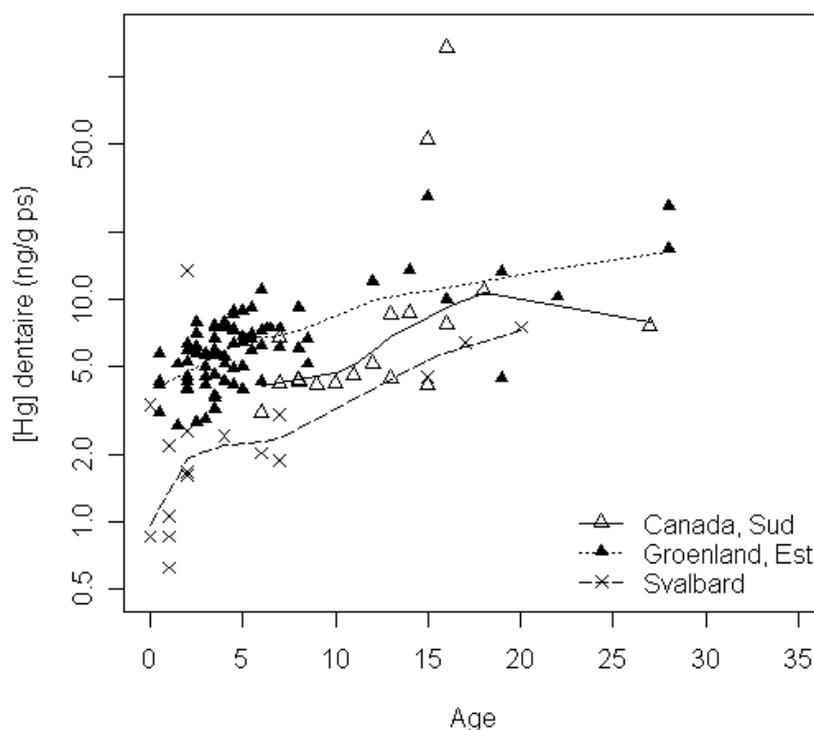


Figure III.14. Concentrations du mercure dans les dents (en ng/g ps) en fonction de l'âge (en années) chez les ours polaires de la région Sud de l'Arctique canadien ($n = 18$), de l'Est du Groenland ($n = 77$) et de Svalbard ($n = 17$). Les courbes sont des LOWESS smoother basées sur l'algorithme LOWESS et représentant les tendances non-linéaires des données. L'axe des ordonnées est gradué en échelle logarithmique.

La **figure III.15** présente les niveaux de mercure déterminés dans les poils pour les ours polaires des régions Nord et Sud de l'Arctique canadien, Nord-ouest, centre Ouest et Est du Groenland et de Svalbard, pour la période temporelle de 1990 à 2009. L'âge n'étant toutefois pas

disponible pour l'ensemble des individus, les niveaux de mercure sont alors présentés sous forme de boxplot sans tenir compte de ce facteur.

Une différence significative dans les concentrations de mercure (transformées en log) a été trouvée entre les individus des différentes régions ($n = 666$; $F = 285,7$; $p < 0,001$), avec des niveaux significativement plus importants observés pour les individus de la région Nord de l'Arctique canadien (moyenne de $17,19 \pm 13,05 \mu\text{g/g ps}$) et des niveaux significativement plus faibles pour ceux de Svalbard (moyenne de $1,85 \pm 0,6 \mu\text{g/g ps}$). Un test de Tukey a montré que les ours polaires de la région centre de l'Ouest du Groenland ne présentaient pas de différences dans les concentrations de mercure avec ceux de l'Est ($p = 0,98$) ou du Nord-ouest du Groenland ($p = 0,18$), et avec ceux de la région Sud de l'Arctique canadien ($p = 0,63$). Enfin, aucune différence n'a été détectée entre les individus de l'Est du Groenland et ceux du Sud de l'Arctique canadien ($p = 0,40$).

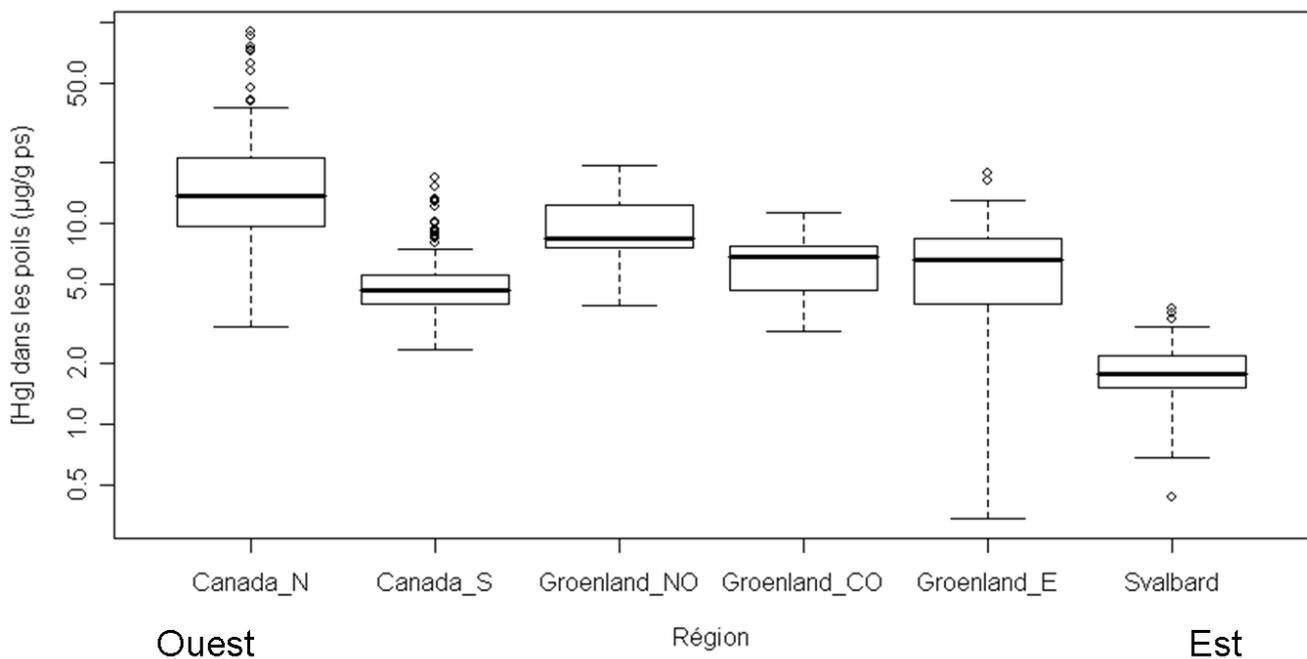
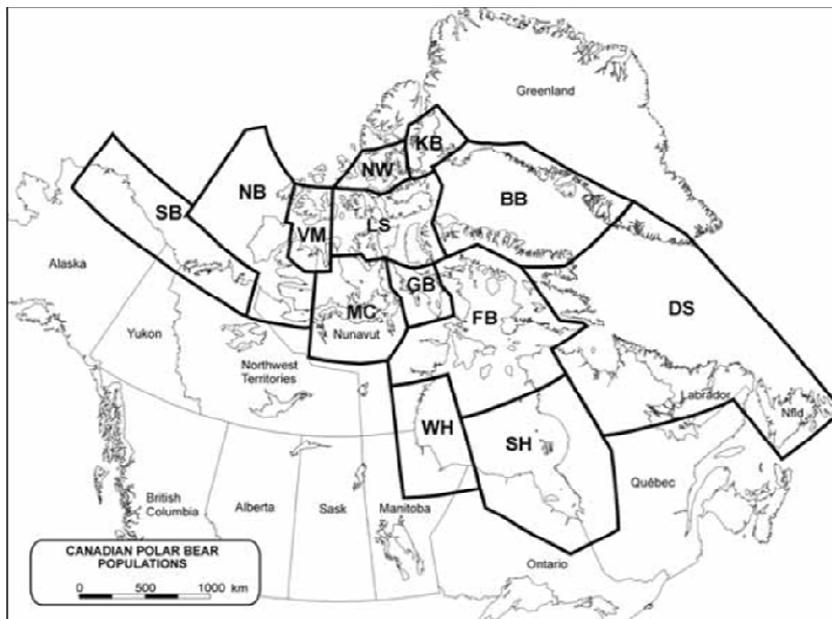


Figure III.15. Comparaison des niveaux de mercure dans les poils (en $\mu\text{g/g ps}$) entre les ours polaires des régions Nord ($n = 237$) et Sud de l'Arctique canadien ($n = 158$), des régions centre Ouest ($n = 16$), Nord-ouest ($n = 17$) et Est du Groenland ($n = 120$) et de Svalbard ($n = 118$), de 1990 à 2009. Les barres verticales aux extrémités des boîtes représentent les valeurs maximales et minimales, le trait en gras, la valeur médiane, tandis que les points représentent les individus détectés comme outliers. L'axe des ordonnées est gradué en échelle logarithmique.

De par la grande variabilité apparente des concentrations de mercure pour les ours polaires provenant de l'Arctique canadien (de $2,36$ à $89,98 \mu\text{g/g ps}$), une étude plus fine des niveaux

d'imprégnation de ces individus a été menée à l'échelle des sous-populations d'ours polaires dans cette région (**Figure III.16**).



Canadian polar bear subpopulations as of 31 December 2004. BB: Baffin Bay; DS: Davis Strait; FB: Foxe Basin; GB: Gulf of Boothia; KB: Kane Basin; LS: Lancaster Sound; MC: M'Clintock Channel; NB: Northern Beaufort Sea; NW: Norwegian Bay; SB: Southern Beaufort Sea; SH: Southern Hudson Bay; VM: Viscount Melville Sound; WH: Western Hudson Bay.

Figure III.16. Distribution des sous-populations d'ours polaires dans l'Arctique canadien (d'après Aars *et al.*, 2006)

Initialement, l'identification de ces sous-populations a reposé sur les connaissances des populations autochtones et l'observation des scientifiques sur le terrain. Avec le temps, la délimitation de ces sous-populations s'est vue modifiée avec les données issues de survols aériens, d'études de captures/recaptures et plus récemment de télémétrie satellitaire (Paetkau *et al.*, 1999). L'utilisation d'autres méthodes telles que l'analyse des isotopes stables, des métaux lourds, des acides gras, de la morphologie du crâne ou encore des marqueurs génétiques mitochondriaux ou microsatellites est par ailleurs venue compléter ces études de la structure de la population en révélant parfois des différences régionales pour certains de ces caractères (Larsen *et al.*, 1983 ; Amstrup & Gardner, 1991 ; Born *et al.*, 1991 ; Cronin *et al.*, 1991 ; Shields & Kocher, 1991 ; Dietz *et al.*, 1995 ; Derocher & Stirling, 1998 ; Paetkau *et al.*, 1999 ; Iverson *et al.*, 2006). Le terme « population » désigne ainsi l'ensemble des ours polaires de l'Arctique tandis que celui de « sous-populations » correspond plutôt à des unités de gestion local de ces animaux et les délimitations de celles-ci sont ainsi amenées à être modifiées avec une meilleure connaissance de l'écologie de cette espèce (Aars *et al.*, 2006).

Les résultats de l'ANOVA-1 facteur montrent une différence significative entre les niveaux de mercure des poils des ours polaires des différentes sous-populations ($n = 395$; $F = 67,47$; $p < 0,001$; **Figure III.17**). Les résultats du test de Tukey *post hoc* sont présentés sur la **figure III.17**, sous la forme de barres horizontales représentant les groupes de sous-populations pour lesquelles les niveaux de mercure ne diffèrent pas entre elles.

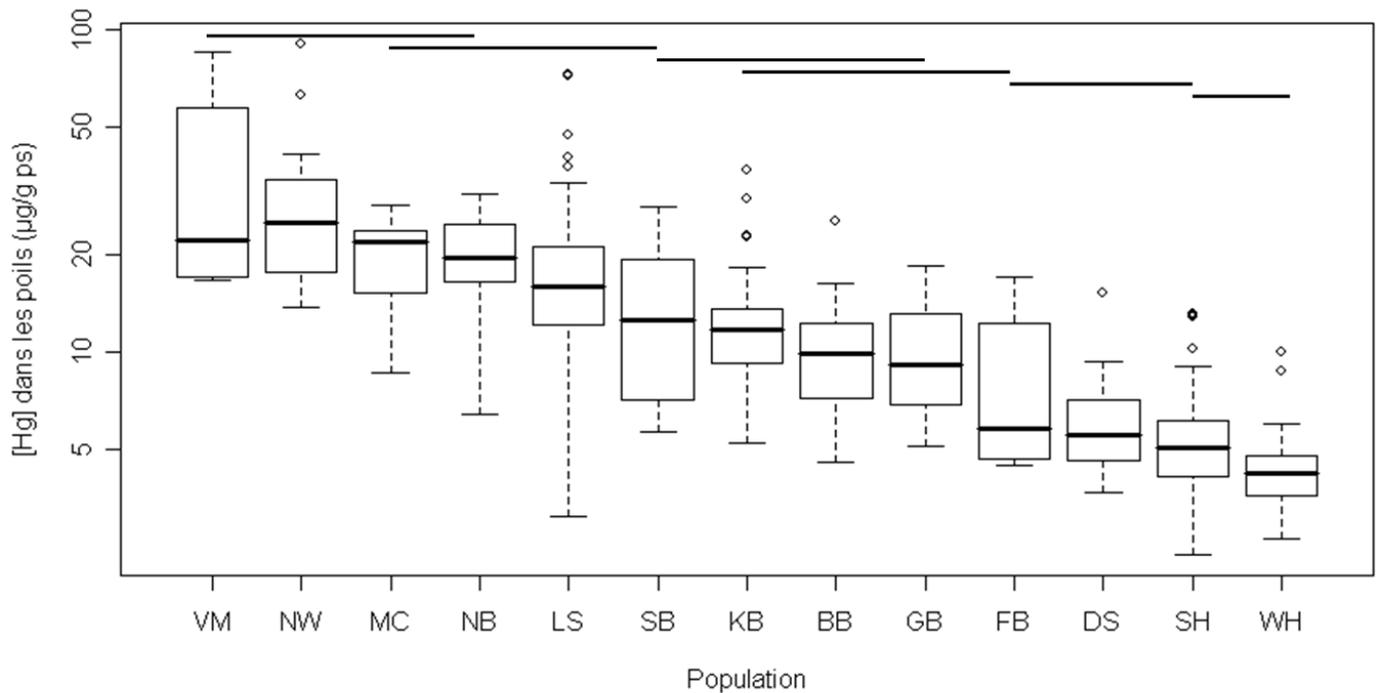


Figure III.17. Comparaison de niveaux de mercure (en $\mu\text{g/g ps}$) dans les poils des ours polaires des différentes sous-populations de l'Arctique canadien entre 1992 et 2009 ($n = 395$) : VM (Viscount Melville Bay, $n = 10$), NW (Norwegian Bay, $n = 25$), MC (M'Clintock Channel, $n = 12$), NB (North Beaufort Sea, $n = 12$), LS (Lancaster Sound, $n = 54$), SB (South Beaufort Sea, $n = 30$), KB (Kane Basin, $n = 37$), BB (Baffin Bay, $n = 42$), GB (Gulf of Boothia, $n = 15$), FB (Foxye Basin, $n = 10$), DS (Davis Strait, $n = 28$), SH (South Hudson Bay, $n = 42$) et WH (Western Hudson Bay, $n = 78$). Les barres verticales aux extrémités des boîtes représentent les valeurs maximales et minimales, le trait en gras, la valeur médiane, tandis que les points représentent les individus détectés comme outliers. Les barres horizontales en haut du graphe représentent les résultats du test de Tukey. L'axe des ordonnées est gradué en échelle logarithmique.

À la vue de ces résultats, quatre groupes de sous-populations peuvent être constitués, des concentrations de mercure les plus faibles vers les plus fortes :

- Canada Sud : individus de l'Ouest de la Baie d'Hudson (WH), du Sud de la Baie d'Hudson (SH) et du Détroit de Davis (DS), pour lesquels les concentrations varient de 2,36 à 15,20 $\mu\text{g/g ps}$;

- Canada Centre : individus du Bassin de Foxe (FB), du Golf de Boothia (GB) et de la Baie de Baffin (BB), dont les concentrations varient de 4,47 à 25,33 µg/g ps ;
- Canada Nord Est/Ouest : individus du Bassin de Kane (KB), du Sud de la Mer de Beaufort (SB) et du Détroit de Lancaster (LS), dont les concentrations varient de 3,09 à 72,71 µg/g ps ;
- Canada Nord Centre : individus du Nord de la Mer de Beaufort (NB), du Canal M'Clintock (MC), de la Baie norvégienne (NW) et en particulier du Détroit de Viscount Melville (VM), qui présentent des concentrations variant de 6,4 à 89,98 µg/g ps.

III.4.3. Synthèse des variations spatiales du mercure en Arctique

À l'échelle de l'Arctique, deux gradients principaux se distinguent donc de cette étude :

- une augmentation globale des concentrations de mercure de l'Est de l'Arctique vers l'Ouest observée dans les dents des phoques annelés et dans les dents et les poils des ours polaires, ce gradient Est/Ouest étant défini comme suit :
Svalbard < Groenland < Canada
- une augmentation des concentrations de mercure du Sud vers le Nord dans l'Arctique canadien mise en évidence par les poils des ours polaires.

Gradient Est/Ouest

Les résultats de cette étude montrent que les concentrations de mercure déterminées dans les tissus des ours polaires de Svalbard sont plus faibles que celles observées dans les individus des autres régions de l'Arctique. Par ailleurs, les niveaux de mercure obtenus dans les phoques annelés et les ours polaires de la région Nord de l'Arctique canadien sont généralement plus importants que ceux observés dans les individus des autres régions arctiques. Enfin, les niveaux d'imprégnation en mercure des ours polaires du Groenland semblent généralement intermédiaires à ceux obtenus dans les individus de Svalbard et du Haut Arctique canadien.

Nos résultats confirment ceux d'études préalables sur différents tissus de mammifères marins. En effet, des travaux portant sur les poils de morse (Wiig *et al.*, 1999), le foie du phoque annelé (Dietz *et al.*, 1998a ; Fant *et al.*, 2001 ; Ford *et al.*, 2005 ; Riget *et al.*, 2005) ou encore le foie et les poils de l'ours polaire (Born *et al.*, 1991 ; Norheim *et al.* 1992 ; Dietz *et al.*, 1995, 2000b) ont également mis en évidence des concentrations de mercure généralement plus faibles à Svalbard que dans le reste de l'Arctique. De même, les niveaux de mercure plus importants du

Haut Arctique canadien par rapport aux autres régions arctiques, détectés dans cette étude dans les dents et les poils des ours polaires, ont aussi précédemment été rapportés dans le foie des phoques annelés (Dietz *et al.*, 1998a,b ; Muir *et al.*, 1999 ; Dehn *et al.*, 2005 ; Riget *et al.*, 2005), le foie des ours polaires (Norstrom *et al.*, 1986 ; Braune *et al.* 1991 ; Dietz *et al.*, 1995, 2000b), ou encore les poils des ours polaires (Eaton & Farant, 1982 ; Renzoni & Norstrom, 1990 ; Born *et al.*, 1991).

Gradient Sud/Nord

Au gradient général d'augmentation des niveaux de mercure Est/Ouest en Arctique détecté dans les phoques annelés et les ours polaires, s'associe un gradient Sud/Nord observé dans les poils des ours polaires de l'Arctique canadien (**Figure III.18**).

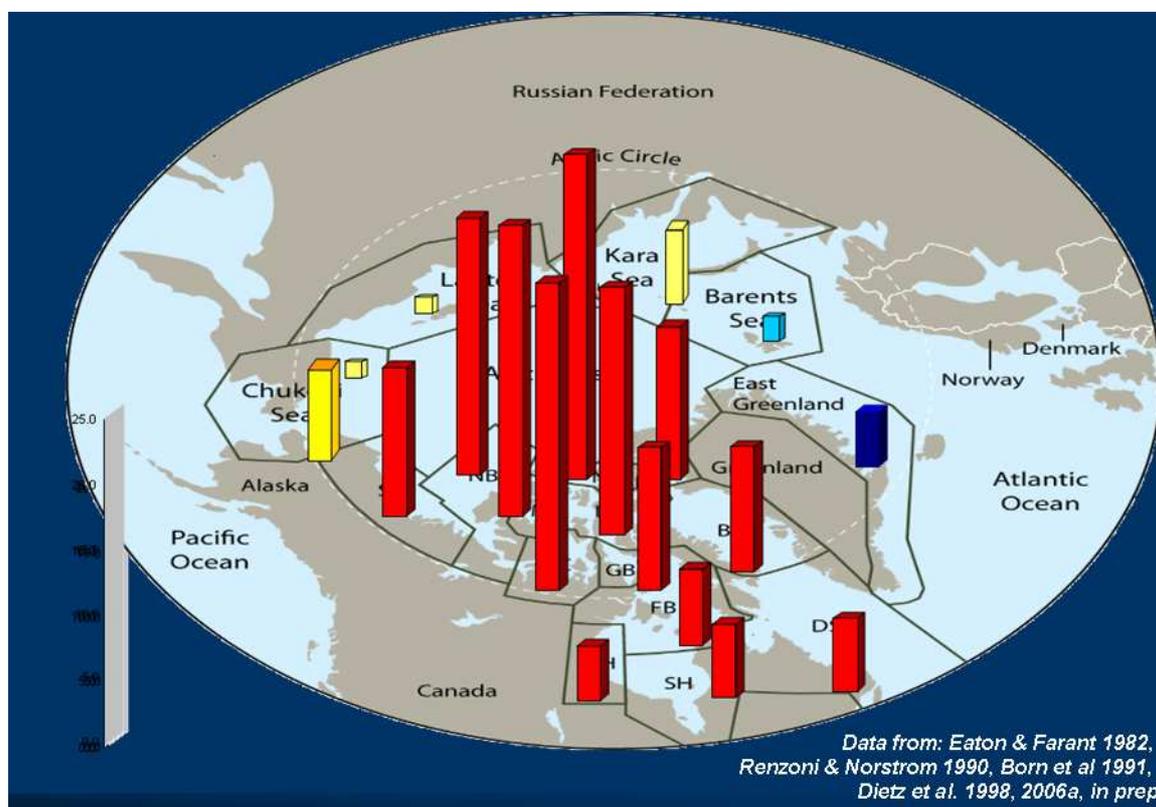


Figure III.18. Distribution circumpolaire des niveaux de mercure dans les poils des ours polaires (en $\mu\text{g/g ps}$) (Issue de Dietz *et al.*, en prep., données du Canada d'après cette étude en rouge; Eaton & Farant, 1982 ; Renzoni & Norstrom, 1990 ; Born *et al.*, 1991 ; Dietz *et al.*, 1998a, 2006b).

Cependant, les données de notre étude ne permettent pas de déterminer si cette variation spatiale Sud/Nord existe aussi pour les phoques annelés de l'Arctique canadien. Wagemann *et al.* (1995, 1996) et Muir *et al.* (1999) ont toutefois observé des concentrations de mercure hépatique plus importantes chez les phoques annelés de la région Nord-ouest de l'Arctique canadien que chez

les individus de cette espèce provenant du Sud de l'Arctique canadien. La même tendance a été rapportée pour le phoque barbu (Smith & Armstrong, 1978 ; Dehn *et al.*, 2005). Toutefois, Ford *et al.* (2005), compilant les données de différentes études sur le mercure hépatique dans les phoques annelés des régions arctiques ne détectent aucun gradient spatial de ces concentrations dans l'Arctique canadien en général.

III.4.4. Facteurs explicatifs des variations spatiales du mercure en Arctique

De telles variations spatiales dans les concentrations de mercure des phoques annelés et des ours polaires en Arctique peuvent être liées soit à des variations intraspécifiques, *e.g.* dans le régime alimentaire des espèces étudiées, conduisant ainsi à une différence dans l'exposition alimentaire au mercure, soit à des variations dans les niveaux-mêmes du mercure dans l'environnement.

Variations spatiales dans les niveaux de mercure environnemental

À régime alimentaire équivalent, une variation spatiale des niveaux d'imprégnation de mercure des individus étudiés résulterait alors de la différence de contamination du réseau trophique et donc de l'environnement.

Certaines formations naturelles géologiques contribuent à des apports substantiels de mercure à l'environnement (Painter *et al.*, 1994). Ainsi, les concentrations de mercure plus importantes observées dans les tissus des phoques annelés et des ours polaires de l'Arctique canadien par rapport à celles obtenues dans les individus du Groenland et de Svalbard pourraient être dues à une différence spatiale dans la géologie du socle rocheux arctique. Ainsi, certains auteurs ont suggéré que la tendance générale Est – Ouest des concentrations de mercure détectée dans le foie des bélougas et des phoques annelés (Wagemann *et al.*, 1995, 1996 ; Riget *et al.*, 2005) et dans le foie et les poils des ours polaires en Arctique (Eaton & Farant, 1982 ; Norstrom *et al.*, 1986 ; Renzoni & Norstrom, 1990 ; Braune *et al.*, 1991 ; Muir *et al.*, 1999) pourrait être le reflet d'une minéralogie distincte entre ces deux régions. En effet, le socle rocheux de la région Ouest dans laquelle les mammifères marins présentent les concentrations de mercure les plus élevées, serait de nature sédimentaire, tandis qu'à l'Est, celui-ci serait de nature métamorphique (Braune *et al.*, 1991). Par ailleurs, le taux d'accumulation du mercure dans le foie des bélougas et des phoques annelés de l'Ouest est plus important que dans ceux de l'Est de l'Arctique canadien (Smith & Armstrong, 1978 ; Wagemann *et al.*, 1996), ce qui tendrait à confirmer l'existence de niveaux de

mercure dans l'environnement plus importants à l'Ouest qu'à l'Est. En outre, l'observation de tendances spatiales contraires des niveaux de mercure et de cadmium dans les phoques annelés et les ours polaires en Arctique (**Figure III.19**) pourrait aussi laisser à penser que celles-ci sont le reflet de variations naturelles d'ordre géologique dans les différentes régions Arctiques (Muir *et al.*, 1999 ; Riget *et al.*, 2005).

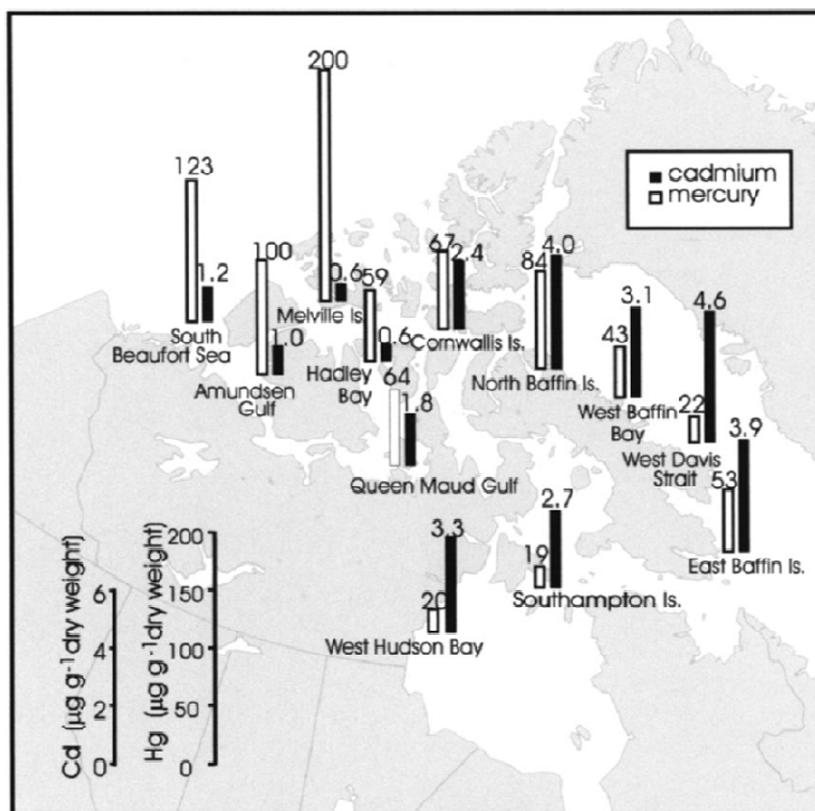


Figure III.19. Concentrations de cadmium et de mercure (en µg/g ps) dans le foie des ours polaires de l'Arctique canadien (Muir *et al.*, 1999). Les noms des régions de prélèvement sont indiqués sous les barres de concentrations, et les effectifs à leurs sommets.

Ainsi, au Groenland, une différence dans la minéralogie entre les régions Est et Ouest pourrait aussi être à l'origine des niveaux de mercure plus importants observés dans les phoques annelés de la région centrale Est du Groenland par rapport aux individus de la région centrale Ouest du Groenland (**Figure III.13**). En effet, l'Est du Groenland constitue l'une des ceintures orogéniques constituée lors de la formation du continent Rodinia à la fin de l'ère Mésoptérozoïque, il y a *ca* un milliard d'années (Watt & Thrane, 2001). Cette ceinture du cycle Calédonien s'étend du 70°N au 82°N sur une distance d'environ 1300 km (Kalsbeek, 1995) et présente un socle rocheux distinct de celui du reste du Groenland (Escher & Pulvertaft, 1995). Ittoqqortoormiit, d'où proviennent les prélèvements de phoques annelés et d'ours polaires de l'Est

du Groenland, se situe sur une latitude de 70,5°N et fait ainsi partie de cette ceinture orogénique. Il demeure cependant difficile de caractériser cette minéralogie en termes de concentrations de mercure, mais cette différence spatiale dans les caractéristiques géologiques du socle rocheux groenlandais pourrait ainsi conduire à une différence spatiale dans les niveaux de mercure présents dans l'écosystème groenlandais. Toutefois, si cette variation minéralogique entre l'Est et l'Ouest du Groenland peut contribuer à expliquer les différences détectées chez les phoques annelés entre les individus de l'Est et de l'Ouest, l'absence de différence dans les niveaux de mercure observée dans les poils des ours polaires de ces deux régions suggère l'implication d'autres facteurs dans ces différences spatiales.

Émis dans les régions de moyenne-latitudes, le mercure est ensuite transporté sur de longues distances vers l'Arctique avec les masses d'air atmosphériques. D'une manière générale, les données disponibles sur le mercure atmosphérique indiquent une distribution relativement uniforme du mercure dans l'air arctique (Ford *et al.*, 2005). Cependant, les différentes régions arctiques pourraient être soumises à des influences distinctes de ce transport. En effet, une variabilité saisonnière dans ce transport atmosphérique vers le Groenland a par exemple été décrite par Kahl *et al.* (1997) et l'influence de ce transport semble varier d'une région du Groenland à une autre (Macdonald *et al.*, 2005), ce qui pourrait conduire à une différence spatiale dans le dépôt de mercure de l'atmosphère, et donc, dans les niveaux de mercure dans les écosystèmes locaux. Ainsi, Dietz *et al.* (2006b) expliquent les différences observées entre les variations temporelles de mercure observées dans les poils d'ours polaires des régions Est et Ouest du Groenland sur ces 30 à 40 dernières années par des différences au niveau des apports de mercure dominants dans ces deux régions résultant d'une diminution des émissions des sources européennes et d'une augmentation des émissions dans les pays asiatiques.

Par ailleurs, l'Arctique est soumis à l'influence de pluies de mercure ou AMDE, se traduisant par des pics dans la déposition annuelle du mercure à la surface de la couverture neigeuse au retour du soleil au printemps (Lu *et al.*, 2001). Ce phénomène semble toutefois ne concerner que les régions adjacentes à l'océan Arctique (Ebinghaus *et al.*, 2002) et est ainsi considéré comme une voie potentielle importante d'apport de mercure vers les surfaces marines (Schroeder *et al.*, 1998). Il est cependant difficile de définir la contribution de ces pluies en termes d'apport de mercure aux différentes régions de l'Arctique, et donc leurs contributions à ce profil circumpolaire des niveaux de mercure établi chez le phoque annelé et l'ours polaire. Toutefois, les résultats d'une étude sur la modélisation des dépôts atmosphériques de mercure en Arctique

illustrent à quel point le cycle et devenir du mercure dans le réseau trophique arctique reste difficile à appréhender puisque cette étude conclut à une déposition du mercure atmosphérique sans AMDE plus importante dans la région Est de l'Arctique canadien que dans celle de l'Ouest et avec AMDE, plus importante dans la région Sud de l'Arctique canadien que dans celle du Nord (Christensen *et al.*, 2004), des tendances spatiales dans la déposition du mercure qui s'avèrent ainsi contraires à celles détectées dans les tissus des mammifères marins.

Enfin, des sources locales d'apport de mercure, telles que les apports fluviaux, pourraient aussi contribuer à la contamination locale d'un écosystème. Ainsi, dans la région Ouest de l'Arctique canadien, la rivière Mackenzie se décharge directement dans la mer de Beaufort et pourrait ainsi constituer un apport non négligeable de mercure, entre autres métaux lourds, à l'écosystème local. Par ailleurs, cette rivière influence très fortement les caractères océanographiques et biogéochimiques de l'écosystème régional au travers de ses apports (Macdonald *et al.*, 2000). Toutefois, la contribution potentielle de la rivière Mackenzie aux concentrations de mercure importantes trouvées dans cette région de la mer de Beaufort n'explique pas les niveaux de mercure encore plus élevés détectés dans les ours polaires des régions plus au Nord-est.

Différences spatiales dans les régimes alimentaires

L'absence de tendance spatiale claire du mercure dans d'autres organismes marins de l'Arctique, tels que la moule (*Mytilus* spp.) ou différentes espèces de poissons marins (Ford *et al.*, 2005) laisse à penser que les tendances globales à l'augmentation des niveaux de mercure observées de l'Est vers l'Ouest ou du Sud vers le Nord chez les phoques annelés et les ours polaires pourraient être façonnées par des différences spatiales dans le régime alimentaire de ces deux espèces.

Ainsi, à l'échelle du Groenland, les résultats de cette étude ont montré des concentrations de mercure similaires dans les poils des ours polaires des deux régions centres de l'Est et de l'Ouest du Groenland (**Figure III.15**), alors que des concentrations plus importantes ont été détectées dans les dents des phoques annelés de la région centrale Est par rapport à celles déterminées dans les dents des individus de la région centrale Ouest (**Figure III.13**).

Or, il a été montré que les habitudes alimentaires des phoques annelés différaient spatialement et temporellement (Lowry *et al.*, 1980 ; Reeves *et al.*, 1992 ; Siegstad *et al.*, 1998). En effet, une

étude sur les contenus stomacaux de phoques annelés a montré que les morues arctiques (*Arctogadus glacialis*) et polaires (*Boreogadus saida*) constituaient des proies importantes pour les phoques annelés dans la région centre de l'Est du Groenland, tandis que les capelans (*Mallotus villosus*) et les sébastes (*Sebastes* sp.) s'avéraient être des éléments importants du régime alimentaire des individus de la région centre de l'Ouest du Groenland (Siegstad *et al.*, 1998). Or, la morue arctique contient des concentrations de mercure plus importantes que les autres espèces de poissons au Groenland (Dietz *et al.*, 1996), ce qui pourrait expliquer les concentrations de mercure plus élevées trouvées chez les phoques annelés de l'Est du Groenland, s'alimentant de cottidae. Pour valider cette hypothèse, les isotopes stables d'azote et de carbone ont été déterminés dans les dents des phoques annelés de ces deux régions du Groenland (**Annexe 1**). Toutefois, leur analyse a conduit aux résultats contraires de ceux attendus, puisque des rapports isotopiques d'azote plus faibles ont été trouvés pour les individus de la région centre Est, consommateurs de cottidae, par rapport à ceux de la région centre Ouest du Groenland alors qu'il a été documenté que la morue arctique présente une signature isotopique d'azote plus importante que les capelans et les sébastes au sein de la chaîne alimentaire de la région centrale Ouest du Groenland (Møller, 2006). Il convient cependant de noter que les contenus stomacaux sont le reflet ponctuel voire saisonnier d'un régime alimentaire, tandis que les signatures isotopiques d'azote déterminées dans les dents vont avoir tendance à refléter des valeurs moyennes à l'échelle de la vie des individus. Par ailleurs, les variations documentées dans les signatures isotopiques d'azote et de carbone du zooplancton entre les différentes régions de l'Arctique (Schell *et al.*, 1998), ainsi que les conditions océanographiques distinctes de ces deux régions (Born *et al.*, 2003) sont susceptibles d'influencer les signatures isotopiques de ces deux réseaux alimentaires distincts.

De la même manière, dans l'Arctique canadien, Muir *et al.* (1999) et Riget *et al.* (2005) suggèrent ainsi qu'une différence dans la proportion de crustacés et de poissons consommés par les phoques annelés des régions Est et Ouest de l'Arctique canadien pourrait contribuer à ces variations spatiales observées entre les individus de ces deux régions. Cette explication repose sur le fait qu'une variation spatiale dans les concentrations de cadmium, contraire à celle observée pour le mercure, a été observée en parallèle dans diverses études sur les mammifères marins de l'Arctique (Wagemann *et al.*, 1996 ; Muir *et al.*, 1999 ; Riget *et al.*, 2005). Or, il a été montré que les crustacés présentaient des concentrations de cadmium plus importantes que les poissons et que l'opposé était généralement observé pour le mercure (Dietz *et al.*, 1996), expliquant ainsi les profils contraires des concentrations de mercure et de cadmium chez ces animaux.

Par ailleurs, les résultats de la présente étude montrent des concentrations de mercure dans les dents et les poils des ours polaires généralement plus faibles dans les individus de la région Sud du Canada arctique par rapport à ceux du Groenland et du haut Arctique canadien. Ainsi, une différence dans le comportement alimentaire des ours polaires d'une région à l'autre de l'Arctique, en fonction de l'accessibilité aux ressources, pourrait conduire à une variabilité en termes d'exposition au mercure et expliquer la différence spatiale observée dans les concentrations de mercure chez cette espèce. En effet, les ours polaires dépendent de la banquise pour chasser leurs proies favorites, les phoques. Or, dans la baie d'Hudson, dans le Sud de l'Arctique canadien, la banquise disparaît complètement en été et les ours polaires des deux sous-populations résidentes (WH, Ouest de la Baie d'Hudson et SH, Sud de la baie d'Hudson) sont alors forcés de passer plusieurs mois à terre chaque année. Durant cette période, les individus n'ont plus accès à leur ressource principale, le phoque (Derocher & Stirling, 1990) et sont alors conduits à se nourrir de baies et autres végétaux et de charognes (Derocher *et al.*, 1993), voire à s'alimenter sur la décharge de la ville de Churchill (Lunn & Stirling, 1985). Cependant, même contraints de séjourner plusieurs mois à terre, la nourriture d'origine végétale paraît contribuer de façon minime au régime alimentaire de ces ours polaires (Lunn & Stirling, 1985 ; Ramsay & Hobson, 1991) et les individus de cette région pourraient subsister principalement grâce à leurs réserves durant cette période (Derocher *et al.*, 1990 ; Ramsay *et al.*, 1991). Dans le haut Arctique canadien, la banquise se retire mais ne disparaît jamais complètement et les ours polaires migrent généralement plusieurs centaines de kilomètres vers le Nord durant l'été suivant le retrait de la banquise, avant de migrer de nouveau vers le Sud lorsque celle-ci se reforme en automne (Amstrup *et al.*, 2000). Ainsi, durant l'été, les phoques deviendraient totalement inaccessibles aux ours polaires de la baie d'Hudson, alors que leur accessibilité ne ferait que diminuer pour les individus du haut Arctique canadien (Stirling & McEwan, 1975). Les ours polaires renouvelant leur pelage principalement durant l'été (Born *et al.*, 1991), il peut être ainsi suggéré que le mercure circulant dans le sang au moment de la formation de celui-ci serait plus important dans les individus du Nord de l'Arctique canadien ou des côtes groenlandaises, encore consommateurs de phoques en période estivale, que dans ceux du Sud de l'Arctique canadien, réduits à la consommation de végétaux ou de charognes durant ces quelques mois. Cette différence de régime alimentaire tendrait alors à expliquer les concentrations de mercure détectées dans les poils des ours polaires des deux sous-populations résidentes de la Baie d'Hudson (WH et SH) qui s'avèrent être plus faibles que celles obtenues dans les poils des autres sous-populations de l'Arctique canadien (**Figure III.16**) ainsi que dans ceux des individus du Groenland (**Figure III.15**).

De manière similaire, la différence observée dans les concentrations de mercure des ours polaires du Nord de l'Arctique canadien par rapport à celles trouvées dans les individus du Groenland pourrait résulter d'une différence dans le comportement alimentaire de ces individus en fonction des disponibilités des ressources du milieu, ce qui induirait ainsi une certaine variabilité de l'exposition au mercure. En effet, la disponibilité des phoques varie avec les saisons et les régions (Stirling & McEwan, 1975). Certains auteurs ont ainsi suggéré que la différence spatiale observée dans les concentrations de mercure dans les poils des ours polaires entre l'Est et l'Ouest de l'Arctique canadien pourrait refléter une différence dans la proportion de phoques barbus et de phoques annelés consommés par l'ours polaire d'une région géographique à une autre (Eaton & Farant, 1982 ; Renzoni & Norstrom, 1990). Ainsi, d'après Stirling & Archibald (1977), les ours polaires de l'Ouest de l'Arctique canadien auraient tendance à consommer davantage de phoques barbus que les individus de l'Est, or des concentrations de mercure hépatique plus élevées ont été observées chez les phoques barbus comparés aux phoques annelés dans la région Ouest du Canada arctique (Smith & Armstrong, 1978) et en Alaska (Dehn *et al.*, 2005). Les ours polaires de la région Ouest auraient ainsi une exposition alimentaire au mercure supérieure aux individus de la région Est de l'Arctique canadien. Toutefois, une étude récente sur les acides gras des ours polaires et de diverses espèces de phoques a montré que le phoque annelé demeurait l'espèce principalement consommée par les ours polaires de la mer de Beaufort, dans l'Ouest de l'Arctique canadien (près de 100%) (Iverson *et al.*, 2006), et qu'au contraire, les phoques barbus contribueraient à hauteur de 10-15% à l'alimentation des ours polaires de la région Sud du Canada arctique, contre 80% de phoques annelés. Du reste, ces auteurs mettent en évidence une grande variabilité spatiale dans le régime alimentaire des ours polaires ; à titre d'exemple, dans la région du détroit de Davis entre le Canada et le Groenland, le phoque du Groenland pourrait représenter jusqu'à 60% de la nourriture consommée par les ours polaires dans cette région.

Ainsi, d'après les résultats de cette étude, un gradient d'augmentation générale des concentrations de mercure dans les tissus poils et dents des phoques annelés et des ours polaires se dégage de l'Est vers l'Ouest, *i.e.* de Svalbard vers le Groenland et enfin l'Arctique canadien. Celui-ci pourrait être d'origine naturelle, en lien avec les caractéristiques du socle rocheux de l'Arctique. Toutefois, des variations spatiales contradictoires entre les phoques annelés et les ours polaires, notamment entre les régions Est et Ouest du Groenland restent encore difficiles à expliquer.

Le second gradient d'augmentation du Sud vers le Nord de l'Arctique canadien observé chez les ours polaires pourrait aussi être lié à des différences fondamentales dans la minéralogie

de l'Arctique canadien. Ce gradient pourrait toutefois être renforcé par une différence de régime alimentaire entre les ours polaires des différentes régions qui conduirait à une exposition moindre en mercure les individus des sous-populations de la région Sud. Enfin, des dépôts de mercure plus conséquents liés à des apports ou/et des pluies de mercure plus importants dans la région Nord de l'Arctique canadien pourraient aussi contribuer à renforcer ce gradient Nord/Sud.

TENDANCES TEMPORELLES DU MERCURE EN ARCTIQUE

III.5. Étudier les variations temporelles du mercure en Arctique

L'étude des tendances temporelles du mercure en Arctique a été rendue possible par le prélèvement systématique de tissus biologiques sur des espèces clés de monitoring telles que le phoque annelé ou l'ours polaire. Toutefois, la plupart des campagnes de prélèvements en Arctique ayant débuté dans les années 80, l'analyse de ces tissus permet aujourd'hui de réaliser principalement un suivi de court terme, *i.e.* sur les dernières décennies. Établir des tendances temporelles sur un plus long terme est cependant possible grâce à l'utilisation de bioarchives telles que les tissus calcifiés, os et dents, ou kératinisés, cheveux, poils et plumes, qui résistent mieux aux dégradations chimiques et physiques avec le temps (Outridge, 2005). Ces tissus, relativement bien préservés et pour la plupart stockés dans les Muséums d'Histoire Naturelle, couvrent généralement des périodes temporelles de plusieurs décennies voire plusieurs siècles ou millénaires.

III.6. Variations temporelles du mercure en Arctique

III.6.1 Tendances temporelles, de l'Est vers l'Ouest de l'Arctique

Svalbard (dents d'ours polaires)

Les concentrations de mercure et les isotopes stables d'azote et de carbone ont été analysés dans les dents des ours polaires de Svalbard sur une période de 1964 à 2003 (**Figure III.20, annexe 2**). Les individus de 3 à 10 ans ont été sélectionnés pour les régressions linéaires de manière à limiter l'influence de l'âge dans l'étude de la variation temporelle du mercure.

Les profils obtenus indiquent une diminution des concentrations de mercure (log transformées) sur la période de 1964 à 2003, de l'ordre de 2.1% par an ($n = 37$; $F = 9,66$; $p = 0,004$) et l'absence de changement des signatures isotopiques de carbone ou d'azote sur cette période ($n = 37$; $F = 0,42$; $p = 0,52$ et $F < 0,01$; $p = 0,94$; respectivement). Cependant, il convient de noter que les effectifs des ours polaires dans les années 90 et 2000 sont très faibles.

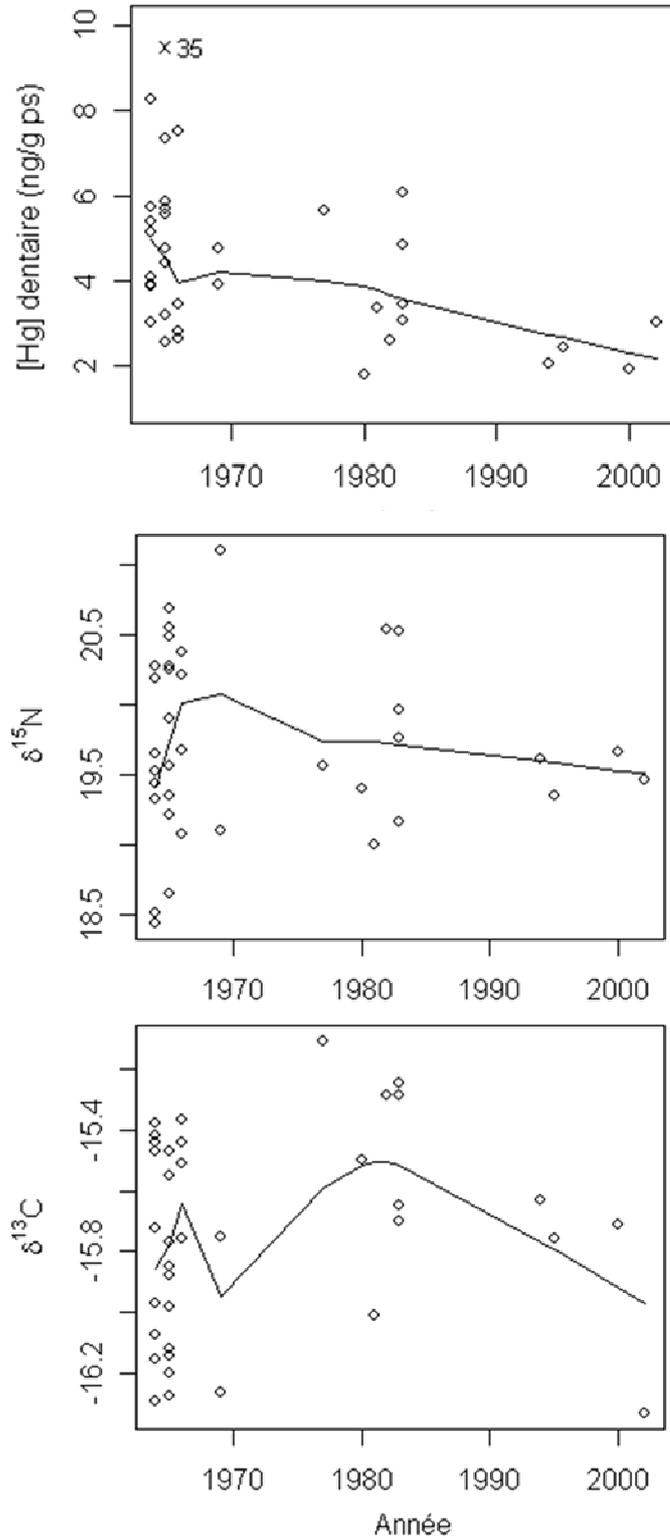


Figure III.20. Variations temporelles des concentrations de mercure (en ng/g ps) et des rapports isotopiques d'azote et de carbone (en ‰) dans les dents des ours polaires de Svalbard entre 1964 et 2003 (individus de 3 à 10 ans, n = 37). Les courbes sont des LOWESS smoother basées sur l'algorithme LOWESS et représentant les tendances non-linéaires des données.

Groenland (dents de phoques annelés et poils d'ours polaires)

Les concentrations de mercure et les isotopes stables d'azote et de carbone ont été déterminés dans les dents de phoques annelés des régions centres de l'Est entre 1928 et 2008 (**Figure III.21**) et de l'Ouest du Groenland entre 1971 et 2008 (**Figure III.22**). Toutefois, les analyses des isotopes stables d'azote et de carbone ont porté sur un plus petit nombre d'individus pour chacune de ces années et n'ont par ailleurs pas été conduites sur les individus de 2008.

Les âges des individus de 1928 et 1971 n'étant pas disponibles, les individus de tout âge ont ainsi été représentés pour chacune des années.

Par contre, dans la publication (**Annexe 1**), le facteur âge a été pris en compte puisque ne sont exposés que les résultats couvrant la période 1982-2006 pour l'Ouest Groenland et 1986-2006 pour l'Est Groenland. Dans ces travaux, les individus de 0 à 2 ans ont été sélectionnés pour étudier les tendances spatiales et temporelles et éviter ainsi le chevauchement des différentes périodes de vie des phoques annelés prélevés la même année. Le mercure déterminé dans les dents des individus tendait alors plutôt à refléter une empreinte du mercure alimentaire assimilé par la mère lors de la gestation et transféré au fœtus. Néanmoins, les profils temporels des concentrations de mercure établis avec l'ensemble des individus montrent des tendances très similaires à celles obtenues lorsque les individus ont été sélectionnés par leur âge pour les mêmes périodes d'étude (**Figures III.21 et III.22, annexe 1**).

Le profil de mercure obtenu dans les phoques annelés de l'Est du Groenland (**Figure III.21**) indique une augmentation des concentrations (log transformées) entre 1928 et 1986 ($n = 45$; $F = 32,6$; $p < 0,001$), puis une tendance à la diminution entre 1986 et 1994 ($n = 43$; $F = 60,6$; $p < 0,001$) se poursuivant par une absence de tendance claire entre 1994 et 2008 ($n = 173$; $F = 1,9$; $p = 0,2$). Cependant, ces résultats restent à nuancer étant donné qu'aucune donnée n'est disponible entre 1928 et 1986 et qu'il est ainsi possible que le début du déclin des concentrations observé à partir de 1986 soit antérieur à cette année-là.

Aucun changement dans les valeurs d'isotopes stables d'azote n'a été détecté entre 1928 et 1986 ($n = 27$; $F = 2,9$; $p = 0,1$), tandis qu'une légère diminution est observée entre 1986 et 2006 ($n = 137$; $F = 4,5$; $p = 0,03$). Toutefois, lorsque cette analyse est réalisée sur les mêmes individus sélectionnés par leur âge, la tendance n'est plus significative sur cette dernière période ($p = 0,65$, **annexe 1**). Enfin, aucun changement dans les valeurs d'isotopes stables de carbone n'a été observé entre 1928 et 1986 ($n = 27$; $F = 2,5$; $p = 0,1$), mais une diminution est détectée entre 1986 et 2006 ($n = 137$; $F = 36,4$; $p < 0,001$).

Chez les phoques annelés de l'Ouest du Groenland (**Figure III.22**), une diminution des concentrations de mercure (log transformées) peut être observée entre 1971 et 1994 ($n = 69$; $F = 66,4$; $p < 0,001$), suivie d'une augmentation des concentrations à la fin des années 90-début 2000 à laquelle succède une légère diminution, mais une tendance à l'augmentation a été détectée de manière générale entre 1994 et 2008 ($n = 125$; $F = 8$; $p = 0,005$).

Par ailleurs, aucun changement dans les valeurs d'isotopes stables d'azote n'est observé entre 1971 et 2006 ($n = 104$; $F = 0,1$; $p = 0,7$), tandis que les valeurs d'isotopes stables de carbone diminuent sur cette période ($n = 104$; $F = 12,4$; $p < 0,001$) avec toutefois une grande variabilité intra-annuelle observée.

D'une manière générale, les tendances temporelles apparaissent similaires d'une région à l'autre du Groenland entre les années 80 et 2000. L'étude des tendances temporelles du mercure entre les années 80 et 2006, en considérant le facteur âge, avait conduit à la détection de tendance à l'augmentation des concentrations de mercure entre 1994 et 2006 à la fois chez les individus de l'Est et de l'Ouest du Groenland ($p = 0,018$ et $p < 0,001$; respectivement) (**Annexe 1**).

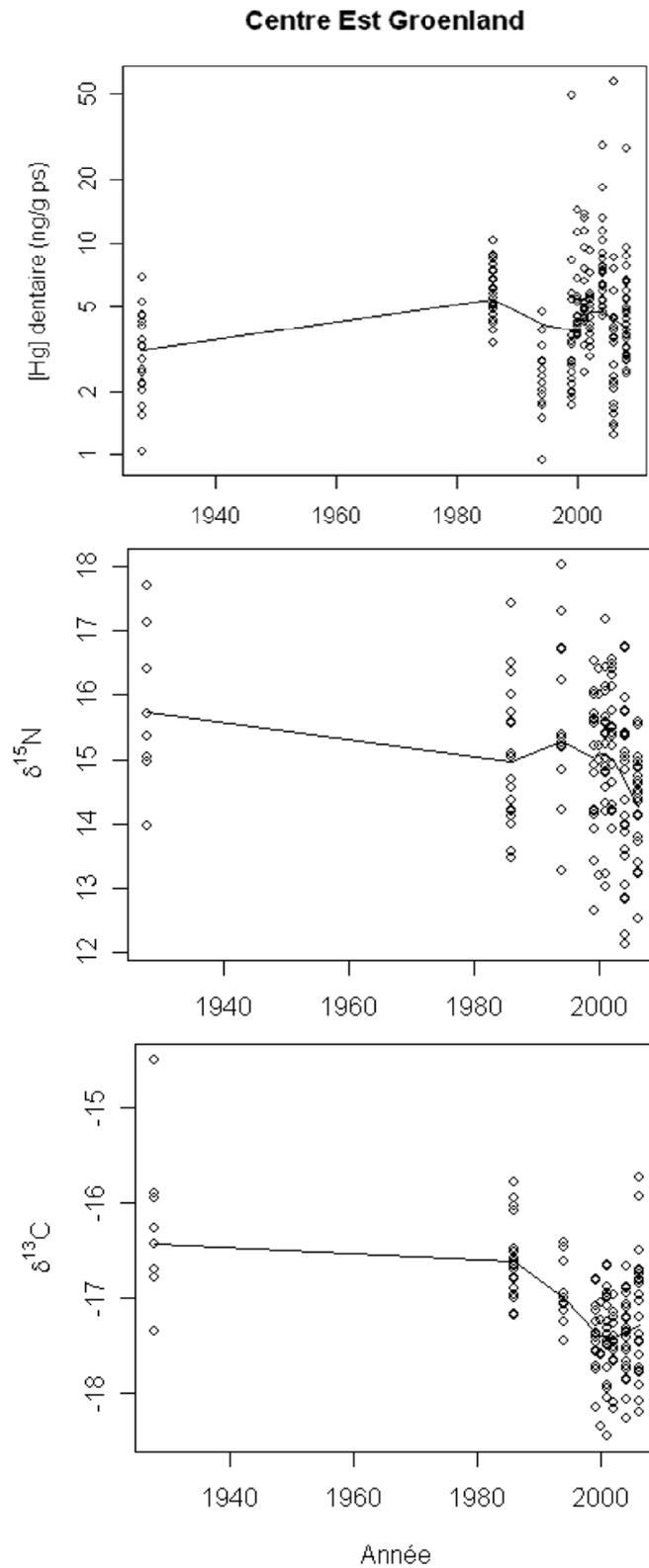


Figure III.21. Variations temporelles des concentrations de mercure (en ng/g ps) et des rapports isotopiques d'azote et de carbone (en ‰) dans les dents des phoques annelés de la région centre de l'Est du Groenland entre 1928 et 2008 (n = 218 pour Hg, n = 145 pour $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$). Les courbes sont des LOWESS smoother basées sur l'algorithme LOWESS et représentant les tendances non-linéaires des données. L'axe des ordonnées est gradué en échelle logarithmique pour les concentrations de mercure.

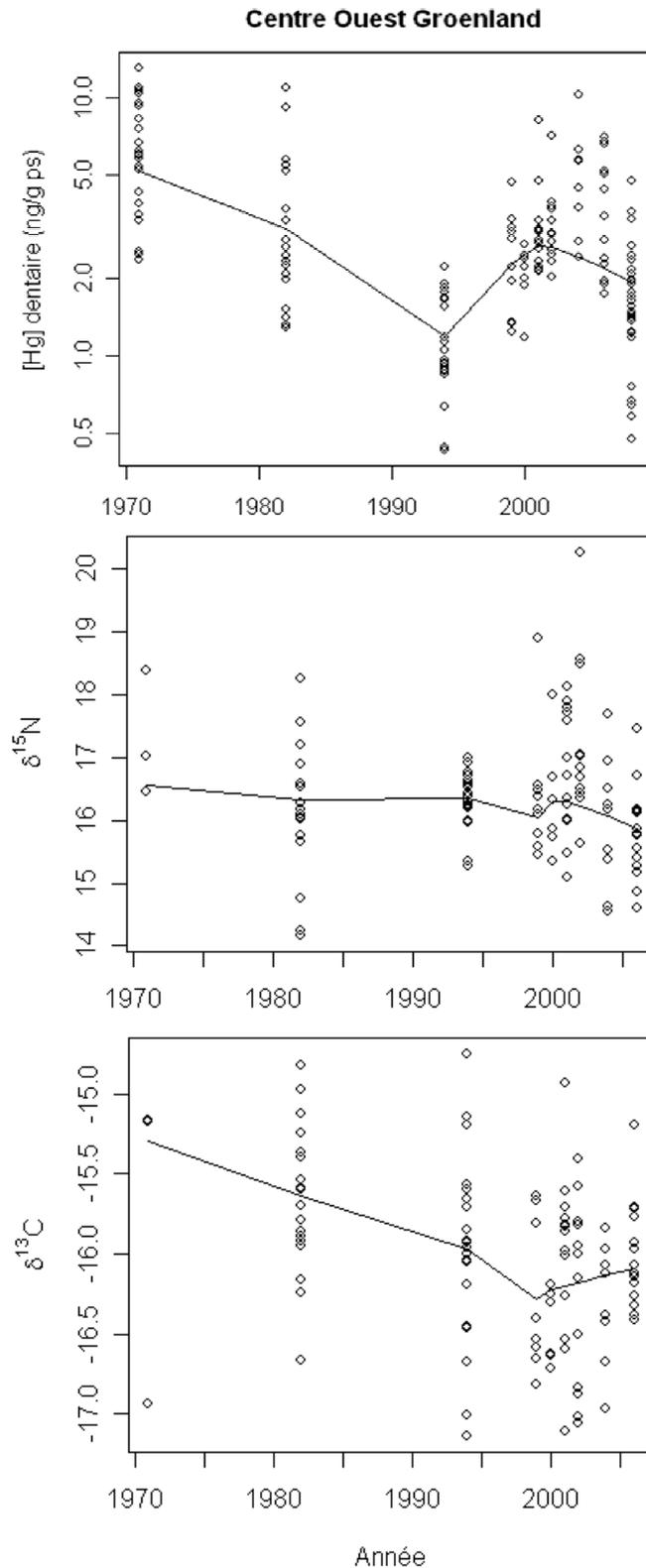


Figure III.22. Variations temporelles des concentrations de mercure (en ng/g ps) et des rapports isotopiques d'azote et de carbone (en ‰) dans les dents des phoques annelés de la région centre de l'Ouest du Groenland entre 1971 et 2008 (n = 168 pour Hg, n = 104 pour δ¹⁵N et δ¹³C). Les courbes sont des LOWESS smoother basées sur l'algorithme LOWESS et représentant les tendances non-linéaires des données. L'axe des ordonnées est gradué en échelle logarithmique pour les concentrations de mercure.

Par ailleurs, la tendance temporelle des concentrations de mercure a été étudiée dans les poils de 117 ours polaires du Nord-ouest du Groenland entre 1892 et 2008 (**Figure III.23, annexe 4**), analysés partiellement dans le cadre de cette étude et venant compléter les résultats préalables de Dietz *et al.* (2006b) qui couvraient alors une période temporelle de 1920 à 1991 (n = 67). En outre, les rapports isotopiques d'azote et de carbone ont été déterminés dans les poils des ours polaires les plus récents, de 1987 à 2008.

La régression linéaire réalisée sur les valeurs individuelles de mercure (log transformées) indique une augmentation significative des concentrations de mercure d'environ 1,6%/an entre 1892 et 2008 (n = 117 ; p<0,001). Similairement, la régression appliquée aux valeurs médianes (log transformées) montre une augmentation significative de 1.7%/an (n = 26 ; p<0,001). Toutefois, aucune tendance n'a été détectée dans les valeurs isotopiques d'azote et de carbone sur la période 1987 à 2008 (n = 81 et p = 0,9 ; n = 81 et p = 0,4 ; respectivement).

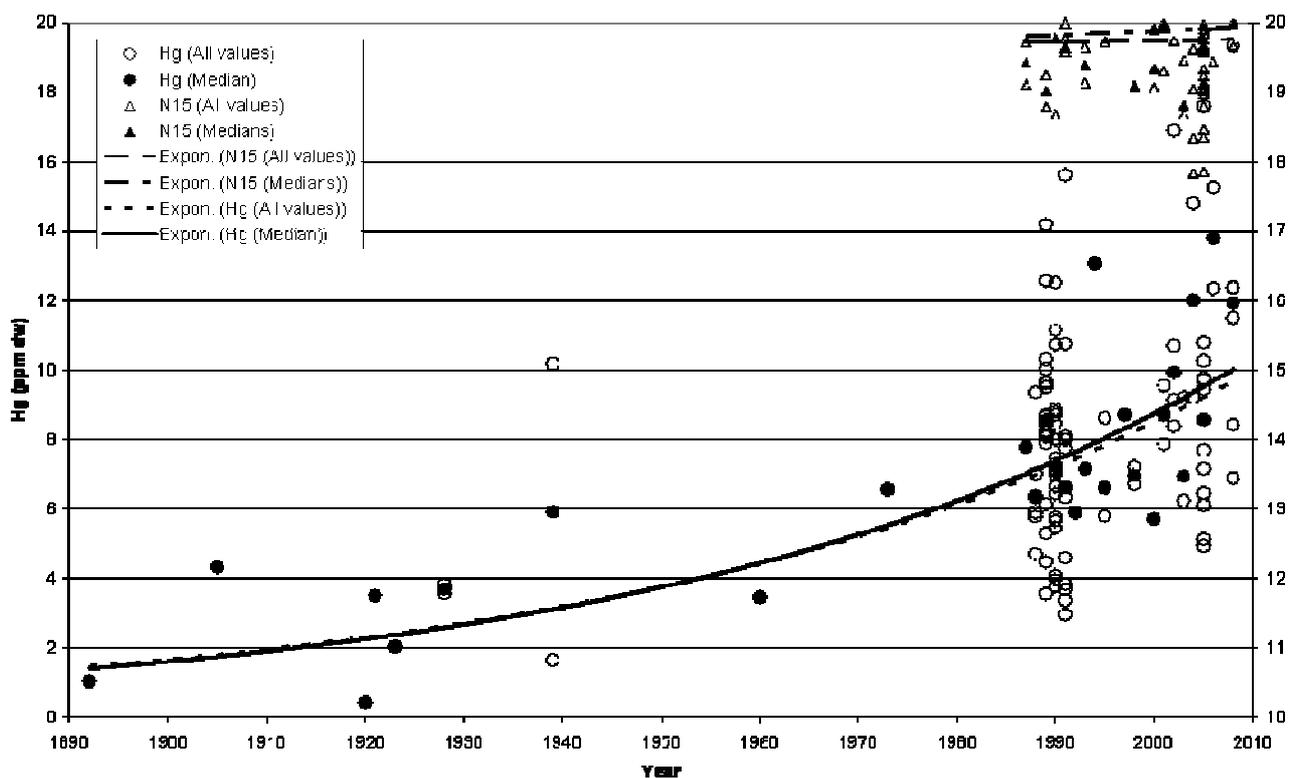


Figure III.23. Variations temporelles des concentrations de mercure (en µg/g ps, axe des ordonnées à gauche) et des rapports isotopiques d'azote (en ‰, axe des ordonnées à droite) dans les poils d'ours polaires du Nord-ouest du Groenland entre 1892 et 2008 (n = 117 pour Hg, n = 81 pour $\delta^{15}\text{N}$). Les rapports isotopiques d'azote ne couvrent toutefois que la période de 1987 à 2008. Les cercles et triangles vides sont les valeurs individuelles et les cercles et triangles pleins correspondent aux valeurs médianes annuelles. Les droites exponentielles, en pointillés pour les valeurs individuelles et solides pour les valeurs médianes, représentent les droites de régression pour les valeurs logarithmiques.

Canada (dents et poils d'ours polaires)

Les concentrations de mercure ont été déterminées dans les dents d'ours polaires des régions Nord, entre 1914 et 1975, et Sud de l'Arctique canadien, entre 1925 et 2009 (**Figure III.24**). Les individus ont été regroupés en fonction des niveaux de mercure déterminés dans les sous-populations pour permettre l'obtention d'effectifs suffisants. Ainsi, le groupe Canada Nord aux concentrations les plus importantes regroupe des individus du Détroit de Lancaster (LS), de la Baie norvégienne (NW) et du Nord et du Sud de la Mer de Beaufort (NB et SB) et le groupe Canada Sud se compose d'individus des régions de l'Ouest de la Baie d'Hudson (WH), du Bassin de Foxe (FB), du Détroit de Davis (DS) et de la Baie de Baffin (BB). L'âge n'étant pas disponible pour la plupart des individus sur lesquels les prélèvements de dents ont été effectués, ce facteur n'est donc pas pris en compte dans cette étude des tendances temporelles.

Alors que l'étude des variations spatiales sur la période 1990 à 2009 a montré que les concentrations des ours polaires de la région Sud étaient significativement inférieures à celles trouvées dans les individus du Nord, ce n'est pas le cas sur la période 1914-1975 ($n = 63$; $t = 1,86$; $p = 0,08$) (**Figure III.24**). Les profils des concentrations de mercure dans les dents des ours polaires du Nord de l'Arctique canadien ne montrent aucune tendance temporelle apparente entre 1914 et 1975 (concentrations log transformées, $n = 51$; $F = 0,5$; $p = 0,5$). Chez les ours polaires du Sud, l'absence de tendance est aussi observée entre 1926 et 2009 ($n = 30$; $F = 3,7$; $p = 0,06$) ; cependant, les effectifs demeurent très faibles pour la période antérieure à 1974. Testé sur la période de 1974 à 2009, le résultat est identique ($n = 26$; $F = 1,5$; $p = 0,2$) si l'individu présentant la forte concentration de 133,7 ng/g ps en 2009 est inclus, mais une diminution significative est observée en l'absence de celui-ci ($F = 4,9$; $p = 0,04$).

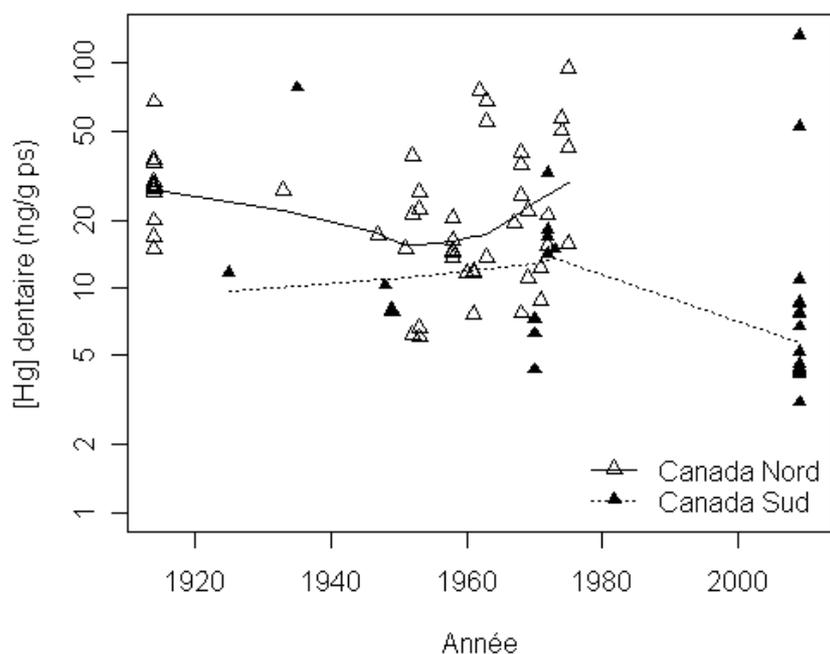


Figure III.24. Variations temporelles des concentrations de mercure (en ng/g ps) dans les dents des ours polaires des régions Nord entre 1914 et 1975 (n = 51) et Sud de l'Arctique canadien entre 1925 et 2009 (n = 30). Les courbes sont des LOWESS smoother basées sur l'algorithme LOWESS et représentant les tendances non-linéaires des données. L'axe des ordonnées est gradué en échelle logarithmique.

Les concentrations de mercure ont été déterminées dans les poils d'ours polaires des régions Nord, entre 1882 et 2006, et Sud de l'Arctique canadien, entre 1926 et 2009 (**Figure III.25**). Les individus ont été regroupés en fonction des niveaux de mercure déterminés dans les sous-populations pour permettre l'obtention d'effectifs suffisants. Ainsi, le groupe Nord, aux concentrations les plus fortes, regroupe des individus de la Baie norvégienne (NW), de la Baie de Melville Viscount (VM), du Canal M'Clintock (MC), du Nord et du Sud de la Mer de Beaufort (NB et SB), du Détroit de Lancaster (LS) et du Bassin de Kane (KB), et le groupe Canada Sud se compose d'individus des régions de l'Ouest et du Sud de la Baie d'Hudson (WH et SH), du Détroit de Davis (DS), du Golf de Boothia (GB), de la Baie de Baffin (BB) et du Bassin de Foxe (FB). L'âge était toutefois disponible pour une grande partie des individus sur lesquels les poils ont été prélevés et les individus âgés de plus de 4 ans ont ainsi été sélectionnés pour l'étude des tendances temporelles du mercure dans ce tissu.

Les profils des concentrations de mercure apparaissent similaires entre les régions Nord et Sud sur une même période de temps. Ainsi, une augmentation générale est observée entre 1882 et 2006 dans les individus du groupe Nord (n = 195 ; F = 19,9 ; p < 0,001) et entre 1926 et 2009 dans ceux du groupe Sud (n = 222 ; F = 11,04 ; p = 0,001). Cependant, l'absence de données entre les années 20 et 90 limite l'observation de potentielles variations sur cette période. À une échelle plus fine,

une tendance à la diminution est observée entre les années 90 et la fin des années 2000 dans les deux régions, significative chez les individus du Sud ($n = 215$; $F = 52,9$; $p < 0,001$) et non significative chez ceux du Nord ($n = 180$; $F = 3,7$; $p = 0,055$).

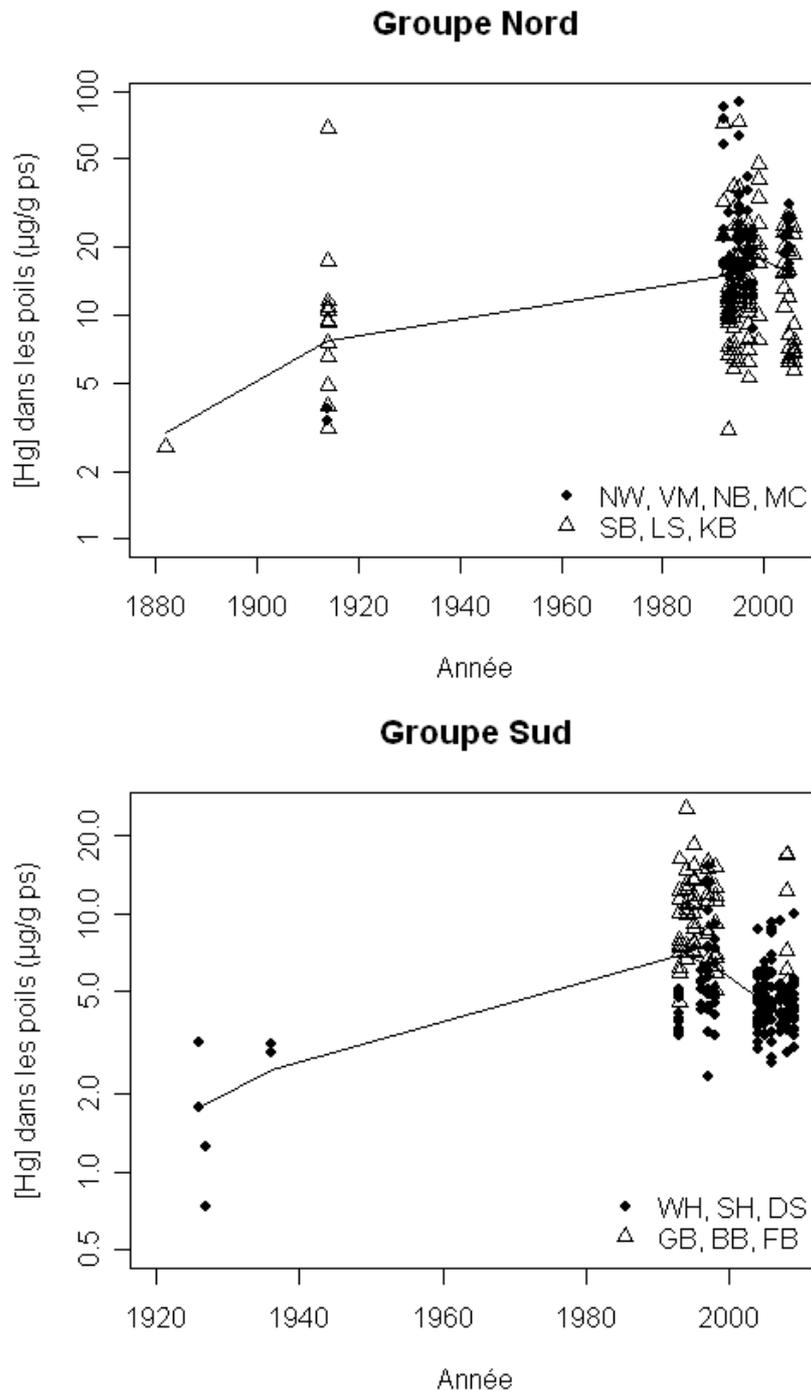


Figure III.25. Variations temporelles des concentrations de mercure (en $\mu\text{g/g ps}$) dans les poils des ours polaires des populations du Nord entre 1882 et 2006 ($n = 195$) et du Sud de l'Arctique canadien entre 1926 et 2009 ($n = 222$). Les courbes sont des LOWESS smoother basées sur l'algorithme LOWESS et représentant les tendances non-linéaires des données. Les axes des ordonnées sont gradués en échelle logarithmique.

III.6.2. Synthèse des tendances temporelles du mercure en Arctique

Concernant les dents, les concentrations de mercure déterminées dans les ours polaires de Svalbard montrent une diminution sur la période de 1964 à 2003 (**Figure III.20, annexe 2**).

Dans la région Est du Groenland qui jouxte l'archipel de Svalbard, les concentrations de mercure déterminées dans les dents des phoques annelés montrent également un déclin dans les années 80 et 90 (**Figure III.21**). Toutefois, ce déclin fait suite à une augmentation des concentrations entre 1928 et 1986. Aucune donnée entre ces deux années de prélèvement n'étant cependant disponible, il reste difficile d'affirmer que le début du déclin des concentrations de mercure dans l'Est du Groenland ne soit pas antérieur aux années 80.

Dans la région centre de l'Ouest du Groenland, les concentrations de mercure déterminées dans les dents des phoques annelés montrent aussi une diminution, entre 1971 et le milieu des années 90. Par la suite, les concentrations tendent à augmenter jusqu'en 2008 (**Figure III.22**).

Enfin, dans l'Arctique canadien, l'étude des tendances temporelles de mercure dans les dents des ours polaires n'a révélé aucune tendance claire ni entre 1914 et 1975 pour la région Nord, ni entre 1925 et les années 2000 pour la région Sud (**Figure III.24**).

En ce qui concerne les poils, l'étude d'ours polaires du Nord-ouest du Groenland montre une augmentation des concentrations de mercure entre 1892 à 2008 dans cette région (**Figure III.23, annexe 4**). De même, des tendances à l'augmentation dans les niveaux de mercure sont observés dans les poils d'ours polaires de l'Arctique canadien, à la fois pour les individus de la région Nord entre 1882 et les années 90 et pour ceux de la région Sud entre 1926 et les années 90, avec cependant, une tendance à la diminution observée par la suite entre les années 90 et 2000, significative pour les individus du Sud et toutefois non significative pour ceux du Nord (**Figure III.25**). Il convient cependant de noter que les effectifs du début du XX^e siècle sont faibles, et qu'en l'absence de tout individu analysé entre les années 10 et 30 et les années 90, il reste difficile d'affirmer que les concentrations de mercure n'ont fait qu'augmenter sur cette période. Ainsi, la possibilité d'un déclin débutant antérieurement aux années 90, comme mentionnée précédemment pour les dents des phoques annelés de l'Ouest du Groenland n'est pas à exclure.

III.6.3. Potentiels facteurs explicatifs de ces tendances temporelles du mercure en Arctique

D'une manière générale, une augmentation dans les niveaux de mercure en Arctique est observée entre la fin du XIX^e/début du XX^e siècle et la fin du XX^e siècle au travers de l'analyse des dents de phoques annelés de la région centre du Groenland de l'Est (à partir de 1928) et des poils des ours polaires du Nord et du Sud de l'Arctique canadien (à partir de 1882 et 1926, respectivement) et du Nord-ouest du Groenland (à partir de 1892).

Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature concernant les changements dans les niveaux de mercure en Arctique depuis les temps préindustriels, indiquant tous une augmentation globale des concentrations de mercure en Arctique sur ces derniers siècles. Ainsi, des études réalisées sur des populations humaines du Groenland (Hansen *et al.*, 1989) et du Canada (Wheatley & Wheatley, 1988) rapportent des concentrations significativement plus importantes dans les cheveux des populations arctiques contemporaines que dans ceux datant de l'époque préindustrielle (XV^e siècle et V/XII^e siècles, respectivement). La même observation a été réalisée dans les dents des populations norvégiennes entre le XII^e siècle et les années 70 (Eide *et al.*, 1993). Par ailleurs, une augmentation globale des concentrations de mercure de 1850 à nos jours a été trouvée dans les plumes de différentes espèces d'oiseaux de l'Ouest du Groenland, avec 7 des 8 séries temporelles présentant une augmentation sur cette période, dont 4 détectées significatives (Dietz *et al.*, 2006a). De manière similaire, Dietz *et al.* (2006b) rapportent une augmentation des concentrations de mercure dans les poils des ours polaires de l'Est et du Nord-ouest du Groenland entre la fin du XIX^e /début XX^e siècle et la fin du XX^e siècle. Wheatley & Wheatley (1988) observent également une augmentation des concentrations de mercure dans les poils d'ours polaires du Canada entre le XIV^e siècle (et siècles précédents) et les années 70. En outre, ces auteurs ont déterminé des concentrations de l'ordre de 0,7 µg/g ps dans les poils de ces individus datés d'entre 300 avant J.-C. et 1500 après J.-C. qui pourraient être considérées comme un niveau de « base » de mercure dans l'environnement de l'Arctique canadien avant la période industrielle, et qui corroborent par ailleurs avec la valeur déterminée par Dietz *et al.* (2006b) dans les poils d'ours polaires du Nord-ouest du Groenland datant des années 1300 (n = 2), *i.e.* 0,5 µg/g ps. Enfin, Outridge *et al.* (2002, 2005, 2009) observent également une augmentation des niveaux de mercure dans les dents de bélougas et de phoques annelés du Nord de l'Arctique canadien entre l'époque préindustrielle (individus du XIV^e au XVII^e siècle, et de la fin du XIX^e siècle aux années 60) et aujourd'hui (années 90 et 2000), une augmentation par ailleurs plus prononcée à partir des années 60. S'appuyant sur l'ensemble de ces travaux, Dietz *et al.* (2009) concluent à une contribution très

importante des sources anthropogéniques de mercure à cette augmentation des niveaux postindustriels observée dans l'écosystème arctique en général (ca 75 à 95%), et ce, notamment à partir de 1850.

Dans la seconde partie du XX^e siècle, les deux tissus analysés ne donnent pas les mêmes résultats. Ainsi, une absence de tendance ou une diminution globale des concentrations de mercure a généralement été observée dans les dents des phoques annelés et des ours polaires tandis qu'une augmentation de ces concentrations est détectée dans les poils d'ours polaires.

L'influence de la zone géographique pourrait expliquer cette contradiction apparente dans les variations temporelles de cette seconde partie du XX^e siècle. En effet, les tendances temporelles étudiées dans les dents des ours polaires et des phoques annelés des régions de Svalbard et des centres de l'Ouest et de l'Est du Groenland montrent une diminution générale des concentrations de mercure à partir des années 60, 70 et 80 respectivement, tandis que les tendances temporelles étudiées dans les poils des ours polaires indiquent une augmentation concernant l'Arctique canadien et le Nord-ouest du Groenland.

L'analyse des isotopes stables du carbone et de l'azote devrait permettre de statuer en partie sur les causes de ces variations. Elles peuvent en effet être liées soit à une variation des émissions, soit à des changements de comportement alimentaire des espèces qui les conduisent à une exposition au mercure différente. Ainsi, aucun changement significatif dans les valeurs isotopiques d'azote n'a été mis en évidence chez les bélougas et les phoques annelés du Nord de l'Arctique canadien étudiés par Outridge *et al.* (2002, 2005, 2009) entre l'époque préindustrielle et aujourd'hui. Les auteurs suggèrent donc des niveaux trophiques similaires entre les individus de l'époque préindustrielle et ceux de l'époque contemporaine.

De même, nos résultats montrent une absence de toutes tendances temporelles des isotopes stables d'azote et de carbone dans les dents des ours polaires de Svalbard, la diminution de mercure observée tendrait alors à être attribuée à des variations de concentrations de mercure dans l'environnement plutôt qu'à un changement de régime alimentaire des ours polaires dans cette région (**Annexe 2**).

Pour ce qui est des phoques annelés de la région Est du Groenland, l'étude complémentaire des isotopes stables d'azote et de carbone entre 1928 et 1986 n'a conduit à la détection d'aucune variation des rapports isotopiques chez ces animaux, indiquant également que l'augmentation des concentrations de mercure sur cette période serait principalement liée à des variations dans les

niveaux environnementaux du mercure. Même si une légère diminution dans les rapports isotopiques d'azote a été détectée entre 1986 et 2006 lors de cette étude, celle-ci n'était par ailleurs plus significative lorsque le facteur âge était pris en compte sur cette même période (**Annexe 1**). Par contre, sur la période 1986-2006, un déclin significatif des rapports isotopiques de carbone est observé. Il pourrait s'expliquer soit par un changement dans la stratégie ou la zone d'alimentation des animaux, *i.e.* du benthique vers le pélagique (Hobson & Welch, 1992) soit, comme il a été suggéré plus récemment, par l'effet de Seuss (Newsome *et al.*, 2007 ; Outridge *et al.*, 2009 ; **Annexe 1**). En effet, le CO₂ atmosphérique d'origine anthropique possède une signature isotopique appauvrie en carbone. Or, l'augmentation des émissions de CO₂ anthropogénique résultant d'une augmentation de la combustion de charbon ces dernières décennies, s'accompagnerait alors d'une diffusion accrue dans le milieu océanique de ce CO₂ appauvri en ¹³C, entraînant alors un déclin dans les valeurs isotopiques de carbone des chaînes alimentaires marines sur le long terme (Quay *et al.*, 1992 ; Cullen *et al.*, 2001). Les deux explications ne sont pas exclusives et empêchent donc de statuer sur les causes des variations de mercure sur cette période et dans cette zone.

Les mêmes résultats sont observés dans les dents des phoques annelés de la région centre de l'Ouest du Groenland. Ainsi, l'absence de tendances temporelles des isotopes stables d'azote entre 1971 et 2006 suggère que les phoques annelés de cette région n'ont pas changé de niveau trophique avec le temps, et donc que la variation observée dans les niveaux de mercure sur ces dernières décennies serait probablement due à des variations des concentrations de mercure dans l'environnement dans cette région. En outre, comme pour les phoques annelés de la région Est, la diminution générale des valeurs isotopiques de carbone détectée sur cette même période tendrait également à refléter soit un changement d'habitat ou de zone d'alimentation du benthique vers le pélagique, soit l'effet de Seuss. Cependant, cette tendance à la diminution des rapports isotopiques de carbone avec le temps n'est plus détectée lorsque le facteur âge est pris en compte (**Annexe 1**).

Dans l'Est de l'Arctique, *i.e.* dans les régions de Svalbard et du Groenland, la littérature rapporte également des tendances à la diminution des concentrations de mercure pendant la seconde partie du XX^e siècle. Ainsi, la tendance à la diminution observée dans les dents des ours polaires de Svalbard entre les années 60 et 2000 est en accord avec le déclin des concentrations de mercure observé dans les dents de lait de la population norvégienne entre le début des années 70 et celui des années 90 (Tvinnereim *et al.*, 1997). De plus, Dietz *et al.* (2006b) rapportent une légère diminution des concentrations de mercure dans les poils des ours polaires de l'Est du Groenland entre 1973 et 2001, faisant néanmoins suite à une augmentation sur la période de 1892 à 1973.

Par ailleurs, les différentes études menées dans les matrices abiotiques du Groenland telles que les tourbières datées entre 1945 et 1995 (Shotyk *et al.*, 2003) ou la calotte glaciaire entre la fin des années 50 et la fin des années 80 (Boutron *et al.*, 1998) révèlent également des déclin des concentrations de mercure sur ces périodes respectives. Cependant, relier les tendances du mercure établies dans les matrices abiotiques à celles obtenues sur les organismes vivants reste difficile en raison de la complexité du cycle du mercure en Arctique et de la difficulté à estimer le devenir et la vitesse de transfert du mercure aux réseaux trophiques après son dépôt à la surface terrestre.

Dans l'Arctique canadien et du Nord-ouest du Groenland, les tendances temporelles à l'augmentation obtenues dans les poils des ours polaires sont aussi en accord avec l'ensemble des études de la littérature qui s'appuie sur l'analyse des tissus bioarchives, dents, plumes, poils et cheveux, et soulignant une augmentation générale de l'exposition au mercure dans ces régions de l'Arctique au cours du siècle dernier (Wheatley & Wheatley, 1988 ; Hansen *et al.*, 1989 ; Dietz *et al.*, 2006a, b; Outridge *et al.*, 2002, 2005, 2009).

La différence de ces tendances temporelles entre l'Est et l'Ouest de l'Arctique pourrait ainsi résulter d'une différence dans les apports atmosphériques de mercure dans ces régions. En effet, de nombreuses études témoignent du transport global du mercure d'origine anthropique vers l'Arctique sur des milliers de kilomètres à partir des basses et moyennes latitudes (Barrie, 1986 ; Bard, 1999). Cependant, il a été montré que ce transport avec les masses d'air varie avec les saisons (Kahl *et al.*, 1997), le temps de rémanence élevé du mercure gazeux dans l'atmosphère rendant toutefois ces variations saisonnières relativement incertaines et peu prévisibles (Slemr & Langer, 1992). En outre, le transport atmosphérique du mercure en provenance d'Asie, de l'Europe ou de l'Amérique du Nord, les principales régions émettrices de mercure anthropique, tend à affecter différemment les régions de l'Arctique en fonction de la circulation de ces masses d'air, soumise à l'influence des vents dominants, de la pression et de la température (Barrie *et al.*, 1992). Ainsi, les différences spatiales dans les variations temporelles de mercure entre les régions de Svalbard/centres Est et Ouest du Groenland et les régions Nord-ouest du Groenland/Arctique canadien observées dans la seconde partie du XX^e siècle pourraient alors être expliquées par des différences dans l'apport de mercure à partir des régions émettrices dominantes affectant ces deux régions. La diminution des concentrations de mercure observée à Svalbard et dans l'Est du Groenland à la fin du siècle dernier serait ainsi cohérente avec l'importante diminution des émissions de mercure à partir des sources européennes et russes depuis la fin des années 80 (**Figure III.26** ; Nilsson & Huntington, 2002 ; Wilson *et al.*, 2010).

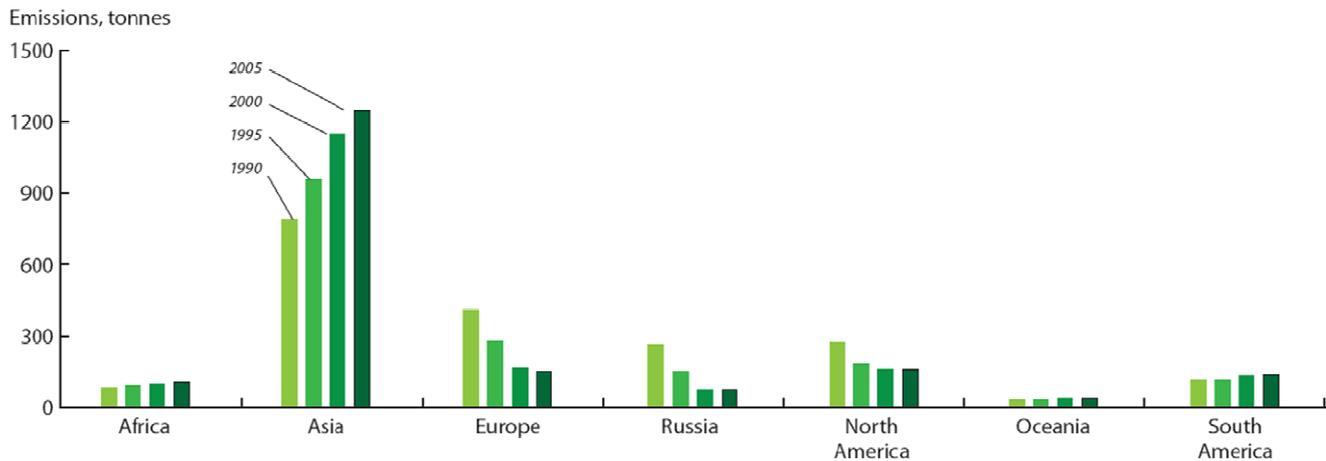


Figure III.26. Estimations des émissions anthropogéniques de mercure vers l'air (en tonnes) en 1990, 1995, 2000 et 2005 à partir des différents continents (issue de Wilson *et al.*, 2010)

Toutefois, si les émissions de l'Europe, de la Russie et de l'Amérique du Nord ont diminué durant ces dernières décennies, les émissions du mercure dans les régions asiatiques se sont considérablement accrues sur cette même période avec l'augmentation de la combustion du charbon (Pacyna & Pacyna, 2002 ; Wilson *et al.*, 2010), ces régions produisant aujourd'hui plus de la moitié des émissions mondiales de mercure (**Figure III.26** ; AMAP/UNEP, 2008). Or, une pollution de l'air trans-Pacifique a été décrite en lien avec le transport atmosphérique des polluants de l'Est, *i.e.* de l'Eurasie vers l'Ouest (bassin de l'Océan Pacifique et Amérique du Nord), avec les vents d'Ouest prédominants dans les moyennes latitudes (Wilkening *et al.*, 2000). L'océan arctique et l'archipel canadien arctique seraient alors soumis à ces apports de la circulation atmosphérique résultant des vents d'Ouest (**Figure III.27**). Ainsi, les tendances à l'augmentation du mercure dans les biotopes du Nord-ouest du Groenland et de l'Arctique canadien pourraient indiquer une augmentation de mercure dans l'environnement, résultant très probablement d'un transport sur longue distance, à partir des régions asiatiques (Nilsson & Huntington, 2002), Ceci tendrait par ailleurs à expliquer la fréquence accrue des tendances temporelles à l'augmentation des concentrations de mercure des dernières décennies selon un gradient Est/Ouest (AMAP, sous presse).

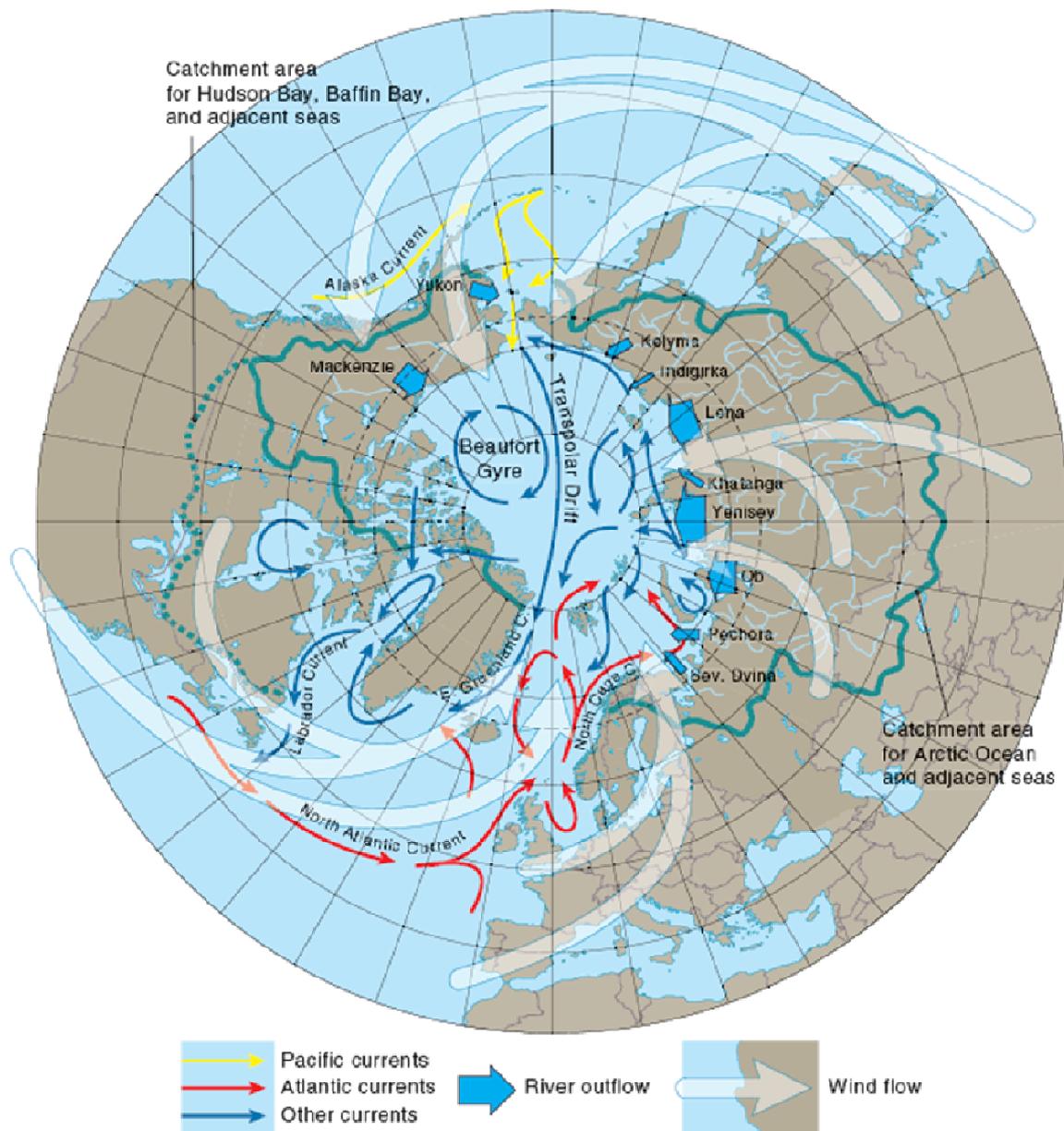


Figure III.27. Voies de transport majeures des contaminants vers l'Arctique (vents, rivières et courants océaniques) (Macdonald *et al.*, 2003)

Enfin, les phénomènes de pluies de mercure ou AMDE évoqués précédemment ont un rôle encore difficilement compréhensible et quantifiable dans le cycle global du mercure en Arctique. Toutefois, la combinaison de ces pluies de mercure avec une variabilité croissante dans la couverture de la banquise et des modifications dans la circulation atmosphérique générale des contaminants résultant des changements climatiques globaux sont autant de facteurs qui pourraient affecter le cycle de mercure (Nilsson & Huntington, 2002 ; Brooks *et al.*, 2005 ; Macdonald *et al.*, 2003, 2005 ; AMAP, 2009b).

Par ailleurs, la différence importante des concentrations de mercure qui peut être observée dans les poils des ours polaires entre les individus de la région Nord et ceux du Sud de l'Arctique canadien sur la période des années 90 et 2000 n'est plus significativement détectée sur la période de 1914 à 1975 (**Figure III.24**). Si un manque de données peut contribuer à cette absence de différence, il peut cependant être suggéré que cette différence dans les concentrations de mercure entre le Nord et le Sud s'est accrue au cours de ces dernières décennies. Ainsi, un apport ou une déposition plus importante de mercure atmosphérique dans la région Nord de l'Arctique canadien, résultant des AMDE ou non, pourrait avoir contribué à cet accroissement ces 30 dernières années. En outre, la débâcle de la banquise observée de plus en plus précocement depuis la fin des années 70 dans le Sud de l'Arctique canadien tendrait à allonger la période pendant laquelle les ours polaires de cette région sont contraints à séjourner à terre et se nourrir de végétaux et de charognes (Stirling & Parkinson, 2006). L'allongement progressif de la période pendant laquelle les ours de cette région n'ont plus accès aux phoques conduirait alors à une exposition alimentaire au mercure de ces individus globalement inférieure aujourd'hui à celle qu'elle était il y a encore quelques dizaines d'années, contribuant par là-même à accroître la différence dans les niveaux de mercure détectés dans les ours polaires du Nord et du Sud de l'Arctique canadien. L'analyse des isotopes stables d'azote et de carbone pourrait ici aider à déterminer si les habitudes alimentaires de ces individus ont changé de manière significative sur ces dernières décennies. Ainsi, une diminution générale du niveau trophique des ours polaires de la région Sud tendrait à confirmer notre hypothèse d'une diminution dans l'exposition alimentaire au mercure de ces individus de par une consommation accrue de végétaux expliquant par là-même l'accroissement de la différence dans les niveaux de mercure entre les individus du Nord et ceux du Sud de l'Arctique canadien. Cependant, si les individus de la région Sud étaient amenés à jeûner plus longtemps, l'interprétation de ces données isotopiques d'azote pourrait en être compliquée. En effet, une mobilisation des réserves endogènes contribuerait à un enrichissement des tissus corporels en ^{15}N (Fuller *et al.*, 2005) et donc, à une augmentation des rapports isotopiques d'azote avec le temps.

De même, les changements climatiques pourraient impliquer une composante aléatoire de variabilité des températures d'une année sur l'autre, et donc de la débâcle de la banquise. Cela ne serait pas sans conséquences sur le réseau trophique de l'Arctique avec des changements dans les habitudes alimentaires directement liées ou non à ces variations interannuelles. C'est ce qui pourrait ainsi expliquer l'absence de tendances, voire les tendances oscillantes observées dans les dents des phoques du Groenland ou dans les poils des ours de l'Arctique canadien entre les années 80 et 2000. D'une manière générale, cette composante pourrait compliquer l'interprétation de ces

tendances temporelles, et notamment celle des tendances établies sur un court terme (Fryer & Nicholson, 1993), justifiant ainsi l'absence de tendances claires reportée dans les tissus mous des mammifères marins arctiques sur ces dernières décennies (AMAP, sous presse).

À titre d'exemple, au Groenland, aucune tendance temporelle de mercure entre les années 80 et 90 n'a pu être détectée dans les tissus mous, *i.e.* muscle, foie et rein, d'ours polaires de deux catégories d'âge, juvéniles et adultes, provenant de la région centre Est (Riget *et al.*, 2004). De manière similaire, Riget *et al.* (2004) ne dégagent aucune tendance claire dans les phoques annelés de la région centre de l'Est Groenland entre les années 80 et 90. Toutefois, des variations d'une année sur l'autre ont pu être observées, et il a été suggéré par certains auteurs que l'alimentation pouvait être le facteur explicatif d'une variation interannuelle des concentrations de mercure chez le phoque annelé (Riget & Dietz, 2000). Dans une autre étude sur les tendances temporelles de mercure dans le foie des phoques annelés de la région centrale de l'Ouest du Groenland, Riget *et al.* (2007a) détectent une augmentation des niveaux de mercure dans les individus juvéniles (<5 ans) entre 1999 et 2004. Observant une augmentation des rapports isotopiques d'azote sur cette même période, les auteurs suggèrent là aussi que la variation des concentrations de mercure pourrait être liée à un changement dans l'alimentation de ces animaux. Dans l'Arctique canadien, Wagemann *et al.* (1996) observent une augmentation des concentrations de mercure hépatique chez les bélougas, les phoques annelés et les narvals entre les années 70 ou 80 et le début des années 90, tandis que Gaden *et al.* (2009) ne détectent aucune différence dans les niveaux de mercure hépatique des phoques annelés entre 1973 et 2007 dans la région Nord de l'Arctique canadien.

En revanche, observant des variations interannuelles importantes, ces derniers auteurs suggèrent que celles-ci pourraient être liées aux changements climatiques et aux variations dans l'extension de la banquise. En effet, la réduction ou l'allongement de la période sans banquise pourrait influencer fortement les préférences alimentaires des phoques conduisant à une exposition plus importante au mercure de ces animaux. Ainsi, une réduction de la durée de la saison sans banquise réduirait la survie des alevins de morue boréale (Michaud *et al.*, 1996), une des proies favorites du phoque annelé. Un pourcentage important des jeunes morues boréales pourrait ainsi mourir, laissant principalement des individus plus âgés dans le milieu, disponibles pour les phoques annelés. Or, des concentrations de mercure généralement plus importantes sont rapportées chez les poissons les plus âgés ou à la taille plus importante comparativement aux plus jeunes (Riget *et al.*, 2000), cette relation n'étant toutefois pas systématique, ce qui conduirait au final à une exposition alimentaire au mercure plus importantes pour les phoques annelés.

Par ailleurs, l'absence de banquise pendant une période plus longue influencerait de manière positive la productivité de la morue boréale de par une pénétration prolongée de la lumière à la

surface des eaux, et donc une croissance prolongée du phytoplancton conduisant ainsi à augmenter la source de nourriture disponible pour le zooplancton (Bluhm & Gradinger, 2008). Par la suite, cette disponibilité accrue de zooplancton procurerait par là-même des ressources additionnelles à la morue boréale pour sa survie et son développement, pour, au final, conduire à une disponibilité plus importante de cette dernière espèce pour le phoque annelé. Or, la morue boréale présentant généralement des concentrations de mercure plus importantes que les amphipodes ou les autres espèces de poissons (Dietz *et al.*, 1996 ; Loseto *et al.*, 2008), une consommation accrue de cette proie par le phoque annelé contribuerait à une augmentation du contenu en mercure chez cette espèce.

Ainsi, d'après les résultats de cette étude, les concentrations de mercure dans les tissus poils et dents des phoques annelés et des ours polaires ont globalement augmenté entre la fin du XIX^e/début du XX^e siècle et la fin du XX^e siècle en Arctique. Cette augmentation de mercure serait principalement d'origine anthropique.

Toutefois, dans la seconde partie du XX^e siècle, deux tendances temporelles générales distinctes peuvent être observées, résultant très probablement du transport atmosphérique sur longue distance du mercure à partir des régions de moyenne-latitudes. Ainsi, la diminution des concentrations observée à partir des années 70 dans la région Est de l'Arctique (*i.e.* Svalbard, régions centrales du Groenland) pourrait être due à la diminution des émissions à partir des sources européennes et russes, tandis que l'augmentation des concentrations relativement continue au cours du siècle dernier observée dans la région Ouest de l'Arctique (*i.e.* Arctique canadien) résulterait de l'accroissement des émissions à partir des pays asiatiques, et notamment de la Chine, durant ces dernières décennies.

Cependant, la tendance oscillante ou confuse de ces dernières décennies, observée dans les tissus durs de cette étude comme dans les tissus mous des travaux rapportés dans la littérature, pourrait être liée à une variabilité interannuelle, résultant entre autres de variations climatiques dans le contexte du réchauffement global ou de changements dans les habitudes alimentaires en réponse ou non à cette variabilité.

Enfin, la composante du temps d'intégration du mercure dans les poils et dans les dents pourrait aussi contribuer à rendre ces tendances temporelles confuses. En effet, la dent est le reflet d'une imprégnation de long terme, généralement à l'échelle de la vie de l'individu tandis que le poil représente une intégration du mercure sur du court terme, *i.e.* sur quelques

mois tout au plus. Ainsi, contrairement au poil, l'utilisation de la dent totale dans les études de tendances temporelles va tendre à masquer toute variation saisonnière interannuelle de l'exposition au mercure des espèces étudiées. De plus, ces espèces étant longévives, les analyses de dents prélevées même à des pas de temps espacés n'excluent pas que les individus aient été contemporains sur certaines périodes, ce qui tendrait à brouiller l'image des tendances temporelles.

En toute rigueur, l'étude des tendances temporelles du mercure basée sur l'utilisation des poils comme tissu de biomonitoring paraît plus appropriée dans le cadre d'un suivi annuel, tandis que l'utilisation des dents qui intègrent une plus longue période (l'âge de l'individu) reste indiquée pour reconstituer des tendances temporelles sur un long terme (en s'affranchissant des variations interannuelles) à condition que les individus ne soient pas contemporains.

ÉVALUATION DES POILS ET DES DENTS COMME MATRICES DE BIOMONITORING

III.7. Signification du mercure dans les poils ou les dents : influence de la structure

III.7.1. Les tissus kératinisés : cheveux, poils, plumes

Le mercure est incorporé au tissu directement à partir du sang lors de la kératinisation de celui-ci (Clarkson *et al.*, 2007) et le tissu reflète ainsi le niveau de mercure dans le sang au moment de sa formation (Renzoni & Norstrom, 1990 ; Ikemoto *et al.*, 2004). Par la suite, le tissu devenant métaboliquement inerte, son contenu en mercure n'est pas modifié (Clarkson, 1997) et il devient alors quasiment impossible de séparer le mercure de cette matrice sans altérer considérablement les structures mêmes de ce tissu (Toribara & Muhs, 1984). Des études ont montré chez l'Homme qu'une forte corrélation existait entre les concentrations de méthylmercure ou de mercure total dans les cheveux et le sang et la consommation d'organismes marins, *i.e.* poissons et mammifères marins (Hansen, 1981 ; Renzoni *et al.*, 1998 ; Björnberg *et al.*, 2003), avec un rapport sang/cheveu pour le méthylmercure estimé à *ca* 1/250 avec, toutefois, une grande variabilité intra-individuelle rapportée (WHO, 1990 ; Clarkson, 1997). Ainsi, les cheveux sont largement utilisés pour évaluer l'exposition individuelle de l'Homme au mercure dans le cadre de recherches environnementales ou professionnelles et sont ainsi recommandés par l'OMS comme tissu bio-indicateur des niveaux de cet élément dans le sang (WHO, 1990).

À la différence des cheveux chez l'Homme, les poils de mammifères marins ne suivent pas une croissance continue, mais sont renouvelés durant une période courte lors de la mue annuelle de l'animal (Wiig *et al.*, 1999) et des quantités importantes de mercure comparativement à celles trouvées dans les tissus ou organes internes sont alors excrétées durant ce processus (Wenzel *et al.*, 1993 ; Watanabe *et al.*, 1996 ; Brookens *et al.*, 2008 ; Gray *et al.*, 2008). Il en est de même pour les oiseaux, bien que les plumes puissent se renouveler de façon échelonnée afin que les individus ne perdent pas leur capacité de vol.

Le poil ou les plumes ont donc été utilisés dans de nombreuses études pour un monitoring non-invasif du mercure chez les pinnipèdes (Wenzel *et al.*, 1993 ; Yediler *et al.*, 1993 ; Watanabe *et al.*,

1996), chez des espèces telles que l'ours polaire (Eaton & Farant, 1982 ; Born *et al.*, 1991) et chez les oiseaux (Thompson *et al.*, 1998).

Si des corrélations ont pu être établies entre les concentrations de mercure dans certains tissus kératinisés et le sang, il reste difficile d'établir un lien constant et prévisible entre les niveaux d'imprégnation en mercure des poils et ceux des tissus et organes internes. Ainsi, certains auteurs observent une corrélation entre les concentrations de mercure dans les poils et celles dans les tissus mous, *i.e.* muscle, rein et foie, chez les phoques (Watanabe *et al.*, 1996) et les ours polaires (Born *et al.*, 1991), alors que d'autres rapportent une absence de corrélation chez ces mêmes espèces (Renzoni & Norstrom, 1990 ; Ikemoto *et al.*, 2004). L'absence de corrélation paraît logique puisque la demi-vie du méthylmercure dans le sang est d'environ 1 mois et demi (Smith *et al.*, 1994) alors qu'elle est de plusieurs mois à plusieurs années selon les organes considérés (rein ou foie). De plus, le mercure est cumulatif dans le foie des mammifères marins. Par ailleurs, la mue annuelle dure quelques semaines chez les phoques annelés (Freitas *et al.*, 2008) et s'étale sur plusieurs mois chez l'ours polaire (Born *et al.*, 1991). Ainsi, la variabilité dans les fréquences de corrélations entre niveaux de mercure dans le poil et les tissus mous internes provient du fait que le mercure contenu dans le foie ou le rein résulte d'une bioaccumulation et d'un stockage de celui-ci sur plusieurs mois voire années et ne correspond donc pas au contenu du mercure incorporé dans les poils sur une période de quelques semaines ou quelques mois, selon l'espèce considérée. D'autres raisons secondaires peuvent être invoquées. Ainsi, l'hétérogénéité du matériel prélevé en termes de facteurs biologiques, *i.e.* sexe et âge des individus étudiés, peut conduire à des différences interindividuelles de métabolisme, au niveau des processus de déméthylation, d'organotropisme et d'excrétion du mercure.

Les poils constituent donc une des voies naturelles d'élimination du mercure et la détermination du contenu en mercure de ce tissu constitue un bon indicateur du degré de contamination de leur organisme au travers du mercure circulant dans le sang (Ramade, 1979). Dans le cas des pinnipèdes ou de l'ours polaire, c'est donc l'exposition alimentaire de court terme (la durée de croissance du poil) qui est révélée.

D'une manière générale, les tissus kératinisés, poils, cheveux, et plumes peuvent donc permettre de réaliser des suivis de l'exposition alimentaire ou environnementale au mercure des organismes (Clarkson, 1997 ; Nuttall, 2006). Les variations spatiales d'exposition d'une même espèce peuvent ainsi être facilement appréhendées mais les différences constatées ne seront valables que pour une partie de l'année, sans qu'il soit possible d'extrapoler les résultats à l'année entière. Dans le cas où des variations géographiques seraient explorées par l'analyse d'espèces

différentes, les périodes et la durée des mues devront être aussi proches que possible. Par contre, ce tissu se prête bien à l'étude des variations temporelles puisque la même période est comparée entre les différentes années, ce qui élimine l'influence des variations saisonnières dans l'interprétation des données de séries temporelles. Par contre, il est impossible avec les poils (comme c'est le cas avec les vibrisses chez les pinnipèdes ou les cheveux chez l'Homme) d'avoir accès à l'historique individuel, à moins d'être en mesure de prélever le poil d'un même individu tous les ans.

III.7.2. Les tissus minéralisés : dents

Les dents et autres tissus minéralisés sont plus communément utilisés dans le cadre d'études sur la reconstruction de l'exposition aux contaminants, *i.e.* dans des études historiques, archéologiques voire paléontologiques. Leur utilisation dans de telles études repose sur leur pérennité, *i.e.* leur résistance aux dégradations physiques et chimiques qui conduit à une bonne préservation au cours du temps (Outridge, 2005 ; Dietz *et al.*, 2009). Comme pour les poils, les éléments métalliques tels que le mercure se déposent dans les dents directement à partir du sang lors de leur minéralisation et ne sont généralement pas soumis à remobilisation par la suite (Eide *et al.*, 1993). Chez les mammifères marins, les dépôts minéraux dans les dents s'incrémentent de façon continue tout au long de la vie de l'individu, sauf dans certains cas d'usure prononcée ou encore d'occlusion de la cavité pulpaire avec l'âge chez certaines espèces (Outridge, 2005 ; Dietz *et al.*, 2009). Les dents constituent ainsi des bioarchives qui reflètent l'imprégnation moyenne au mercure sur un long terme voire à l'échelle de la vie.

Des travaux des années 90 sur les rats ont montré que les concentrations de mercure dans les dents étaient significativement corrélées à l'exposition de mercure organique et inorganique et avec les concentrations de mercure dans les tissus mous (Eide & Wesenberg, 1993 ; Eide *et al.*, 1995). Par ailleurs, Outridge *et al.* (2000) ont établi des corrélations entre les concentrations de mercure dans les dents et les tissus mous, *i.e.* rein, foie, muscle et muktuk (peau et graisses) des bélougas (*Monodon monoceros*) et concluent que la dent (tout du moins le ciment utilisé dans ce cas) est un bon tissu de biomonitoring des niveaux de mercure dans les tissus mous chez le bélouga. Toutefois, comme mentionné précédemment, le mercure est cumulatif dans le foie avec l'âge (Koeman *et al.*, 1975) et représente ainsi un stockage sur le long terme. Par contre, le mercure est incorporé dans les dents en même temps que leur minéralisation et donc avec dépôt de matériel. Il n'est donc pas à

proprement parler cumulatif et les concentrations déterminées dans les dents vont refléter une exposition alimentaire moyenne sur plusieurs années voire sur l'ensemble de la vie de l'individu. L'utilisation des dents *in toto* est donc appropriée à l'étude de variations géographiques de l'exposition des mammifères marins au mercure, mais suppose que les individus soient relativement sédentaires ou fréquentent les mêmes zones tout au long de leur vie, les concentrations dans les dents reflétant alors une zone géographique moyenne. En outre, l'avantage de la structure et construction de ce tissu est qu'il permet de reconstituer les historiques individuels en étudiant chacun des dépôts annuels constituant la dent et d'identifier ainsi des déplacements ou des migrations qui auraient lieu au cours de la vie d'un individu. Les dents permettent également de reconstruire de longues séries temporelles d'exposition au mercure. Cependant, les tendances observées seront d'autant plus pertinentes qu'il aura été possible d'avoir accès à suffisamment d'individus ayant vécu à des périodes différentes, ce qui est problématique pour des espèces à durée de vie longue comme la plupart des mammifères marins.

III.8. Problèmes liés à l'utilisation des poils et des dents

Les couches minérales d'une dent secrétées directement par les cellules odontoblastes se déposent successivement en comblant la cavité pulpaire. Ainsi, la minéralisation tend à réduire le volume de cette cavité avec les années, diminuant par là-même la quantité de la pulpe et les possibilités d'échanges entre le sang et la dent (**Figure III.28**). Lors du nettoyage des dents, la pulpe en a généralement été extraite pour éviter toute addition de mercure sanguin au mercure de la matrice minérale. Cependant, dans le cas de certains individus, la pulpe ou le « liseré » sanguin restant s'est révélé impossible à nettoyer, comme incrusté à la dentine qui l'entourait. Ces rémanences de pulpes, si minimes soient-elles, auraient alors pu conduire à une surestimation des concentrations de mercure, le sang présentant généralement des niveaux de mercure plus importants que les dents.



Figure III.28. Coupes longitudinales de molaires de phoques annelés à différents âges

Par ailleurs, l'âge s'étant révélé être un facteur essentiel d'influence des concentrations de mercure dans la dent et le poil, la non-disponibilité de l'âge pour certains individus de cette étude a pu constituer un biais important (notamment pour les dents des ours polaires de l'Arctique canadien).

Le mode de préservation des dents et des poils peut être aussi amené à biaiser les niveaux de mercure mesurés. Ainsi, un agent de conservation des tissus biologiques à base de composés mercuriques, *i.e.* le chlorure de mercure II ou chlorure mercurique (HgCl_2), a été utilisé à la fin du XIX^e et au début du XX^e siècle. Le traitement du matériel biologique stocké avec cet agent de conservation a ainsi conduit à une contamination de celui-ci, donnant lieu à des cas où les

concentrations de mercure déterminées étaient de l'ordre de 1000 à 10000 fois les concentrations « supposées » (Dietz *et al.*, 2006b). Ainsi, par exemple, deux échantillons canadiens de dents d'ours polaires, de notre étude de 1887 et 1909, ont révélé une contamination très importante au mercure, une contamination qui s'avère toutefois non quantifiable puisque les concentrations obtenues étaient au-delà de toutes gammes d'étalonnage.

Le traitement du matériel biologique par cet agent de conservation à base de mercure n'a pas été systématiquement noté par les institutions qui y ont eu recours. Toutefois, le mercure résultant de cette source externe de contamination étant inorganique, une manière d'y remédier pour les poils consiste à analyser le contenu de ce tissu en mercure organique puisque, en règle générale, celui-ci constitue *ca.* 85% du mercure total trouvé dans les poils/cheveux, le reste étant sous la forme inorganique (Eaton & Farant, 1982 ; Clarkson, 1997). Ainsi, l'analyse à la fois du mercure total et du mercure organique dans des échantillons historiques permet généralement de déterminer s'il y a eu contamination externe au mercure inorganique par un potentiel processus de préservation (Eaton & Farant, 1982 ; Dietz *et al.*, 2006b).

III.9. Évaluation des dents et des poils comme tissus de biomonitoring

L'utilisation des tissus tels que poils et dents pour effectuer du monitoring trouve son intérêt dans l'absence de changement des concentrations de mercure dans ces tissus après leur formation. En effet, ces tissus deviennent métaboliquement inertes une fois formés et permettent ainsi d'avoir accès à une information théoriquement intacte de l'exposition alimentaire au mercure durant ces périodes de formation. Ils permettent également de comparer l'exposition d'individus (ou de populations) de manière non invasive, ce qui est primordial dans le cas d'espèces protégées. Ainsi, au cours de cette étude, les poils et les dents sont apparus être des bons bioindicateurs des niveaux de mercure alimentaire chez les espèces étudiées, reflétant sensiblement les mêmes variations spatiales et temporelles du mercure dans l'environnement. L'âge s'est toutefois révélé être un facteur d'influence important dans les concentrations de mercure dans ces tissus à prendre en compte dans l'interprétation des résultats, auquel vient s'ajouter concernant les dents, le facteur critique de la période de minéralisation de la dentition permanente qui diffère d'une espèce à l'autre et influence fortement les courbes d'accumulation du mercure avec l'âge dans ce tissu. Par ailleurs, la formation des poils se déroulant sur une période relativement courte, de quelques semaines à quelques mois selon l'espèce étudiée, la détermination du mercure dans les poils conduirait potentiellement à des niveaux de mercure reflétant un régime alimentaire saisonnier et non une exposition générale de l'animal.

Par ailleurs, comme expliqué précédemment, les poils et les dents ne reflètent pas une bioaccumulation du mercure dans le corps contrairement aux tissus mous, mais bien les niveaux d'imprégnation du sang par le mercure au moment de la formation de ces tissus, puisque le méthylmercure, distribué à l'ensemble des organes, n'est pas cumulatif dans le sang. Les niveaux déterminés donnent toutefois une bonne idée de la contamination du sang et d'une manière générale, de l'organisme, même s'il reste difficile d'établir un lien direct entre ces concentrations obtenues dans les poils et les dents et un potentiel effet toxique de ce mercure sur l'organisme.

En conclusion, les poils apparaissent être un tissu de biomonitoring efficace et peu invasif permettant ainsi des suivis « de routine » sur les individus de certaines espèces qui pourraient être capturés, prélevés et relâchés sur une base annuelle. Par ailleurs, ce tissu donne accès à des informations sur des variations annuelles d'exposition alimentaire ou sur des changements de régime alimentaire en lien avec les variations climatiques annuelles affectant l'écosystème et la disponibilité des ressources.

Les dents s'avèrent être un tissu plus difficile à prélever ou à utiliser dans le cadre d'un suivi ou d'études des variations saisonnières ou annuelles dans l'exposition au mercure, mais l'utilisation de ces tissus reste toutefois pertinente pour des études sur les variations temporelles de reconstruction d'exposition au mercure sur l'échelle de plusieurs décennies ou siècles.

Ainsi les poils et les dents apparaissent comme des archives complémentaires pour étudier l'histoire de l'exposition au mercure par la voie alimentaire, ces deux tissus reflétant respectivement une exposition annuelle de l'ordre de quelques mois lors de la période de formation du poil et une exposition moyenne à l'échelle de la vie de l'individu étudié.

IV. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'objet de ces recherches est l'étude des variations spatiales et temporelles du mercure biodisponible en Arctique. Celle-ci s'appuie sur l'utilisation des poils et des dents des phoques annelés et des ours polaires de différentes régions arctiques sur des couvertures temporelles variables, de quelques dizaines d'années à l'ensemble du XX^e siècle. L'Arctique est une région éloignée de toutes sources de pollution directe mais fortement soumise aux influences atmosphériques en provenance des moyenne-latitudes. Ainsi, cette région agit comme un puits à mercure et cet élément métallique, doué de bioamplification, se retrouve alors accumulé en grande quantités par les prédateurs au sommet du réseau trophique arctique. Les populations humaines de ces régions dont les habitudes alimentaires reposent encore partiellement sur la chasse des mammifères marins, sont ainsi également exposées au mercure de manière importante. La toxicité de cet élément étant avérée, il apparaît important d'étudier le mercure au sein de l'écosystème arctique d'une manière générale, mais aussi de suivre l'évolution temporelle des concentrations de cet élément dans ces régions. Ces études sont d'autant plus importantes, que dans un contexte de réchauffement climatique global, les variations d'exposition au mercure peuvent aussi être liées à des changements de comportement alimentaire, conséquences de l'impact du réchauffement sur les habitats ou la structure et le fonctionnement des réseaux trophiques. C'est pourquoi, les analyses de mercure se sont accompagnées d'analyses des isotopes stables de l'azote et du carbone afin d'explorer cette dernière possibilité.

Le développement du monitoring du mercure dans ces régions a été rendu possible grâce au prélèvement régulier ou opportuniste de tissus biologiques d'organismes arctiques au cours de ces dernières décennies. Ainsi, des campagnes de prélèvements de tissus sur les phoques annelés sont organisées depuis les années 80. Toutefois, le statut de protection de l'ours polaire implique un prélèvement plutôt opportuniste en ce qui concerne cette espèce. Par ailleurs, une collaboration scientifique avec les Muséums d'Histoire Naturelle des pays arctiques permet l'accès aux collections de matériel biologique datant de périodes antérieures aux campagnes de prélèvement, permettant ainsi l'établissement de tendances temporelles sur le long terme. Ces tissus durs sont généralement bien conservés et donnent ainsi accès aux expositions passées des animaux. Toutefois, l'hétérogénéité de la couverture spatiale et temporelle des prélèvements issus du terrain et des collections ainsi que le manque d'informations disponibles concernant les individus des muséums se sont révélées être un problème majeur de cette étude et ont conduit à des difficultés

dans l'interprétation des données. De plus, il a été difficile d'obtenir la même couverture spatiale pour les deux espèces étudiées, ou pour les deux tissus utilisés. D'un point de vue temporel, des difficultés similaires ont été rencontrées puisque les prélèvements d'une région à l'autre de l'Arctique couvrent difficilement les mêmes périodes temporelles. Par ailleurs, rares ont été les individus de phoque annelé ou d'ours polaire pour lesquels il a été possible d'assurer le prélèvement à la fois de poils et de dents.

Les concentrations de mercure déterminées dans les deux espèces étudiées indiquent un facteur 1000 entre les dents (ppb) et les poils (ppm). Les niveaux sont généralement plus élevés chez les ours polaires que chez les phoques annelés. Par ailleurs, le sexe ne paraît pas avoir d'influence sur les concentrations de mercure dans les poils et les dents chez ces espèces, tandis que l'âge montre une influence significative sur les concentrations dans les deux tissus de ces espèces étudiées. Ainsi, la période de minéralisation de la dent analysée se révèle être un facteur essentiel dans le profil d'accumulation du mercure avec l'âge dans ce tissu ; en effet, le transfert au stade prénatal de la mère vers le fœtus peut contribuer de manière importante à l'acquisition de mercure en début de vie de l'animal dans les espèces telles que le phoque annelé chez qui la minéralisation de la dentition permanente intervient au stade fœtal. Dans les poils, l'influence du régime alimentaire en fonction de l'âge semble être le facteur principal de variations.

L'étude du mercure dans les poils et dents des phoques annelés et ours polaires a mis en évidence deux gradients spatiaux dans les concentrations de mercure en Arctique. Un premier gradient d'augmentation générale a été observé de l'Est vers l'Ouest de l'Arctique, *i.e.* de Svalbard, vers le Groenland et enfin, vers l'Arctique canadien, résultant très probablement des différences minéralogiques du socle rocheux en Arctique. Le second gradient d'augmentation est détecté chez les ours polaires, du Sud vers le Nord de l'Arctique canadien, et pourrait être également lié à des différences fondamentales dans la géologie de l'Arctique canadien. Cependant, il est probable que ces différences initiales soient renforcées par une combinaison de facteurs biotiques et abiotiques. Ainsi, une différence de régime alimentaire entre les ours polaires des différentes régions pourrait conduire à une exposition moindre en mercure des individus des sous-populations de la région Sud, celle-ci restant toutefois à confirmer avec l'étude des isotopes stables d'azote et de carbone de ces individus. Enfin, des dépôts de mercure plus importants dans la région Nord de l'Arctique canadien liés à des apports ou/et des pluies de mercure plus conséquentes dans cette région pourraient aussi contribuer à renforcer ce gradient Nord/Sud.

Du point de vue temporel, une tendance à l'augmentation des concentrations de mercure a été globalement détectée entre la période préindustrielle (fin du XIX^e siècle ou début du XX^e) et la fin du XX^e siècle. Celle-ci serait principalement due à une augmentation du mercure d'origine anthropique dans l'environnement depuis le début de la période industrielle.

En revanche, les variations temporelles associées à la seconde partie du XX^e siècle diffèrent selon la région de l'Arctique étudiée. Ainsi, une augmentation est observée dans l'Ouest de l'Arctique, *i.e.* Arctique canadien et Nord-ouest du Groenland, apparemment continue sur cette période, tandis qu'une tendance à la diminution est détectée dans l'Est de l'Arctique, *i.e.* Svalbard et régions centrales du Groenland. En l'absence de tendances temporelles des isotopes stables d'azote détectées chez ces espèces sur ces dernières décennies, cette différence serait alors à relier avec les apports distincts du mercure, transporté principalement avec les masses d'air atmosphériques vers ces deux zones à partir des régions de moyenne-latitudes. Ainsi, l'augmentation à l'Ouest tendrait à refléter l'accroissement des émissions de mercure sur ces dernières décennies à partir des pays asiatiques, et notamment de la Chine, tandis que la diminution des concentrations observée à partir des années 70 dans la région Est de l'Arctique (*i.e.* Svalbard, régions centrales du Groenland) serait à relier au déclin des émissions à partir des sources européennes et russes sur cette même période.

Par ailleurs, une composante de variabilité climatique annuelle, en lien avec le réchauffement climatique récent, pourrait contribuer aux variations plus ou moins brouillées observées ces dernières décennies, en modifiant l'habitat et influençant par là-même la répartition ou la disponibilité des ressources dans le milieu, conduisant au final à une modification des habitudes alimentaires des deux prédateurs arctiques étudiés.

Ainsi, même si l'analyse isotopique n'a pu être réalisée sur l'ensemble des individus de cette étude pour lesquels les concentrations de mercure avait été déterminées, coupler les isotopes stables d'azote et de carbone à l'étude des variations spatiales et temporelles de mercure apparaît plus que nécessaire pour aider à l'interprétation des résultats et faire la part entre les variations de mercure liées à des différences dans le niveau environnemental du mercure ou à des changements dans les préférences d'habitat ou d'alimentation. Cependant, il convient d'être prudent dans l'interprétation de ces signatures car les rapports isotopiques sont soumis à de nombreux facteurs d'influence et l'utilisation de cette méthode implique en théorie que la longueur des chaînes alimentaires d'une région à l'autre soit relativement similaire et que la signature isotopique d'azote à la base des chaînes alimentaires comparées soit identique.

Ces travaux ont confirmé la validité des deux tissus dans l'étude des variations spatiales. D'autre part, l'importance des poils comme tissu de monitoring non-invasif est par ailleurs

confirmé dans le cadre d'études reposant sur un prélèvement régulier voire annuel. En effet, la capacité de ce tissu à refléter les niveaux de mercure dans le sang en lien avec une exposition alimentaire sur des périodes relativement courtes permet d'appréhender les variations interannuelles. En outre, la détermination systématique des isotopes stables d'azote et de carbone dans les poils couplée à l'analyse des concentrations de mercure permettrait de faire la part des variations liées à un changement de régime alimentaire ou à changement dans les niveaux de mercure environnementaux. Mais l'effet de Seuss rapporté dans les années 90 pourrait compliquer l'interprétation des variations des signatures isotopiques de carbone, une diminution de celles-ci pouvant alors être l'indicateur soit d'un changement d'habitat ou de zone d'alimentation du benthique vers le pélagique soit d'une augmentation de la diffusion du carbone d'origine anthropique dans le milieu marin. Contrairement au poil, l'utilisation de la dent entière dans les études de tendances temporelles tend à masquer toute variation potentielle saisonnière ou interannuelle dans le régime alimentaire ou encore dans les paramètres climatiques. Par ailleurs, la composante du temps d'intégration du mercure dans les dents pourrait contribuer à brouiller les tendances temporelles recherchées si les individus ont été contemporains. Ainsi, en toute rigueur, les dents ne devraient être utilisées comme tissu de biomonitoring que dans le cadre d'une reconstruction d'une exposition de long-terme.

Enfin, l'utilisation de l'ablation laser couplée à l'ICP-MS permettrait l'analyse du mercure dans les couches annuelles de croissance des dents afin de révéler les possibles variations interannuelles, et d'obtenir des échelles temporelles avec des pas plus fins et sur du très long terme. Tandis que l'étude des isotopes stables de mercure permettrait de déterminer l'origine du mercure biodisponible en Arctique.

D'une manière générale, notre connaissance du cycle du mercure en Arctique, notamment entre l'émission de ce métal à la source et son accumulation dans un prédateur supérieur, reste insuffisante. Concernant le mercure, il reste encore difficile d'estimer les rôles et la contribution des phénomènes complexes de pluies de mercure, découverts à la fin du siècle dernier, et du réchauffement climatique, qui tend à modifier l'habitat arctique et les paramètres abiotiques de cet écosystème, dans le devenir du mercure dans ces régions. Toutefois, les processus climatiques et leurs conséquences sur les habitats et les réseaux trophiques seraient aujourd'hui peut-être plus à même de conduire à des changements dans les niveaux de mercure dans le biotope marin arctique que ne le sont les variations des apports atmosphériques de ce métal dans l'Arctique.

V. BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- Aars J., N. J. Lunn & A. E. Derocher, 2006. Polar Bears: Proceedings of the 14th Working Meeting of the IUCN/SSC Polar Bear Specialist Group, Seattle, Washington, USA. IUCN, Gland, Switzerland and Cambridge, UK, 189 pp.
- Abend A. G. & T. D. Smith, 1995. Differences in ratios of stable isotopes of nitrogen in long-finned pilot whales (*Globicephala melas*) in the western and eastern north Atlantic. *ICES Journal of Marine Science* 52:837-841.
- ACIA, 2004. Impacts of a warming Arctic: Arctic Climate Impact Assessment, Cambridge University Press, UK, 139 pp.
- Aguilar A., A. Borrell & T. Pastor, 1999. Biological factors affecting variability of persistent pollutant levels in cetaceans. *Journal of Cetacean Research and Management* (Special issue 1):83-116.
- Albright D. M., 1990. A critical evaluation of Age Determination of Ringed seals (*Phoca hispida* Schreber 1775). Master of Science Thesis, McGill University, Montreal, Canada, 119 pp.
- AMAP, 1998. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, xii + 859 pp.
- AMAP, 2009a. AMAP 2009 Update on Selected Climate Issues of Concern (Observations, Short-lived Climate Forcers, Arctic Carbon Cycle, Predictive Capability). Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, v + 15 pp.
- AMAP, 2009b. Arctic Pollution 2009 (POPs, Human Health, Radioactivity). Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, xi + 83 pp.
- AMAP, sous presse. Temporal trends of Hg in Arctic biota, an update. Chapter 5, In: AMAP Assessment 2010: Mercury in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway.
- AMAP/UNEP, 2008. Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) / UNEP Chemicals Branch, 159 pp.
- Amstrup S. C. & C. Gardner, 1991. Research on polar bears in northern Alaska 1985-88. In: Polar Bears: Proceedings of the 10th Working Meeting of the IUCN/SSC Polar Bear Specialist Group. S. C. Amstrup & Ø. Wiig (Eds), IUCN, Gland, pp. 43-53.

- Amstrup S. C., G. M. Durner, I. Stirling, N. J. Lunn & F. Messier, 2000. Movements and distribution of polar bears in the Beaufort sea. *Canadian Journal of Zoology* 78 (6):948-966.
- Amstrup S. C., G. M. Durner, T. L. McDonald, D. M. Mulcahy & G. W. Garner, 2001. Comparing movement patterns of satellite-tagged male and female polar bears. *Canadian Journal of Zoology* 79 (12):2147-2158.
- Amstrup S. C., I. Stirling, T. S. Smith, C. Perham & G. W. Thiemann, 2006. Recent observations of intraspecific predation and cannibalism among polar bears in the southern Beaufort Sea. *Polar Biology* 29 (11):997-1002.
- André J. M., F. Ribeyre & A. Boudou, 1990. Mercury Contamination Levels and Distribution in Tissues and Organs of Delphinids (*Stenella attenuata*) from the Eastern Tropical Pacific, in Relation to Biological and Ecological Factors. *Marine Environmental Research* 30 (1):43-72.
- Ariya P. A., A. P. Dastoor, M. Amyot, W. H. Schroeder, L. Barrie, K. Anlauf, F. Raofie, A. Ryzhkov, D. Davignon, J. Lalonde & A. Steffen, 2004. The Arctic: a sink for mercury. *Tellus Series B Chemical and Physical Meteorology* 56 (5):397-403.
- Arnould J. P. Y. & M. A. Ramsay, 1994. Milk production and milk consumption in polar bears during the ice-free period in western Hudson Bay. *Canadian Journal of Zoology* 72 (8):1365-1370.
- Atwell L., K. A. Hobson & H. E. Welch, 1998. Biomagnification and bioaccumulation of mercury in an arctic marine food web: insights from stable nitrogen isotope analysis. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 55 (5):1114-1121.
- Bard S. M., 1999. Global transport of anthropogenic contaminants and the consequences for the Arctic marine ecosystem. *Marine Pollution Bulletin* 38 (5):356-379.
- Barrie L. A., 1986. Arctic air pollution - An overview of current knowledge. *Atmospheric Environment* 20 (4):643-663.
- Barrie L. A., D. Gregor, B. Hargrave, R. Lake, D. Muir, R. Shearer, B. Tracey & T. Bidleman, 1992. Arctic contaminants sources, occurrence and pathways. *Science of the Total Environment* 122 (1-2):1-74.
- Best P. B. & Schell D. M., 1996. Stable isotopes in southern right whale (*Eubalaena australis*) baleen as indicators of seasonal movements, feeding and growth. *Marine Biology* 124 (4):483-494.
- Björnberg K. A., M. Vahter, K. Petersson-Grawé, A. Glynn, S. Cnattingius, P. O. Darnerud, S. Atuma, M. Aune, W. Becker & M. Berglund, 2003. Methyl mercury and inorganic mercury in Swedish pregnant women and in cord blood: influence of fish consumption. *Environmental Health Perspectives* 111:637-641.

- Bloom N. S., 1992. On the Chemical Form of Mercury in Edible Fish and Marine Invertebrate Tissue. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 49 (5):1010-1017.
- Bluhm B. A. & R. Gradinger, 2008. Regional variability in food availability for Arctic marine mammals. *Ecological Applications* 18 (Suppl.):S77-S96.
- Born E. W., A. Renzoni & R. Dietz, 1991. Total mercury in hair of polar bears (*Ursus maritimus*) from Greenland and Svalbard. *Polar Research* 9 (2):113-130.
- Born E. W., P. Outridge, F. F. Riget, K. A. Hobson, R. Dietz, N. Oien & T. Haug, 2003. Population substructure of North Atlantic minke whales (*Balaenoptera acutorostrata*) inferred from regional variation of elemental and stable isotopic signatures in tissues. *Journal of Marine Systems* 43 (1-2):1-17.
- Born E. W., J. Teilmann, M. Acquarone & F. F. Riget, 2004. Habitat use of ringed seals (*Phoca hispida*) in the North Water Area (North Baffin Bay). *Arctic* 57 (2):129-142.
- Born E. W., 2008. The White Bears of Greenland. B.-M. Jespersen (Ed.), Ilinnisiorfik Undervisningsmiddelforlag, 128 pp.
- Boutron C. F., G. M. Vandal, W. F. Fitzgerald & C. P. Ferrari, 1998. A forty year record of mercury in central Greenland snow. *Geophysical Research Letters* 25 (17):3315-3318.
- Bowles D., 1999. An overview of the concentrations and effects of metals in cetacean species. *Journal of Cetacean Research and Management* (Special issue 1):125-148.
- Braune B. M., R. J. Norstrom, M. P. Wong, B. T. Collins & J. Lee, 1991. Geographical distribution of metals in livers of polar bears from the northwest territories, Canada. *Science of the Total Environment* 100:283-299.
- Brookens T. J., J. T. Harvey & T. M. O'Hara, 2007. Trace element concentrations in the Pacific harbor seal (*Phoca vitulina richardii*) in central and northern California. *Science of the Total Environment* 372 (2-3):676-692.
- Brookens T. J., T. M. O'Hara, R. J. Taylor, G. R. Bratton & J. T. Harvey, 2008. Total mercury body burden in Pacific harbor seal, (*Phoca vitulina richardii*), pups from central California. *Marine Pollution Bulletin* 56 (1):27-41.
- Brooks S., S. Lindberg, V. Gordeev, J. Christensen, A. Gusev, R. Macdonald, S. Marcy, K. Puckett, O. Travnikov & S. Wilson, 2005. Transport pathways and processes leading to environmental exposure. In: AMAP Assessment 2002: Heavy metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, pp. 11-41.
- Burns J. M., S. J. Trumble, M. A. Castellini & J. W. Testa, 1998. The diet of Weddell seals in McMurdo Sound, Antarctica as determined from scat collections and stable isotope analysis. *Polar Biology* 19 (4):272-282.

- Bustamante P., V. Lahaye, C. Durnez, C. Churlaud & F. Caurant, 2006. Total and organic Hg concentrations in cephalopods from the North Eastern Atlantic waters: Influence of geographical origin and feeding ecology. *Science of the Total Environment* 368 (2-3):585-596.
- Cabana G. & J. B. Rasmussen, 1996. Comparing aquatic food chains using nitrogen isotopes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 93:10844-10847.
- Campbell L. M., R. J. Norstrom, K. A. Hobson, D. C. G. Muir, S. Backus & A. T. Fisk, 2005. Mercury and other trace elements in a pelagic Arctic marine food web (Northwater Polynya, Baffin Bay). *Science of the Total Environment* 351:247-263.
- Cardona-Marek T., K. K. Knott, B. E. Meyer & T. M. O'Hara, 2009. Mercury concentrations in southern Beaufort Sea polar bears: variation based on stable isotopes of carbon and nitrogen. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28 (7):1416-1424.
- Caurant F., 1994. Bioaccumulation de quelques éléments traces (As, Cd, Cu, Hg, Se, Zn) chez le globicéphale noir (*Globicephala melas*, Delphinidé), pêché au large des îles Féroé. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 206 pp.
- Caurant F., M. Navarro & J. C. Amiard, 1996. Mercury in pilot whales: Possible limits to the detoxification process. *Science of the Total Environment* 186 (1-2):95-104.
- Cherel Y., K. A. Hobson, C. Guinet & C. Vanpe, 2007. Stable isotopes document seasonal changes in trophic niches and winter foraging individual specialization in diving predators from the Southern Ocean. *Journal of Animal Ecology* 76 (4):826-836.
- Cherel Y., L. Kernaleguen, P. Richard & C. Guinet, 2009. Whisker isotopic signature depicts migration patterns and multi-year intra and inter-individual foraging strategies in fur seals. *Biology Letters* 5 (6):830-832.
- Christensen J. H., J. Brandt, L. M. Frohn & H. Skov, 2004. Modelling of mercury in the Arctic with the Danish eulerian hemispheric model. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4:2251-2257.
- Clarkson T. W., 1997. The toxicology of mercury. *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences* 34(3):369-403.
- Clarkson T. W., J. B. Vyas & N. Ballatori, 2007. Mechanisms of mercury disposition in the body. *American Journal of Industrial Medicine* 50:757-764.
- Cossa D., Y. Thibaud, M. Roméo & M. Gnassia-Barelli, 1990. Le mercure en milieu marin - biogéochimie et écotoxicologie. Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER n° 19, Brest, 130 pp.

- Cronin M. A., S. C. Amstrup, G. W. Garner & E. R. Vyse, 1991. Interspecific and intraspecific mitochondrial DNA variation in North American bears (*Ursus*). *Canadian Journal of Zoology* 69:2985-2992.
- Cullen J. T., Y. Rosenthal & P. G. Falkowski, 2001. The effect of anthropogenic CO₂ on the carbon isotope composition of marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography* 46:996-998.
- Das K., C. Beans, L. Holsbeek, G. Mauger, S. D. Berrow, E. Rogan & J. M. Bouquegneau, 2003. Marine mammals from Northeast Atlantic: relationship between their trophic status as determined by delta C-13 and delta N-15 measurements and their trace metal concentrations. *Marine Environmental Research* 56 (3):349-365.
- Das K., L. Holsbeek, J. Browning, U. Siebert, A. Birkun & J. M. Bouquegneau, 2004. Trace metal and stable isotope measurements (delta C-13 and delta N-15) in the harbour porpoise (*Phocoena phocoena relicta*) from the Black Sea. *Environmental Pollution* 131 (2):197-204.
- Dehn L. A., G. G. Sheffield, E. H. Follmann, L. K. Duffy, D. L. Thomas, G. R. Bratton, R. J. Taylor & T. M. O'Hara, 2005. Trace elements in tissues of phocid seals harvested in the Alaskan and Canadian Arctic: influence of age and feeding ecology. *Canadian Journal of Zoology* 83 (5):726-746.
- Dehn L. A., E. H. Follmann, D. L. Thomas, G. G. Sheffield, C. Rosa, L. K. Duffy & T. M. O'Hara, 2006. Trophic relationships in an Arctic food web and implications for trace metal transfer. *Science of the Total Environment* 362 (1-3):103-123.
- DeNiro M. J. & S. Epstein, 1978. Influence of diet on distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42 (5):495-506.
- DeNiro M. J. & S. Epstein, 1981. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45 (3):341-351.
- DeNiro M. J., 1985. Postmortem preservation and alteration of *in vivo* bone collagen isotope ratios in relation to paleodietary reconstruction. *Nature* 317:806-809.
- Derocher A. E., R. A. Nelson, I. Stirling & M. A. Ramsay, 1990. Effects of fasting and feeding on serum urea and serum creatinine levels in polar bears. *Marine Mammal Science* 6 (3):196-203.
- Derocher A. E. & I. Stirling, 1990. Distribution of polar bears (*Ursus maritimus*) during the ice-free period in western Hudson Bay. *Canadian Journal of Zoology* 68:1395-1404.
- Derocher A. E., D. Andriashek & I. Stirling, 1993. Terrestrial foraging by polar bears during the ice-free period in western Hudson Bay. *Arctic* 46:251-254.
- Derocher A. E. & I. Stirling, 1998. Geographic variation in growth of polar bears (*Ursus maritimus*). *Journal of Zoology* 245:65-72.

- Derocher A. E. & Ø. Wiig, 1999. Infanticide and cannibalism of juvenile polar bears (*Ursus maritimus*) in Svalbard. *Arctic* 52 (3):307-310.
- Derocher A. E., Ø. Wiig & G. Bangjord, 2000. Predation of Svalbard reindeer by polar bears. *Polar Biology* 23 (10):675-678.
- Derocher A. E., Ø. Wiig & M. Andersen, 2002. Diet composition of polar bears in Svalbard and the western Barents Sea. *Polar Biology* 25: 448-452.
- Dietz R., E. W. Born, C. T. Agger & C. O. Nielsen, 1995. Zinc, Cadmium, Mercury and Selenium in Polar Bears (*Ursus maritimus*) from Central East Greenland. *Polar Biology* 15 (3):175-185.
- Dietz R., F. Riget & P. Johansen, 1996. Lead, cadmium, mercury and selenium in Greenland marine animals. *Science of the Total Environment* 186 (1-2):67-93.
- Dietz R., J. Pacyna, D. J. Thomas, G. Asmund, V. V. Gordeev, P. Johansen, V. Kimstach, L. Lockhart, S. Pfirman, F. Riget, G. Shaw, R. Wagemann & M. White, 1998a. Heavy Metals. Chapter 7, In: AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, xii + 859 pp.
- Dietz R., P. Paludan-Müller, C. T. Agger & C. O. Nielsen, 1998b. Cadmium, mercury, zinc and selenium in ringed seals (*Phoca hispida*) from Greenland and Svalbard. In: Ringed seals in the North Atlantic. M. P. Heide-Jørgensen & C. Lydersen (Eds), Tromsø: The North Atlantic Marine Mammal Commission, NAMMCO Scientific publications 1, pp. 242-273.
- Dietz R., F. Riget & E. W. Born, 2000a. An assessment of selenium to mercury in Greenland marine animals. *Science of the Total Environment* 245 (1-3):15-24.
- Dietz R., F. Riget & E. W. Born, 2000b. Geographical differences of zinc, cadmium, mercury and selenium in polar bears (*Ursus maritimus*) from Greenland. *Science of the Total Environment* 245 (1-3):25-47.
- Dietz R., F. Riget, K. A. Hobson, M. P. Heide-Jørgensen, P. Møller, M. Cleeman, J. de Boer & M. Glasius, 2004. Regional and inter annual patterns of heavy metals, organochlorines and stable isotopes in narwhals (*Monodon monoceros*) from West Greenland. *Science of the Total Environment* 331 (1-3):83-105.
- Dietz R., F. F. Riget, D. Boertmann, C. Sonne, M. T. Olsen, J. Fjeldsa, K. Falk, M. Kirkegaard, C. Egevang, G. Asmund, F. Wille & S. Møller, 2006a. Time trends of mercury in feathers of West Greenland birds of prey during 1851-2003. *Environmental Science & Technology* 40 (19):5911-5916.
- Dietz R., F. Riget, E. W. Born, C. Sonne, P. Grandjean, M. Kirkegaard, M. T. Olsen, G. Asmund, A. Renzoni, H. Baagoe & C. Andreasen, 2006b. Trends in mercury in hair of greenlandic polar

- bears (*Ursus maritimus*) during 1892-2001. *Environmental Science & Technology* 40 (4):1120-1125.
- Dietz R., 2008. Contaminants in Marine Mammals in Greenland – with linkages to trophic levels, effects, diseases and distribution. Doctor's dissertation (DSc), National Environmental Research Institute, University of Aarhus, Denmark. 120 pp.
- Dietz R., P. M. Outridge & K. A. Hobson, 2009. Anthropogenic contributions to mercury levels in present-day Arctic animals-A review. *Science of the Total Environment* 407 (24):6120-6131.
- Dommergue A., C. P. Ferrari, P. A. Gauchard, C. F. Boutron, L. Poissant, M. Pilote, P. Jitaru & F. C. Adams, 2003. The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during snowmelt. *Geophysical Research Letters* 30 (12) 1621:23.1-23.4.
- Eaton R. D. P. & J. P. Farant, 1982. The polar bear as a biological indicator of the environmental mercury burden. *Arctic* 35 (3):422-425.
- Ebinghaus R., H. H. Kock, C. Temme, J. W. Einax, A. G. Löwe, A. Richter, J. P. Burrows & W. H. Schroeder, 2002. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. *Environmental Science and Technology* 36:1238-1244.
- Eide R. & G. R. Wesenberg, 1993. Mercury contents of indicators and target organs in rats after long-term, low-level, mercury vapor exposure. *Environmental Research* 61:212-222.
- Eide R., G. B. Wesenberg & G. Fosse, 1993. Mercury in primary teeth in preindustrial Norway. *Scandinavian Journal of Dental Research* 101 (1):1-4.
- Eide R., J. D. Schionning, E. Ernst, I. M. Hansen & G. R. Wesenberg, 1995. Mercury content in rat teeth after administration of organic and inorganic mercury. *Acta Odontologica Scandinavica* 53 (1):12-16.
- Endo T., Y. Hisamichi, O. Kimura, K. Haraguchi, S. Lavery, M. L. Dalebout, N. Funahashi & C. S. Baker, 2010. Stable isotope ratios of carbon and nitrogen and mercury concentrations in 13 toothed whale species taken from the Western Pacific Ocean off Japan. *Environmental Science & Technology* 44 (7):2675-2681.
- Escher J. C. & T. C. R. Pulvertaft, 1995. Geological map of Greenland, 1:2 500 000. Copenhagen: Geological Survey of Greenland.
- Fant M. L., M. Nyman, E. Helle & E. Rudback, 2001. Mercury, cadmium, lead and selenium in ringed seals (*Phoca hispida*) from the Baltic Sea and from Svalbard. *Environmental Pollution* 111 (3):493-501.
- Ford J., H. Borg, M. Dam & F. Riget, 2005. Spatial patterns. Chapter 4, In: AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, xvi + 265 pp.

- France R. L., 1995. C-13 enrichment in benthic compared to planktonic algae foodweb implications. *Marine Ecology-Progress Series* 124 (1-3):307-312.
- Freeman H. C. & D. A. Horne, 1973. Mercury in Canadian Seals. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology* 10 (3):172-180.
- Freitas C., K. M. Kovacs, R. A. Ims, M. A. Fedak & C. Lydersen, 2008. Ringed seal post-moulting movement tactics and habitat selection. *Oecologia* 155 (1):193-204.
- Fry B. & E. B. Sherr, 1984. Delta C-13 measurements as indicators of carbon flow in marine and fresh water ecosystems. *Contributions in Marine Science* 27:13-47.
- Fryer R. J. & M. D. Nicholson, 1993. The power of a contaminant monitoring Programme to detect linear trends and incidents. *ICES Journal of Marine Science* 50:161-168.
- Fuller B. T., J. L. Fuller, N. E. Sage, D. A. Harris, T. C. O'Connell & R. E. M. Hedges, 2005. Nitrogen balance and delta N-15: why you're not what you eat during nutritional stress. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 19 (18):2497-2506.
- Gaden A., S. H. Ferguson, L. Harwood, H. Melling & G. A. Stern, 2009. Mercury trends in ringed seals (*Phoca hispida*) from the Western Canadian Arctic since 1973: Associations with length of ice-free season. *Environmental Science & Technology* 43 (10):3646-3651.
- Goericke R. & B. Fry, 1994. Variations of Marine Plankton Delta-C-13 with Latitude, Temperature, and Dissolved CO₂ in the World Ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 8 (1):85-90.
- Grandjean P., P. Weihe & J. B. Nielsen, 1994. Methylmercury significance of intrauterine and postnatal exposures. *Clinical Chemistry* 40 (7B):1395-1400.
- Grandjean P., E. Budtz-Jorgensen, P. J. Jorgensen & P. Weihe, 2005. Umbilical cord mercury concentration as biomarker of prenatal exposure to methylmercury. *Environmental Health Perspectives* 113 (7):905-908.
- Gray R., P. Canfield & T. Rogers, 2008. Trace element analysis in the serum and hair of Antarctic leopard seal, (*Hydrurga leptonyx*), and Weddell seal, (*Leptonychotes weddellii*). *Science of the Total Environment* 399 (1-3):202-215.
- Haller L. A., I. Olmez, R. Baratz, M. Rabinowitz & C. W. Douglass, 1993. Dentin as a possible bio-epidemiologic measure of exposure to mercury. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 25 (1):124-128.
- Hansen J. C., 1981. Trace metal concentrations in hair from ancient and present day Greenlanders. *Arctic Medical Research* 33:543-545.

- Hansen J. C., 1988. Exposure to heavy metals (Hg, Se, Cd & Pb) in Greenlanders. A review of an Arctic environmental study. PhD Thesis, Department of Environmental and Occupational Medicine, University of Aarhus, Denmark.
- Hansen J. C., T. Y. Toribara & A. G. Muhs, 1989. Trace metals in human and animal hair from the 15th Century graves at Qilakitsoq compared with recent samples. *Meddelelser om Grønland, Man & Society* 12:161-167.
- Hobson K. A. & R. G. Clark, 1992. Assessing avian diets using stable isotopes: turnover of C-13 in tissues. *Condor* 94 (1):181-188.
- Hobson K. A. & H. E. Welch, 1992. Determination of trophic relationships within a high arctic marine food web using delta C-13 and delta N-15 analysis. *Marine Ecology Progress Series* 84 (1):9-18.
- Hobson K. A., J. L. Sease, R. L. Merrick & J. F. Piatt, 1997. Investigating trophic relationships of pinnipeds in Alaska and Washington using stable isotope ratios of nitrogen and carbon. *Marine Mammal Science* 13 (1):114-132.
- Hobson K. A. & D. M. Schell, 1998. Stable carbon and nitrogen isotope patterns in baleen from eastern Arctic bowhead whales (*Balaena mysticetus*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 55 (12):2601-2607.
- Hobson K. A., 1999. Tracing origins and migration of wildlife using stable isotopes: a review. *Oecologia* 120 (3):314-326.
- Hobson K. A., A. Fisk, N. Karnovsky, M. Holst, J. M. Gagnon & M. Fortier, 2002. A stable isotope (delta C-13, delta N-15) model for the North Water food web: implications for evaluating trophodynamics and the flow of energy and contaminants. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 49 (22-23):5131-5150.
- Hobson K. A., F. F. Riget, P. M. Outridge, R. Dietz & E. Born, 2004a. Baleen as a biomonitor of mercury content and dietary history of North Atlantic Minke Whales (*Balaenopetra acutorostrata*): combining elemental and stable isotope approaches. *Science of the Total Environment* 331 (1-3):69-82.
- Hobson K. A., E. H. Sinclair, A. E. York, J. R. Thomason & R. E. Merrick, 2004b. Retrospective isotopic analyses of Steller sea lion tooth annuli and seabird feathers: A cross-taxa approach to investigating regime and dietary shifts in the Gulf of Alaska. *Marine Mammal Science* 20 (3):621-638.
- Holst M., I. Stirling & K. A. Hobson, 2001. Diet of ringed seals (*Phoca hispida*) on the east and west sides of the North Water Polynya, northern Baffin Bay. *Marine Mammal Science* 17 (4):888-908.

- Honda K., Y. Fujise & R. Tatsukawa, 1986. Age-related accumulation of heavy metals in bone of the striped dolphin, (*Stenella coeruleoalba*). *Marine Environmental Research*, 20 (3):143-160.
- Hyvärinen H., T. Sipilä, M. Kunnasranta & J. T. Koskela, 1998. Mercury pollution and the Saimaa ringed seal (*Phoca hispida saimensis*). *Marine Pollution Bulletin* 36 (1):76-81.
- Ikemoto T., T. Kunito, I. Watanabe, G. Yasunaga, N. Baba, N. Miyazaki, E. A. Petrov & S. Tanabe, 2004. Comparison of trace element accumulation in Baikal seals (*Pusa sibirica*), Caspian seals (*Pusa caspica*) and northern fur seals (*Callorhinus ursinus*). *Environmental Pollution* 127 (1):83-97.
- IUCN, 2010. International Union for the Conservation of the Nature, Red List of Threatened Species. Version 2010.3. <www.iucnredlist.org>.
- Iverson S. J., I. Stirling & S. L. C. Lang, 2006. Spatial and temporal variation in the diets of polar bears across the Canadian Arctic: indicators of changes in prey populations and environment. Chapter 7, In: *Top Predators in Marine Ecosystems – Their Role in Monitoring and Management*. I. L. Boyd, S. Wanless & C. J. Camphuysen (Eds). Cambridge University Press, pp. 98-117.
- Jæger I., H. Hop & G. W. Gabrielsen, 2009. Biomagnification of mercury in selected species from an Arctic marine food web in Svalbard. *Science of the Total Environment* 407 (16):4744-4751.
- Jennings S. & K. J. Warr, 2003. Environmental correlates of large-scale spatial variation in the delta N-15 of marine animals. *Marine Biology* 142 (6):1131-1140.
- Johansen P., F. P. Kapel & I. Kraul, 1980. Heavy metals and organochlorines in marine mammals from Greenland. *International Council for the Exploration of the Sea C.M./E:32*, 15 pp.
- Johansen P., D. Muir, G. Asmund & F. Riget, 2004. Human exposure to contaminants in the traditional Greenland diet. *Science of the Total Environment* 331 (1-3):189-206.
- Jonasson I. & R. Boyle, 1972. Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment. *The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin* 65:32-39.
- Julshamn K., K.-J. Andersen, E. Svendsen, O. Ringdal & M. Egholm, 1989. Trace elements intake in the Faroe Islands. III. Element concentrations in human organs in populations from Bergen (Norway) and the Faroe Islands. *Science of the Total Environment* 84:25-33.
- Kahl J. D. W., D. A. Martinez, H. Kuhns, C. I. Davidson, J. L. Jaffrezo & J. M. Harris, 1997. Air mass trajectories to Summit, Greenland: A 44-year climatology and some episodic events. *Journal of Geophysical Research* 102 (C12):26861-26875.
- Kalsbeek F., 1995. Geochemistry, tectonic setting, and poly-orogenic history of palaeoproterozoic basement rocks from the Caledonian fold belt of Northeast Greenland. *Precambrian Research* 72 (3-4):301-315.

- Kapel F. O., J. Christiansen, M.-P. Heide-Jørgensen, T. Härkönen, E. W. Born, L. Ø. Knutsen, F. Riget & J. Teilmann, 1998. Netting and conventional tagging used to study movements of ringed seals (*Phoca hispida*) in Greenland. In: Ringed seals in the North Atlantic. M.-P. Heide-Jørgensen & C. Lydersen (Eds), Tromsø: The North Atlantic Marine Mammal Commission, NAMMCO Scientific publications 1, pp. 211-228.
- Kelly J. F., 2000. Stable isotopes of carbon and in the study of avian and mammalian trophic ecology. *Canadian Journal of Zoology* 78 (1):1-27.
- Kenny D. E. & C. Bickel, 2005. Growth and development of polar bear (*Ursus maritimus*) cubs at Denver Zoological Gardens. *International Zoo Yearbook* 39:205-214.
- Kinghorn A., M. M. Humphries, P. Outridge & H. M. Chan, 2008. Teeth as biomonitors of selenium concentrations in tissues of beluga whales (*Delphinapterus leucas*). *Science of the Total Environment* 402 (1):43-50.
- Koeman J. H., W. H. M. Peeters, C. H. Koudstaa, P. S. Tjioe & J. J. M. D. Goeij, 1973. Mercury-selenium correlations in marine mammals. *Nature* 245 (5425):385-386.
- Koeman J. H., W. S. M. van de Ven, J. J. M. de Goeij, P. S. Tjioe & J. L. van Haaften, 1975. Mercury and selenium in marine mammals and birds. *The Science of the Total Environment* 3:279-287.
- Laidre K. L., I. Stirling, L. F. Lowry, Ø. Wiig, M. P. Heide-Jørgensen & S. H. Ferguson, 2008. Quantifying the sensitivity of arctic marine mammals to climate-induced habitat change. *Ecological Applications* 18 (2):S97-S125.
- Lamborg C. H., W. F. Fitzgerald, J. O'Donnell & T. Torgersen, 2002. A non steady state compartmental model of global scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (7):1105-1118.
- Larsen T., H. Tegelstrom, K. Juneja & M. K. Taylor, 1983. Low protein variability and genetic similarity between populations of the polar bear (*Ursus maritimus*). *Polar research* 1:97-105.
- Larsen E. H., N. L. Andersen, A. Møller, A. Petersen, G. K. Mortensen & J. Petersen, 2002. Monitoring the content and intake of trace elements from food in Denmark. *Food Additives and Contaminants* 19 (1):33-46.
- Law R. J., 1996. Metals in Marine Mammals. Chapter 15, In: Environmental Contaminants in Wildlife – Interpreting Tissue Concentrations. W. N. Beyer, G. H. Heinz & A. W. Redmon-Norwood (Eds), SETAC publication, CRC Press, Inc., pp. 357-377.
- Lindberg S. E., S. Brooks, C. J. Lin, K. J. Scott, M. S. Landis, R. K. Stevens, M. Goodsite & A. Richter, 2002. Dynamic Oxidation of Gaseous Mercury in the Arctic Troposphere at Polar Sunrise. *Environmental Science & Technology* 36:1245-1256.

- Lønø O., 1970. The polar bear (*Ursus maritimus* Phipps) in the Svalbard area. *Norsk Polarinstitutt Skrifter* 149:1-115.
- Loseto L. L., G. A. Stern, D. Deibel, T. L. Connelly, A. Prokopowicz, D. R. S. Lean, L. Fortier & S. H. Ferguson, 2008. Linking mercury exposure to habitat and feeding behaviour in Beaufort Sea beluga whales. *Journal of Marine Systems* 74:1012-1024.
- Lowry L. F., K. J. Frost & J. J. Burns, 1980. Variability in the Diet of Ringed Seals, (*Phoca hispida*), in Alaska. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 37 (12):2254-2261.
- Lu J. Y., W. H. Schroeder, L. A. Barrie, A. Steffen, H. E. Welch, K. Martin, L. Lockhart, R. V. Hunt, G. Boila & A. Richter, 2001. Magnification of atmospheric mercury deposition to Polar Regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry. *Geophysical Research Letters* 28 (17):3219-3222.
- Lunn N. J. & I. Stirling, 1985. The significance of supplemental food to polar bears during the ice-free period of Hudson Bay. *Canadian Journal of Zoology* 63(10):2291–2297.
- Maas M. C., 2002. Bones and teeth, Histology of. In: Encyclopedia of marine mammals. W. F. Perrin, B. Würsig & J. G. M. Thewissen (Eds), Academic Press, A division of Harcourt, Inc., San Diego, pp.116-122.
- Macdonald R. W., L. A. Barrie, T. F. Bidleman, M. L. Diamond, D. J. Gregor, R. G. Semkin, W. M. J. Strachan, Y. F. Li, F. Wania, M. Alaee, L. B. Alexeeva, S. M. Backus, R. Bailey, J. M. Bewers, C. Gobeil, C. J. Halsall, T. Harner, J. T. Hoff, L. M. M. Jantunen, W. L. Lockhart, D. Mackay, D. C. G. Muir, J. Pudykiewicz, K. J. Reimer, J. N. Smith, G. A. Stern, W. H. Schroeder, R. Wagemann & M. B. Yunker, 2000. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Science of the Total Environment* 254 (2-3):93-234.
- Macdonald R. W., T. Harner, J. Fyfe, H. Loeng & T. Weingartner, 2003. AMAP Assessment 2002: The Influence of Global Change on Contaminant Pathways to, within, and from the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, xii + 65 pp.
- Macdonald R. W., T. Harner & J. Fyfe, 2005. Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the Total Environment* 342:5-86.
- Macdonald R. W., F. Y. Wang, G. Stern & P. Outridge, 2008. The overlooked role of the ocean in mercury cycling in the Arctic. *Marine Pollution Bulletin* 56 (12):1963-1965.
- Martoja R. & J. P. Berry, 1980. Identification of tiemannite as a probable product of demethylation of mercury by selenium in cetaceans. *Vie Milieu* 30:7-10.

- Mason R. P., W. F. Fitzgerald & F. M. M. Morel, 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (15):3191-3198.
- McConnaughey T. & C. P. McRoy, 1979. C-13 label identifies eelgrass (*Zostera marina*) carbon in an Alaskan estuarine food web. *Marine Biology* 53 (3):263-269.
- Medvedev N., N. Panichev & H. Hyvarinen, 1997. Levels of heavy metals in seals of lake Ladoga and the White sea. *Science of the Total Environment* 206 (2-3):95-105.
- Mendes S., J. Newton, R. J. Reid, A. F. Zuur & G. J. Pierce, 2007. Stable carbon and nitrogen isotope ratio profiling of sperm whale teeth reveals ontogenetic movements and trophic ecology. *Oecologia* 151 (4):605-615.
- Michaud J., L. Fortier, P. Rowe & R. Ramseier, 1996. Feeding success and survivorship of Arctic cod larvae, (*Boreogadus saida*), in the Northeast Water polynya (Greenland Sea). *Fisheries Oceanography* 5:120-135.
- Michener R. H. & D. M. Schell, 1994. Stable isotope ratios as tracers in marine and aquatic food web. Chapter 7, In: *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. The Methods in Ecology Series*, Blackwell Scientific Publications, pp. 138-157.
- Minagawa M. & E. Wada, 1984. Stepwise enrichment of N-15 along food chains further evidence and the relation between delta N-15 and animal age. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (5):1135-1140.
- Miyazaki N., 2002. Teeth. In: *Encyclopedia of marine mammals*. W. F. Perrin, B. Würsig & J. G. M. Thewissen (Eds), Academic Press, A division of Harcourt, Inc., San Diego, pp. 1227-1232.
- Møller P., 2006. Lipids and stable isotopes in marine food webs in West Greenland – Trophic relations and health implications. PhD Thesis, National Environmental Research Institute, University of Aarhus, Denmark, 212 pp.
- Muir D., B. Braune, B. DeMarch, R. Norstrom, R. Wagemann, L. Lockhart, B. Hargrave, D. Bright, R. Addison, J. Payne & K. Reimer, 1999. Spatial and temporal trends and effects of contaminants in the Canadian Arctic marine ecosystem: a review. *Science of the Total Environment* 230 (1-3):83-144.
- Newsome S. D., M. A. Etnier, C. M. Kurle, J. R. Waldbauer, C. P. Chamberlain & P. L. Koch, 2007. Historic decline in primary productivity in western Gulf of Alaska and eastern Bering Sea: isotopic analysis of northern fur seal teeth. *Marine Ecology Progress Series* 332:211-224.
- Nilsson A. & H. Huntington, 2002. Arctic Pollution 2002. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, 111 pp.

- Niño-Torres C. A., J. P. Gallo-Reynoso, F. Galvan-Magana, E. Escobar-Briones & S. A. Macko, 2006. Isotopic analysis of delta C-13, delta N-15, and delta S-34 "a feeding tale" in teeth of the longbeaked common dolphin, (*Delphinus capensis*). *Marine Mammal Science* 22 (4):831-846.
- Norheim G., J. U. Skaare & Ø. Wiig, 1992. Some heavy metals, essential elements, and chlorinated hydrocarbons in polar bear (*Ursus maritimus*) at Svalbard. *Environmental Pollution* 77:51-57.
- Norstrom R. J., R. E. Sweinsberg & B. T. Collins, 1986. Heavy metals and essential elements in livers of the polar bear (*Ursus maritimus*) in the Canadian Arctic. *Science of the Total Environment* 48:195-212.
- Nriagu J. O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338:47-49.
- Nuttall K. L., 2006. Interpreting hair mercury levels in individual patients. *Annals of Clinical & Laboratory Science*, 36 (3):248-261.
- Outridge P. M., R. Wagemann & R. McNeely, 2000. Teeth as biomonitors of soft tissue mercury concentrations in beluga, (*Delphinapterus leucas*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 19 (6):1517-1522.
- Outridge P. M., K. A. Hobson, R. McNeely & A. Dyke, 2002. A comparison of modern and preindustrial levels of mercury in the teeth of beluga in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, and walrus at Igloodik, Nunavut, Canada. *Arctic* 55 (2):123-132.
- Outridge P. M., 2005. Using biological archives to discriminate natural from anthropogenic mercury in animals: a methodological review. Chapter 11, In: Mercury: Sources, Measurements, Cycles and Effects. Mineralogical Association of Canada, Ottawa, pp. 217-234.
- Outridge P. M., K. A. Hobson & J. M. Savelle, 2005. Changes in mercury and cadmium concentrations and the feeding behaviour of beluga (*Delphinapterus leucas*) near Somerset Island, Canada, during the 20th century. *Science of the Total Environment* 350 (1-3):106-118.
- Outridge P. M., K. A. Hobson & J. Savelle, 2009. Long-term changes of mercury levels in ringed seal (*Phoca hispida*) from Amundsen Gulf, and beluga (*Delphinapterus leucas*) from the Beaufort Sea, western Canadian Arctic. *Science of the Total Environment* 407 (23):6044-6051.
- Pacyna J. M. & G. J. Keeler, 1995. Sources of Mercury in the Arctic. *Water Air and Soil Pollution* 80 (1-4):621-632.
- Pacyna E. G. & J. M. Pacyna, 2002. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water Air and Soil Pollution* 137 (1-4):149-165.
- Pacyna J., S. Wilson & F. Steenhuisen, 2005. Spatially Distributed Inventories of Global Anthropogenic Emissions of Mercury to the Atmosphere. (www.amap.no/Resources/HgEmissions/HgInventoryMain.html)

- Pacyna E. G., J. M. Pacyna, F. Steenhuisen & S. Wilson, 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* 40 (22):4048-4063.
- Paetkau D., S. C. Amstrup, E. W. Born, W. Calvert, A. E. Derocher, G. W. Garner, F. Messier, I. Stirling, M. K. Taylor, O. Wiig & C. Strobeck, 1999. Genetic structure of the world's polar bear populations. *Molecular Ecology* 8 (10):1571-1584.
- Painter S., E. M. Cameron, R. Allan & J. Rouse, 1994. Reconnaissance geochemistry and its environmental relevance. *Journal of Geochemical Exploration* 51 (3):213-246.
- PBSG (Polar Bear Specialist Group, International Union for the Conservation of the Nature), 2009. 15th meeting, Copenhagen, Denmark.
- Perrin W. F. & A. C. Myrick, 1980. Age determination of toothed whales and sirenians. Report of the International Whaling Commission, Special Issue 3, Cambridge, UK, 218 pp.
- Peterson B. J. & B. Fry, 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual Review of Ecology and Systematics* 18:293-320.
- Pirrone N., S. Cinnirella, X. Feng, R. B. Finkelman, H. R. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A. B. Mukherjee, G. B. Stracher, D. G. Streets & K. Telmer, 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 10:4719-4752.
- PNUE, 1987. Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le mercure et les composés mercuriels et mesures proposées. (UNEP/WG.160/8) Cinquième réunion du groupe de travail sur la coopération scientifique et technique pour le MED POL, Athènes, Grèce.
- PNUE, 2002. Evaluation mondiale du mercure. Programme des Nations-Unies pour l'Environnement, Substances chimiques, Genève, Suisse, 292 pp.
- Poissant L., A. Dommergue & C. P. Ferrari, 2002. Mercury as a global pollutant. *Journal de Physique IV* 12 (PR10):143-160.
- Quay P. D., B. Tilbrook & C. S. Wong, 1992. Oceanic Uptake of Fossil-Fuel CO₂ - C-13 Evidence. *Science* 256 (5053):74-79.
- Quay P., R. Sonnerup, T. Westby, J. Stutsman & A. McNichol, 2003. Changes in the ¹³C/¹²C of dissolved inorganic carbon in the ocean as a tracer of anthropogenic CO₂ uptake. *Global Biogeochemical Cycles* 17(1)1004:1420.
- Ramade F., 1979. Écotoxicologie. *Collection d'Écologie* 9, Masson (Ed.), Paris 2^e édition, 228 pp.
- Ramsay M. A. & I. Stirling, 1986. On the mating system of polar bears. *Canadian Journal of Zoology* 64 (10):2142-2151.
- Ramsay M. A. & I. Stirling, 1988. Reproductive biology and ecology of female polar bears (*Ursus maritimus*). *Journal of Zoology* 214:601-634.

- Ramsay M. A. & K. A. Hobson, 1991. Polar bears make little use of terrestrial food webs evidence from stable carbon isotope analysis. *Oecologia* 86 (4):598-600.
- Ramsay M. A., R. A. Nelson & I. Stirling, 1991. Seasonal changes in the ratio of serum urea to creatinine in feeding and fasting polar bears. *Canadian Journal of Zoology* 69 (2):298-302.
- Rau G. H., R. E. Sweeney & I. R. Kaplan, 1982. Plankton C-13/C-12 ratio changes with latitude differences between northern and southern oceans. *Deep-Sea Research Part A Oceanographic Research Papers* 29 (8):1035-1039.
- Rau G. H., A. J. Mearns, D. D. Young, R. J. Olson, H. A. Schafer & I. R. Kaplan, 1983. Animal ¹³C/¹²C correlates with trophic level in pelagic food webs. *Ecology* 64:1314-1318.
- Reeves R. R., B. S. Stewart & S. Leatherwood, 1992. The Sierra Club Handbook of Seals and Sirenians. Sierra Club Books, San Francisco, 359 pp.
- Renzoni A. & R. J. Norstrom, 1990. Mercury in the hairs of polar bears (*Ursus maritimus*). *Polar Record* 26 (159):326-328.
- Renzoni A., F. Zino & E. Franchi, 1998. Mercury levels along the food chain and risk for exposed populations. *Environmental Research section A* 77:68-72.
- Riera P., 2006. Les isotopes stables en écologie littorale et côtière : principe, exemples de résultats et perspectives. *Océanis*, 32 (2):163-183.
- Riget F., G. Asmund & P. Aastrup, 2000. Mercury in Arctic char (*Salvelinus alpinus*) populations from Greenland. *Science of the Total Environment* 245:161-172.
- Riget F. & R. Dietz, 2000. Temporal trends of cadmium and mercury in Greenland marine biota. *Science of the Total Environment* 245 (1-3):49-60.
- Riget F., R. Dietz, K. Vorkamp, P. Johansen & D. Muir, 2004. Levels and spatial and temporal trends of contaminants in Greenland biota: an updated review. *Science of the Total Environment* 331 (1-3):29-52.
- Riget F., D. Muir, M. Kwan, T. Savinova, M. Nyman, V. Woshner & T. O'Hara, 2005. Circumpolar pattern of mercury and cadmium in ringed seals. *Science of the Total Environment* 351:312-322.
- Rigét F., R. Dietz, E. W. Born, C. Sonne & K. A. Hobson, 2007a. Temporal trends of mercury in marine biota of west and northwest Greenland. *Marine Pollution Bulletin* 54 (1):72-80.
- Rigét F., P. Møller, R. Dietz, T. G. Nielsen, G. Asmund, J. Strand, M. M. Larsen & K. A. Hobson, 2007b. Transfer of mercury in the marine food web of West Greenland. *Journal of Environmental Monitoring* 9 (8):877-883.

- Rosing-Asvid A., E. W. Born & M. C. S. Kingsley, 2002. Age at sexual maturity of males and timing of the mating season of polar bears (*Ursus maritimus*) in Greenland. *Polar Biology* 25 (12):878-883.
- Rosing-Asvid A., 2006. The influence of climate variability on polar bear (*Ursus maritimus*) and ringed seal (*Pusa hispida*) population dynamics. *Canadian Journal of Zoology* 84 (3):357-364.
- Schell D. M., S. M. Saupe & N. Haubenstock, 1989. Bowhead whale (*Balaena mysticetus*) growth and feeding as estimated by C-13 techniques. *Marine Biology* 103 (4):433-443.
- Schell D. M., B. A. Barnett & K. A. Vinette, 1998. Carbon and nitrogen isotope ratios in zooplankton of the Bering, Chukchi and Beaufort seas. *Marine Ecology Progress Series* 162 (12):11-23.
- Schroeder W. H., K. G. Anlauf, L. A. Barrie, J. Y. Lu, A. Steffen, D. R. Schneeberger & T. Berg, 1998. Arctic springtime depletion of mercury. *Nature* 394:331-332.
- Serreze M. C., M. M. Holland & J. Stroeve, 2007. Perspectives on the Arctic's shrinking sea-ice cover. *Science* 315:1533-1536.
- Shields G. F. & T. D. Kocher, 1991. Phylogenetic relationships of North American ursids based on analysis of mitochondrial DNA. *Evolution* 45:218-219.
- Shotyk W., M. E. Goodsite, F. Roos-Barraclough, R. Frei, J. Heinemeier, G. Asmund, C. Lohse & T. S. Hansen, 2003. Anthropogenic contributions to atmospheric Hg, Pb and as accumulation recorded by peat cores from southern Greenland and Denmark dated using the 14C "bomb pulse curve". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (21):3991-4011.
- Siegstad H., P. B. Neve, M.-P. Heide-Jørgensen & T. Härkönen, 1998. Diet of the ringed seal (*Phoca hispida*) in Greenland. In: Ringed seals in the North Atlantic. M.-P. Heide-Jørgensen & C. Lydersen (Eds), Tromsø: The North Atlantic Marine Mammal Commission, NAMMCO Scientific publications 1, pp. 229-241.
- Slemr F. & E. Langer, 1992. Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean. *Nature* 355:434-437.
- Smith T. G. & I. Stirling, 1975. Breeding habitat of ringed seal (*Phoca hispida*) birth lair and associated structures. *Canadian Journal of Zoology* 53:1297-1305.
- Smith T. G. & F. A. J. Armstrong, 1978. Mercury and selenium in ringed and bearded seal tissues from Arctic Canada. *Arctic* 31:75-84.
- Smith J. C., P. V. Allen, M. D. Turner, B. Most, H. L. Fisher & L. L. Hall, 1994. The kinetics of intravenously administered methylmercury in man. *Toxicology and Applied Pharmacology* 128:251-256.

- Stewart B. E., S. Innes & R. E. A. Stewart, 1998. Mandibular dental ontogeny of ringed seals (*Phoca hispida*). *Marine Mammal Science* 14 (2):221-231.
- Stirling I. & E. H. McEwan, 1975. Caloric Value of Whole Ringed Seals (*Phoca hispida*) in Relation to Polar Bear (*Ursus maritimus*) Ecology and Hunting Behavior. *Canadian Journal of Zoology* 53 (8):1021-1027.
- Stirling I. & W. R. Archibald, 1977. Aspects of predation of seals by polar bears. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 34(8):1126-1129.
- Stirling I. & P. B. Latour, 1978. Comparative hunting abilities of polar bear cubs of different ages. *Canadian Journal of Zoology* 56 (8):1768-1772.
- Stirling I. & W. Calvert, 1979. Ringed Seal. Mammals in the Seas, Vol. II pinniped species summaries and report on sirenians, *FAO Fisheries* 5:66-69.
- Stirling I. & A. E. Derocher, 1993. Possible impacts of climatic warming on polar bears. *Arctic* 46 (3):240-245.
- Stirling I. & N. A. Øritsland, 1995. Relationships between estimates of ringed seal (*Phoca hispida*) and polar bear (*Ursus maritimus*) populations in the Canadian Arctic. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 52 (12):2594-2612.
- Stirling I., N. J. Lunn & J. Iacozza, 1999. Long-term trends in the population ecology of polar bears in western Hudson Bay in relation to climatic change. *Arctic* 52 (3):294-306.
- Stirling I., 2002. Polar Bear (*Ursus maritimus*). In: Encyclopedia of marine mammals. W. F. Perrin, B. Würsig & J. G. M. Thewissen (Eds), Academic Press, A division of Harcourt, Inc., San Diego, pp. 945-948.
- Stirling I. & T. G. Smith, 2004. Implications of warm temperatures, and an unusual rain event for the survival of ringed seals on the coast of southeastern Baffin Island. *Arctic* 57 (1):59-67.
- Stirling I. & C. L. Parkinson, 2006. Possible effects of climate warming on selected populations of polar bears (*Ursus maritimus*) in the Canadian Arctic. *Arctic* 59 (3):261-275.
- Stonehouse B., 1989. Polar ecology. Blackie, London, 222 pp.
- Thompson D. R., S. Bearhop, J. R. Speakman & R. W. Furness, 1998. Feathers as a means of monitoring mercury in seabirds: insights from stable isotope analysis. *Environmental Pollution* 101:193-200.
- Thompson P. M. & J. C. Ollason, 2001. Lagged effects of ocean climate change on fulmar population dynamics. *Nature* 413:417-420.
- Tieszen L. L., T. W. Boutton, K. G. Tesdahl & N. A. Slade, 1983. Fractionation and turnover of stable carbon isotopes in animal tissues implications for delta C-13 analysis of diet. *Oecologia* 57 (1-2):32-37.

- Tolosa I., 2004. Les isotopes stables du carbone dans les biomarqueurs lipidiques. *Océanis* 30 (2):239-259.
- Toribara T. Y. & A. G. Muhs, 1984. Hair: A keeper of history. *Arctic Anthropology* 21:99-108.
- Tvinnereim H. M., R. Eide & G. R. Fosse, 1997. Mercury in primary teeth from contemporary Norwegian children. In: International conference on human health effects of mercury exposure, Torshavn, Faroe Islands.
- Tvinnereim H. M., R. Eide & T. Riise, 2000. Heavy metals in human primary teeth: some factors influencing the metal concentrations. *Science of the Total Environment* 255 (1-3):21-27.
- Wada E., M. Terazaki, Y. Kabaya & T. Nemoto, 1987. N-15 and C-13 abundances in the Antarctic Ocean with emphasis on the biogeochemical structure of the food web. *Deep-Sea Research Part A Oceanographic Research Papers* 34 (5-6):829-841.
- Wagemann R., N. B. Snow, A. Lutz & D. P. Scott, 1983. Heavy metals in tissues and organs of the narwhal (*Monodon monoceros*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 40:206-214.
- Wagemann R. & D. C. G. Muir, 1984. Concentrations of heavy metals and organochlorines in marine mammals of northern waters: overview and evaluation. Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences, 97 pp.
- Wagemann R., R. E. A. Stewart, W. L. Lockhart, B. E. Stewart & M. Povoledo, 1988. Trace metals and methyl mercury associations and transfer in harp seal (*Phoca groenlandica*) mothers and their pups. *Marine Mammal Science* 4 (4):339-355.
- Wagemann R., W. L. Lockhart, H. Welch & S. Innes, 1995. Arctic marine mammals as integrators and indicators of mercury in the Arctic. *Water Air and Soil Pollution* 80 (1-4):683-693.
- Wagemann R., S. Innes & P. R. Richard, 1996. Overview and regional and temporal differences of heavy metals in Arctic whales and ringed seals in the Canadian Arctic. *Science of the Total Environment* 186 (1-2):41-66.
- Wagemann R., E. Trebacz, G. Boila & W. L. Lockhart, 1998. Methylmercury and total mercury in tissues of Arctic marine mammals. *Science of the Total Environment* 218 (1):19-31.
- Walker J. L. & S. A. Macko, 1999. Dietary studies of marine mammals using stable carbon and nitrogen isotopic ratios of teeth. *Marine Mammal Science* 15 (2):314-334.
- Watanabe I., H. Ichihashi, S. Tanabe, M. Amano, N. Miyazaki, E. A. Petrov & R. Tatsukawa, 1996. Trace element accumulation in Baikal seal (*Phoca sibirica*) from the Lake Baikal. *Environmental Pollution* 94 (2):169-179.
- Watt G. R. & K. Thrane, 2001. Early Neoproterozoic events in East Greenland. *Precambrian Research* 110 (1-4):165-184.

- Wenzel C., D. Adelung, H. Kruse & O. Wassermann, 1993. Trace metal accumulation in hair and skin of the harbor seal, (*Phoca vitulina*). *Marine Pollution Bulletin* 26 (3):152-155.
- Wheatley B. & M. A. Wheatley, 1988. Methylmercury in the Canadian arctic environment past and present natural or industrial? *Arctic Medical Research* 47 (Suppl. 1):163-167.
- WHO, 1990. Methylmercury. Environmental Health Criteria 101. International Programme on Chemical Safety; World Health Organization, Geneva, Switzerland, 144 pp.
- Wiig Ø., A. Renzoni & I. Gjertz, 1999. Levels of cadmium and mercury in the hair of Atlantic walrus (*Odobenus rosmarus rosmarus*) from Svalbard, Norway. *Polar biology* 21:343-346.
- Wilkening K. E., L. A. Barrie & M. Engle, 2000. Trans pacific air pollution. *Science* 290 (5489):65-67.
- Wilson S., J. Munthe, K. Sundseth, K. Kindbom, P. Maxson, J. Pacyna & F. Steenhuisen, 2010. Updating historical global inventories of anthropogenic mercury emissions to air. AMAP Technical Report No. 3. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, 12 pp.
- Yamamoto Y., K. Honda, H. Hidaka & R. Tatsukawa, 1987. Tissue distribution of heavy metals in weddell seals (*Leptonychotes weddellii*). *Marine Pollution Bulletin* 18 (4):164-169.
- Yediler A., A. Panou & P. Schramel, 1993. Heavy metals in hair samples of the mediterranean monk seal (*Monachus monachus*). *Marine Pollution Bulletin* 26 (3):156-159.
- Young B. G., L. L. Loseto & S. H. Ferguson, 2010. Diet differences among age classes of Arctic seals: evidence from stable isotope and mercury biomarkers. *Polar Biology* 33 (2):153-162.

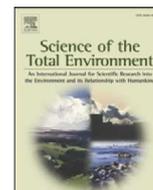
VI. ANNEXES

ANNEXE 1

An evaluation of teeth of ringed seals (*Phoca hispida*) from Greenland as a matrix to monitor geographical and temporal trends of mercury and stable isotopes

Aurore Aubail, Rune Dietz, Frank Rigét, Benoît Simon-Bouhet, Florence Caurant.

Science of the Total Environment 408, 5137-5146, 2010



An evaluation of teeth of ringed seals (*Phoca hispida*) from Greenland as a matrix to monitor spatial and temporal trends of mercury and stable isotopes

Aurore Aubail^{a,b,*}, Rune Dietz^a, Frank Rigét^a, Benoît Simon-Bouhet^b, Florence Caurant^b

^a National Environmental Research Institute, Aarhus University, Frederiksborgvej 399, P.O. Box 358, DK-4000 Roskilde, Denmark

^b Littoral, Environnement et Sociétés (LIENSs), UMR 6250, CNRS-Université de La Rochelle, 2 rue Olympe de Gouges, F-17000 La Rochelle, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 April 2010

Received in revised form 12 July 2010

Accepted 14 July 2010

Available online 8 August 2010

Keywords:

Mercury

Stable isotopes

Carbon

Nitrogen

Ringed seal

Phoca hispida

Teeth

Spatial and temporal trends

ABSTRACT

Total mercury (Hg) concentrations were measured in teeth of ringed seals from Qeqertarsuaq, central West Greenland (1982 to 2006) and Ittoqqortoormiit, central East Greenland (1986 to 2006). Stable isotopic ratios of carbon ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) and nitrogen ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) were determined as well to provide insights into diet variations between regions or through time. Mercury concentrations decreased the first years of life of the animals suggesting that Hg had been transferred from the mother to the foetus and newborn. The Hg concentrations in teeth were significantly lesser in ringed seals from central West Greenland compared to those from central East Greenland. Carbon and nitrogen stable isotopic values measured in the animals differed also significantly between the two regions. Increasing temporal trends of dental Hg concentrations between 1994 and 2006 were observed in ringed seals from both central West Greenland and central East Greenland. These increases were attributed to global changes in environmental Hg levels since no temporal trends in $\delta^{15}\text{N}$ values were found to support the hypothesis of a diet shift over time. Furthermore, a decreasing temporal trend in $\delta^{13}\text{C}$ values was observed in the teeth of seals from central East Greenland, and explained by a likely change over time towards more pelagic feeding habits; alternatively, the so-known Seuss effect was thought to be responsible for this decrease. Finally, it was concluded that the tooth of ringed seal was a good monitoring tissue to assess Hg trends.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Mercury (Hg) is a global contaminant which is emitted to the atmosphere from both natural and anthropogenic sources all around the world (Pacyna and Pacyna, 2002). The important volatility of the elementary form of Hg allows this metal to be long range transported (Brooks et al., 2005), from its sources of emission to the most remote areas such as the Arctic regions (Pacyna and Pacyna, 2002). The recently discovered phenomenon Atmospheric Mercury Depletion Event demonstrates that the cycle of Hg in the Arctic is complex, and involves processes at the polar sunrise that lead to the production of bio-available forms of Hg (Brooks et al., 2005). Mercury is known to accumulate in organisms and to biomagnify up the food chains (Caurant et al., 1996; Dietz et al., 1996; Rigét et al., 2007). Due to its high position in the marine Arctic food chain and its long life span, the ringed seal (*Phoca hispida*) accumulates particularly great concentrations of Hg in its tissues (Dietz et al., 1996, 1998), though with a large variability resulting from biological and ecological influences (Aguilar et al., 1999). This species has a circumpolar distribution and is thought

not to be migratory (Maxwell, 1967), although some subadults have been reported to disperse over considerable distances (>1000 km), as documented by Reeves et al. (1992) and Kapel et al. (1998). Because of this supposed high degree of site fidelity and its ubiquitous occurrence, the ringed seal is a good candidate for monitoring contaminants for both spatial and temporal trends in Arctic marine food chains, and has therefore been selected by the international AMAP, Arctic Monitoring and Assessment Programme, as an essential monitoring species (AMAP, 2003).

Within the framework of the AMAP and other programmes, samples of ringed seals such as liver, kidney, muscle, and jaws, have been collected from the local Inuit subsistence hunting in different regions of Greenland through the last twenty-five years. The liver is the main organ for Hg accumulation in marine mammals including pinnipeds (Wagemann and Muir, 1984), and most studies dealing with Hg in seals have been carried out on liver among other soft tissues (Dietz et al., 1998; Rigét et al., 2005; Wagemann, 1989).

The tooth is a hard tissue that presents the advantage, compared to soft tissues, to be long term preserved in ancient material, and to provide a good chemical record of life-history events of the individual. Indeed, Hg is incorporated with other trace elements into the crystalline apatite structure of teeth during their mineralisation (Tvinnereim et al., 2000). As the teeth are relatively stable tissues, the incorporated elements are thought not to be remobilised, or very

* Corresponding author. Littoral, Environnement et Sociétés (LIENSs), UMR 6250, CNRS-Université de La Rochelle, 2 rue Olympe de Gouges, F-17000 La Rochelle, France. Tel.: +33 546507629; fax: +33 546458264.

E-mail address: aaubail@yahoo.fr (A. Aubail).

little, throughout the life of individuals (Eide et al., 1993; Haller et al., 1993; Tvinnereim et al., 2000). Thus, because teeth appear to be excellent archives, they have been investigated for their content of trace elements in rats (Eide and Wesenberg, 1993), marine mammals (Caurant et al., 2006; Outridge et al., 2000, 2002, 2009), and humans (Eide et al., 1993; Tvinnereim et al., 2000), and are considered to be reliable indicators of Hg exposure (Eide and Wesenberg, 1993; Outridge et al., 2000; Tvinnereim et al., 2000).

Teeth have been used also to measure ratios of the naturally occurring stable isotopes of carbon ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) and nitrogen ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), which have demonstrated to provide insights into mammals feeding ecology (Hobson et al., 1997; Hobson and Welch, 1992). The stable isotopic technique is based on the metabolic discrimination between the heavy and the light isotopes. Consumers are enriched in ^{15}N relative to their food, and consequently, $\delta^{15}\text{N}$ measurements serve as indicators of a consumer trophic position (Hobson and Welch, 1992.). By contrast, $\delta^{13}\text{C}$ values vary little along the food chain and are mainly used to determine primary sources in a trophic network (DeNiro and Epstein, 1978). In the marine environment, $\delta^{13}\text{C}$ values can also indicate inshore vs offshore, or pelagic vs benthic, contribution to food intake (France, 1995). The recent combined use of elemental and isotopic measurements appears to be a useful tool for the study of marine mammal ecology (Das et al., 2003; Hobson et al., 2004), providing information on diet, geography, and trophic transfer of contaminants. Positive correlations between $\delta^{15}\text{N}$ values and Hg concentrations have been described within Arctic marine food webs (Atwell et al., 1998; Rig  t et al., 2007), suggesting that part of the Hg variation may be linked to a biomagnification process, and several recent studies have been combining Hg and stable isotopes measurements to assess feeding variations for marine mammals (Born et al., 2003; Dietz et al., 2004; Hobson et al., 2004).

In this study, total Hg concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values have been determined in teeth of ringed seals from central West and central East Greenland. The aims of this work were: (i) to investigate the influence of biological factors such as gender or age, (ii) to assess potential temporal and spatial trends of Hg with support provided by the stable isotopes, and (iii) to draw a conclusion about the use of tooth as a Hg monitoring matrix for this species.

2. Materials and methods

2.1. Sampling procedure and preparation

Tissue samples were obtained from 285 ringed seals collected from the traditional Inuit hunt in Qeqertarsuaq, Disko Bay, located at 69° 50' N, 54° 00' W (central West Greenland, CWG; $n = 115$), and in Ittoqqortoormiit, Scoresbysund, located at 70° 50' N, 22° 00' W (central East Greenland, CEG; $n = 170$). Sampling took place in May and June, in eight years within the last 25 years (1982 and 1986 for CWG and CEG respectively, and 1994, 1999, 2000, 2001, 2002, 2004 and 2006 in common to both regions) (Fig. 1, Table 1). Because of a greater hunting pressure in the Disko Bay area, the sampling was biased, and mainly juvenile seals were obtained from this area.

Prior to tissue sampling, the animals were measured, and other information such as the date of collection, location, and gender, were recorded. Soft tissues (liver, kidney and muscle) were sampled, and the results of Hg analyses carried out have been presented partly by Dietz et al. (1998) and Rig  t et al. (2004, 2007). In addition, the lower jaws were sampled, and later on, went through a maceration process at the Zoological Museum in Copenhagen, Denmark, in order to be totally cleaned from flesh. Then, the bone tissues (mandibles) and the teeth were dried and stored in plastic bags or pap boxes until use.

The age of the animals was determinate at the National Environmental Research Institute (NERI, Roskilde, Denmark), by

counting annual layers in the cementum of the canine teeth, after decalcification, thin sectioning (14 μm), and staining in toluidine blue as described by Dietz et al. (1991).

The second molar (from the front part) was taken from the lower right mandible for the Hg analytical purpose ($n = 285$), while the premolar of the same mandible was extracted for the stable isotopes analyses ($n = 238$).

Prior to analysis, each tooth was immersed in 10% nitric acid for 20 s, and rinsed in several ultra-pure Milli-Q water baths. Teeth samples were dried for a minimum of 24 h at room temperature, and subsequently stored in cleaned plastic flasks.

2.2. Analytical procedures and instrumentation for Hg analyses

Entire dry molar teeth were analysed for total Hg (Hg). The Hg measurements were performed on the whole molar teeth, at the laboratory of the NERI, using a solid sample atomic absorption spectrometer AMA-254 (Advanced Mercury Analyser-254 from LECO, Sweden). The use of this apparatus does not require a chemical pre-treatment which reduces considerably contamination risks or loss of Hg. The analytical process consists in a drying period at 120 $^{\circ}\text{C}$, prior to a combustion phase at 750 $^{\circ}\text{C}$ which leads to the desorption of Hg from the samples. Subsequently, the Hg vapour produced is carried by an oxygen flow to a gold amalgamator, and trapped on its surface. Thereafter, the collected Hg is released from the amalgamator by a short heat-up to 900 $^{\circ}\text{C}$, and carried in a pulse through a spectrophotometer, where Hg is measured by UV absorption. The operating times used for this study, *i.e.* drying time, decomposition time, and waiting time, were respectively 50, 200, and 45 s. The instrument is described in detail elsewhere (Hall and Pelchat, 1997).

As there is no commercial reference material with a matrix similar to teeth or bones and certified for Hg, a reference material was made from two commercial Standard Reference Materials (SRMs), the NIST 1400 Bone Ash (National Institute of Standards and Technology, USA), and the DOLT-3 (dogfish liver from the National Research Council of Canada). The Bone Ash SRM does not contain any Hg because it has been calcinated at great temperatures, but it brings the similar matrix to calcified tissues, while the DOLT-3 brings the organic matrix and the certified concentration of Hg. The adding of 0.96 g of DOLT-3 (certified Hg concentration of 3.37 ± 0.14 in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dry weight) to 31.39 g of bone ash leads theoretically to a Hg concentration of $0.100 \pm 0.004 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dry weight.

The calibration of the customised reference material has been carried out through two different techniques (AMA-254 and cold-vapour Atomic Absorption Spectrophotometry on a Perkin Elmer FIMS 100) in NERI. Moreover, an inter laboratory comparison was carried out for AMA-254 analysis between NERI and CCA (Centre Commun d'Analyses, University of La Rochelle, France). The measurement results of the customised reference material show a good accuracy (*i.e.* ratio between the recovery measured concentration and the theoretical concentration) of 102%, and a relative standard deviation of 6.3% (Table 2).

The analytical quality of the Hg measurements by the AMA-254 was ensured by including the customised reference material mentioned above at the beginning and at the end of each analytical cycle of 10 samples. The Hg measurements of this reference material were in good agreement with the assigned concentration (accuracy of 103.6% and relative standard deviation of 5.6%).

The laboratory at NERI participates in the international inter-laboratory comparison exercises conducted by the EEC (QUASIMEME), and the latest 2007 results concerning analyses by AMA-254 were satisfactory ($0 < z < 0.5$).

All data are presented on a dry weight basis (dw), and the detection limit is 0.01 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ dw.

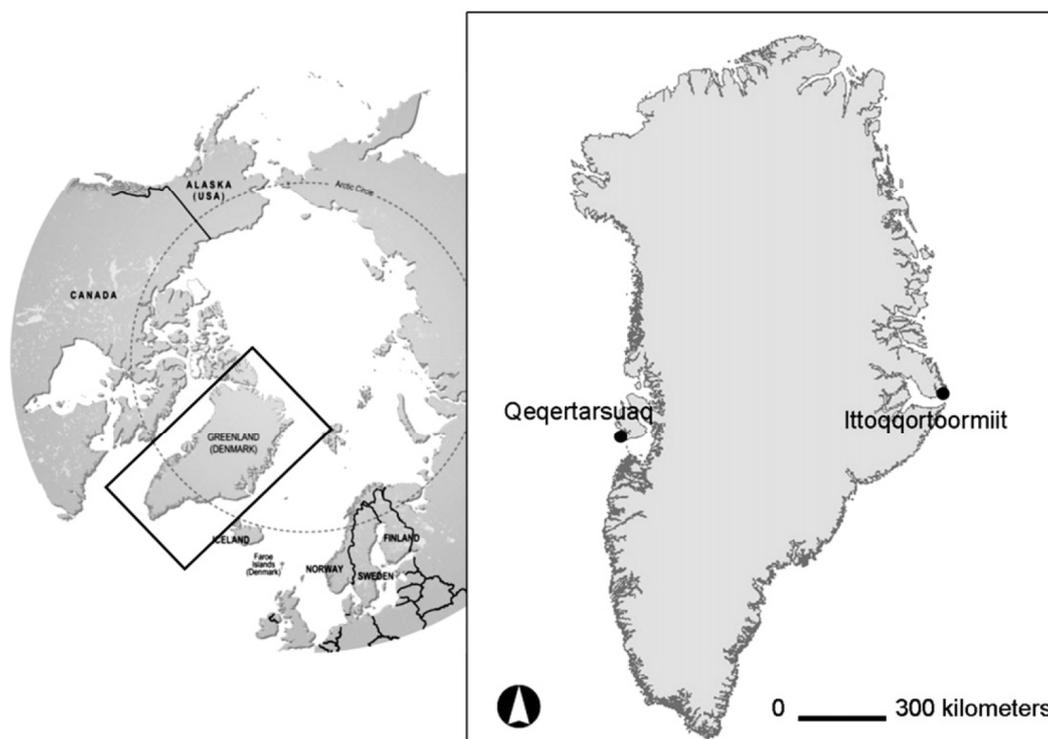


Fig. 1. Map showing the two regions in Greenland where ringed seals were sampled.

2.3. Analytical procedures and instrumentation for stable isotope measurements

Each entire premolar was crushed into small pieces before being ground into homogenous powder using a ball mill (Retsch MM2000) for 2 min and the amplitude of 90. Then, powder was stored in small glass flasks. Carbonates of each tooth were removed by digesting the powder with approximately 1 mL of a 4 M-hydrochloric acid solution at 45 °C for 48 h. The digested contents were taken up in milli-Q ultrapure quality water, and homogenised before freezing to -20 °C. Then, the samples were frozen at -80 °C for a short time before freeze-drying. Finally, an aliquot of each homogenised dried sample was taken, weighted, and loaded into tin capsules. Out of 285 individuals, only 238 samples were available for stable isotope analysis.

Relative abundance of stable isotopes of carbon (^{13}C and ^{12}C) and nitrogen (^{15}N and ^{14}N) were determined with an elemental analyser connected on-line to an isotope-ratio mass spectrometer (Micromass,

Manchester, UK). Stable isotope results are expressed in delta notation (δ), defined as the part per thousand (‰) deviation from a standard material:

$$\delta^{13}\text{C} \text{ or } \delta^{15}\text{N} = [(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}}) - 1] \times 10^3,$$

where R_{sample} and R_{standard} are the fractions of heavy to light isotopes in the sample and standard, respectively. The international standards are the Pee Dee Belemnite (PDB) marine fossil limestone formation from South Carolina for $\delta^{13}\text{C}$, and atmospheric nitrogen for $\delta^{15}\text{N}$.

2.4. Data treatment

Prior to the statistical analyses, the Hg data were logarithmic-transformed (base e) to reduce skewness, and fit parametric requirements. Shapiro–Wilk and Bartlett test were applied to test the assumptions of parametric tests, such as analysis of variance

Table 1

Year of capture, number of ringed seals, their mean age (\pm standard deviation) in years, and their dental Hg concentrations range and mean (\pm standard deviation) in $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, for the two regions, Qeqertarsuaq (Central West Greenland, CWG) and Ittoqqortoormiit (Central East Greenland, CEG).

Qeqertarsuaq, (CWG)					Ittoqqortoormiit, CEG				
Year	<i>n</i>	Mean age \pm sd	Mean [Hg] \pm sd	Range [Hg]	Year	<i>n</i>	Mean age \pm sd	Mean [Hg] \pm sd	Range [Hg]
1982	20	3.7 \pm 3.5	3.64 \pm 2.69	1.29–10.99	1986	27	7.8 \pm 6.6	6.05 \pm 1.70	3.4–10.3
1994	26	3.1 \pm 2.2	1.20 \pm 0.47	0.43–2.20	1994	16	5.7 \pm 4.0	2.43 \pm 0.95	0.95–4.75
1999	10	2.6 \pm 2.8	2.52 \pm 1.11	1.25–4.70	1999	19	4.6 \pm 2.7	5.63 \pm 10.76	1.7–49.52
2000	8	1.4 \pm 1.5	2.13 \pm 0.46	1.19–2.72	2000	17	4.3 \pm 2.4	5.48 \pm 2.91	3.68–14.34
2001	15	1.6 \pm 1.4	3.26 \pm 1.51	2.14–8.19	2001	20	6.6 \pm 6.4	6.25 \pm 3.27	2.46–13.73
2002	13	1.4 \pm 1.2	3.39 \pm 1.3	2.03–7.14	2002	19	4.6 \pm 2.4	4.91 \pm 1.49	2.92–9.29
2004	9	1.0 \pm 0.9	4.87 \pm 2.5	2.42–10.23	2004	26	4.4 \pm 4.1	8.25 \pm 5.16	4.55–28.58
2006	14	4.8 \pm 7.5	3.94 \pm 1.91	1.75–7.07	2006	26	8.3 \pm 7.3	5.47 \pm 10.79	1.25–57.60
All	115	2.7 \pm 3.5	2.94 \pm 1.99	0.43–10.99	All	170	6.0 \pm 5.2	5.75 \pm 6.20	0.95–57.60

Table 2

Analytical quality data for the customised reference material measured concurrently with the tooth samples (units in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$).

	<i>n</i>	Hg concentration mean \pm sd	% Relative standard deviation
AMA CCA	8	0.0963 \pm 0.0035	3.7
AMA NERI	10	0.105 \pm 0.006	5.7
FIMS NERI	5	0.1063 \pm 0.0036	3.4
Mean measured concentration ^a	23	0.1023 \pm 0.0064	6.3
Theoretical concentration ^b	1	0.1 \pm 0.0041	4.1

^a The mean measured concentration is the average of the Hg concentrations determined by the three sequences of analyses.

^b The theoretical concentration is based on the DOLT-3 certified concentration in Hg.

(ANOVA) and linear regression analysis. In few cases, the assumptions were not fulfilled because of a couple of high Hg concentration values. However, ANOVA tests are robust to small deviations of the data from the normal distribution (Zar, 2009).

Standard parametric tests such as Pearson's correlation analysis, linear regression analysis, and ANOVA, were applied to test for the influence of factors (*i.e.* age, gender, location, and year) on the Log-transformed Hg concentrations or on the stable isotopic values. If the first runs of ANOVA test showed no significance of the interaction between two factors, the interaction factor was removed, and the test re-run.

The relationship between age and dental Hg concentrations or stable isotopic values were evaluated for each region with a scatterplot using LOWESS (Locally weighted polynomial regression) smoothing. In the same way, the analyses of temporal trends of Hg and stable isotopic values first were evaluated with scatterplots using LOWESS smoothing separately for each region, thus Log-linear regression analysis was applied to describe the linear component, and tested by means of an ANOVA.

The significance level was set to $p = 0.05$.

The statistical analyses were performed using the free software R, version 2.1.1 (R Development Core Team, 2008).

3. Results

3.1. Concentrations of Hg in teeth and influence of the biological factors, gender and age

Dental Hg concentrations ranged from 0.43 to 10.99 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$ for ringed seals from CWG and from 0.95 to 57.6 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$ for animals from CEG. Arithmetic mean (\pm standard deviation) was of 2.94 \pm 1.99 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$ for CWG and 5.75 \pm 6.20 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$ for CEG. Details for each location and sampling year are reported in Table 1. The coefficients of variation of dental Hg concentrations were very high for the CEG seals collected in 1999 (191%) and 2006 (197%) (due to two individuals displaying great Hg concentrations in those years, 49.5 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$ and 57.6 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$, respectively), while they ranged from 21 to 74% for the other years for both regions.

No gender-related difference in dental Hg concentrations was observed (one-way ANOVA, $p = 0.726$), hence this parameter was discharged as a variable in the further statistical analyses.

The mean age was significantly lesser in seals from CWG (2.7 years old) than in seals from CEG (6.0 years old) (see Table 1) (One-way ANOVA, $p < 0.001$). Furthermore, no significant difference in mean age was observed for seals in CWG through the years (one-way ANOVA, $p = 0.056$), whereas the mean ages differed significantly among sampling years of the ringed seals from CEG (one-way ANOVA, $p = 0.028$), with the greatest mean ages in 1986 and 2006, and the lowest in 2000 and 2004.

The plot smoother showed a clear non-linear relationship between age and Hg concentrations, with a decreasing trend in dental Hg concentrations for the first 5–7 years of age of the individuals from both regions (Fig. 2). The slope seemed thereafter to level off in older individuals, and a plateau is reached. Therefore the Linear Regression Model was run on two age groups of ringed seals, juveniles up to 5 years old and adults above 5 years old. The models showed that there was a significant regression between age and the Log-transformed Hg concentrations for the juveniles from both CWG ($p < 0.001$), and CEG ($p = 0.024$), with a steeper decrease observed for the West Greenland seals. However, no linear relation was found for adults from CEG ($p = 0.961$), while too few adults were available to test the age relationship for adult ringed seals from CWG.

3.2. Stable isotopes in teeth, influence of gender and age, and relation between elemental and isotopic values

Stable isotopic ratios of carbon and nitrogen determined in the ringed seal teeth exhibited respective mean values of $-16.04 \pm 0.52\%$ and $16.35 \pm 0.99\%$ for CWG, and $-17.23 \pm 0.53\%$ and $14.90 \pm 1.14\%$ for CEG (range of values, see Table 3). Both ratios were correlated across all individuals ($r = 0.4$, $p < 0.001$), but not when investigating CWG and CEG data separately.

Gender was shown to have no influence on the stable isotopic values, neither for $\delta^{13}\text{C}$ (One-way ANOVA, $p = 0.74$) nor for $\delta^{15}\text{N}$ ($p = 0.35$). However, age was correlated significantly with both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values for seals from CWG ($r = 0.25$, $p < 0.05$ and $r = -0.29$, $p < 0.05$, respectively), and with $\delta^{13}\text{C}$ values for seals from CEG ($r = 0.42$, $p < 0.001$) (Fig. 2). The $\delta^{15}\text{N}$ age trends were observed on the graphs to be quite similar to the Hg ones while the $\delta^{13}\text{C}$ relation with age showed an opposite trend to the Hg and $\delta^{15}\text{N}$ ones.

Log-transformed Hg concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values were not correlated for the ringed seals from both CWG ($p = 0.15$ and $p = 0.21$, respectively) and CEG ($p = 0.20$ and $p = 0.87$, respectively), when the two regions were studied separately. However, when CWG and CEG data were pooled, relations between Log-transformed Hg concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ values ($p < 0.001$), and Log-transformed Hg concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ values ($p < 0.01$), were found to be significant. These statistical results are summarised in Table 4.

3.3. Spatial and temporal trends

Although the plot smoother showed an overall decreasing trend in dental Hg concentrations for the first 5 to 7 years of age of the seals from both regions, the Hg concentrations measured in the first two years of life of the animals were observed to be quite stable. Therefore, in order to limit the age effect and to avoid the overlapping of the life periods of the seals, we decided to focus on the dental Hg concentrations of the youngest individuals, up to 2 years old, when assessing the spatial and temporal trends of Hg concentrations and stable isotopic ratios.

A spatial difference in Hg concentrations was found (two-factor nested ANOVA (location nested sampling year), $p < 0.001$), with significantly greater concentrations in the seals from CEG compared to CWG (Table 1). However, this spatial trend was not consistent among years ($p < 0.001$).

Stable isotopic values differed significantly between regions, with both greater $\delta^{13}\text{C}$ ($p < 0.001$) and $\delta^{15}\text{N}$ values ($p < 0.001$) in CWG compared to CEG (Table 3). However, while the spatial trend in $\delta^{13}\text{C}$ was consistent over time ($p = 0.071$), this was not found to be the case for the spatial trend in $\delta^{15}\text{N}$ values ($p = 0.039$).

The temporal trends of dental Hg concentrations of ringed seals are shown on Fig. 3. The temporal trends were very similar for both regions, with an apparent decrease of Hg concentrations until the 1990s, followed by an increase until 2006, although the Hg dental concentrations of CEG seals were actually lesser in 2006 than in 2004. A Linear Regression Model was applied between 1994 and 2006 for

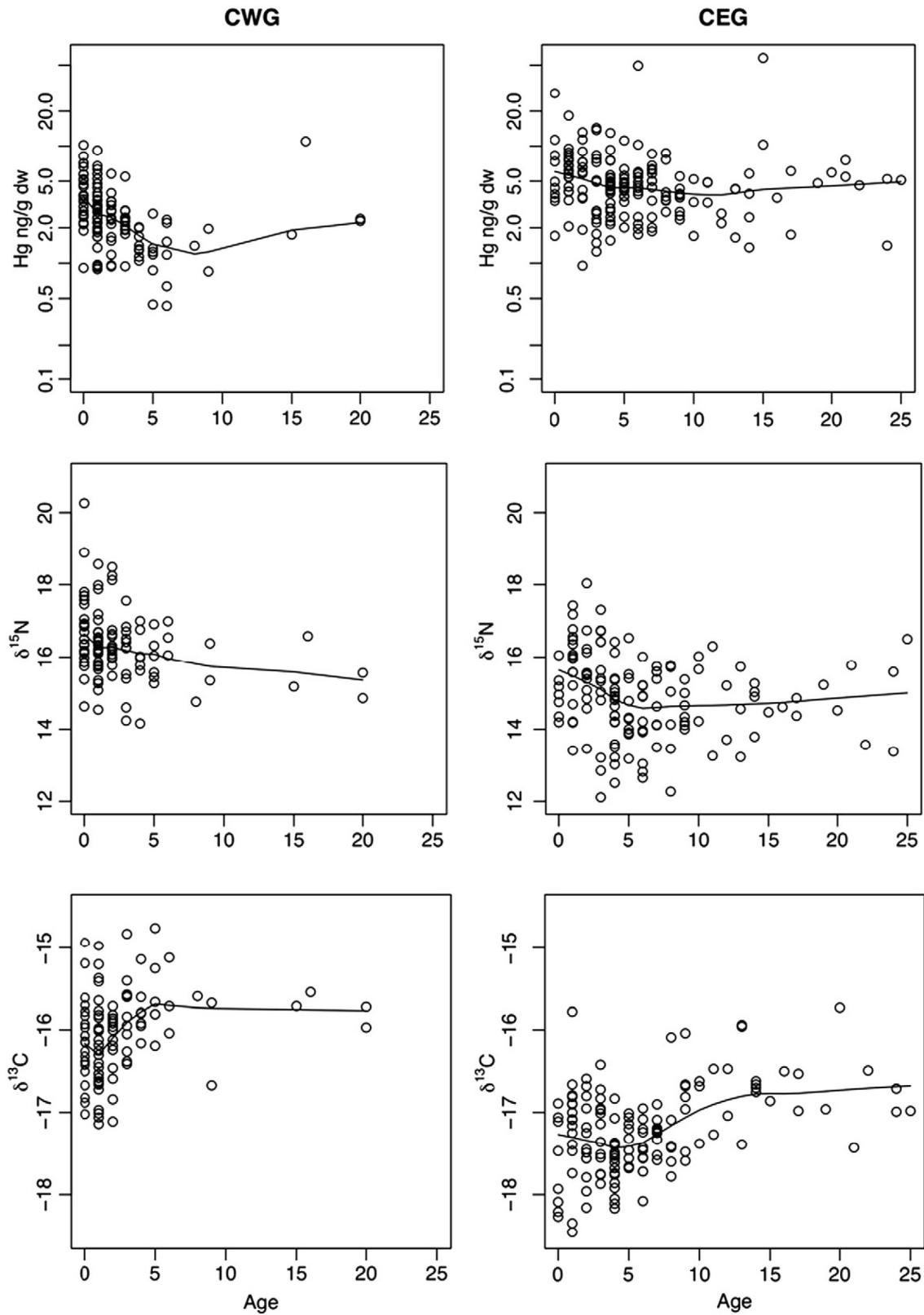


Fig. 2. Mercury concentrations (in ng g^{-1} dw), $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values (in ‰) vs age (in years) in teeth of ringed seals (*Phoca hispida*) from central West Greenland (CWG, left figures) and central East Greenland (CEG, right figures). The lines are LOWESS smoother (robust, locally weighted scatterplot smoothing system based on the LOWESS algorithm). The y-axis of mercury concentrations is Logarithmic-scaled.

seals from both CWG and CEG, and revealed a significant increase of dental Hg concentrations for this period in seals from both regions ($p < 0.001$ and $p = 0.018$, respectively).

Concerning the stable isotopes, the $\delta^{13}\text{C}$ values of the ringed seals from CEG were showed to follow a significant decrease over time (4.7% per year, $p < 0.001$, Fig. 3), while $\delta^{15}\text{N}$ values found in those

Table 3

Range and mean \pm standard deviation (sd) of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values in the teeth of ringed seals from central West Greenland (CWG) and central East Greenland (CEG).

	n	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	
		Range	Mean \pm sd	Range	Mean \pm sd
All individuals	238	12.11 to 20.26	15.51 \pm 1.30	−18.46 to −14.75	−16.72 \pm 0.79
CWG	101	14.16 to 20.26	16.35 \pm 0.99	−17.14 to −14.75	−16.04 \pm 0.52
CEG	137	12.11 to 18.04	14.9 \pm 1.14	−18.46 to −15.73	−17.23 \pm 0.53

animals were not ($p=0.65$). Finally, neither $\delta^{13}\text{C}$ nor $\delta^{15}\text{N}$ values of the ringed seals from CWG did follow a temporal trend ($p=0.10$ and $p=0.81$, respectively).

4. Discussion

4.1. Influence of age on Hg concentrations in teeth

Mammalian teeth are composed of hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, and comprise three types of structures, i.e. cementum, dentine, and enamel. Cementum and dentine grow in well defined layers throughout life, and those layers are known to deposit annually in marine mammals (Miyazaki, 2002). Mercury is believed to be deposited directly from the blood supply or the dental tubules into actively growing increments (Haller et al., 1993), and not to be remobilised throughout life of individuals (Eide et al., 1993; Tvinnereim et al., 2000). Despite a low affinity of Hg for the teeth, previous studies have demonstrated that this element can be measured reliably in teeth (Eide and Wesenberg, 1993; Tvinnereim et al., 2000). The dental Hg concentrations found in our study appear to be in the same order of magnitude than those reported in the current literature for marine mammals, i.e. ringed seal, with Hg mean values \pm sd from 4.4 ± 1.7 to 8.6 ± 3.7 ng. g^{-1} dw in animals 5–25 years old (Outridge et al., 2009), walrus (*Odobenus rosmarus rosmarus*), with Hg concentrations under 2 ng. g^{-1} dw (Outridge et al., 2002), and beluga (*Delphinapterus leucas*), with Hg mean values \pm sd of 70.92 ± 45.35 ng. g^{-1} dw (Kingham et al., 2008) and 98.4 ± 109 ng. g^{-1} dw (Outridge et al., 2002).

However, the trends of dental Hg concentrations with the age, described in the literature and in the present study, differ. Indeed, Outridge et al. (2009) found that Hg concentrations measured in the canine tooth (two upper thirds) of Canadian ringed seal was correlated positively with the age of the animal, whereas, in contrary, a significant decrease of dental Hg concentrations was observed the first years of life for the ringed seals in our study ($p<0.001$ for CWG, and $p=0.024$ for CEG; Fig. 2). In addition, Outridge et al. (2000) showed that Hg concentrations in the tooth cementum increase with the age in beluga whales, while Kinghorn et al. (2008) did find no significant relation between age and Hg concentrations in the same tissue for the same species. Finally, Outridge et al. (2002) reported an absence of correlation between age and cementum Hg concentrations in the walrus.

From this literature overview on the dental Hg in marine mammals, it seems that age accumulation of the Hg concentrations in the teeth differs within species (in relation to their dentition development), but also with the part of tooth (dentine, cementum or the entire tooth) or even the type of tooth (molar or canine, which may grow at distinct times during the dentition development) on which the Hg measurements are carried out.

Moreover, as marine mammal exposure to Hg occurs mainly via food (Aguilar et al., 1999), the variation in dental Hg concentrations throughout life is expected to be related to changes in dietary regime with age. Ringed seals are diverse feeders on planktonic, nektonic, and benthic organisms, with a diet ranging from pelagic amphipods to different fishes, as polar cod (*Boreogadus saida*) or Arctic cod

Table 4

Correlation matrix of Pearson's correlation coefficient between stable isotopes, age and Hg concentrations in teeth of ringed seals from central West Greenland (CWG) and central East Greenland (CEG).

	$\delta^{15}\text{N}/\delta^{13}\text{C}$	Age/ $\delta^{15}\text{N}$	Age/ $\delta^{13}\text{C}$	Log Hg/ $\delta^{15}\text{N}$	Log Hg/ $\delta^{13}\text{C}$
All individuals	0.399***	−0.341***	−0.028	−0.191**	−0.392***
CWG	−0.057	−0.289**	0.25**	0.125	−0.145
CEG	−0.011	−0.162	0.417***	0.014	−0.109

*0.01 $< p < 0.05$.

**0.001 $< p < 0.01$.

*** $p < 0.001$.

(*Arctogadus glacialis*) in the Greenland waters (Siegstad et al., 1998). Occasionally, immature ringed seals explore the water column down to the sea floor, but spend much of their time foraging at depths shallower than 50 m (Born et al., 2004), showing a larger preference for crustaceans than adults do (Holst et al., 2001). Furthermore, the diving capabilities of ringed seals increase with age, so that older and larger seals dive in general deeper than younger seals, consuming potentially more fish like polar cod, while reducing the consumption of crustaceans (Holst et al., 2001; Reeves et al., 1992). However, this foraging behaviour does not explain why adults have lesser Hg concentrations compared to juvenile ringed seals. Crustaceans contain lesser Hg concentrations than fish in Greenland waters (Dietz et al., 1996), and therefore, a greater crustacean intake of the younger individuals cannot be responsible for greater Hg concentrations in teeth of juveniles compared to adult seals. In addition, the significant negative correlations found between age and $\delta^{15}\text{N}$ values, for CWG individuals and for all ringed seals (Table 4, Fig. 2), do not match with the above mentioned crustacean-diet for juveniles and fish-diet for adults. Since the mineralisation of the permanent dentition occurs at the foetal stage for the ringed seal (Reeves et al., 1992; Stewart et al., 1998), a consistent explanation to both great Hg concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ values for the first years of life would be the dietary inputs from the mother during the period of gestation and lactation. Indeed, Hg is known to be transferred from the mother, to the foetus through the placenta, and to the newborn via milk (Grandjean et al., 1994). Both transfers have been reported previously for seals, showing a more quantitatively significant Hg acquisition during the prenatal stage, compared to the postnatal one (Wagemann et al., 1988).

Furthermore, the enriched $\delta^{15}\text{N}$ values, measured in the first years of age, tend to support the hypothesis of these maternal transfers. Indeed, the $\delta^{15}\text{N}$ values of a consumer are related to those of its prey (DeNiro and Epstein, 1978), and an enrichment of $\delta^{15}\text{N}$, of the order of 3‰ generally, occurs at each trophic transfer (Hobson and Welch, 1992). Thus, the enriched $\delta^{15}\text{N}$ values displayed by the youngest seals would reflect their consumer position relative to their mothers. Similarly to our results, enriched $\delta^{15}\text{N}$ values in the early life have been previously reported in the teeth of other marine species, such as Steller sea lion (*Eumetopias jubatus*) (Hobson and Sease, 1998), longbeaked common dolphin (*Delphinus capensis*) (Nino-Torres et al., 2006), and narwhal (*Monodon monoceros*) (Dietz et al., 2004).

In addition, the depleted $\delta^{13}\text{C}$ values observed in teeth of youngest individuals (Fig. 2) also corroborate the idea of a maternal transfer to foetus and young of the year. Indeed, body fat has been shown to be depleted in ^{13}C compared to other animal tissues due to selective fractionation (Tieszen et al., 1983), and the depleted $\delta^{13}\text{C}$ values of the juvenile seals may reflect likely the mobilisation and the transfer of the carbon from maternal lipid stores, for the foetal development and milk production (Dehn et al., 2007; Polischuk et al., 2001). The same $\delta^{13}\text{C}$ trend has been described previously by Hobson and Sease (1998) in the teeth of Steller sea lions, and explained by the transfer of maternal body lipids during the nursing period.

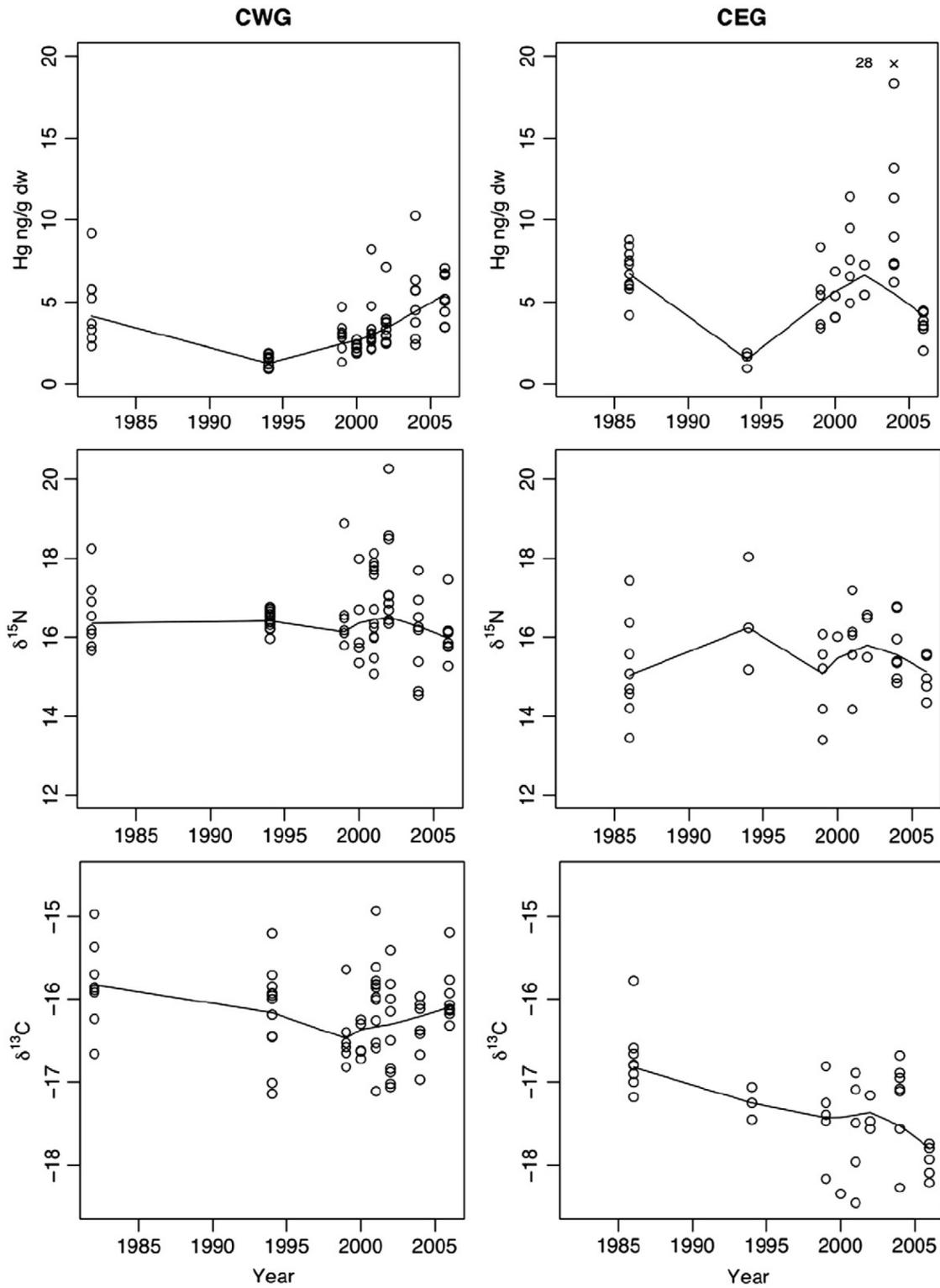


Fig. 3. Temporal trends of mercury concentrations (in $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$), $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values (in ‰) in teeth of ringed seals from central West Greenland (CWG, left figures) and from central East Greenland (CEG, right figures) ringed seals (*Phoca hispida*). The smoothing lines (robust, locally weighted scatterplot smoothing system based on the LOWESS algorithm) represent the fitted non-linear trends of the values. The y-axis of mercury concentrations is Logarithmic-scaled.

Following the great Hg concentrations observed in the teeth in early life, Hg concentrations are observed to drop for individuals from both regions (Fig. 2). This age Hg trend can be explained by a progressive “dilution” of the dentine deposited at the foetal and weaning stages by

the addition of new post weaning dentine. In addition, the deposition of dentine, and its subsequent mineralisation, reduces the pulp area, and in some species, the pulp cavity becomes occluded at some point with subsequent suspension of dentinal accumulation (Hohn, 2002). Thus,

the plateau of Hg concentrations reached around 10 years old could actually reflect the time of the tooth occlusion.

4.2. Spatial variations of dental Hg concentrations in Greenland

As a general trend, Hg concentrations in teeth of ringed seals from Ittoqqortoormiit (CEG) were found to be significantly greater than those from Qeqertarsuaq (CWG). The same spatial difference in Hg concentrations between CEG and CWG has been reported previously for Hg concentrations in livers of ringed seals (Dietz et al., 1998; Rig  t et al., 2005). Such a spatial variation can be caused by either differences in diet or differences in Hg concentrations in the environment among seals of both regions.

Feeding habits of the ringed seal have been documented to vary both spatially and temporally (Reeves et al., 1992; Siegstad et al., 1998), which makes difficult to estimate the dietary Hg exposure of the ringed seals. However, differences in diet have been previously suggested by Dietz et al. (1998), as a likely reason for such a spatial difference in Hg concentrations in ringed seals. In a study on stomach content of Greenland ringed seals, Siegstad et al. (1998) found both arctic and polar cods (65% by weight) to be important food items of this species in the area of Kong Oscars Fjord (CEG), while capelin (*Mallotus villosus*) and redfish (*Sebastes* spp.) (52.2 and 25.2% weight, respectively) have been reported to be among the main food items in the diet of ringed seals from Qeqertarsuaq area (CWG). M  ller (2006) investigated stable isotopes in the CWG food webs and reported greater $\delta^{15}\text{N}$ values for both Cottidae, arctic and polar cods, than for capelins or redfishes. Thus, although arctic cod exhibits a greater Hg content than other Greenland fish species (Dietz et al., 1996), which would have explained the greater Hg concentrations in teeth of ringed seals from the CEG, our $\delta^{15}\text{N}$ isotopic data are paradoxically not in agreement with this difference in diet among seals from both regions, since $\delta^{15}\text{N}$ values were lesser in CEG seals (Cottidae consumers) than in those from CWG (Table 3). Nevertheless, it is worth mentioning that the diets found by Siegstad et al. (1998) may only reflect seasonal preys, since they have been determinate from seal stomachs collected in spring for the CWG individuals, and in summer for the CEG ones. On the contrary, $\delta^{15}\text{N}$ values in teeth would be the diet's signature of the entire life of the individual. Thus, on a long time period, the seals would be more exposed to Hg in the CEG by eating at lower trophic levels, which implies that the food webs would be more contaminated in the CEG than in the CWG.

Stable isotopes of carbon provide information about the sources of primary productivity in ecosystems where distinct isotopically sources are present (for example, phytoplankton vs ice algae). Indeed, the ^{13}C enrichment of benthic compared to planktonic algae is substantial enough to allow distinguishing between benthic and planktonic food sources for coastal animals (France, 1995); so that the more depleted $\delta^{13}\text{C}$ values found in CEG seals could suggest a more pelagic diet for these animals compared to the CWG ones. But most likely, this difference in $\delta^{13}\text{C}$ values can be attributed to distinct oceanography and characteristic spatial $\delta^{13}\text{C}$ values of two different ecosystems. Indeed, the West Greenland area is influenced by a mixture of waters from the cold East Greenland Current and the warmer and more saline Irminger Current (a side branch of the Gulf stream, North Atlantic current), while the East Greenland is dominated by the East Greenland Current that brings cold low-saline polar water south along the eastern coast of Greenland (Born et al., 2003). Previously, the temperature has been described as an important factor of variation of $\delta^{13}\text{C}$ (Rau et al., 1982), resulting in a ^{13}C depletion with high latitudes. Thus, the warmer temperatures of the western Greenland waters may likely lead to more enriched $\delta^{13}\text{C}$ values of the CWG food web, and explain the greater $\delta^{13}\text{C}$ values found in the tissues of CWG ringed seals compared to the CEG ones.

Mercury is known to be transported on long distance in the atmosphere, and Pacyna and Keeler (1995) described Europe, Asia and North America as the regions where are located most global and regional anthropogenic emissions of Hg with potential impact on the Arctic environment. The seasonal variability in long-range atmospheric transport to Greenland has been well demonstrated (Kahl et al., 1997), and the influence of this transport may vary regionally, result in spatial differences in the deposition of atmospheric Hg, and subsequently, contribute to the spatial differences in Hg concentrations in the regional ecosystems of Greenland. However, it has also been reported that some natural geological formations may actually contribute substantial amounts of Hg to the surrounding environment (Painter et al., 1994). Thus, spatial differences in Hg concentrations found in seals and other marine mammals in the global Arctic have been thought to be related directly to the natural input from underlying geology (Rig  t et al., 2005; Wagemann et al., 1995). In the same way, the distinct basement rock between CEG and CWG (Watt and Thrane, 2001) could lead to a different natural input of Hg.

4.3. Temporal trends of Hg concentrations in teeth

Significant increases in Hg concentrations were found in teeth of ringed seals from both regions between 1994 and 2006, although for CEG, the dental Hg concentrations of the animals were actually lesser in 2006 than in 2004 (Fig. 3). An increase in Hg concentrations in CWG region has been reported previously in liver of ringed seals for the period of 1999 to 2004 (Rig  t et al., 2007). The authors did attribute this increase to likely changes in the feeding behaviour of the animals that they investigated through stable isotopes analysis in muscle tissues. However, the increase was not significant anymore when the period was extended from 1994 to 2004. In addition, no temporal trend was detected in ringed seals from CEG, although some year-to-year differences were observed (Rig  t et al., 2004).

Mercury concentrations have been shown to increase with trophic levels ($\delta^{15}\text{N}$) in Arctic marine food web (Atwell et al., 1998). In our study, the $\delta^{15}\text{N}$ analyses, which allow investigation of dietary shifts through time, did exhibit no temporal trends neither for the CWG nor for the CEG ringed seals (Fig. 3), so that a change in diet cannot be a consistent explanation for the temporal variations of dental Hg concentrations. However, it cannot be excluded that the shift in diet may not be reflected through the $\delta^{15}\text{N}$ values, since changes in prey species do not imply necessarily changes in trophic level. Nevertheless, we did observe a significant decreasing temporal trend in $\delta^{13}\text{C}$ values in the teeth of seals from CEG (Fig. 3). Since pelagic consumers tend to be more depleted in ^{13}C compared with littoral consumers (France, 1995), this decreasing trend in $\delta^{13}\text{C}$ values over time could likely result from a change toward a more pelagic feeding behaviour of the ringed seals. Alternatively, the decrease of $\delta^{13}\text{C}$ values over time could reflect the dissolution of isotopically light carbon from anthropogenic CO_2 in the ocean, the so-known Seuss effect (Quay et al., 1992), which results in a decrease of the $\delta^{13}\text{C}$ values in the ocean, and subsequently, in animal tissues. This isotopically light carbon has been released largely to the atmosphere through the combustion of fossil fuels (Quay et al., 1992), and previous studies on teeth of fur seal and ringed seal have revealed a similar decrease in $\delta^{13}\text{C}$ over a century (Newsome et al., 2007; Outridge et al., 2009).

The United States, Europe, Asia and Canada are considered to be the main sources of polluted air reaching Greenland (Boutron et al., 1998). Although Hg anthropogenic emissions to the atmosphere from Europe and United States have been reduced recently, the Asian Hg emissions have been reported to increase substantially these last decennials, especially from China and India, and mainly to be due to the burning of fossil fuels (Pacyna and Pacyna, 2002). A work carried out by Kahl et al. (1997) on air mass trajectories to Greenland emphasised the importance of Asian sources. Thus, the recent increase

of Hg concentrations observed in teeth of ringed seals from Greenland may originate for example, from an increase of Asian Hg emissions from coal combustion, and subsequent long-range transport of Hg to Greenlandic regions.

5. Conclusion

The present study outlines the important contribution of the prenatal period to the transfer of Hg to the teeth of the ringed seal. Age has been shown to influence Hg concentrations in juvenile seals with a significant decrease during the first 5 years. Although teeth exhibited much lower Hg concentrations than those generally encountered in soft tissues, they appeared to be a good monitor of Hg environmental exposure, showing significant differences in Hg concentrations between both regions, and pointing out the increasing temporal trends of Hg concentrations between 1994 and 2006. Moreover, in the cases where soft tissues are not available, teeth constitute a preserved material in which, for example, pre-historic temporal trends of trace elements can be measured. However, the results and the comparison with literature also outline the uncertainties and difficulties for interpreting the concentrations and for using such material (e.g. unknown age or type of tooth) as a bio-monitoring media of Hg.

Finally, the combined use of the elemental and isotopic analyses provided important complementary information to conclude about the life exposure history of the animals.

Acknowledgements

This study was partly financed by The Dancea Programme and KVUG (Kommissionen for Videnskabelige Undersøgelser i Grønland). In addition, the Poitou–Charentes region and the Fund M.L. Furnestina-Faure have contributed financially to this PhD work. We thank the numerous persons assisting with sample collection in the field, including the hunters who allowed us to sample their animals. We are also grateful to Peter Outridge, from the Canadian Geological survey, and Michael Goodsite, from the NERI, for discussing the techniques that we used. Furthermore, we thank Carine Churlaud from the Centre Commun d'Analyses (La Rochelle, France), Poul Bjerner Hansen from the University of Southern Denmark, and Gert Asmund, Sigga Joensen, and Lene Bruun, from the NERI, for their valuable input on the Hg analysis, and Pierre Richard, Benoît Lebreton, and Gaël Guillou, from LIENSs (UMR 6250 CNRS-La Rochelle University, France), for their contribution and advice on the stable isotope analysis. Jeppe Møhl, Hans Baagø, and Abdi Hedayat, from the Natural History Museum of Denmark in Copenhagen, are acknowledged for their help with collections and maceration process of mandibles. Finally, the two anonymous reviewers are thanked for their comments which added some more consistency and clarity to this paper; and Andrew Wright is greatly acknowledged for his help regarding the revisions.

References

Aguilar A, Borrell A, Pastor T. Biological factors affecting variability of persistent pollutant levels in cetaceans. *J Cetacean Res Manage* 1999;1:83–116 Special Issue. AMAP. The AMAP trends and effects programme: 1998–2003. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), report 99; 2003. p. 7.

Atwell L, Hobson KA, Welch HE. Biomagnification and bioaccumulation of mercury in an arctic marine food web: insights from stable nitrogen isotope analysis. *Can J Fish Aquat Sci* 1998;55(5):1114–21.

Born EW, Outridge P, Rigét FF, Hobson KA, Dietz R, Øien N, et al. Population substructure of North Atlantic minke whales (*Balaenoptera acutorostrata*) inferred from regional variation of elemental and stable isotopic signatures in tissues. *J Mar Sys* 2003;43(1–2):1–17.

Born EW, Teilmann J, Acquarone M, Rigét FF. Habitat use of ringed seals (*Phoca hispida*) in the North Water Area (North Baffin Bay). *Arctic* 2004;57(2):129–42.

Boutron CF, Vandal GM, Fitzgerald WF, Ferrari CP. A forty year record of mercury in central Greenland snow. *Geophys Res Lett* 1998;25(17):3315–8.

Brooks S, Lindberg S, Gordeev V, Christensen J, Gusev A, Macdonald R, et al. Transport

pathways and processes leading to environmental exposure. AMAP assessment 2002: heavy metals in the Arctic. Oslo: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP); 2005. p. 11–41.

Caurant F, Navarro M, Amiard JC. Mercury in pilot whales: possible limits to the detoxification process. *Sci Total Environ* 1996;186(1–2):95–104.

Caurant F, Aubail A, Lahaye V, Van Canneyt O, Rogan E, López A, et al. Lead contamination of small cetaceans in European waters — the use of stable isotopes for identifying the sources of lead exposure. *Mar Environ Res* 2006;62(2):131–48.

Das K, Beans C, Holsbeek L, Mauger G, Berrow SD, Rogan E, et al. Marine mammals from Northeast Atlantic: relationship between their trophic status as determined by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measurements and their trace metal concentrations. *Mar Environ Res* 2003;56(3):349–65.

Dehn LA, Sheffield GG, Follmann EH, Duffy LK, Thomas DL, O'Hara TM. Feeding ecology of phocid seals and some walrus in the Alaskan and Canadian Arctic as determined by stomach contents and stable isotope analysis. *Polar Biol* 2007;30(2):167–81.

DeNiro MJ, Epstein S. Influence of diet on distribution of carbon isotopes in animals. *Geochim Cosmochim Acta* 1978;42(5):495–506.

Dietz R, Heide-Jørgensen M-P, Teilmann J, Valentin N, Härkönen T. Age determination in European Harbour seals *Phoca vitulina* L. *Sarsia* 1991;76:17–21.

Dietz R, Rigét F, Johansen P. Lead, cadmium, mercury and selenium in Greenland marine animals. *Sci Total Environ* 1996;186(1–2):67–93.

Dietz R, Paludan-Müller P, Agger CT, Nielsen CO. Cadmium, mercury, zinc and selenium in ringed seals (*Phoca hispida*) from Greenland and Svalbard. In: Heide-Jørgensen MP, Lydersen C, editors. Ringed seals in the North Atlantic. NAMMCO scientific publications, Tromsø: The North Atlantic Marine Mammal Commission; 1998. p. 242–73.

Dietz R, Rigét F, Hobson KA, Heide-Jørgensen MP, Møller P, Cleemann M, et al. Regional and inter annual patterns of heavy metals, organochlorines and stable isotopes in narwhals (*Monodon monoceros*) from West Greenland. *Sci Total Environ* 2004;331(1–3):83–105.

Eide R, Wesenberg GR. Mercury contents of indicators and target organs in rats after long-term, low-level, mercury vapor exposure. *Environ Res* 1993;61(2):212–22.

Eide R, Wesenberg GR, Fosse G. Mercury in primary teeth in preindustrial Norway. *Scand J Dent Res* 1993;101(1):1–4.

France RL. Differentiation between littoral and pelagic food webs in lakes using stable carbon isotopes. *Limnol Oceanogr* 1995;40(7):1310–3.

Grandjean P, Weihe P, Nielsen JB. Methylmercury: significance of intrauterine and postnatal exposures. *Clin Chem* 1994;40(7-II):1395–400.

Hall GEM, Pelchat P. Evaluation of a direct solid sampling atomic absorption spectrometer for the trace determination of mercury geological samples. *Analyst* 1997;122(9):921–4.

Haller LA, Olmez I, Baratz R, Rabinowitz M, Douglass CW. Dentin as a possible biopaleontological measure of exposure to mercury. *Arch Environ Contam Toxicol* 1993;25(1):124–8.

Hobson KA, Welch HE. Determination of trophic relationships within a high arctic marine food web using $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analysis. *Mar Ecol Prog Ser* 1992;84(1):9–18.

Hobson KA, Sease JL, Merrick RL, Piatt JF. Investigating trophic relationships of pinnipeds in Alaska and Washington using stable isotope ratios of nitrogen and carbon. *Mar Mamm Sci* 1997;13(1):114–32.

Hobson KA, Sease JL. Stable isotope analyses of tooth annuli reveal temporal dietary records: an example using Steller sea lions. *Mar Mamm Sci* 1998;14(1):116–29.

Hobson KA, Rigét FF, Outridge PM, Dietz R, Born E. Baleen as a biomonitor of mercury content and dietary history of North Atlantic Minke Whales (*Balaenoptera acutorostrata*): combining elemental and stable isotope approaches. *Sci Total Environ* 2004;331(1–3):69–82.

Hohn AA. Age estimation. In: Perrin WF, Würsig B, Thewissen JGM, editors. Encyclopedia of marine mammals. Academic Press; 2002. p. 6–13.

Holst M, Stirling I, Hobson KA. Diet of ringed seals (*Phoca hispida*) on the east and west sides of the north water polynya, northern Baffin Bay. *Mar Mamm Sci* 2001;17(4):888–908.

Kahl JDW, Martinez DA, Kuhns H, Davidson CI, Jaffredo JL, Harris JM. Air mass trajectories to Summit, Greenland: a 44-year climatology and some episodic events. *J Geophys Res Oceans* 1997;102(C12):26861–75.

Kapel FO, Christiansen J, Heide-Jørgensen MP, Härkönen T, Born EW, Knutsen LØ, et al. Netting and conventional tagging used to study movements of ringed seals (*Phoca hispida*) in Greenland. In: Heide-Jørgensen MP, Lydersen C, editors. Ringed seals in the North Atlantic. NAMMCO scientific publications, Tromsø: The North Atlantic Marine Mammal Commission; 1998. p. 211–28.

Kinghorn A, Humphries MM, Outridge P, Chan HM. Teeth as biomonitors of selenium concentrations in tissues of beluga whales (*Delphinapterus leucas*). *Sci Total Environ* 2008;402(1):43–50.

Maxwell G. Other seals of the northern hemisphere. *Seals of the world*. London: Constable; 1967. 151 pp.

Miyazaki N. Teeth. In: Perrin WF, Würsig B, Thewissen JGM, editors. Encyclopedia of marine mammals. Academic Press; 2002. p. 1227–32.

Møller P. Lipids and stable isotopes in marine food webs in West Greenland. National Environmental Research Institute, University of Aarhus, PhD thesis; 2006.

Newsome SD, Etnier MA, Kurle CM, Waldbauer JR, Chamberlain CP, Koch PL. Historic decline in primary productivity in western Gulf of Alaska and eastern Bering Sea: isotopic analysis of northern fur seal teeth. *Mar Ecol Prog Ser* 2007;332: 211–24.

Nino-Torres CA, Gallo-Reynoso JP, Galvan-Magana F, Escobar-Briones E, Macko SA. Isotopic analysis of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{34}\text{S}$ “a feeding tale” in teeth of the longbeaked common dolphin, *Delphinus capensis*. *Mar Mamm Sci* 2006;22(4):831–46.

Outridge PM, Wagemann R, McNeely R. Teeth as biomonitors of soft tissue mercury concentrations in beluga *Delphinapterus leucas*. *Environ Toxicol Chem* 2000;19: 1517–22.

- Outridge PM, Hobson KA, McNeely R, Dyke A. A comparison of modern and preindustrial levels of mercury in the teeth of beluga in the Mackenzie Delta, Northwest territories, and walrus at Igloodik, Nunavut, Canada. *Arctic* 2002;55(2):123–32.
- Outridge PM, Hobson KA, Savelle J. Long-term changes of mercury levels in ringed seal (*Phoca hispida*) from Amundsen Gulf, and beluga (*Delphinapterus leucas*) from the Beaufort Sea, western Canadian Arctic. *Sci Total Environ* 2009;407(23):6044–51.
- Pacyna EG, Pacyna JM. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water Air Soil Pollut* 2002;137:149–65.
- Pacyna JM, Keeler CJ. Sources of mercury in the Arctic. *Water Air Soil Pollut* 1995;80(1–4):621–32.
- Painter S, Cameron EM, Allan R, Rouse J. Reconnaissance geochemistry and its environmental relevance. *J Geochem Explor* 1994;51(3):213–46.
- Polischuk SC, Hobson KA, Ramsay MA. Use of stable-carbon and -nitrogen isotopes to assess weaning and fasting in female polar bears and their cubs. *Can J Zool* 2001;79(3):499–511.
- Quay PD, Tilbrook B, Wong CS. Oceanic uptake of fossil fuel CO₂—carbon-13 evidence. *Science* 1992;256(5053):74–9.
- R Development Core Team. R: a language and environment for statistical computing. Vienna, Austria: Foundation for Statistical Computing 3-900051-07-0; 2008. URL <http://www.R-project.org>.
- Rau GH, Sweeney RE, Kaplan IR. Plankton ¹³C/¹²C ratio changes with latitude — differences between Northern and Southern oceans. *Deep-Sea Res A-Oceanog Res Pap* 1982;29(8):1035–9.
- Reeves RR, Stewart BS, Leatherwood S. The Sierra Club handbook of seals and sirenians; 1992. 359 pp.
- Rigét F, Dietz R, Vorkamp K, Johansen P, Muir D. Levels and spatial and temporal trends of contaminants in Greenland biota: an updated review. *Sci Total Environ* 2004;331(1–3):29–52.
- Rigét F, Muir D, Kwan M, Savinova T, Nyman M, Woshner V, et al. Circumpolar pattern of mercury and cadmium in ringed seals. *Sci Total Environ* 2005;351–2:312–22.
- Rigét F, Dietz R, Born EW, Sonne C, Hobson KA. Temporal trends of mercury in marine biota of west and northwest Greenland. *Mar Pollut Bull* 2007;54(1):72–80.
- Siegstad H, Neve PB, Heide-Jørgensen MP, Härkönen T. Diet of the ringed seal (*Phoca hispida*) in Greenland. In: Heide-Jørgensen MP, Lydersen C, editors. Ringed seals in the North Atlantic. NAMMCO scientific publications, Tromsø: The North Atlantic Marine Mammal Commission; 1998. p. 229–41.
- Stewart BE, Innes S, Stewart REA. Mandibular dental ontogeny of ringed seals (*Phoca hispida*). *Mar Mamm Sci* 1998;14(2):221–31.
- Tieszen LL, Boutton TW, Tesdahl KG, Slade NA. Fractionation and turnover of stable carbon isotopes in animal tissues — implications for δ¹³C analysis of diet. *Oecologia* 1983;57(1–2):32–7.
- Tvinnereim HM, Eide R, Riise T. Heavy metals in human primary teeth: some factors influencing the metal concentrations. *Sci Total Environ* 2000;255(1–3):21–7.
- Wagemann R. Comparison of heavy metals in 2 groups of ringed seals (*Phoca hispida*) from the Canadian Arctic. *Can J Fish Aquat Sci* 1989;46(9):1558–63.
- Wagemann R, Muir DCG. Concentrations of heavy metals and organochlorines in marine mammals of northern waters: overview and evaluation. *Can Tech Rep Fish Aquat Sci* 1984;No. 1279. 97 pp.
- Wagemann R, Stewart REA, Lockhart WL, Stewart BE, Povoledo M. Trace-metals and methyl mercury — associations and transfer in harp seal (*Phoca groenlandica*) mothers and their pups. *Mar Mamm Sci* 1988;4(4):339–55.
- Wagemann R, Lockhart WL, Welch H, Innes S. Arctic marine mammals as integrators and indicators of mercury in the Arctic. *Water Air Soil Pollut* 1995;80:683–93.
- Watt GR, Thrane K. Early Neoproterozoic events in East Greenland. *Precamb Res* 2001;110(1–4):165–84.
- Zar JH. Biostatistical analysis: International edition. Pearson Education; 2009.

ANNEXE 2

Mercury content in teeth of polar bears (*Ursus maritimus*) as a tool of dietary history records

Aurore Aubail, Frank Rigét, Rune Dietz, Christian Sonne, Florence Caurant

Polar biology, soumise

Mercury content in teeth of polar bears (*Ursus maritimus*) as a tool of dietary history records

Aurore Aubail ^{a, b, *}, Frank Rigét ^a, Rune Dietz ^a, Christian Sonne ^a, Florence Caurant ^b

^a *National Environmental Research Institute, Aarhus University, Frederiksborgvej 399, P.O. Box 358, DK-4000 Roskilde, Denmark*

^b *Littoral, Environnement et Sociétés (LIENSs), UMR 6250, CNRS-Université de La Rochelle, 2 rue Olympe de Gouges, F-17042 La Rochelle cedex, France*

* Corresponding author:

Tel.: +33 546507629; Fax.: +33 546458264

E-mail address: aaubail@yahoo.fr

Abstract

We examined the use of mercury (Hg) and stable isotopes of nitrogen and carbon in teeth of polar bears (*Ursus maritimus*) as biotracers of temporal changes in the feeding ecology of that species over the last four decennials in Svalbard (Norway). Mercury concentrations were determined in 87 teeth of polar bears sampled between 1964 and 2003. Dental Hg levels ranged from 0.6 to 72.3 ng.g⁻¹ dry weight and increased with the age of the animals the first 5 to 10 years of their life. A decreasing time trend in Hg concentrations was observed over the 40 years. However, ratios of stable isotopes of nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) and carbon ($\delta^{13}\text{C}$) did not follow any time trend suggesting that the decreasing Hg concentrations over time was more likely due to a change in the environmental Hg in this region than to a shift in diet through years.

Key words: Hg, carbon, nitrogen, stable isotope, temporal trend, tooth

1. Introduction

Mercury (Hg) is emitted to the atmosphere from both natural and anthropogenic sources around the world. Long-range atmospheric transport represents the major pathway of Hg to the Arctic environment, resulting in the Arctic acting as a global sink for this element (Ariya et al. 2004). Mercury is known to accumulate in organisms and biomagnify up the food chains (Atwell et al. 1998), and has therefore been detected in the body tissues of various Arctic organisms including the local human populations (AMAP 2005). Bioaccumulation processes in the Arctic fauna are still investigated, and various temporal trends of Hg have been recently provided within the Arctic Monitoring Assessment Programme (AMAP 2005). Due to its long life span and its top position in the marine Arctic food web, the polar bear (*Ursus maritimus*) accumulates significant amounts of Hg in its tissues. Known to be the most carnivorous of the *Ursidae*, the polar bear preys mainly on the ringed seal (*Phoca hispida*), and to a lesser extent, on the bearded seal (*Erignathus barbatus*) across the Arctic (Stirling 2002). However, Iverson et al. (2006) showed that the ringed seal dominance in polar bear diet differed greatly spatially and temporally in the Canadian Arctic. In addition, it is worth noticing that within a normal context of abundant resources, polar bears will tend to consume mainly the blubber of the seals. Furthermore, polar bears feed also on other species such as harp seals (*Phoca groenlandica*) (Derocher et al. 2002), walrus (*Odobenus rosmarus*) (Calvert and Stirling 1990), beluga whales (*Delphinapterus leucas*) and narwhal (*Monodon monoceros*) (Lowry et al. 1987). Finally, diet items like seabirds or even reindeers (*Rangifer tarandus*) have been showed to be consumed by the polar bears in Svalbard (Derocher et al. 2000). Mercury in polar bears has been mostly investigated in soft organs such as liver or kidney (Born et al. 1991; Braune et al. 1991; Dietz et al. 2000; Norheim et al. 1992; Rush et al. 2008), but also in hair (Born et al. 1991; Dietz et al. 2006; Eaton and Farant 1982) and blood (Cardona-Marek et al. 2009). However, there is little information available concerning Hg concentrations in polar bear tooth, though this tissue would provide a valuable material to assess Hg bioaccumulation in this apex predator. Calcified tissues like teeth are indeed considered to be good archives, as they record the individual's life history, environment and diet, and are therefore used in different fields of environmental sciences. Mammalians tooth comprises three tissues, enamel, dentine, and cementum, which are composed of both organic (collagen) and mineral (calcium phosphate, *i.e.* apatite) fractions, and synthesises as regular layers during the lifetime of the animal. In marine mammals, those layers or Growth Layer Groups (GLG) of dentine and cementum deposit yearly. Mercury, once ingested, distributes to all internal organs via blood stream (WHO 1990), to finally deposit in the dentinal increments from blood vessels with other elements provided from diet

(Miyazaki 2002). Contrary to soft tissues, the tooth is not remodelled or very little throughout life, and incorporated elements like Hg are thought not to be remobilised (Eide et al. 1993; Tvinnereim et al. 2000). Thus, the dental tissue is a valuable material concerning life exposure investigations, and has therefore been previously investigated for Hg in rats (Eide and Wesenberg 1993), marine mammals (Outridge et al. 2000, 2002, 2009; Aubail et al. 2010) and humans (Eide et al. 1993; Tvinnereim et al. 2000).

Since diet is the main pathway for Hg to enter marine mammals, a change in feeding habits would likely result in variations in Hg exposure, and consequently, in the body concentrations of this metal. Therefore, investigations of the temporal variations in Hg concentrations could help to provide some knowledge in potential shift over time of polar bear feeding ecology. However, an absence of variations in Hg concentrations would not necessarily reflect an absence of diet change. Due to the magnification of this element, a change in Hg levels of an organism may indeed only be seen if that organism feeds on different trophic levels than it used to. The naturally occurring carbon (^{12}C and ^{13}C) and nitrogen (^{14}N and ^{15}N) stable isotopes ratios have proved to be useful tools for characterizing the primary production in marine and terrestrial ecosystems and delineating the trophic position of organisms in food webs, respectively (Peterson and Fry 1987). Like trace elements, molecules of carbon and nitrogen are incorporated in the dental tissue during its growth. Combined to the analysis of Hg, the measurement of the carbon and nitrogen stable isotopes in the teeth will provide valuable information relative to potential changes in diet for polar bear. The stable isotopic technique is based on the metabolic discrimination between the heavy and the light isotopes. While $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ values exhibit few variations through successive trophic levels in the food chains (Chisholm et al. 1982), the $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ signature is significantly and regularly enriched through the food chains with a value found in a consumer's tissue directly related to the one of its prey, providing thus information on one's trophic level (Minagawa and Wada 1984). Usually, the isotopic measurements are carried out on muscle tissues which give access to the feeding ecology from the last weeks or months, whereas performed on teeth, the isotopic data obtained will represent an average dietary estimate over the animal's life, erasing any potential shift of diet related to seasonal and physiological stages.

Sea ice is used as a platform by polar bears for them to hunt their main prey, the seals (Iverson et al. 2006), so that the accessibility of their prey varies throughout the year due to sea ice extension changes. This close relation to the Arctic sea ice makes of the polar bear, a species especially vulnerable to a warming climate (Laidre et al. 2008), and meanwhile, a relevant indicator of climate change effects on the ecosystem. Global warming has resulted in significant declines in total cover and thickness of sea ice over the last decennials in the Arctic. Because of this progressive earlier

break-up of the Arctic sea ice in some areas, polar bear's access to seals is thus likely to be reduced, resulting in longer periods of fasting and searching for second food sources such as other seal species and marine mammals, seabirds, vegetation and reindeers in the archipelago of Svalbard.

For a better understanding of strategies of the use of both habitat and resources by the polar bear, it seems important to develop the use of tracers to monitor the adaptive responses of this species to environmental changes. Within this framework, stable isotopic measurements appear like relevant tools to use complementarily with the elemental analysis in ecological studies which attempts to relate temporal variations of a pollutant to changes in diet.

This article presents the Hg concentrations and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ values in teeth of polar bears from Svalbard over the recent four decades. The objectives of this study are to assess the influence of the biological factors sex and age on Hg concentrations, to investigate the temporal pattern of Hg concentrations in polar bears, and to evaluate whether the tooth is a good biomonitoring tissue.

2. Materials and methods

Sampling procedure and samples preparation

Tooth samples were obtained from 87 polar bear skulls from the Natural History Museum of Oslo (NHMO), Norway. The skulls had been collected in the archipelago of Svalbard (Fig. 1), from 1964 to 2003, and stored at the NHMO. An overview of the sampled individuals, *i.e.* number, gender and mean age (\pm standard deviation) is presented in Table 1.

The third incisor (from the front part) of the lower left mandible was used for age estimation by the NHMO, by counting annual layers in the cementum after decalcification, thin sectioning (14 μm), and staining in toluidine blue, as described by Dietz et al. (1991). The other third incisor was removed from the lower right mandible for the analytical purpose. The extracted tooth was cut into three pieces using a Proxon diamond saw. The upper third was used for the study of Hg content, while the middle part of the tooth was dedicated to the determination of the stable isotopes, and the lower third was kept for further potential investigations. It is assumed that contrarily to the root part, the upper and middle ones have the same deposit of layers and have been similarly exposed to Hg.

Prior to analysis, upper and middle parts of teeth were cleaned of external materials by abrasion, immersed subsequently in 10% nitric acid for 20s, and rinsed in several ultra-pure Milli-Q water baths. Tooth samples were dried for a minimum of 24h at room temperature, and subsequently stored in cleaned plastic flasks until analysis.

Analytical procedures and instrumentation for Hg analysis

The Hg measurements were performed at the laboratory of the National Environmental Research Institute in Roskilde (NERI), Denmark, using a solid sample atomic absorption spectrometer AMA-254 (Advanced Mercury Analyser-254 from LECO, Sweden). The use of this apparatus does not require a chemical pre-treatment, which reduces considerably contamination risks or loss of Hg. The analytical process consists in a drying period at 120°C, prior to a combustion phase at 750°C which leads to the desorption of Hg from the samples. Subsequently, the Hg vapour produced is carried by an oxygen flow to a gold amalgamator, and trapped on its surface. Thereafter, the collected Hg is released from the amalgamator by a short heat-up to 900°C, and carried in a pulse through a spectrophotometer, where it is measured by UV absorption. The operating times used for this study, *i.e.* drying time, decomposition time and waiting time, were respectively 50, 250, and 50s. The instrument is described in detail elsewhere (Hall and Pelchat, 1997).

As there is no commercial reference material with a matrix similar to teeth or bones and certified for Hg, a reference material was made from two commercial Standard Reference Materials (SRMs), the NIST 1400 Bone ash (National Institute of Standards and Technology, USA) and the DOLT-3 (Dogfish liver from the National Research Council of Canada). The Bone ash SRM does not contain any Hg because it has been calcinated at high temperatures, but it brings the similar matrix to calcified tissues, while the DOLT-3 brings the organic matrix and the certified level of Hg.

In order to validate the use of this customised reference material, an intercalibration between two different techniques (AMA-254 and cold-vapour Atomic Absorption Spectrophotometry on a Perkin Elmer FIMS 100) was carried out in NERI, and moreover, an inter laboratory comparison was carried out between NERI and CCA (Centre Commun d'Analyses, University of La Rochelle, France) for the AMA-254 analysis. The results showed a good accuracy (*i.e.* the recovery measured value/theoretical value) of 102.3% and a relative standard deviation of 6.3% (Table 2).

The analytical quality of the Hg measurements by the AMA-254 was ensured by including the customised reference material at the beginning and at the end of the analysis cycle, and by running it every 10 samples. Results of these measurements (n = 13) showed a good precision with a relative standard deviation of 1.6%, and an accuracy of 106.6% of the assigned concentration.

The NERI participates in the international inter-laboratory comparison exercises conducted by the EEC (QUASIMEME), and the latest 2007 analyses by AMA-254 showed satisfactory results ($0 < z < 0.5$).

All data are presented on a dry weight basis (dw) and the detection limit is 0.01 ng.g⁻¹ dw.

Analytical procedures and instrumentation for stable isotope measurements

Prior to analysis, tooth samples were crushed into small pieces before being ground into homogenous powder using a ball mill (Retsch MM2000) for 2min at the amplitude of 90. Powder was then stored in small glass flasks. The carbonates of the teeth were removed by digesting the teeth with approximately 1 mL of a 4M-hydrochloric acid solution at 45°C for 48h. Subsequently, the digested contents were taken up in milli-Q ultrapur quality water, and homogenised before freezing to -20°C. Thus, the samples were frozen at -80°C for a short time before freeze drying. Finally, an aliquot of approximately 1.45 mg was taken of each obtained homogenised dried sample, weighted and loaded into tin capsules.

Relative abundance of stable isotopes of nitrogen (¹⁵N/¹⁴N) and carbon (¹³C/¹²C) were determined with an elemental analyser connected on-line to an isotope-ratio mass spectrometer (Micromass, Manchester, UK). Stable isotope results are expressed in delta notation (δ), defined as the part per thousand (‰) deviation from a standard material:

$$\delta^{15}\text{N} \text{ or } \delta^{13}\text{C} = [(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}}) - 1] \times 10^3,$$

where R_{sample} and R_{standard} are the fractions of heavy to light isotopes in the sample and standard, respectively. The international standards are the atmospheric nitrogen for $\delta^{15}\text{N}$ and the Pee Dee Belemnite (PDB) marine fossil limestone formation from South Carolina for $\delta^{13}\text{C}$.

Data treatment

Prior to the statistical treatment, the Hg data were logarithmic-transformed (base e) to reduce skewness and fit parametric requirements.

Pearson's correlation, analysis of variance (ANOVA) and multiple linear regression analyses were performed to test the influence of sex, age and year on Hg concentrations and stable isotopic values. The significance level was set to $p = 0.05$.

The statistical analyses were performed using the free software R, version 2.1.1 (R Development Core Team, 2008).

3. Results

Mercury concentrations in teeth

Dental Hg levels were low, exhibiting a mean value \pm standard error of $6 \pm 0.9 \text{ ng.g}^{-1} \text{ dw}$ (Table 3). The highest concentration was found in a female yearling (*i.e.* 0 year old), and considered as an outlier due to its very high Hg concentration ($72.3 \text{ ng.g}^{-1} \text{ dw}$), and was consequently excluded from graphs and statistical calculations.

Only mature individuals (> 4 years old) were used to test the factor sex ($n = 49$), while only individuals from 1964 to 1966 ($n = 57$) were selected when testing the age effect. Log-transformed Hg concentrations in polar bear teeth were not influenced by gender (one-way ANOVA, $F = 3.00$, $p = 0.09$), so data were pooled for further analyses. In contrary, Log-transformed Hg concentrations were positively correlated with the age (Pearson's correlation, $r = 0.43$, $p < 0.001$, Fig. 2a).

Stable isotopic signatures in teeth

The $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values ranged from 17.75‰ to 21.78‰ and -17.44‰ to -14.77‰, respectively (Table 3). Neither $\delta^{15}\text{N}$ nor $\delta^{13}\text{C}$ values were correlated with the age ($r = -0.03$, $p = 0.82$, Fig. 2b and $r = -0.21$, $p = 0.12$, Fig. 2c, respectively), and no correlation was found between Log-transformed Hg values and $\delta^{15}\text{N}$ or $\delta^{13}\text{C}$ values ($r = 0.12$, $p = 0.26$ and $r = 0.12$, $p = 0.28$, respectively) (Table 4).

Time trends

Sub-adult individuals (aged of 3 to 10 years old, $n = 37$) were selected for the time trend analyses to allow to cover the entire 40 years period and in the same time, to limit the overlap of the periods of life of the animals. In addition, since polar bear cubs are nursed until their second year of age (Ramsay and Stirling 1988), selecting individuals over 2 years old excludes the animals which have only been feeding on the maternal milk. The age of the sampled individuals (3-10 years) did not follow any time trend (one way ANOVA, $F = 0.544$, $p = 0.466$).

A significant decreasing trend in Hg concentrations of 2.1% per year was found over the 4 decades period (one way ANOVA, $F = 9.66$, $p = 0.004$, Fig. 3a), while no temporal trend was found neither for $\delta^{15}\text{N}$ nor for $\delta^{13}\text{C}$ values ($F < 0.01$, $p = 0.94$, Fig. 3b and $F = 0.42$, $p = 0.52$, Fig. 3c, respectively).

4. Discussion

Levels of Hg in the teeth

Exposure of organisms to trace metals is commonly monitored by measuring the elements in selected tissues. Diet is the main pathway for Hg to incorporate marine mammal's body (Aguilar et al. 1999). Thus, the feeding habits determine the Hg load of a species. Polar bear, as top predator of the Arctic marine food web, has been shown to accumulate great concentrations of several ppm of Hg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) order in its soft tissues (Braune et al. 1991; Norheim et al. 1992) or in fur (Born et al. 1991; Dietz et al. 2006), and Hg concentrations measured in the teeth appear to be much lower, of the ppb order ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). They still appear to be consistent with the ppb levels reported in teeth of other Arctic marine mammals, under $2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw for the walrus or a mean concentration \pm standard deviation of $98.4 \pm 109 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw for the beluga whale from Canada (Outridge et al. 2002), and 4.6 ± 5.1 for ringed seals from Greenland (Aubail et al. 2010).

The low dental Hg levels found in polar bears compared to those of beluga whales for example could be explained by a geographical difference in Hg exposure. Indeed, Svalbard polar bears have been shown to generally exhibit lesser Hg concentrations than Canadian or Greenlandic ones (Born et al. 1991; Norstrom et al. 1986). In addition, it has been shown that if access to food is good, polar bears mainly consume seal blubber (Stirling and McEwan 1975), which is not exhibiting high Hg contents (Johansen et al. 2004).

Biological factors

Although diet may vary substantially between genders, no difference in Hg concentrations was found between males and females, which fits the lack of difference between genders previously reported in soft tissues of polar bears (Braune et al. 1991; Dietz et al. 2000).

Contrarily, dental Hg concentrations were correlated with age (Table 4). Positive correlations between Hg concentrations and age have been well documented in soft tissues of polar bears, which generally exhibit a cumulative pattern of this metal in their liver (Braune et al. 1991; Dietz et al. 2000; Rush et al. 2008). However, the relation age/dental Hg exhibits variable tendencies in the literature. Outridge et al. (2000) showed that Hg concentrations in teeth of beluga whale increased with age, while Kinghorn et al. (2008) did report an absence of correlation for the same species. Then, Outridge et al. (2009) did find a positive correlation between age and Hg concentrations in teeth of ringed seals, while we did actually observe a significant decrease of the dental Hg concentrations the first years of life for Greenland ringed seals (Aubail et al. 2010). This last trend

was explained by early maternal transfers of Hg to foetus and new-born. Indeed, since ringed seals acquire their permanent dentition as the foetal stage (Stewart et al. 1998), the prenatal transfer of Hg may represent an important source of Hg for the dental tissues mineralised under the foetal stage, compared to the postnatal Hg incorporated from diet. In our study, a general increase of Hg concentrations in the teeth of polar bears was observed for the first 5 to 10 years of life and was followed by a plateau phase (Fig. 2). Thus, this trend could be explained by the fact that polar bears acquire their permanent dentition at the postnatal stage, resulting in the progressive accumulation of Hg throughout years with a low intake of Hg from the maternal milk, to greater Hg concentrations with an increasing efficiency of the hunting strategy and thus, number of prey and Hg ingested. The stabilized levels of Hg observed afterwards may likely be related to the late occlusion of the tooth. Indeed, the deposition of dentine reduces the pulp area and in some species, the pulp cavity has been shown to occlude at some point of their life with the subsequent suspension of the deposition of the dentine (Hohn 2002) and elements like Hg from blood vessels.

Thus, the highest dental Hg content of our study (72.3 ng.g⁻¹ dw) was displayed by one of the five cubs of the year, whereas the four others exhibited low dental Hg concentrations (from 0.9 to 3.4 ng.g⁻¹ dw). Since Kenny and Bickel (2005) reported that a 6 months old polar bear cub still had some deciduous incisors at its age, the hypothesis that the deciduous incisor may actually have been sampled and analysed instead of the permanent one for that yearling cannot be eliminated. Thus, the particularly high Hg value displayed by that particular individual could correspond to the Hg maternal input during the foetal stage, an input which has been shown to be of important contribution for the dental tissues of ringed seals (Aubail et al., 2010).

The increase of Hg in teeth with age can hardly be related to diet shifts through life since Hg concentrations were not correlated with $\delta^{15}\text{N}$ or $\delta^{13}\text{C}$ values. Furthermore, no correlation was detected between age and $\delta^{15}\text{N}$ values in our study, while, generally, cubs of the year exhibit high $\delta^{15}\text{N}$ values from the incorporation of the heavy isotopes of the lipids by maternal transfer at the foetal or nursing stage which reflect their consumer place relative to their mother. Indeed, great $\delta^{15}\text{N}$ values have been found in other tissues of different marine mammals, in the first years of life, relative to dietary inputs from mother's milk during the period of suckling (Dietz et al. 2004; Hobson and Sease 1998; Polischuk et al. 2001). Likewise, no correlation was detected between age and $\delta^{13}\text{C}$ values in our study, while cubs of the year are expected to present low $\delta^{13}\text{C}$ values, in response to depleted ^{13}C directly derived from maternal milk lipids. Indeed, animal lipids are typically depleted in ^{13}C compared to other tissues (Tieszen et al. 1983).

Time trend

Contrary to soft tissues which are degraded over time, dental tissues are well preserved from degradation over time. In addition, mammal teeth are stored and preserved with jaws in Natural History Museum through decennials, and their easy access allow thus to provide long-term time series of data. As biological archives, teeth are thought to reflect the Hg exposure through diet at the time of formation of the tooth since dental Hg matches the Hg in blood at the time of formation and mineralisation of the tooth. Therefore, Hg concentrations in the teeth reflect an average exposure of the period of life during which the dental tissues have been mineralised. Thus, it is worth noticing that the year of sampling of a tooth which is, in the case of our study, the year of death of the animal, does not represent the year of Hg exposure or accumulation for this animal, but terminates a lifetime period of exposure. In order to assess the temporal trend, it was therefore necessary to select polar bears aged differently in order to avoid the overlapping of the life periods of the animals but still, to be able to cover all the four decennials. Individuals from 3 to 10 years old were selected and no temporal trend of age was found for those individuals.

A decrease in Hg levels over time was found in the teeth of polar bears from Svalbard and a change in diet over time was considered to be responsible for this trend. However, the absence of temporal trends in $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values over the four decades did not support the hypothesis of a temporal variation in feeding habits, but did mostly point towards a reduction in environmental Hg exposure. A temporal decrease in Hg concentrations has previously been observed in polar bear hair from East Greenland between 1973 and 2001, and attributed to a reduction in Hg emissions (Dietz et al. 2006). In addition, our results are also in agreement with previous investigations on Hg content in human deciduous teeth from Norway, which described a decreasing time trend of the dental Hg levels from the 1970s to the 1990s, and concluded that this Hg reduction observed in teeth likely reflects a decrease in environmental Hg burden in Norway (Tvinnereim et al. 1997). The atmospheric transport is the main pathway for Hg to reach the Arctic region (AMAP 2005), and changes in Hg concentrations over time are likely to be explained by a decrease in emissions of this metal from remote sources which are transported and deposited in the Svalbard ecosystem. Mercury emissions have been indeed reported in the literature as decreasing substantially from the European and North American sources in the 1990's (Pacyna and Pacyna 2002), due to a general diminution of industrial activities and consumption of raw materials. However, Berg et al. (2004) reported an absence of temporal trend from 1994 to 2002 in atmospheric Hg in Svalbard.

Conclusion

Tooth (or a portion of it which incorporates all dentinal layers) can be used for analysis to provide long term isotopic and elemental composition and important knowledge on dietary and contaminant exposure of the studied animals. In addition, the use of the tooth presents the advantage to record long term exposure to pollutants approaching the lifetime of individuals and contrary to soft tissues to allow reconstruction of temporal trends over decennials or even centuries.

However, biological factors like age are important to investigate when using dental tissues to assess temporal trends of Hg. Indeed, age seems to have a great influence on Hg concentrations and in addition, it seems necessary to determine if the studied species is developing its permanent dentition as the foetal or postnatal stage for a better understanding of the relation age-Hg concentrations.

Teeth are useful records of individual trophic pattern and more generally good bio-archives which reflect the environmental exposure. Stable isotope analysis of tissues has been increasingly used in several studies to facilitate the interpretation of contaminant levels and in our study the combined use of the elemental and isotopic measurements allowed to discriminate the feeding behavior as a factor of influence on Hg temporal patterns. Thus, the temporal trend observed in the teeth of polar bears from Svalbard over the last four centuries seemed to reflect the diminution in Hg emissions to the atmosphere from United-States and Europe lately in the 20th century.

However, concluding dietary information from the isotopic signatures of high-trophic consumers remains complex as two individuals can have similar isotopic signatures by preying on different species in different geographical areas or have different isotopic signatures by preying on similar species but in different locations. In the same way, fasting results in enriched nitrogen stable isotopic signatures as does preying on high trophic level species. The accessibility of their prey varies throughout the year, thus, the polar bears go through cycles of feasting and fasting. The isotopic analysis of samples which contain all dentinal layers give access to an average dental isotopic value for animals, minimising age or seasonal variations while the analysis of a Growth Layer Group within a tooth should be considered to examine seasonal or annual diet.

Acknowledgements

We are grateful to Peter Outridge, Canadian Geological survey and Michael Goodsite, National Environmental Research Institute for advice and discussion underway. We greatly acknowledge Øystein Wiig from the Natural History Museum of Norway in Oslo for allowing us to use samples from the Museum collection, and Thea Bechshøft for her help regarding the samples. We also would like to thank Carine Churlaud from the Centre Commun d'Analyses (La Rochelle, France), Poul Bjerner Hansen from the University of Southern Denmark and Gert Asmund, Sigga Joensen and Lene Bruun from the National Environmental Research Institute (Roskilde, Denmark) for their valuable input on the Hg analysis, and Pierre Richard, Benoît Lebreton and Gaël Guillou from LIENSs (UMR 6250 CNRS-La Rochelle University, France) for their advice and contribution on the stable isotope analysis. This study was partly financed by The Dancea Programme, KVUG (*Kommissionen for Videnskabelige Undersøgelser i Grønland*) and the Prince Albert II Foundation. And finally, the Poitou-Charentes region and Fund M.L. Furnestin-Faure did support financially the PhD research.

References

- AMAP (2005) AMAP Assessment 2002: Heavy metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo
- Aguilar A, Borrell A, Pastor T (1999) Biological factors affecting variability of persistent pollutant levels in cetaceans. *J Cetacean Res Manag Special Issue* 1:83-116
- Ariya PA, Dastoor AP, Amyot M, Schroeder WH, Barrie L, Anlauf K, Raofie F, Ryzhkov A, Davignon D, Lalonde J, Steffen A (2004) The Arctic: a sink for mercury. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 56:397-403
- Atwell L, Hobson KA, Welch HE (1998) Biomagnification and bioaccumulation of mercury in an arctic marine food web: insights from stable nitrogen isotope analysis. *Can J Fish and Aquat Sci* 55:1114-1121
- Aubail A, Dietz R, Rig  t F, Simon-Bouhet B, Caurant F. (2010) An evaluation of teeth of ringed seals (*Phoca hispida*) from Greenland as a matrix to monitor spatial and temporal trends of mercury and stable isotopes. *Sci Total Environ* 408:5137-5146
- Berg T, Kallenborn R, Mano S (2004) Temporal trends in atmospheric heavy metal and organochlorine concentrations at Zeppelin, Svalbard. *Arctic Antarct Alpine Res* 36:284-291
- Born EW, Renzoni A, Dietz R (1991) Total Mercury in Hair of Polar Bears (*Ursus maritimus*) from Greenland and Svalbard. *Polar Res* 9:113-130
- Braune BM, Norstrom RJ, Wong MP, Collins BT, Lee J (1991) Geographical-Distribution of Metals in Livers of Polar Bears from the Northwest-Territories, Canada. *Sci Total Environ* 100:283-299
- Calvert W, Stirling I (1990) Interactions Between Polar Bears and Overwintering Walruses in the Central Canadian High Arctic. *Bears - Their Biology and Management* 8:351-356
- Cardona-Marek T, Knott KK, Meyer BE, O'Hara TM (2009) Mercury Concentrations in Southern Beaufort Sea Polar Bears: Variation Based on Stable Isotopes of Carbon and Nitrogen. *Environ Toxicol Chem* 28:1416-1424
- Chisholm BS, Nelson DE, Schwarcz HP (1982) Stable-Carbon Isotope Ratios As A Measure of Marine Versus Terrestrial Protein in Ancient Diets. *Science* 216:1131-1132
- Derocher AE, Wiig O, Bangjord G (2000) Predation of Svalbard reindeer by polar bears. *Polar Biol* 23:675-678
- Derocher AE, Wiig O, Andersen M (2002) Diet composition of polar bears in Svalbard and the western Barents Sea. *Polar Biol* 25:448-452
- Dietz R, Heidejorgensen MP, Harkonen T, Teilmann J, Valentin N (1991) Age-Determination of European Harbor Seal, *Phoca vitulina* l. *Sarsia* 76:17-21

- Dietz R, Riget F, Born EW (2000) Geographical differences of zinc, cadmium, mercury and selenium in polar bears (*Ursus maritimus*) from Greenland. *Sci Total Environ* 245:25-47
- Dietz R, Riget F, Hobson KA, Heide-Jorgensen MP, Moller P, Cleeman M, de Boer J, Glasius M (2004) Regional and inter annual patterns of heavy metals, organochlorines and stable isotopes in narwhals (*Monodon monoceros*) from West Greenland. *Sci Total Environ* 331:83-105
- Dietz R, Riget F, Born EW, Sonne C, Grandjean P, Kirkegaard M, Olsen MT, Asmund G, Renzoni A, Baagoe H, Andreasen C (2006) Trends in mercury in hair of greenlandic polar bears (*Ursus maritimus*) during 1892-2001. *Environ Sci Technol* 40:1120-1125
- Eaton RDP, Farant JP (1982) The Polar Bear As A Biological Indicator of the Environmental Mercury Burden. *Arctic* 35:422-425
- Eide R, Wesenberg GR (1993) Mercury Contents of Indicators and Target Organs in Rats After Long-Term, Low-Level, Mercury-Vapor Exposure. *Environ Res* 61:212-222
- Eide R, Wesenberg GB, Fosse G (1993) Mercury in Primary Teeth in Preindustrial Norway. *Scand J Dent Res* 101:1-4
- Hall GEM, Pelchat P (1997) Evaluation of a direct solid sampling atomic absorption spectrometer for the trace determination of mercury geological samples. *Analyst* 122(9):921-924
- Hobson KA, Alisauskas RT, Clark RG (1993) Stable-Nitrogen Isotope Enrichment in Avian-Tissues Due to Fasting and Nutritional Stress - Implications for Isotopic Analyses of Diet. *Condor* 95:388-394
- Hobson KA, Sease JL (1998) Stable isotope analyses of tooth annuli reveal temporal dietary records: An example using steller sea lions. *Mar Mamm Sci* 14:116-129
- Hohn AA (2002) Age estimation. In: Perrin WF, Würsig B, Thewissen JGM (eds) *Encyclopedia of marine mammals*, Academic Press, pp. 6-13
- Iverson SJ, Stirling S, Lang SL (2006) Spatial and temporal variation in the diets of polar bears across the Canadian Arctic: indicators of changes in prey populations and environment. In: Boyd IL, Wanless S, Camphuysen CJ (eds) *Top Predators in Marine Ecosystems*, Cambridge University Press, pp. 98-117
- Johansen P, Muir D, Asmund G, Riget F (2004) Human exposure to contaminants in the traditional Greenland diet. *Sci Total Environ* 331:189-206
- Kenny DE, Bickel C (2005) Growth and development of polar bear *Ursus maritimus* cubs at Denver Zoological Gardens. *International Zoo Yearbook* 39: 205-214
- Kinghorn A, Humphries MM, Outridge P, Chan HM (2008) Teeth as biomonitors of selenium concentrations in tissues of beluga whales (*Delphinapterus leucas*). *Sci Total Environ* 402:43-50
- Laidre KL, Stirling I, Lowry LF, Wiig O, Heide-Jorgensen MP, Ferguson SH (2008) Quantifying the sensitivity of arctic marine mammals to climate-induced habitat change. *Ecol Appl* 18:S97-S125

- Lowry LF, Burns JJ, Nelson RR (1987) Polar Bear, *Ursus-Maritimus*, Predation on Belugas, *Delphinapterus-Leucas*, in the Bering and Chukchi Seas. *Can Field-Nat* 101:141-146
- Minagawa M, Wada E (1984) Stepwise Enrichment of N-15 Along Food-Chains - Further Evidence and the Relation Between $\delta^{15}\text{N}$ and Animal Age. *Geochim Cosmochim Ac* 48:1135-1140
- Miyazaki N (2002) Teeth. In: Perrin WF, Würsig B, Thewissen JGM (eds) *Encyclopedia of marine mammals*, Academic Press, pp 1227-1232
- Norheim G, Skaare JU, Wiig O (1992) Some Heavy-Metals, Essential Elements, and Chlorinated Hydrocarbons in Polar Bear (*Ursus-Maritimus*) at Svalbard. *Environ Pollut* 77:51-57
- Outridge PM, Wagemann R, McNeely R (2000) Teeth as biomonitors of soft tissue mercury concentrations in beluga, *Delphinapterus leucas*. *Environ Toxicol Chem* 19:1517-1522
- Outridge PM, Hobson KA, McNeely R, Dyke A (2002) A comparison of modern and preindustrial levels of mercury in the teeth of beluga in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, and walrus at Igloodik, Nunavut, Canada. *Arctic* 55:123-132
- Outridge PM, Hobson KA, Savelle J (2009) Long-term changes of mercury levels in ringed seal (*Phoca hispida*) from Amundsen Gulf, and beluga (*Delphinapterus leucas*) from the Beaufort Sea, western Canadian Arctic. *Sci Total Environ* 407:6044-6051
- Pacyna EG, Pacyna JM (2002) Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water Air Soil Pollut* 137:149-165
- Peterson BJ, Fry B (1987) Stable Isotopes in Ecosystem Studies. *Annu Rev Ecol Syst* 18:293-320
- Polischuk SC, Hobson KA, Ramsay MA (2001) Use of stable-carbon and -nitrogen isotopes to assess weaning and fasting in female polar bears and their cubs. *Can J Zool* 79:499-511
- R Development Core Team (2008) R: A language and environment for statistical computing. Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.
- Ramsay MA, Stirling I (1988) Reproductive biology and ecology of female polar bears (*Ursus maritimus*). *J Zool, Lond* 214:601-634
- Rush SA, Borga K, Dietz R, Born EW, Sonne C, Evans T, Muir DCG, Letcher RJ, Norstrom RJ, Fisk AT (2008) Geographic distribution of selected elements in the livers of polar bears from Greenland, Canada and the United States. *Environ Pollut* 153:618-626
- Stewart BE, Innes S, Stewart REA (1998) Mandibular dental ontogeny of ringed seals (*Phoca hispida*). *Mar Mamm Sci* 14:221-231
- Stirling I (2002) Polar bear - *Ursus maritimus*. In: Perrin WF, Würsig B, Thewissen JGM (eds) *Encyclopedia of marine mammals*, Academic Press, pp. 945-948
- Stirling I, McEwan EH (1975) The calorific value of whole ringed seals (*Phoca hispida*) in relation to polar bear (*Ursus maritimus*) ecology and hunting behaviour. *Can J Zool* 53:1021-1027

Tieszen LL, Boutton TW, Tesdahl KG, Slade NA (1983) Fractionation and Turnover of Stable Carbon Isotopes in Animal-Tissues - Implications for Delta-C-13 Analysis of Diet. *Oecologia* 57:32-37

Tvinnereim HM, Eide R, Fosse GR (1997) Mercury in primary teeth from contemporary Norwegian children. Poster, International Conference on Human Health Effects of Mercury Exposure, Faroe Islands, June 1997

Tvinnereim HM, Eide R, Riise T (2000) Heavy metals in human primary teeth: some factors influencing the metal concentrations. *Sci Total Environ* 255:21-27

WHO (1990) Methylmercury. Environmental Health Criteria 101. IPCS/International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva

Fig. 2 Age (years) vs Hg concentrations (in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw) (a), vs $\delta^{15}\text{N}$ values (in ‰) (b) and vs $\delta^{13}\text{C}$ values (in ‰) (c) in teeth of polar bears from Svalbard, 1964-1966. The smoothing line (robust, locally weighted scatterplot smoothing system based on the LOWESS algorithm) represents the fitted non-linear trend of the values. Note that y axis is a logarithmic scale on Fig. 2a

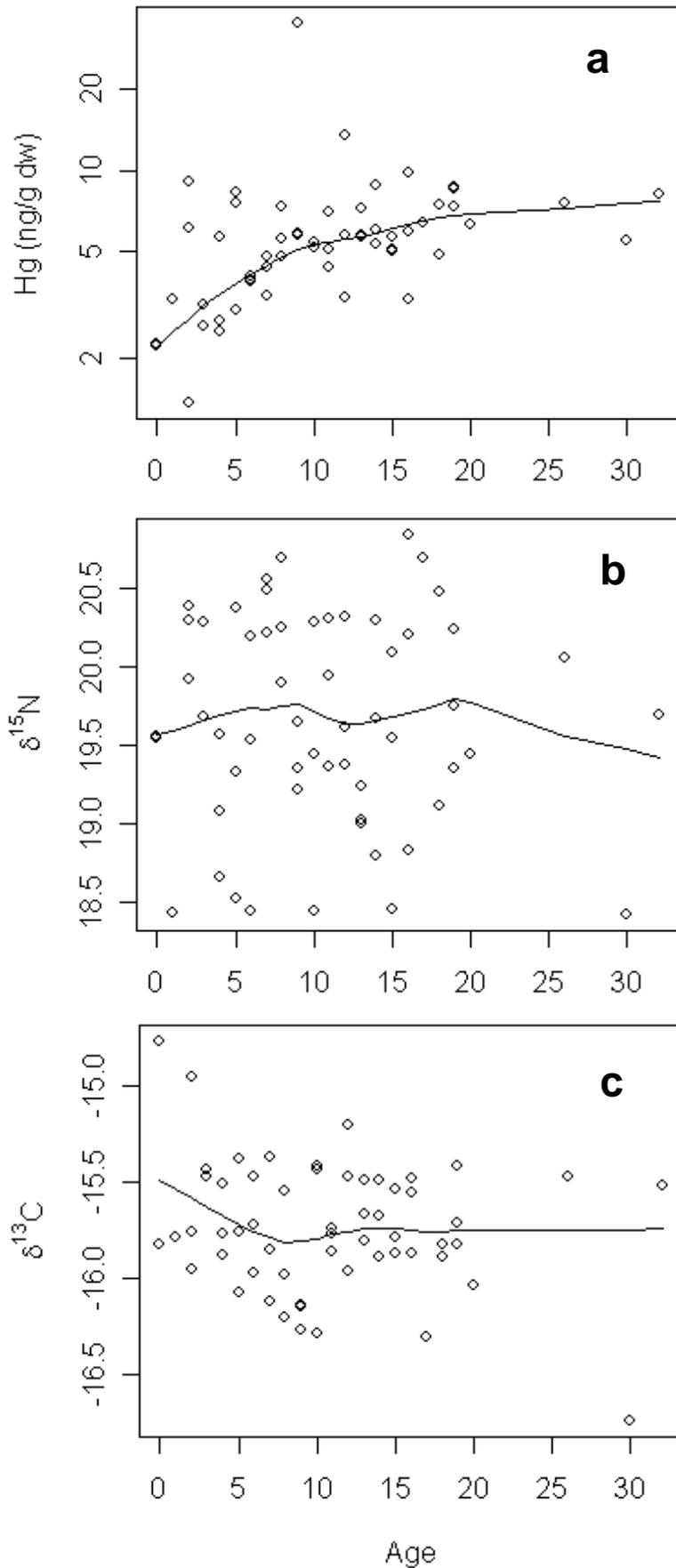


Fig. 3 Year vs dental Hg concentrations ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw) (a), vs $\delta^{15}\text{N}$ values (b) and vs $\delta^{13}\text{C}$ values (c) in polar bears from Svalbard, aged from 3 to 10 years old. Smoothing lines (robust, locally weighted scatterplot smoothing system based on the LOWESS algorithm) represent the fitted non-linear trend of the values

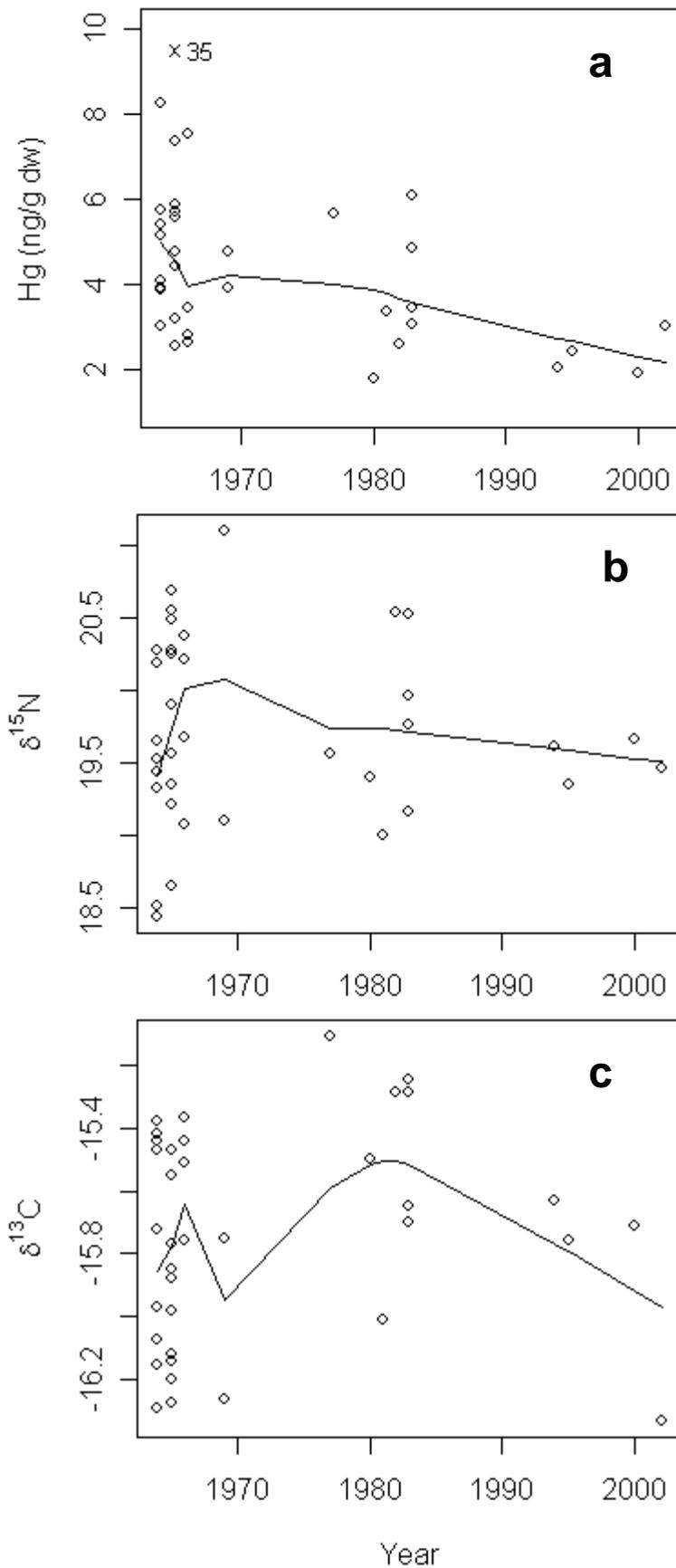


Table 1 Polar bears from Svalbard, their gender, mean age \pm standard deviation (sd) and number of individuals n

Gender	Male		Female		Unknown sex		All	
	n	Mean age \pm sd	n	Mean age \pm sd	n	Mean age \pm sd	n	Mean age \pm sd
1964-1966	32	11.0 \pm 7.2	22	9.9 \pm 5.0	4	12.5 \pm 15.2	58	10.7 \pm 7.1
3-10 years old	19	6.6 \pm 2.0	13	6.2 \pm 2.6	5	6.6 \pm 1.9	37	6.5 \pm 2.2
All	42	9.5 \pm 7.3	32	8.4 \pm 5.3	13	10.1 \pm 10.0	87	9.2 \pm 7.1

Table 2 Analytical data for the customised reference material (units in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw), number of analyses (n), Hg concentration mean value, its standard deviation (sd) and the relative sd

	Hg concentration			
	n	mean	sd	Relative sd %
AMA CCA	8	96.3	3.5	3.7
AMA NERI	10	105	6	5.7
FIMS NERI	5	106.3	3.6	3.4
Measured concentration *	23	102.3	6.4	6.3
Theoretical concentration **	1	100	4.1	4.1

* The measured concentration is the average of the Hg concentrations determined by the three sequences of analyses.

** The theoretical concentration is based on the DOLT-3 certified concentration in Hg.

Table 3 Mercury concentrations (units in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw) and isotopic ratio of carbon and nitrogen (‰) range, median and mean \pm standard deviation in teeth of polar bears from Svalbard (n = 87)

Measurements	Range	Median	Mean \pm sd
Hg	0.6 - 72.3	4.9	6.0 \pm 8.3
$\delta^{15}\text{N}$	17.75 - 21.78	19.65	19.65 \pm 0.73
$\delta^{13}\text{C}$	-17.44 - (-)14.77	-15.76	-15.78 \pm 0.42

Table 4 Correlation matrix of Pearson's correlation* coefficient between age, stable isotopes values and Hg concentrations (using Log-transformed Hg values)

Variable	Age	Log Hg
Log Hg	0.43 (p < 0.001)	-
$\delta^{15}\text{N}$	-0.03 (p = 0.82)	0.12 (p = 0.26)
$\delta^{13}\text{C}$	-0.21 (p = 0.12)	0.12 (p = 0.28)

* Pearson's correlations were tested on all individuals excluding the outlier of 72.3 ng/g dw (n = 86). Moreover, when the correlation involved the age factor, only individuals from the 1964-1966 period were selected (n = 57).

ANNEXE 3

Investigation of mercury concentrations in fur of phocid seals using stable isotopes as tracers of trophic levels and geographical regions

Aurore Aubail, Jonas Teilmann, Rune Dietz, Frank Rigét, Tero Harkonen, Olle Karlsson, Aqqalu Rosing-Asvid, Florence Caurant

Soumise pour *Polar Biology*

Investigation of mercury concentrations in fur of phocid seals using stable isotopes as tracers of trophic levels and geographical regions

Aurore Aubail ^{a, b}, Jonas Teilmann ^a, Rune Dietz ^a, Frank Rigét ^a, Tero Harkonen ^c, Olle Karlsson ^c,
Aqqalu Rosing-Asvid ^d, Florence Caurant ^b

^a *National Environmental Research Institute, Aarhus University, Frederiksborgvej 399, P.O. Box 358, DK-4000 Roskilde, Denmark*

^b *Littoral, Environnement et Sociétés (LIENSs), UMR 6250, CNRS-Université de La Rochelle, 2 rue Olympe de Gouges, F-17042 La Rochelle cedex, France*

^c *Department of Contaminant Research, Swedish Museum of Natural History, P.O. Box 50007, S-10405 Stockholm, Sweden*

^d *Greenland Institute of Natural Resources, P. O. Box 570, 3900 Nuuk, Greenland*

Abstract

Mercury (Hg) concentrations and stable isotopes ratios of nitrogen $\delta^{15}\text{N}$ and carbon $\delta^{13}\text{C}$ were measured in the fur of Ross seal (*Ommatophoca rossii*), Weddell seal (*Leptonychotes weddellii*), crabeater seal (*Lobodon carcinophaga*), harbour seal (*Phoca vitulina*), grey seal (*Halichoerus grypus*), ringed seal (*Phoca hispida*), and bearded seal (*Erignathus barbatus*), from Greenland, Denmark and Antarctica. Seals from the two northern ecosystems displayed generally greater Hg concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ values and significantly more enriched $\delta^{13}\text{C}$ signatures than those from the southern waters. The geographical differences in Hg and stable isotopes values were likely due to dissimilarities in feeding habits between Northern and Southern species, although a difference in environmental Hg concentrations in the respective ecosystems also could be a contributing factor. A trophic segregation was observed between crabeater seals and the other species, resulting from its very specific diet of krill.

Key words: Hg, nitrogen, carbon, hair, crabeater seal, Weddell seal, Ross seal, harbour seal, grey seal, ringed seal, bearded seal

1. Introduction

Mercury (Hg) is a global contaminant released into the ecosystem from both natural and anthropogenic sources (Pacyna et al., 2006). The gaseous elemental form of this metal is very volatile, and once in the atmosphere, it can be transported from mid to high latitudes over long distances, and thereby reach the Polar Regions (Brooks et al., 2005). Although Hg is partly re-emitted to the air, it is accumulated in organisms and biomagnified in the trophic chain in polar ecosystems (Atwell et al., 1998; Bargagli et al., 1998). Thus, organisms feeding on species at high trophic levels generally show greater Hg concentrations than those feeding on species at lower trophic levels. Since marine mammals mainly are exposed to Hg through their diet (Aguilar et al., 1999), differences in foraging strategies and feeding habits among species may lead to differences in exposure to Hg, resulting in interspecific disparities in concentrations of Hg. Biological factors like age, sex or physiological status are known to influence the diet, and thereby, the exposure and accumulation of Hg in many species. However, differences in Hg concentrations can also result from geographical or temporal variations in the environmental levels of Hg. Whether differences in Hg concentrations among species result from differences in diet or environmental levels of Hg can be investigated by analysing naturally occurring variations in stable isotopes of nitrogen (^{15}N and ^{14}N) and carbon (^{13}C and ^{12}C) (Hobson and Welch, 1992). The underlying principle is that ratios of heavier vs lighter isotopes of nitrogen and carbon in tissues of predators can be traced to those of their prey as these two elements are assimilated through the diet. Consumer tissues are stepwise enriched in ^{15}N relative to those of their prey, and consequently, $\delta^{15}\text{N}$ measurements can be used to determine the trophic position of organisms (Minagawa and Wada, 1984). In contrast, $\delta^{13}\text{C}$ signatures remain sensibly constant through the food chain, and can thus help to determine the source of carbon used by primary consumers in a trophic food web, and provide information on the foraging habitat of the studied organisms (Fry and Sherr, 1984). Furthermore, turn over rates of stable isotopes in tissues vary with the metabolic rate of the tissue (Tieszen et al., 1983), and isotopic analyses can give information on feeding habits over the last days, weeks, months or years, depending on which tissue is analysed.

Phocid seals are long-lived marine mammals at the top of food chains in polar ecosystems. Using stable isotopes of nitrogen and carbon as tracers of the trophic level and habitat respectively, we investigated if concentrations of Hg in seal species from different geographical areas could be used to determine the trophic levels they prey upon. We studied Ross seals (*Ommatophoca rossii*), Weddell seals (*Leptonychotes weddellii*) and crabeater seals (*Lobodon carcinophaga*) from

Antarctic regions, harbour seals (*Phoca vitulina*) and grey seals (*Halichoerus grypus*) found throughout coastal regions of the Northern hemisphere, and ringed seals (*Phoca hispida*) and bearded seals (*Erignathus barbatus*), which both show Northern circumpolar distributions (Reeves et al., 1992).

While the Ross seal has a varied diet based on squid, fish and krill, and the Weddell seal mainly feeds on fish, but also on various cephalopods and crustaceans, the crabeater seal is specialised on feeding almost exclusively on Antarctic krill (Bowen et al., 2002). In the Northern hemisphere, harbour and grey seals feed on a wide range of organisms, pelagic and benthic fish, cephalopods and crustaceans (Reeves et al., 1992). Finally, ringed seals are believed to feed mainly on a variety of fish and invertebrates such as amphipods, euphausiids and cephalopods, while the bearded seal consumes mainly benthic invertebrates, *i.e.* clams, crustaceans, cephalopods as well as some fish (Reeves et al., 1992). Pauly et al. (1998) estimated the trophic levels of several marine mammals mainly by stomach content analysis. Values for trophic levels ranged from 3.3 for the crabeater seal to 4.1 for the Ross seal. Estimated values were 3.4 for bearded seals, 3.8 for ringed seals, harbour seals and grey seals, whereas it was estimated at 4.0 for Weddell seals.

Soft tissues are commonly used for analysis of metals and stable isotopes. However, fur provides a non-invasive way to investigate metals and isotopes in seals. Fur is keratin-based containing records of isotopic and metallic elements which are deposited there during the annual moult. Mercury is one of the trace elements transported to the fur follicles via the blood supply (Ikemoto et al., 2004), and subsequently incorporated into the hair during periods of growth (Brookens et al., 2007). Hair is widely used as an indicator of blood Hg levels for mammals, and particularly for humans, and is considered to be a reliable indicator of exposure to the environmental pollution also in pinnipeds (Brookens et al., 2007; Gray et al., 2008; Ikemoto et al., 2004; Medvedev et al., 1997; Watanabe et al., 1996; Wenzel et al., 1993; Yamamoto et al., 1987).

The purpose of this study was to determine Hg concentrations in the fur of seven species of phocid seals from different geographical areas, and to evaluate the influence of biological factors in the bioaccumulation process. Stable isotope analyses were used to evaluate differences or similarities in the diet among species that could explain differences in Hg concentrations. We also evaluated if fur can be used for monitoring of Hg in phocid seals in the future.

2. Materials and methods

2.1. Sampling procedure and preparation

Hair samples of 85 seals were obtained from seven phocid seal species, *i.e.* Ross seal, Weddell seal, crabeater seal, harbour seal, grey seal, ringed seal, and bearded seal. The samples were collected from three distinct geographical areas, Antarctica (Ant), Denmark (Dk), and Greenland (Gr) (cf. Fig. 1). Samples were taken in the period 1996 - 2009. Length and weight of the animals were recorded, and age was estimated visually based on size and fur colour, according to three classes (yearling, juvenile and adult). Number of individuals, gender and estimated age are summarised for each species in Table 1.

Samples were stored in polyethylene plastic bags and kept at -20°C. Prior to analysis, hair samples were washed in a diluted standard detergent (RBS 35; Bie & Berntsen A/S, Denmark). Subsequently, the hair samples were rinsed in several ultra-pure Milli-Q water baths, and dried for 24 hours at room temperature.

2.2. Analytical procedures, instrumentation and quality assurance for Hg measurements

The Hg measurements were performed at the laboratory of the National Environmental Research Institute in Roskilde, Denmark, using a solid sample atomic absorption spectrometer AMA-254 (Advanced Mercury Analyser-254 from LECO, Sweden). A subsample of 5 to 10 mg of fur was analysed from each individual. The use of this apparatus does not require chemical pre-treatment, which reduces risks for contamination or loss of Hg. The analytical process consists of a drying period at 120°C prior to a combustion phase at 750°C, which leads to desorption of Hg from the samples. The Hg vapour produced is subsequently carried by an oxygen flow to a gold amalgamator, and trapped on its surface. The collected Hg is thereafter released from the amalgamator by a short heat-up to 900°C, and carried in a pulse through a spectrophotometer, where Hg is measured by UV absorption. The operating times used for this study, *i.e.* drying, decomposition, and waiting time, were 30, 150, and 45 s, respectively. The instrument is described in detail elsewhere (Hall and Pelchat, 1997).

The accuracy and reproducibility of the method were tested by including human hair (IAEA-086) reference material at the beginning and at the end of the analysis cycle, and by running it every 10 samples. Results of quality controls showed a good precision with a relative standard deviation of 3.9%. The accuracy was 96% of the assigned concentration (n = 9). The National Environmental

Research Institute participates in the international inter-laboratory comparison exercises conducted by the EEC (QUASIMEME), and showed satisfactory results in the latest test in 2007 for the AMA-254 ($0 < z < 0.5$). All data are presented on a dry weight basis (dw) and the detection limit is $0.1 \text{ ng.g}^{-1} \text{ dw}$.

2.3. Analytical procedures and instrumentation for stable isotope measurements

An aliquot of approximately 0.5 mg of hair from each individual was weighted and loaded into tin capsules.

Relative abundances of stable isotopes of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) were determined with an elemental analyser connected on-line to an isotope-ratio mass spectrometer (Micromass, Manchester, UK). Stable isotope results are expressed in delta notation (δ), defined as the part per thousand (‰) deviation from a standard material:

$$\delta^{13}\text{C} \text{ or } \delta^{15}\text{N} = [(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}}) - 1] \times 10^3,$$

where R_{sample} and R_{standard} are the fractions of heavy to light isotopes in the sample and standard, respectively. The international standards are the Pee Dee Belemnite (PDB) marine fossil limestone formation from South Carolina for $\delta^{13}\text{C}$, and atmospheric nitrogen for $\delta^{15}\text{N}$.

2.4. Statistical analysis

Prior to the statistical analyses, the Hg data were Log-transformed (base e) to reduce skewness and fit parametric requirements. Standard parametric tests such as Pearson's correlation analysis, linear regression analysis, analysis of variance (ANOVA) and covariance (ANCOVA) were applied to test for the influence of factors (*i.e.* age, sex, species and region of sampling) on the Log-transformed Hg concentrations or stable isotope abundances. If the first runs of ANOVA and ANCOVA test showed no significance of the interaction between two factors, the interaction factor was removed and the test re-run. Tukey HSD (Honestly Significant Difference) test was used as a posterior ANOVA's test to determine which means were significantly different from one another. Wilcoxon tests were used to test for differences in Log-transformed Hg concentrations or stable isotope ratios between two species from the same region or among individuals from the same species originating from two regions.

The significance level was set to $p = 0.05$.

The statistical analyses were performed using the free software R, version 2.1.1 (R Development Core Team, 2008).

3. Results

The number of individuals was low for some of the species, and only crabeater seals, Weddell seals and ringed seals were represented by more than 10 individuals (Table 1). All species (7 species, 85 individuals) are shown on the graphs, but the bearded seal ($n = 1$) and the Ross seal ($n = 1$) are excluded from statistical analyses due to low sample size.

Hg concentrations and stable isotope ratios

Mercury concentrations in the hair ranged from $0.07 \mu\text{g.g}^{-1}$ dw for the crabeater seals to $30.6 \mu\text{g.g}^{-1}$ dw for the harbour seals, and mean concentrations increased in the sequence: crabeater seals < Ross seal < bearded seal < Weddell seals < ringed seals < harbour seals (Dk) < grey seals < harbour seals (Gr) (Table 2). Nitrogen stable isotopic ratios in hair of the different seal species varied from 6.02 ‰ for the crabeater seals to 19.33 ‰ for the harbour seals (crabeater seals < Ross seal < Weddell seals < bearded seal < harbour seals = grey seals < ringed seals, for mean values), while $\delta^{13}\text{C}$ signatures ranged from -25.11 ‰ for the crabeater seals to -15.06 ‰ for the harbour seals (crabeater seals < Weddell seals < Ross seal < grey seals < ringed seals < harbour seals (Dk) < bearded seal < harbour seals (Gr), for mean values) (Table 2).

Influence of sex and age classes

Only adult individuals were selected to test the factor sex. However, the three categories of age (yearling, juvenile and adult) were not all well represented for each species (Table 1). Thus, the influence of sex on Hg concentrations was tested only on the crabeater seals, while the influence of age classes was tested on crabeater seals, Weddell seals and ringed seals.

No difference in Hg concentrations between genders was recorded neither across all individuals (One-way ANOVA, $F = 3.57$; $p = 0.07$) nor among the crabeater seals ($F = 0.26$; $p = 0.62$). Figure 2 shows Hg levels for the different age classes for crabeater seals, Weddell seals and ringed seals, as well as harbour seals (though this was not tested statistically for the last species due to too low numbers of yearlings and juveniles). Log-transformed Hg concentrations increased significantly with age including all individuals (One-way ANCOVA, $F = 14.16$, $p < 0.001$) as well as for crabeater seals ($F = 221.1$, $p < 0.001$), where adults showed a higher mean Hg concentration ($0.61 \mu\text{g.g}^{-1}$ dw) compared with juveniles ($0.11 \mu\text{g.g}^{-1}$ dw). However, no significant differences among age classes were found for Weddell seals ($F = 1.71$, $p = 0.23$) or ringed seals ($F = 2.703$, $p = 0.09$).

The $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures also differed significantly among age groups including all individuals (One-way ANCOVA, $F = 18.74$, $p < 0.001$ and $F = 14.53$, $p < 0.001$, respectively) and for the crabeater seals ($F = 9.53$, $p = 0.004$ and $F = 113.3$, $p < 0.001$ respectively), with the adults of this species showing lower mean $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values (7.2 ‰, -23.4 ‰, respectively) than the juvenile individuals (7.9 ‰, -24.7 ‰, respectively) (Fig. 3). However, this difference in $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values between age groups was not significant anymore for the Weddell seals ($F = 0.65$, $p = 0.55$ and $F = 4.20$, $p = 0.051$, respectively) and the ringed seals ($F = 0.31$, $p = 0.73$ and $F = 1.30$, $p = 0.29$, respectively). Age specific differences were not tested for in ringed seals and harbour seals due to small sample sizes in age groups yearlings and juveniles.

Influence of the species and the geographical area

The average Hg concentration increased in the sequence: crabeater seals (Ant), Ross seal (Ant), bearded seal (Gr), Weddell seals (Ant), ringed seals (Gr), harbour seals (Dk), grey seals (Dk), harbour seals (Gr) (Table 2). Highly significant differences between species were found for Log-transformed Hg concentrations (One-way ANOVA, $F = 84.73$, $p < 0.001$) and $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values ($F = 648.8$, $p < 0.001$; $F = 537$, $p < 0.001$ respectively), with the crabeater seal showing the lowest Hg and $\delta^{15}\text{N}$ values of all species (Fig. 4A). Tukey HSB tests showed that crabeater seals had significantly lower Hg concentrations compared with the other species, and that Hg concentrations in hair of harbour seals were significantly greater than in Weddell seals and ringed seals (Table 2, Fig. 4A). Moreover, the $\delta^{15}\text{N}$ values differed among all species, except for between harbour seals and grey seals (Table 2, Fig. 4A) while $\delta^{13}\text{C}$ signatures also varied among all species except for between ringed seals and grey seals (Table 2, Fig. 4B).

No significant difference was found for Hg (Wilcoxon, $W = 6$, $p = 0.7$), $\delta^{15}\text{N}$ ($W = 6$, $p = 0.7$) and $\delta^{13}\text{C}$ ($W = 6$, $p = 0.7$) contents in hairs between harbour seals from Denmark and Greenland; however, it is worth noticing that the number of individuals was low and age groups were not comparable. Significant differences were found for Hg, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ contents in hair from seals collected in the three regions. Subsequent Tukey tests revealed that Antarctic seals had lower values of Hg, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ while there were no significant differences between Greenland and Denmark (Table 2, Fig. 4). Significant correlations were also found between Log-transformed Hg concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ values (Pearson's correlation, $r = 0.78$, $p < 0.001$, Fig. 4A), Log-transformed Hg and $\delta^{13}\text{C}$ values ($r = 0.82$, $p < 0.001$, Fig. 4B), and $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values ($r = 0.88$, $p < 0.001$, Fig. 4C) including all species.

4. Discussion

Influence of sex and age groups on Hg concentrations in fur

Phocid seals renew their fur once a year over a relatively short period, the annual moult, which occurs at different times of year depending on species (Berta, 2002). The hair grows rapidly and discontinuously, and concentrations of Hg measured in the hair reflect the availability of Hg to the growing pile via blood during the annual moult (Berlin, 1979). Most seals moult within a two-month period (Stutz, 1967), and Hg concentrations in fur result from the diet composition during or prior to the moulting period.

The low Hg content found in yearlings compared to adult ringed seals, harbour seals, and Weddell seals (Fig. 2), suggest that low concentrations of Hg is transferred from the mother to the pup during the gestation and the lactation. Adult males and females can therefore be expected to show similar burdens of Hg, which is in concordance with our results and a previous study carried out on fur from Baikal seals *Phoca sibirica* (Watanabe et al., 1996). However, Wenzel et al. (1993) observed higher levels and a greater variability in Hg concentrations in female compared to male harbour seals, while greater concentrations of Hg were found in adult male Pacific harbour seals (*Phoca vitulina richardii*) and leopard seals *Hydrurga leptonyx* as compared with females in both species (Brookens et al., 2007; Gray et al., 2008). Such gender specific differences in Hg concentrations could be the result of dissimilarities in dietary intake or dietary preferences between male and female seals.

Crabeater seals do not show any marked sexual dimorphism (Shirihai, 2007), and males and females are therefore expected to have similar energetic needs, a similar diet composition, and thus, a similar exposure to Hg. Since females rely on energy stored in the blubber during lactation and the annual moult occurs a month after weaning, Hg concentrations in fur result from the diet just prior to the moult, which is similar to males. We found no significant differences for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values between male and female crabeater seals, which would be consistent with comparable diet and foraging habitats for both genders in this species.

Concentrations of Hg increased significantly with age in crabeater seals, but not for the Weddell seals or the ringed seals (Fig 2). Such age related differences have been previously reported for harbour seals (Brookens et al., 2007; Wenzel et al., 1993) and ringed seals (Medvedev et al., 1997). Increasing concentrations with age in our study likely result from a difference in foraging habits

between juveniles and adults, which was confirmed by the significant difference in $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures among age classes detected for the crabeater seals (Fig. 3). The greater variability of $\delta^{15}\text{N}$ values for the adults compared to the juvenile crabeater seals suggests that older individuals feed on a wider range of prey than younger seals. In addition, the distinct $\delta^{13}\text{C}$ values displayed by the juvenile individuals compared to the adults suggest that they have different feeding habitats. Since $\delta^{13}\text{C}$ values are generally more enriched in benthic than in pelagic algae (Fry and Sherr, 1984), our results, with significantly lower $\delta^{13}\text{C}$ values in the juveniles, suggest that juvenile individuals may forage mainly krill in the water column. Previous findings indicate that despite the high degree of specialisation of this species on a single prey resource, *i.e.* krill, crabeater seals have the behavioural plasticity to forage successfully under a wide range of environmental conditions, for example, at varying depths and duration of dives and selecting prey in a greater panel if necessary (Burns et al., 2004). Similarly to our study, more enriched $\delta^{13}\text{C}$ values have previously been observed in adult and subadult crabeater seals compared to juvenile and pups by Zhao et al. (2004), though no statistical difference between age classes was found in that study.

Differences in diving and foraging behaviour between adults and juveniles, and ontogenetic shifts in diet have previously been documented in several species of phocid seals (Born et al., 2004; Burns et al., 1998; Holst et al., 2001; Lowry et al., 1980; Reeves et al., 1992). Generally, newly weaned pups forage less efficiently and have more limited diving capacity compared with older seals, leading to differences in diet (Holst et al., 2001; Reeves et al., 1992). Similarly to crabeater seals, distinct $\delta^{13}\text{C}$ signatures were observed between juvenile and adult individuals of ringed seals, harbour seals and Weddell seals, suggesting that juvenile seals of those species tend to explore different foraging habitats than the adults. One such example is the dichotomy among Weddell seal yearlings, where some individuals predominantly feed on benthic species in shallow waters, whereas others mainly forage in the same deep-water pelagic zone as the adults do (Burns et al., 1998).

Differences among species (feeding strategies)

Earlier studies have shown that Hg concentrations in biota increase with increasing trophic level (*i.e.* $\delta^{15}\text{N}$ values), *i.e.* predators feeding on high trophic levels usually show higher Hg concentrations than those feeding on lower levels (Atwell et al., 1998; Campbell et al., 2005). In our study, we identified a strong correlation between Hg concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ values for all individuals from both hemispheres ($r = 0.78$). The sequence of Hg impregnation was harbour seal > grey seal > ringed seal > bearded seal > Weddell seal > Ross seal > crabeater seal, which should reflect the influence of differences in diet of these species. Thus, the crabeater seal showed the

lowest Hg ($0.26 \pm 0.04 \mu\text{g.g}^{-1}$ dw) and $\delta^{15}\text{N}$ values ($7.70 \pm 0.11 \text{‰}$) of all investigated seals, which is the result of its very specific diet, almost entirely composed of krill (Bowen et al., 2002). Of the three species from the Southern Ocean, fur from Weddell seals showed the greatest Hg concentration ($2.09 \pm 0.21 \mu\text{g.g}^{-1}$ dw) and $\delta^{15}\text{N}$ value ($13.46 \pm 0.21 \text{‰}$). These high values reflect its diet consisting of pelagic fish, which are believed to be the predominant prey items of the Weddell seal in McMurdo Sound, near our sampling area, although this species has also been reported feeding on cephalopods and crustaceans (Burns et al., 1998). The varied diet of the Ross seal, suggested to mainly prey on krill, squids and fish (Shirihai, 2007), fits with the intermediate Hg ($0.48 \mu\text{g.g}^{-1}$ dw) and $\delta^{15}\text{N}$ (10.38‰) values found for the only individual sampled and analysed of this species. Our results are thus in agreement with those of earlier investigations on $\delta^{15}\text{N}$ signatures in Antarctic seals which showed that the Ross seals occupy an intermediate trophic position between the crabeater seals and the Weddell seals (Rau et al., 1992; Zhao et al., 2004).

Among the phocid seal species from the Northern hemisphere, harbour seals had greater Hg levels than ringed seals, although a bit lower $\delta^{15}\text{N}$ signatures were found in ringed seals (Table 2). Harbour seals and ringed seals are small pinnipeds, feeding on a large variety of organisms, including fish, cephalopods and various crustaceans (Reeves et al., 1992). Pauly et al. (1998) reported the harbour seal being on a slightly higher trophic level (TL = 4) than the ringed seal (TL = 3.8). Our sample of Greenlandic harbour seals consisted of adults whereas ringed seals from Greenlandic waters were mainly represented by yearlings. The elevated $\delta^{15}\text{N}$ signatures showed by the ringed seals in our study ($17.64 \pm 0.18 \text{‰}$) may be caused by the fact that the diet of yearlings partly included milk, which would give this pattern, as also found for Steller sea lions (*Eumetopias jubatus*) (Hobson and Sease, 1998). This maternal input to ringed seal yearlings is supported by the greater $\delta^{15}\text{N}$ values displayed by this age group compared to the adult one. Similarly, the greater Hg concentrations in adult harbour seals could result from that they feed on larger prey with greater burdens of Hg than ringed seal yearlings.

The difference in Hg levels for the two species could also result from that the ringed seals were sampled in the North West region of Greenland, whereas the Greenlandic harbour seals originated from Southern waters, *i.e.* environmental levels of Hg could differ among geographical areas.

The third Arctic species, the bearded seal, was represented by a single individual, which showed low Hg ($1.97 \mu\text{g.g}^{-1}$ dw) and $\delta^{15}\text{N}$ (14.26‰) values, which is expected since the diet of bearded seals is mainly composed of invertebrates, some fish and few species of cephalopods (Barros and

Clarke, 2002). Although our result is based on only one individual, this species appears to occupy the intermediate trophic level between the Antarctic seals and the other Northern species. Pauly et al. (1998) estimated the trophic position at 3.4 for this species, while Hobson and Welch (1992) estimated it at 4 as based on determination of stable isotopes. The latter trophic level matches the $\delta^{15}\text{N}$ signature displayed by the individual in our study.

No significant difference in Hg concentrations, $\delta^{15}\text{N}$ or $\delta^{13}\text{C}$ contents was found between harbour seals and grey seals from Danish waters, which is in concordance with results from Pauly et al., (1998), who estimated both species to the same trophic level at 4. The grey seal feeds on schooling fish, squid, cephalopods and occasionally sea birds (Barros and Clarke, 2002). A great variability in both Hg and isotopic abundances was observed for this species, which reflects a wide range of prey from various foraging areas, but likely also due to the low sample size.

Variation among geographical areas

We showed that phocid seals from Northern ecosystems generally show greater Hg and $\delta^{15}\text{N}$ values and significantly more enriched $\delta^{13}\text{C}$ signatures than those from Southern waters (Fig. 4). However, the significant relation between Hg concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ values found across all individuals from both hemispheres suggests that diet has a greater influence on the Hg contents in hair of seals than the origin, transport and precipitation of anthropogenic Hg to the geographical regions. Levels of Hg concentrations in hair of phocid seals from Antarctica did not exceed $3.5 \mu\text{g.g}^{-1}$ dw which was relatively low compared to those from Greenland and Denmark. Although this difference can be related to that various species have different feeding habits, differences in Hg levels in the marine environment may also contribute to the found differences in Hg concentrations in seals from the Northern and the Southern hemispheres. Earlier studies of Hg levels in hair from Antarctic pinnipeds have not reported concentrations exceeding $11 \mu\text{g.g}^{-1}$ dw (Gray et al., 2008; Yamamoto et al., 1987).

The Antarctic environment is no longer pristine and like other remote regions on Earth, it is affected by anthropogenic activities (Bargagli et al., 2005). However, the global distribution pattern of released Hg as well as the total deposited Hg (dry and wet deposition) in the 2000's show that concentrations of Hg are much lower in the southern hemisphere than in the northern hemisphere (AMAP/UNEP, 2008). Thus, although the low levels of Hg found in crabeater seals are related to its low trophic level diet, the Hg levels found in the two other Antarctic species may be a good indicator for environmental Hg levels resulting mainly from natural sources. Likewise, although the

variation in stable isotopic composition between species from Northern and Southern polar ecosystems likely demonstrates trophic differences among species, these differences could also likely reflect geographical differences in the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures of phytoplankton among ecosystems. Isotopic values of nitrogen at the base of food webs vary across different ecosystems (France, 1995). In addition, Rau et al. (1982) reported distinct latitudinal trends in plankton $\delta^{13}\text{C}$ between the Northern and Southern oceans, with $\delta^{13}\text{C}$ values of the Southern ocean decreasing more and faster toward the South Pole than toward the North Pole. The isotopic results of our study illustrate these latitudinal variations of $\delta^{13}\text{C}$ values between Northern and Southern oceans, the phocid seal species from Antarctic showing higher depleted $\delta^{13}\text{C}$ values of approximately 4‰ relative to the Arctic species (Table 2). And as Zhao et al. (2004) concluded, these geographical differences in $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values between phocid seals from the Northern and Southern hemispheres support the idea of a major baseline variation in carbon and nitrogen isotope values between the two oceans.

No significant difference was found in Hg contents in hair among harbour seals from Greenlandic and Danish waters, but the sample size was small for this species, and samples from Greenland and Denmark were not comparable since the Greenlandic sample of harbour seals consisted of adults, whereas the Danish sample was composed of yearlings and juvenile animals. However, whereas all individuals showed similar $\delta^{15}\text{N}$ values, suggesting a more or less similar diet, greater $\delta^{13}\text{C}$ values shown in the Greenlandic harbour seals compared to Danish ones, may reflect either a difference in the foraging area, related to the age dissimilarity, or a difference in the isotopic carbon signature of the two ecosystems.

5. Conclusion

Fur appears to be a good indicator for monitoring exposure to Hg in seals and to reconstruct the exposure history of phocid seals through their diet, especially with the non-destructive and invasive sampling protocols relative to this tissue. Our study confirmed the tight link between Hg exposure and diet of seals which is seen in distinct differences of Hg concentrations accumulated by the different species. However, this correlation is only seen at the ecosystem scale. Measurements of Hg contents in organisms in an ecosystem can provide information on the trophic levels of species and age groups as well interspecific differences in diet. Mercury can therefore be used as a relevant tracer of the diet for marine predators, and in the most optimal way, it should be combined with isotopic tracers, although the seasonal and vertical variations in $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values in the water

column and with latitudes may somehow introduce a bias in the interpretation of the results. The use of these analytical tools contributes to a better understanding of local ecosystem functions permitting investigations of partitioning of habitat use and trophic levels of similar species co-existing within the same ecosystem.

Acknowledgements

We would like to thank all the people who helped collecting the samples in the field, especially the crew of the Swedish icebreaker “Oden” who skilfully managed to find the seals and manoeuvre through the dense pack ice around Antarctica. Special acknowledgement to Carine Churlaud from the Centre Commun d’Analyses (La Rochelle, France) for her valuable input on the Hg analysis, and to Pierre Richard and Gaël Guillou from LIENSS (UMR 6250 CNRS-La Rochelle University, France) for their contribution and advice on the stable isotope analysis. This study was financed by The Dancea Programme, KVUG (Kommissionen for Videnskabelige Undersøgelser i Grønland), the Swedish Research Council, the Swedish Polar Institute, the Poitou-Charentes region and the M.L. Furnestin-Faure foundation.

References

- Aguilar, A., Borrell, A., Pastor, T., 1999. Biological factors affecting variability of persistent pollutant levels in cetaceans. *Journal of Cetacean Research and Management Special Issue 1*, 83-116.
- AMAP/UNEP, 2008. Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme / UNEP Chemicals Branch. 159 pp.
- Atwell, L., Hobson, K.A., Welch, H.E., 1998. Biomagnification and bioaccumulation of mercury in an arctic marine food web: insights from stable nitrogen isotope analysis. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 55, 1114-1121.
- Bargagli, R., Monaci, F., Sanchez-Hernandez, J.C., Cateni, D., 1998. Biomagnification of mercury in an Antarctic marine coastal food web. *Marine Ecology-Progress Series* 169, 65-76.
- Bargagli, R., Agnorelli, C., Borghini, F., Monaci, F., 2005. Enhanced deposition and bioaccumulation of mercury in Antarctic terrestrial ecosystems facing a coastal polynya. *Environmental Science & Technology* 39, 8150-8155.
- Barros, N.B., Clarke, M.R., 2002. Diet, in: Perrin, W.F., Würsig, B., Thewissen, J.G.M. (Eds.), *Encyclopedia of marine mammals*. Academic Press, 323-327.
- Berlin, M., 1979. Mercury, in: Frigberg, L., Nordberg, G., Vouk, V.B. (Eds.), *Handbook on the toxicology of metals*. Elsevier, Amsterdam, 503-530.
- Berta, A., 2002. Pinnipedia, overview, in: Perrin, W.F., Würsig, B., Thewissen, J.G.M. (Eds.), *Encyclopedia of marine mammals*. Academic Press, 903-911.
- Born, E.W., Teilmann, J., Riget, F., 2004. Habitat Use of Ringed Seals (*Phoca hispida*) in the North Water Area (North Baffin Bay). *Arctic* 57, 129-142.
- Bowen, W.D., Beck, C.A., Austin, D.A., 2002. Pinniped ecology, in: Perrin, W.F., Würsig, B., Thewissen, J.G.M. (Eds.), *Encyclopedia of marine mammals*. Academic Press, 911-921.
- Brookens, T.J., Harvey, J.T., O'Hara, T.M., 2007. Trace element concentrations in the Pacific harbor seal (*Phoca vitulina richardii*) in central and northern California. *Science of the Total Environment* 372, 676-692.
- Brooks, S., Lindberg, S., Gordeev, V., Christensen, J., Gusev, A., Macdonald, R., Marcy, S., Puckett, K., Travnikov, O., Wilson, S., 2005. Transport pathways and processes leading to environmental exposure, in: AMAP Assessment 2002: Heavy metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, 11-41.
- Burns, J.M., Trumble, S.J., Castellini, M.A., Testa, J.W., 1998. The diet of Weddell seals in McMurdo Sound, Antarctica as determined from scat collections and stable isotope analysis. *Polar Biology* 19, 272-282.
- Burns, J.M., Costa, D.P., Fedak, M.A., Hindell, M.A., Bradshaw, C.J.A., Gales, N.J., McDonald, B., Trumble, S.J., Crocker, D.E., 2004. Winter habitat use and foraging behavior of crabeater seals along the Western Antarctic Peninsula. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 51, 2279-2303.

- France, R.L., 1995. Source Variability in $\delta^{15}\text{N}$ of Autotrophs As A Potential Aid in Measuring Allochthony in Fresh-Waters. *Ecography* 18, 318-320.
- Fry, B., Sherr, E.B., 1984. $\delta^{13}\text{C}$ Measurements As Indicators of Carbon Flow in Marine and Fresh-Water Ecosystems. *Contributions in Marine Science* 27, 13-47.
- Gray, R., Canfield, P., Rogers, T., 2008. Trace element analysis in the serum and hair of Antarctic leopard seal, *Hydrurga leptonyx*, and Weddell seal, *Leptonychotes weddellii*. *Science of the Total Environment* 399, 202-215.
- Hall, G.E.M., Pelchat, P., 1997. Evaluation of a direct solid sampling atomic absorption spectrometer for the trace determination of mercury geological samples. *Analyst* 122 (9), 921-924.
- Hobson, K.A., Welch, H.E., 1992. Determination of Trophic Relationships Within A High Arctic Marine Food Web Using $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ Analysis. *Marine Ecology-Progress Series* 84, 9-18.
- Hobson, K.A., Sease, J.L., 1998. Stable isotope analyses of tooth annuli reveal temporal dietary records: An example using steller sea lions. *Marine Mammal Science* 14, 116-129.
- Holst, M., Stirling, I., Hobson, K.A., 2001. Diet of ringed seals (*Phoca hispida*) on the east and west sides of the North Water Polynya, northern Baffin Bay. *Marine Mammal Science* 17, 888-908.
- Ikemoto, T., Kunito, T., Watanabe, I., Yasunaga, G., Baba, N., Miyazaki, N., Petrov, E.A., Tanabe, S., 2004. Comparison of trace element accumulation in Baikal seals (*Pusa sibirica*), Caspian seals (*Pusa caspica*) and northern fur seals (*Callorhinus ursinus*). *Environmental Pollution* 127, 83-97.
- Lowry, L.F., Frost, K.J., Burns, J.J., 1980. Variability in the Diet of Ringed Seals, *Phoca-Hispida*, in Alaska. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 37, 2254-2261.
- Medvedev, N., Panichev, N., Hyvarinen, H., 1997. Levels of heavy metals in seals of Lake Ladoga and the White Sea. *Science of the Total Environment* 206, 95-105.
- Minagawa, M., Wada, E., 1984. Stepwise Enrichment of N-15 Along Food-Chains - Further Evidence and the Relation Between $\delta^{15}\text{N}$ and Animal Age. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 1135-1140.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* 40, 4048-4063.
- Pauly, D., Trites, A.W., Capuli, E., Christensen, V., 1998. Diet composition and trophic levels of marine mammals. *ICES Journal of Marine Science* 55, 467-481.
- R Development Core Team R, 2008. A language and environment for statistical computing. Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria; ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.
- Rau, G.H., Sweeney, R.E., Kaplan, I.R., 1982. Plankton C-13/C-12 Ratio Changes with Latitude - Differences Between Northern and Southern Oceans. *Deep-Sea Research Part A-Oceanographic Research Papers* 29, 1035-1039.

Rau, G.H., Ainley, D.G., Bengtson, J.L., Torres, J.J., Hopkins, T.L., 1992. N-15/N-14 and C-13/C-12 in Weddell Sea Birds, Seals, and Fish - Implications for Diet and Trophic Structure. *Marine Ecology-Progress Series* 84, 1-8.

Reeves, R.R., Stewart, B.S., Leatherwood, S., 1992. *The Sierra Club Handbook of Seals and Sirenians*. Sierra Club Books, San Francisco.

Shirihai, H., 2007. Seals, in: Kirwan, G.M. (Ed.), *A Complete Guide to Antarctic Wildlife – The Birds and Marine Mammals of the Antarctic Continent and the Southern Ocean*. Second Edition. A & C Black, London, 332-354.

Stutz, S.S., 1967. Moulting in Pacific Harbour Seal *Phoca Vitulina Richardi*. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 24, 435-441.

Tieszen, L.L., Boutton, T.W., Tesdahl, K.G., Slade, N.A., 1983. Fractionation and Turnover of Stable Carbon Isotopes in Animal-Tissues - Implications for $\delta^{13}\text{C}$ Analysis of Diet. *Oecologia* 57, 32-37.

Watanabe, I., Ichihashi, H., Tanabe, S., Amano, M., Miyazaki, N., Petrov, E.A., and Tatsukawa, R., 1996. Trace element accumulation in Baikal seal (*Phoca sibirica*) from the Lake Baikal. *Environmental Pollution* 94, 169-179.

Wenzel, C., Adelung, D., Kruse, H., Wassermann, O., 1993. Trace-Metal Accumulation in Hair and Skin of the Harbor Seal, *Phoca-Vitulina*. *Marine Pollution Bulletin* 26, 152-155.

Yamamoto, Y., Honda, K., Hidaka, H., Tatsukawa, R., 1987. Tissue Distribution of Heavy-Metals in Weddell Seals (*Leptonychotes-Weddellii*). *Marine Pollution Bulletin* 18, 164-169.

Zhao, L.Y., Castellini, M.A., Mau, T.L., Trumble, S.J., 2004. Trophic interactions of Antarctic seals as determined by stable isotope signatures. *Polar Biology* 27, 368-373.

FIGURE 1. Map of the world showing the three geographical areas, Antarctica (Ant), Denmark (Dk), Greenland (Gr), of fur sampling of the phocid species.

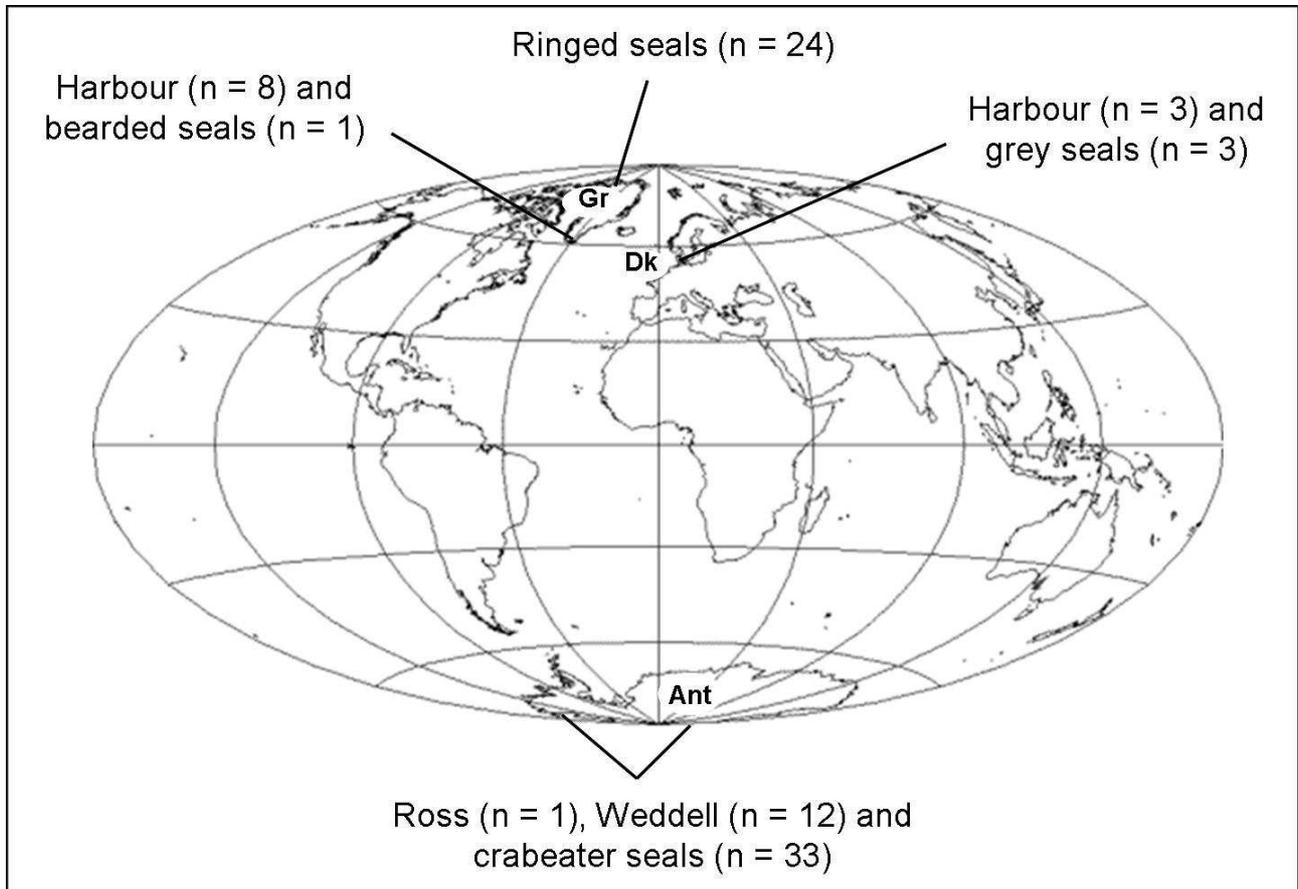


FIGURE 2. Comparisons of Hg concentrations among age classes for the crabeater seals, Weddell seals, ringed seals and harbour seals. The upper and lower hinges represent the quartiles, the vertical lines, the maximum and minimum data values and the bold line represents the median value while the points are outliers.

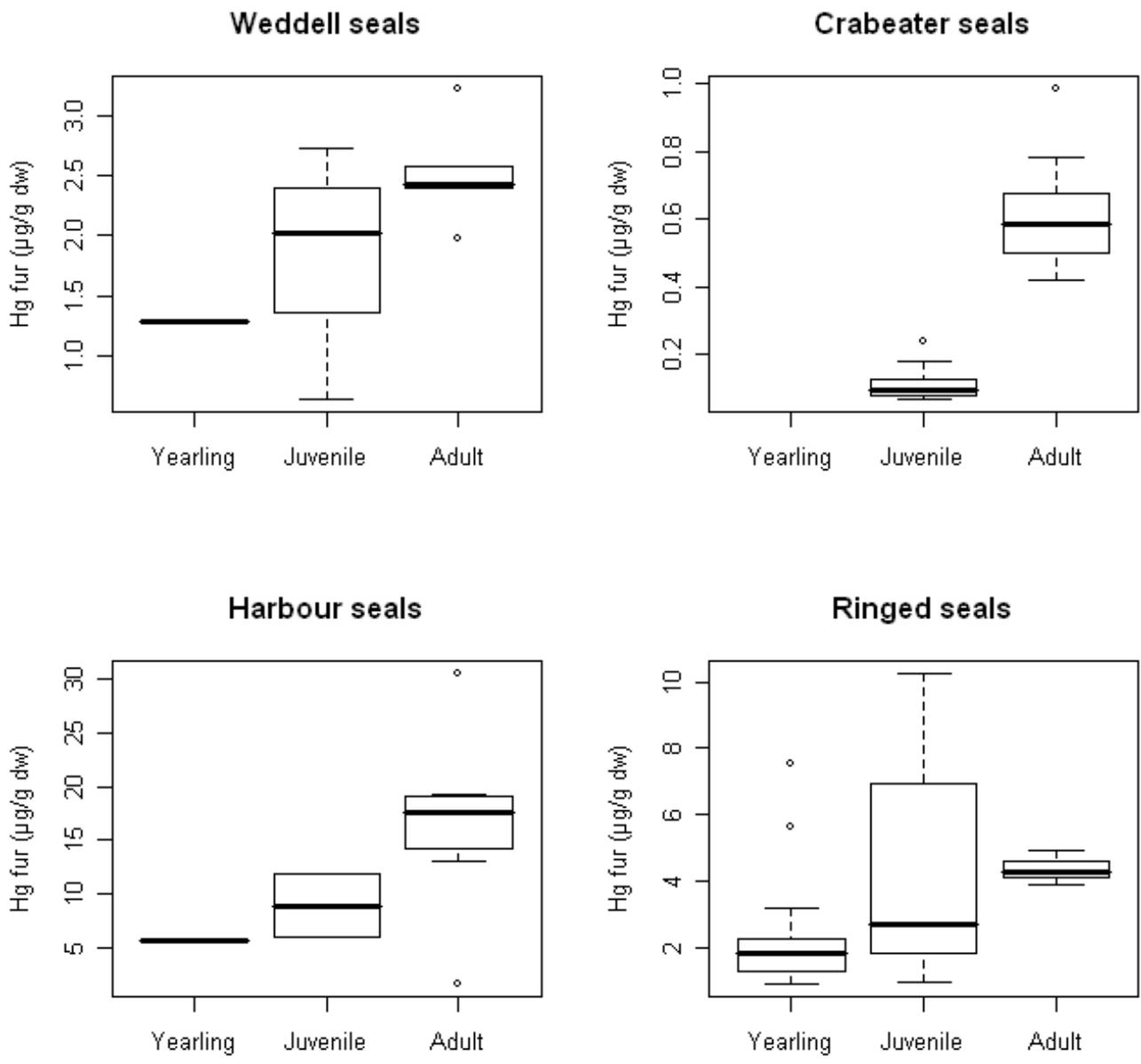


FIGURE 3. Relations between $\delta^{15}\text{N}$ (‰) vs $\delta^{13}\text{C}$ (‰) values for the three age classes (filled circle = yearling, open circle = juvenile, open triangle = adult) for the Weddell seals, crabeater seals, harbour seals and ringed seals.

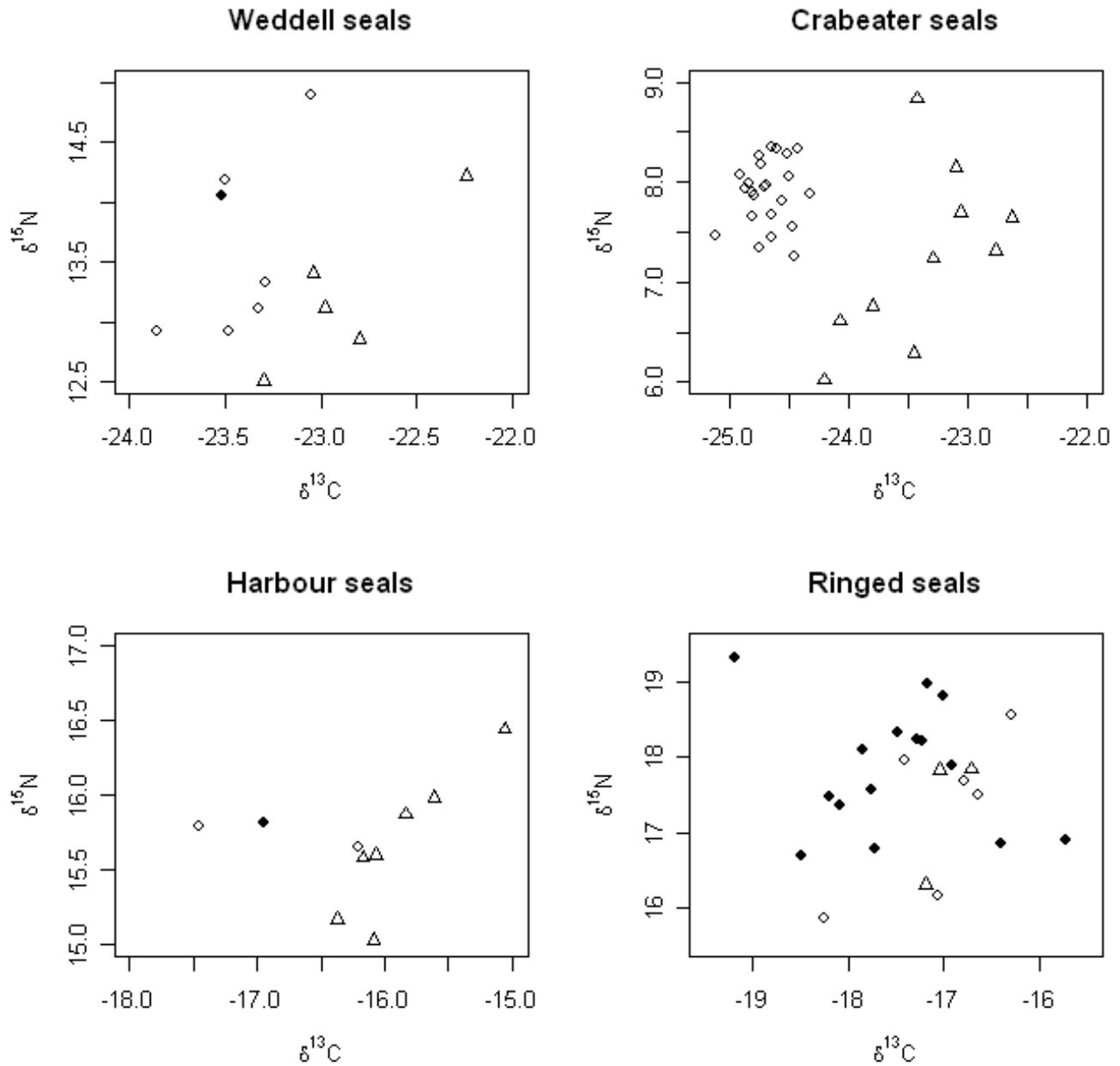
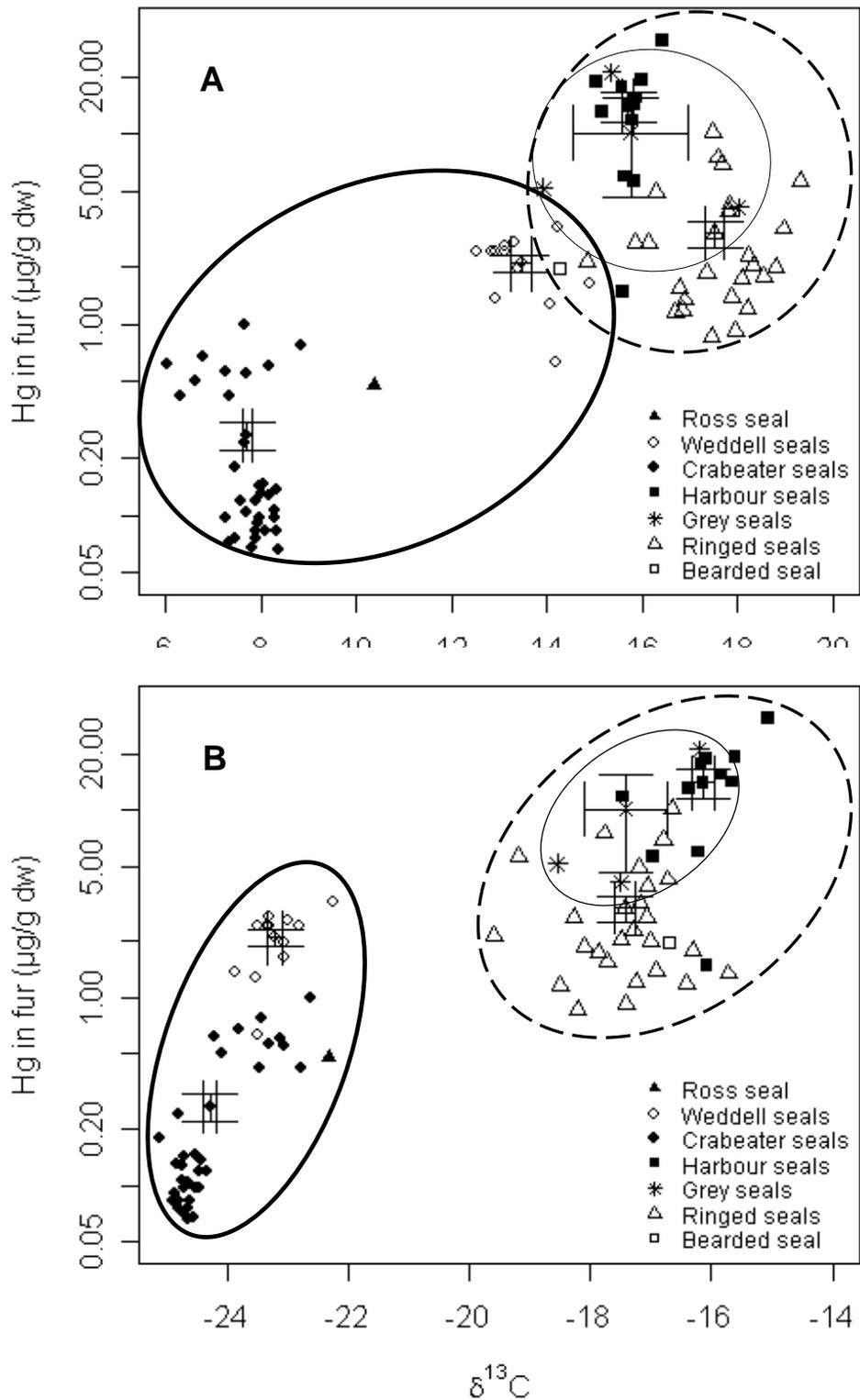


FIGURE 4. Relations between Hg concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ values (in ‰) (A), Hg concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ values (in ‰) (B), and $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values (C) of the seven phocid species, with means \pm Standard Errors. The three geographical regions are shown by circles, solid thin for Denmark, dashed for Greenland and solid thick for Antarctica. Note that the Hg concentrations are plotted on a logarithmic scale.



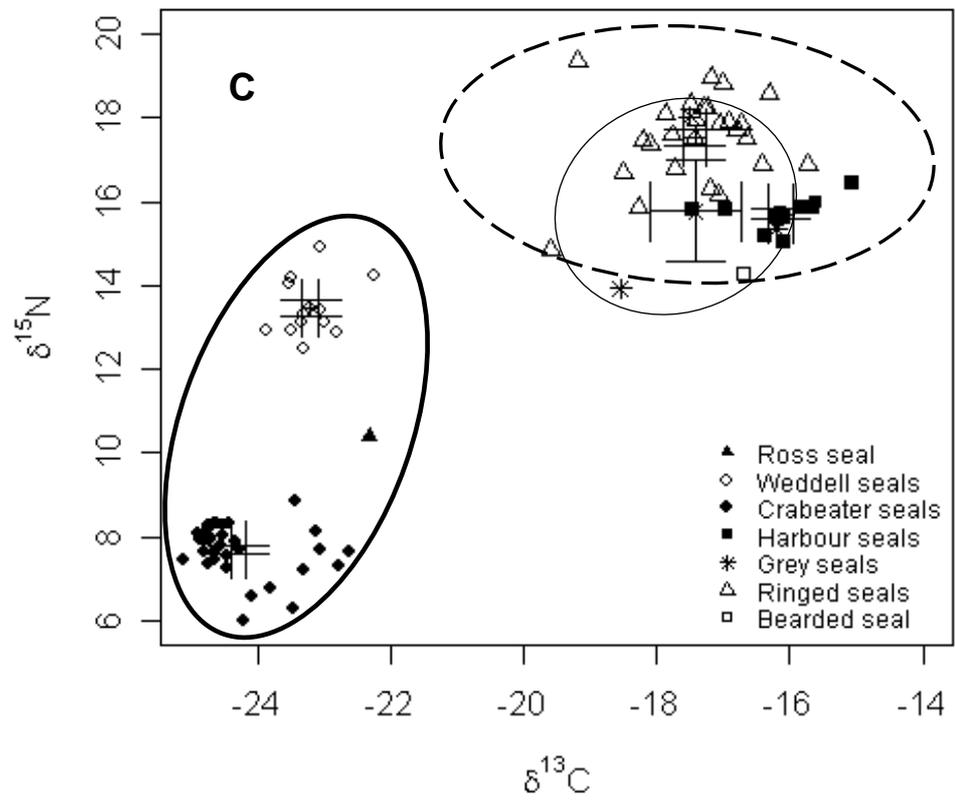


TABLE 1. Geographical areas and seal species with number of individuals n in parentheses, genders and age classes of the individuals (ND = Not Determinate).

Area (n)	Species (n)	Yearling	Juvenile	Adult	ND
		M/F	M/F	M/F	M/F
Antarctica (46)	Ross seal (1)	-	-	-	1/0
	Weddell seal (12)	1ND	5/1	4/1	-
	Crabeater seal (33)	-	11/10 (2ND)	4/6	-
Denmark (6)	Harbour seal (3)	1/0	2/0	-	-
	Grey seal (3)	-	0/2	1/0	-
Greenland (33)	Harbour seal (8)	-	-	5/2	0/1
	Ringed seal (24)	9/6	4/2	1/2	-
	Bearded seal (1)	-	-	1/0	-
All (85)		10/6 (1ND)	22/15 (2ND)	16/11	1/1

TABLE 2. Mercury concentrations and stable isotopic ratios of nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) and carbon ($\delta^{13}\text{C}$) (mean values \pm standard error SE and range) in fur samples of the various phocid species from the different geographical areas.

Area	Species	Hg ($\mu\text{g/g dw}$)		$\delta^{15}\text{N}$ (‰)		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	
		Mean \pm SE	Range	Mean \pm SE	Range	Mean \pm SE	Range
Antarctica	Ross seal	0.48		10.38		-22.31	
	Weddell seal	2.09 \pm 0.21	0.63-3.22	13.46 \pm 0.21	12.51-14.89	-23.2 \pm 0.12	-23.86-(-22.24)
	Crabeater seal	0.26 \pm 0.04	0.07-0.99	7.7 \pm 0.11	6.02-8.84	-24.28 \pm 0.12	-25.11-(-22.63)
Denmark	Harbour seal	7.79 \pm 1.99	5.63-11.77	15.75 \pm 0.05	15.65-15.82	-16.87 \pm 0.36	-17.46-(-16.21)
	Grey seal	10.11 \pm 5.47	4.11-21.03	15.76 \pm 1.20	13.92-18.03	-17.41 \pm 0.68	-18.54-(-16.20)
Greenland	Harbour seal	16.27 \pm 2.86	1.49-30.60	15.69 \pm 0.16	15.03-16.44	-15.86 \pm 0.15	-16.37-(-15.06)
	Ringed seal	3.06 \pm 0.49	0.87-10.28	17.64 \pm 0.18	15.86-19.33	-17.33 \pm 0.16	-19.18-(-15.72)
	Bearded seal	1.97		14.26		-16.71	
All		3.45 \pm 0.61	0.07-30.60	12.75 \pm 0.47	6.02-19.33	-20.76 \pm 0.39	-25.11-(-15.06)

ANNEXE 4

Temporal Trends and Future Predictions of Mercury Concentrations in Northwest Greenland Polar Bear (*Ursus maritimus*) Hair

Rune Dietz, Erik W. Born, Frank Rigét, Aurore Aubail, Christian Sonne, Robert Drimmie, Niladri

Basu

Environmental Science and Technology, sous presse

Temporal Trends and Future Predictions of Mercury Concentrations in Northwest Greenland Polar Bear (*Ursus maritimus*) Hair

R. Dietz,^{*,†} E.W. Born,[‡] F. Rigét,[†] A. Aubail,^{†‡} C. Sonne,[†] R. Drimmie,[€] N. Basu[¥]

[†] *National Environmental Research Institute, Aarhus University, Denmark*

[‡] *Greenland Institute of Natural Resources, Greenland*

[€] *Littoral, Environnement et Sociétés, CNRS-University of La Rochelle, France*

[€] *Environmental Isotope Laboratory, University of Waterloo, Canada*

[¥] *Department of Environmental Health Sciences, University of Michigan, Ann Arbor, USA*

* Corresponding author:

Rune Dietz, Professor, National Environmental Research Institute, Department of Arctic
Environment,

Frederiksborgvej 399, PO Box 358, DK-4000 Roskilde, Denmark

Phone: +45 46301938 Fax: +45 46301914, e-mail: rdi@dmu.dk

Abstract

Hair samples from 117 Northwest Greenland polar bears (*Ursus maritimus*) were taken during 1892-2008 and analyzed for mercury. The sample represented 28 independent years and the aim of the study was to analyze for temporal mercury trends. Mercury concentrations showed yearly significant increases of 1.6-1.7% ($p < 0.0001$) from 1892-2008 and the two most recent median concentrations from 2006 and 2008 were 23 to 27-fold higher respectively than baseline level from 1300 A.D. in the same region (Nuullit). This indicates that the present (2006-2008) Northwest Greenland polar bear mercury exposure is 95.6-96.2% anthropogenic in its origin. Assuming a continued anthropogenic increase, this model estimated concentrations in 2050 and 2100 will be 40 and 92-fold the baseline concentration, respectively, which is equivalent to a 97.5 and 98.9% man-made contribution. None of 2001-2008 concentrations of Hg in Northwest Greenland polar bear hair were exceeding the general guideline values of 20-30 $\mu\text{g/g}$ dry weight for terrestrial wildlife, while the neurochemical effect level of 5.4 $\mu\text{g Hg/g}$ dry weight proposed for East Greenland polar bears was exceeded in 93.5% of the cases. These results call for detailed effect studies in main target organs such as brain, liver, kidney and sexual organs in the Northwest Greenland polar bears.

Introduction

An estimated 200-300 tons of mercury (Hg) is yearly transported to the Arctic by atmospheric processes, ocean currents, and rivers from various human activities at mid-latitudes emphasizing the world-wide nature of the Hg pollution (1-6). Although Hg is a naturally occurring element, world-wide human activity has led to a several-fold increase in Hg concentrations in the Arctic environment compared to pre-industrial times (2,7-10). Emissions of Hg are projected to further increase unless new pollution abatement technologies are applied to coal fired power plants (11).

Mercury biomagnifies in the Arctic ecosystem where high trophic marine species such as seabirds, seals, whales and polar bears obtain the highest Hg loads (12). This contamination has human health implications since resident Inuit populations are dependant upon these animals for their survival (13-14). In some areas of the Arctic, Hg concentrations in the environment continue to increase (7-10) and are at levels where biological effects might be expected in certain marine mammals, birds, and fish (15-16). In certain Arctic or sub-Arctic areas (*e.g.* the Faroe Islands), human populations are exposed to daily dietary intake of Hg and persistent organic pollutants, that exceed the threshold level for negative effects on children's neurodevelopment (17). In 2008, it was recommended by the local health authorities that pilot whale product were not suitable for human consumption (18). Given future projected trends, the health impacts of Hg to Arctic humans and wildlife are likely to remain of concern or possibly increase.

Hair represents a good biomarker of mercury exposure since it accumulates organic mercury from blood and can be collected in a minimally invasive way. In addition, hair may be used to evaluate potential effects as information is available in the literature relating hair concentrations to effects guidelines in both wildlife and humans (16). As polar bear hair has been analyzed in the largest number over time and regions, this matrix was used to evaluate circumpolar temporal trends in Hg

exposure. In an earlier study, we documented that Hg concentrations in polar bear fur collected ~1990 was about 14-fold above baseline levels from 1300 A.D. suggesting that 93% of the current polar bear Hg body burden may be derived from modern-day anthropogenic sources (9). This finding was supported by a recent literature review on Hg levels in hard tissue from high trophic arctic species (10).

In general, published Hg data series providing baseline data prior to 1800 seldom provide high resolution time series with yearly sampling for the recent decades. Also recent time series mainly based on soft tissues lack enough years and hence statistical power to provide reliable information on the Hg trend in biota. While compelling, data gaps exist in those findings and this limits the statistical power to model and project temporal trends (9, 19-20).

In the present study, we strengthened our previous sample size and report on hair Hg levels from 117 (earlier published data from 67 bears) Greenland polar bears providing data from 28 years (earlier published data from 8 years) between 1892 and 2008 (earlier published data from 1920-1990) in Northwest Greenland, and analyze the results using two temporal models. When enough hair samples were available, stable isotopes were analyzed to evaluate whether changes in trophic levels had occurred over time. The Hg data are compared with baseline data and the trends are projected into 2100 and compared with effects-based guideline values for Hg in hair.

Materials and methods

Samples

In order to update and strengthen a previous study on Hg in polar bear hair from Northwest Greenland extending only to 1990 additional samples were obtained and analyzed. Forty-one

samples were obtained from stored skin and Inuit clothing kept among the Inuit population in Avanersuaq municipality (Thule, Northwest Greenland), where information on sampling dates could be obtained covering the period 1990-2006 as well as from the hunt in 2008. In addition 8 historic samples collected from the National Museum in Copenhagen contaminated with sublimate (inorganic Hg) were re-analyzed for organic Hg to strengthen the pre-1935 samples. These additions increased the number of samples from 68 to 117, expanded the number of years with samples from 8 to 28 as well as increased the reported period by 46 years from 1920-1990 to 1892-2008 (9).

Hg analyzes

Details on analytical methods and quality assurance were provided for the previously published results on Greenland polar bear hair (9). All the additional Hg analyzes conducted in the present study were directly analyzed for Hg content in an AMA-254 based on methods described by Hall et al. (21). Eight of the samples collected before 1940 were contaminated with the storage additive sublimate (inorganic HgCl_2), and thus were re-analyzed for organic Hg at the University of Michigan, which is acceptable since >88% of the Hg in hair is estimated to be in the methylated form and an even higher fraction is in the organic form (22). Briefly, organic Hg was extracted using a standard NaBr-toluene extraction process (22) and the extract was directly analyzed for Hg content in a DMA-80 based on methods described elsewhere (23). For both total Hg and organic Hg, average recovery rates of certified reference materials (DOLT-3, National Research Council of Canada) were within 10% of expected values and the relative standard deviation (RSD) was lower than 9% for all replicate runs. The analytical detection limit of Hg was 0.018 ng and ranged from 0.008 to 0.027 ng. There was strong concordance ($r = 0.98$, $p < 0.001$, $n = 8$) in total Hg values obtained from the two instruments (AMA-254, DMA-80) used.

2.3. Stable C and N isotope ratio analyzes

When enough material was available stable isotope ratios (SIR) were analyzed to evaluate whether changes in trophic levels had occurred over time. Hence 81 out of the 117 were analyzed for SIR covering the period from 1987 to 2008. Samples for stable isotope analyzes were prepared by cleaning and degreasing in 3:1 Chloroform: methanol to remove lipid and water contamination. Grinding 20–40 mg of hair for the measurement of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ and of C and N concentrations of the powdered hair in priciole followed the methods of Hobson and Sease (24).

Solid hair samples were run for Nitrogen and Carbon analyses on a Delta Plus Continuous Flow Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer (Thermo Finnigan / Bremen-Germany) coupled to a Carlo Erba Elemental Analyzer (CHNS-O EA1108 - Italy). Results were corrected to Nitrogen standards IAEA-N1 and IAEA-N2 (both Ammonium Sulphate) and Carbon standards IAEA-CH6 (sugar), EIL-72 (cellulose) and EIL-32 (graphite). Standards were placed throughout each run at a range of weights to allow for an additional linearity correction due to machine fluctuations or samples of varying signal peak areas, when necessary. The error for clean ball-milled standard material is +/- 0.2‰ for Carbon and +/-0.3‰ for Nitrogen.

Data analysis

Prior to the statistical analyzes, individual Hg concentrations were log-transformed to obtain normality and homoscedasticity of the variance. Different approaches were used to test for temporal trends in Hg concentrations. Linear regression analyzes were applied using individual log-transformed Hg concentrations as well as log-transformed annual median Hg concentrations as the dependent variable and year as the explanatory variable. Both methods assumed an exponential time trend while age was ruled out as a factor as previously suggested (9).

Results

Temporal analyzes for the period 1892-2008

Based on a log regression of all individual samples (n=117), Hg concentrations in Northwest Greenland polar bear hair showed a significantly ($p<0.0001$) increasing trends of *ca.* 1.6%/year (slope=0.0160) during 1892-2008 (12 decades) (Figure 1; Table 1). A regression on log transformed annual medians (n=26) likewise showed a significant ($p<0.0001$) increasing trend with a slightly steeper increase of 1.7%/year (Figure 1; Table 1). Yearly summary statistics are provided in Appendix Table 1. Neither the $\delta^{15}\text{N}$ nor the $\delta^{13}\text{C}$ showed any significant temporal trends ($p>0.05$) over the period from 1987 to 2008 (Figure 1; Table 1).

Insert Figure 1 and Table 1 here

Increase since baseline exposure in 1300 A.D.

A baseline concentration of 0.52 $\mu\text{g/g}$ dry weight was determined for polar bears in Avanersuaq municipality, Northwest Greenland, based on hair samples excavated at Nuullit around 1300 A.D. (9). Based on the exponential model from the medians within the time period 1892-2008 the trend prior to 1992 was modelled back in time until the baseline level from 1300 A.D. This concentration was reached around 1850 (Figure 2). Based on the exponential model from the medians, the most recent measured levels (2006 and 2008) were calculated to be between 23.0 and 26.6-fold above the baseline level for the region (Appendix Table 1). Assuming these increases are due to human activity, this indicates that 95.6-96.2% of the Hg that Northwest Greenland polar bears are currently exposed to is of anthropogenic origin.

Predicting future scenario based on the 12-decadal trend

Based on the exponential model of the annual median values and the single concentration values, a continued increase of 1.6-1.7%/year would result in hair Hg concentrations of 19.9 in 2050 and 46.0 $\mu\text{g/g}$ dry weight at the end of this century (Fig. 3). These projected concentrations would be 38 and 88-fold above the baseline concentration (from 1300 A.D), respectively, being equivalent of 97.4 and 98.9% man-made contribution for 2050 and 2100, respectively.

Concentrations relative to effect levels

For mammalian wildlife, such as mink and river otters, fur mercury levels exceeding 30 $\mu\text{g Hg/g}$ dry weight may be considered a toxic threshold associated with clinical effects (i.e., sub-lethal and clinical health responses) according to data contained within Basu et al. (26) and Evers et al. (27). A lower threshold of 20 $\mu\text{g Hg/g}$ dry weight was previously set by Thompson (28) for terrestrial mammals (Table 2 and Figure 3). Recent studies on polar bears from the Greenland East coast have documented mercury-associated reduction of the N-methyl-D-aspartate (NMDA) receptor levels and of genomic DNA methylation status in the brain stem (21, 29; Table 2 and Figure 3). These sub-clinical, biochemical alterations have been documented in populations with hair Hg means around 5.4 $\mu\text{g Hg/g}$ dry weight. These means are 4-6 fold lower than the wildlife clinical effect thresholds, but comparable to the revised NOEL (No Observed Effect Level) in human hair (6.0 $\mu\text{g Hg/g}$ dry weight) from the Faroe Islands as suggested by Grandjean & Budtz-Jørgensen (30). The revised NOEL from the Faroe Island human population is half the previous NOEL (12.0 $\mu\text{g Hg/g}$ dry weight) set for the region (31). The US EPA guideline value of 1.0 $\mu\text{g Hg/g}$ dry weight for humans is the lowest guideline value and is based on the NOEL of 12.0 $\mu\text{g Hg/g}$ dry weight with a safety factor of 10 (US EPA cited in 31). In general, humans that do not consume much fish have hair Hg levels below 1 $\mu\text{g/g}$ dry weight, though in populations that regularly consume fish and

marine mammals (including Faroese) hair Hg levels range between 5 and 15 µg/g dry weight and subtle neurodevelopmental effects have been reported in such groups (32). Here we compare polar bear fur Hg levels in relation to the aforementioned human and wildlife criteria, and formulate our assessment based on data from three time periods: 1892-1960, 1973-2000 and 2001-2008 (Table 3). The lowest guideline value, i.e. the US EPA guideline value of 1.0 µg Hg/g dry weight for humans, was exceeded in all polar bears analyzed after 1973 and in 90% of the bear samples between 1893 and 1960. The neurochemical affect level (5.4 µg Hg/g dry weight) and the revised NOEL level in human hair (6.0 µg Hg/g dry weight) were exceeded in 10% of the bears samples before 1990 (one individual of 10.2 µg Hg/g dry weight from 1939), between 73.7% and 84.2% between 1973 and 2000 and in 93.5% between 2001 and 2008 (Table 2). The earlier JECFA NOEL and BMDL (benchmark dose lower confidence limit) of 12 µg/g dry weight was not exceeded in bears sampled before 1960, and only in 6.6% between 1973 and 2000, and in 25.8% between 2001 and 2008 (Table 2). None of the two proposed threshold associated with clinical effects for terrestrial mammals (20 and 30 µg Hg/g dry weight) were exceeded for any of the three time periods (Table 2). Exceeding of all these guideline values will, however, be more frequent in the future if Hg emissions continue to increase as stipulated from our projection for the 21st century. Hence the exponential curve was projected to reach the 20 µg Hg/g dry weight toxic effect level around year 2048, and the 30 µg Hg/g dry weight effect level will be reached by ca. 2073 if Hg emissions continue to increase (Figure 3).

Insert Figure2 and Table 2 here

Discussion

Time trend from 1892-2008

The increasing trend of 1.6%-1.7%/year was slightly lower than earlier reports from polar bears from the same region where an annual increase of 2.1% was suggested for the period between 1920 and 1990 (9). The lower increase may either be due to longer time range including the periods between 1892 and 1920, as well as between 1990 and 2008, and may also be a more precise estimate due to the larger dataset. As neither the $\delta^{15}\text{N}$ nor the $\delta^{13}\text{C}$ values showed significant temporal trends, the Hg trends are not likely to appear from a change in the food chain pattern or a change in the polar bear diet. Mercury in teeth of belugas from Somerset Island, Canada from 1894-1998 (a quite comparable time period) showed increases of 4.1-7.7-folds depending on age class (33). In another investigation, Hg in primary feathers from West Greenland gyrfalcons, peregrine falcons and white-tailed sea eagles, likewise, showed similar increasing trends (mean: 1.7% range: 0.44-4.5% per year) over the period 1850-2004 (34). A recent comparison across species has shown a remarkable consistency across the above mentioned investigations as well as additional arctic hard tissue samples (hair and teeth) from humans and ringed seals (*Phoca hispida*), both in the percentage of recent man-made Hg contribution as well as the onset of the Hg increase in the Arctic between 1850 and 1900 (10).

Recent time trend from the last two decades

In a recent paper, Rigét et al. (35) applied a statistically robust method to 83 time-series of Hg in Arctic biota with the purpose of generating a 'meta-analysis' of temporal trend data collected over the past two to three decades. No consistent trend was evident across tissues and species from the circumpolar Arctic during the investigated period. However, a higher proportion of the datasets showed significant increases in Northern Canadian and West Greenland compared to the North Atlantic Arctic. Most of the increasing datasets were for marine species, especially marine mammals. However, only a total of 19 % of the investigated time-series had enough years to detect significant trends. Of particular interest from this study are the results from polar bears. The eight

datasets included polar bear time series on hair, liver and kidney only one dataset showed a significant linear regression, which was increasing. This was from polar bear hair from East Greenland over the period 1984-2008 (n = 17). To illustrate how complex these issue are, polar bear hair from the same region from 1973-2001 (n = 14) showed a significant decreasing trend (9). Four time series (liver and kidney from juvenile and adult) from the same period and region showed no significant trends, probably due to the lower number of years analyzed. Previously published tissue time series on polar bear liver (3 Regions; Years: 1982-2002; n = 3-9) have neither revealed significant trends (36-39). Braune et al. (36) included a reduced number of analyzes from the present investigation (years: 1987-2006; n = 18), where they found a similar yearly increase of 1.6%, but the trend was not significant. The above cited examples clearly state that most available time series on soft tissue are too short to detect significant time trends.

Increase since baseline exposure in 1300 A.D.

A baseline concentration of 0.52 µg/g dry weight Hg in polar bear fur was determined for Avanersuaq municipality, Northwest Greenland around 1300 A.D. (9; Supportive Information 1). The low 1300 A.D. Hg baseline level for the Northwest Greenland polar bears was supported by high Arctic Canadian polar bear hair samples showing means of 0.7 µg/g dry weight from 300 BC to 1500 A.D. (42). In comparison, the last two median fur Hg concentrations from 2006 and 2008 were 13.8 and 11.9 µg/g dry weight, being 23.0-26.6-fold higher, than the pre-industrial concentrations. Assuming these increases are due to human activity, these results indicate that 95.6-96.2% of the Hg that Northwest Greenland polar bear body burden is of anthropogenic origin. The last published Hg investigation from the region presented as median values for 1985-1994 of 7.61 µg/g dry weight was 14.4-fold above baseline (9). The observed continued increase of 1.6% Hg/yr over the last 16-18 years explains the increase in the Hg concentration.

Predicting future scenario based on the 12-decadal trend

Ice coverage and temperature scenarios have been extensively extrapolated into the future to illustrate the effects of climate change (e.g. 43). Also Global Hg emission has also recently been projected to 2050 (11) and Perfluoroalkyl contaminant (PFC) loads and expected effects in polar bears have been projected up to 2100 (44). Based on the possibility of continued increase of the global emission of Hg (11), the consistent results of our polar bear analyzes in the present study, as well as the supporting results from the review on other top predators (10), a prediction of the increase of the Hg loads for the remaining part of the present century was conducted. The exponential estimated Hg concentrations of 21.0 in 2050 and 48.0 µg/g dry weight in 2100. The 2050 estimate concentration is roughly a factor 2-fold higher than the 2006 modelled concentration. This factor of increase fits very well with the global yearly emission inventory of 4860 Mg Hg in 2050 compared to 2006 levels of 2480 Mg Hg (11). However, Hg sorbent technologies in the coal combustion like Activated Carbon Injection, has the potential of lowering future emissions ranges, but these technologies are not yet in commercial use (11).

The increase in Northwest Greenland and the Canadian high Arctic is believed to originate from long-range transport partly from China (2, 9, 34). These regions produce more than half of the world's Hg emissions today (2, 45). Asian emissions of Hg can reach the Arctic since Hg vapour (Hg⁰) has a long residence time in the atmosphere of up to 3 years (46), and its deposition is enhanced during spring depletion events (3, 47).

Concentrations relative to effect levels

As documented in the present investigation, the highest concentrations of Hg in polar bear hair sampled in Northwest Greenland after 2000 did not exceed the guideline values of 20 and 30 µg/g dry weight for terrestrial wildlife (26-28). However, the neurochemical affect level (5.4 µg Hg/g dry

weight) found for East Greenland polar bears were exceeded in the majority (93.5%) of the post 2000 concentrations of Hg in Northwest Greenland polar bears.

No effect studies have so far been published on polar bears from Northwest Greenland or Canadian High Arctic despite the fact that these bears have higher Hg loads than the Greenland East polar bears, extensively studied (1, 9, 16, 48-50). There is also a lack of information on Hg concentrations and trends from these regions over the last two decades. As liver, kidney and brain Hg correlates with hair concentrations; it is likely that the Hg in these target organs likewise have increased over the last 20 years (49, 51). The Hg concentrations in liver and kidneys from adult polar bears in two regions of Avanersuaq, Northwest Greenland from 1988-1990 had means (GM of Hg liver: 21.0-22.0 µg/g wet weight; GM Hg kidney: 12.7-28.1 µg/g wet weight) not far from the threshold effect level of 30 µg/g wet weight for both tissues being lethal or harmful to free ranging terrestrial wildlife (26-28, 50). Especially the kidney concentrations from adult polar bears were above the threshold effect level (50).

Sonne et al. (52) investigated the histopathological impact of Hg on East Greenland polar bear liver and kidney tissues collected 1999-2001 where the Hg concentrations are somehow lower than in Northwest Greenland. These bears had liver Hg concentrations from 1.1 to 35.6 µg/g wet weight with 2 individuals above the toxic threshold level and renal concentrations ranged from 1 to 50 µg/g wet weight with 9 individuals above the toxic threshold level. Liver Hg concentrations were significantly higher in bears with visible Ito cells, and a similar trend was found for lipid granulomas. Liver Hg levels were significantly lower in individuals with portal bile duct proliferation/fibrosis, and a similar trend was found for tubular hyalinisation in renal tissue. Based on these relationships and the nature of the chronic inflammation, the authors concluded that the lesions could be a result of recurrent infections and ageing and that long-term exposure to Hg could

not be excluded as a co-factor (52). The liver affected adult polar bears from this region and period had Hg means of 15.4 µg/g wet weight equivalent of hair concentrations of ca. 10.3 µg/g dry weight using our unpublished conversion factors (51). The kidney affected subadult polar bears from this region and period had Hg means of 1.18 µg/g wet weight equivalent of hair concentration of ca. 4.6 µg/g Hg dry weight. In another study from East Greenland, the lower brain stem (*medulla oblongata*) tissues from 82 polar bears were studied. Despite low levels of Hg in these brain samples (total Hg = 0.36 ± 0.12 µg/g), a significant negative correlation was measured between g-NMDA receptor levels and both total Hg ($r = -0.34$, $p < 0.01$, $n = 60$) and CH₃Hg ($r = -0.89$, $p < 0.05$, $n = 6$) (21). These bears had an average fur Hg concentration of 5.4 µg/g dry weight (Table 2). In addition a recent study reported an inverse association between mercury and genomic DNA methylation in the lower brain stem region of 47 polar bears from East Greenland (29).

It can hence not be excluded that Northwest Greenland polar bears have similar or even more severe effects in their livers, kidneys and brains.

Acknowledgements

This study was funded by the Danish Ministry of the Environment (Program: DANCEA "Danish Co-operation for Environment in the Arctic"), and the Greenland Institute of Natural Resources, Prince Albert II Foundation and the Lundbeck Foundation. Local hunters from Avanersuaq are acknowledged for their effort in providing the samples from their traditional hunt. Tukummeq Qavijaq and Anna Heilmann sampled hair during the polar bear interviews in Northwest Greenland in the spring 2007. Hans Baagøe granted permission and Jeppe Møhl and Mogens Andersen retrieved the hair samples from the Zoological Museum in Copenhagen. Hans Christian Gulløv, Birthe Haagen and Anne Bahnsen assisted with samples from the National Museum of Copenhagen. Finally Steen Andersen collected some of the 2008 samples. Previously published data from Aristeo

Renzoni, University of Siena were kindly made available to this study. The laboratory technicians Sigga Joensen and Lene Bruun from NERI are acknowledged for their responsible work on the Hg analysis.

Literature cited

- (1) Dietz, R.; Pacyna, J.; Thomas, D. J.; Asmund, G.; Gordeev, V.; Johansen, P.; Kimstach, V.; Lockhart, L.; Pfirman, S. L.; Riget, F. F.; Shaw, G.; Wagemann, R.; White, M. Heavy metals. In: *AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues*; AMAP: Oslo, **1998**.
- (2) Nilsson, A.; Huntington, H. Arctic Pollution. In *Arctic Monitoring and Assessment Programme*; AMAP: Oslo, **2002**.
- (3) Schroeder, W. H.; Anlauf, K. G.; Barrie, L. A.; Lu, J. Y.; Steffen, A.; Schneeberger, D. R.; Berg, T. Arctic springtime depletion of mercury. *Nature*. **1998**, 394, 331-332.
- (4) Berg, T.; Bartnicki, J.; Munthe, J.; Lattila, H.; Hrehoruk, J.; Mazur, A. Atmospheric mercury species in the European Arctic: Measurements and modelling. *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 2569-2582.
- (5) Lindberg, S. E.; Brooks, S.; Lin, C.J.; Scott, K.; Meyers, T.; Chambers, L.; Landis, M.; Stevens, R. Formation of reactive gaseous mercury in the Arctic: evidence of oxidation of Hg⁰ to gas-phase Hg-II compounds after Arctic sunrise. *Water Air Soil Poll.* **2001**, Focus 1, 295-302.
- (6) Lu, J. Y.; Schroeder, W. H.; Barrie, L.; Steffen, A.; Welch, H.; Martin, K.; Lockhart, L.; Hunt, R.; Boila, G.; Richter, A. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, 28, 3219-3222.
- (7) Braune, B.; Outridge, P.; Wilson, S.; Bignert, A.; Riget, F. Heavy Metals. In *Arctic Monitoring and Assessment Programme: Temporal trends*. In Marcy et al. in press AMAP Assessment Report, Heavy Metals. AMAP: Oslo. **2005a**, 84-106.
- (8) Braune, B.M.; Outridge, P.M.; Fisk, A.T.; Muir, D.C.G.; Helm, P.A.; Hobbs, K.; Hoekstra, P.F.; Kuzzyk, Z.A.; Kwan, M.; Letcher, R.J.; Lockhart, W.L.; Norstrom, R.J.; Stern, G.A.; Stirling, I. Persistent organic pollutant and mercury in marine biota of the Canadian Arctic: An overview of spatial and temporal trends. *Sci. Tot. Environ.* **2005b**, 351-352, 4-56.
- (9) Dietz, R.; Riget, F.; Born, E. W.; Sonne, C.; Grandjean, P.; Kirkegaard, M.; Olsen, M. T.; Asmund, G.; Baagøe, H.; Andreasen, C. Trends in Mercury in hair from Greenland Polar Bears (*Ursus maritimus*) during 1892-2001. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40(4), 1120-1125.
- (10) Dietz, R.; Outridge, P.M.; Hobson, K.A. Anthropogenic contribution to mercury levels in present-day Arctic animals – A review. *Sci. Tot. Environ.* **2009**, 407, 6120–6131.
- (11) Streets, D.G.; Qiang, Z.; Wu, Y. Projections of Global Mercury Emissions in 2050. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 2983-2988.
- (12) Dietz, R.; Riget, F.F.; Johansen, P. Lead, cadmium, mercury and selenium in Greenland marine animals. *Sci. Tot. Environ.* **1996**, 186, 67-93.

- (13) Johansen, P.; Muir, D.; Asmund, G.; Riget, F. Human exposure to contaminants in the traditional Greenland diet. *Sci. Tot. Environ.* **2004**, 331, 189–206.
- (14) Johansen, P.; Mulvad, G.; Pedersen, H.S.; Hansen, J.C.; Riget, F. Human accumulation of mercury in Greenland. *Sci. Tot. Environ.* **2007**, 377, 173–178.
- (15) Derome, J.; Fairbrother, A.; Marcy, S.; Wirtz, J.; Harding, K. Biological Effects. In AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme: Oslo, Norway, **2005**, 107-127.
- (16) Dietz, R.; Basu, N.; Braune, B.; O'Hara, T.; Scheuhammer T.; Sonne, C. Chapter 6. What are the toxicological effects of mercury in the Arctic biota? In AMAP Assessment 2010: Mercury in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme: Oslo, Norway, In press.
- (17) Dewailly, E.; Weihe, P. Chapter 9. The Effects of Arctic Pollution on Population Health: 95-105. In: AMAP Assessment 2002: Human Health in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. **2003**, xiv+137 pp.
- (18) AMAP Assessment 2009: Human Health in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. **2009**, xiv+256 pp.
- (19) Riget, F.; Dietz, R.; Cleemann, M. Evaluation of the Greenland AMAP programme 1994-1995, by the use of power analysis (illustrated by selected heavy metals and POPs). *Sci. Total. Environ.* **2000**, 245, 249-259.
- (20) Bignert, A.; Riget, F.; Braune, B.; Outridge, P.; Wilson, S. Recent temporal trend monitoring of mercury in Arctic biota – how powerful are the existing data sets. *J. Environ. Monit.* **2004**, 6, 351-355.
- (21) Hall, G.E.M.; Pelchat, P. Evaluation of a direct solid sampling atomic absorption spectrometer for the trace determination of mercury geological samples. *Analyst* **1997**, 122(9):921-4.
- (22) Magos, L.; Clarkson T.W. The assessment of the contribution of hair to methyl mercury excretion. *Toxicol Lett.* **2008**, 10,182(1-3), 48-9.
- (23) Basu, N.; Scheuhammer, A.M.; Sonne, C.; Letcher, R.J.; Born, E.W.; Dietz, R. Is dietary mercury of neurotoxicological concern to polar bears (*Ursus maritimus*)? *Environ. Toxic. and Chem.* **2009**, 28, 133-140.
- (24) Hobson, K.A.; Sease, J.L. Stable isotope analyzes of tooth annuli reveal temporal dietary records: an example using Stellar sea lions. *Mar. Mamm. Sci.* **1998**, 14, 116–29.
- (25) Fryer, R.J.; Nicholson, M.D. Assessing covariate-dependent contaminant time-series in the marine environment. *ICES Jour. of Mar. Sci.* **2002**, 59, 1-14.
- (26) Basu, N.; Scheuhammer, A.M.; Bursian, S.J.; Elliotte, J.; Rouvinen-Wattf, K.; Chan, H.M. Mink as a sentinel species in environmental health. *Environ. Res.* **2007**, 103, 130–144.

- (27) Evers, D.C.; Han, Y.-J.; Driscoll, C.T.; Kamman, N.C.; Goodale M.W.; Lambert K.L.; Holsen, T.M.; Chen, C.Y.; Clair, T.A.; Butler, T. Biological Mercury Hotspots in the Northeastern United State and Southeastern Canada. *Biosci.* **2007**, 58, 1, 29-43.
- (28) Thompson, D.R. Mercury in birds and terrestrial mammals. Chapter 14, pp. 341-356. In: W. Nelson Beyer, G.H. Heinz and A. W. Redmon-Norwood (eds.). Environmental contaminants in wildlife. Interpreting tissue concentrations. *SETAC Spec. Publ. Ser.* CRC Press New York. **1996**.
- (29) Pilsner, J.R.; Lazarus, A.L.; Nam, D.; Letcher, R.J.; Sonne, C.; Dietz, R.; Basu, N. Mercury-associated DNA hypomethylation in polar bear brains via the LUMinometric Methylation Assay: a sensitive method to study epigenetics in wildlife. *Mol. Ecol.* **2009**, 19, 2, 307-314.
- (30) Grandjean, P.; Budtz-Jørgensen, E. Total Imprecision of Exposure Biomarkers: Implications for Calculating Exposure Limits. *Am. J. Ind. Med.* **2007**, 50, 10, 712 – 719.
- (31) Joint Expert Committee on Food Additives. Sixty-First Meeting, Summary and Conclusions. Available: [ftp://ftp.fao.org/es/esn/jecfa/jecfa61sc.pdf](http://ftp.fao.org/es/esn/jecfa/jecfa61sc.pdf) . **2003**.
- (32) Mergler, D.; Anderson, H.A.; Chan, L.H.M.; Mahaffey, K.R.; Murray, M.; Sakamoto, M.; Stern, A.H. Methylmercury Exposure and Health Effects in Humans: A Worldwide Concern, *Ambio* **2007**, 36, 1, 3-11.
- (33) Outridge, P.M.; Hobson, K.A.; Savelle, J.M. Changes in the mercury and cadmium concentrations and feeding behaviour of beluga (*Delphinapterus leucas*) near Somerset Island, Canada, during the 20th Century. *Sci. Tot. Environ.* **2005**, 350, 106-118.
- (34) Dietz, R.; Riget, F.; Olsen, M.T.; Boertmann, D.; Sonne, C.; Kirkegaard, M.; Asmund, G.; Falk, K.; Fjeldsaa, J.; Egevang, C.; F. Wille, F.; Møller, S. Time trend of Mercury in Feathers of West Greenland Birds of Prey During 1859-2003. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 5911-5916.
- (35) Rigét, F.; Braune, B.; Bignert, A.; Wilson, S; Aars, J.; Andersen, M.; Asmund, G.; Aubail, A.; Born, E.W.; Dam, M.; Dietz, R.; Evans, M.; Evans, T.; Gamberg, M.; Gantner, N.; Green, N.; Gunnlaugsdóttir, H.; Kannan, K.; Letcher, R.; Muir, D.; Ólafsdóttir, K.; Roach, P.; Sonne, C.; Stern, G.; Wiig, Ø. Temporal trends of Hg in Arctic biota, an update. To be submitted to STOTEN/ Chapter 5. In AMAP Assessment 2010: Mercury in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme: Oslo, Norway, In press.
- (36) Braune, B.; Carrie, J.; Dietz, R.; Evans, M.; Gaden, A.; Gantner, N.; Hedman, J.; Hobson, K.; Loseto, L.; Muir, D.; Outridge, P.; Rigét, F.; Rognerud, S.; Stern, G.; Verta, M.; Wang, F.; Wängberg, I. Is Mercury in Arctic Biota increasing or decreasing and why? Chapter 5. In AMAP Assessment 2010: Mercury in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme: Oslo, Norway, In press.
- (37) Rigét, F.; Dietz, R.; Vorkamp, K.; Johansen, P.; Muir, D. Levels and spatial and temporal trends of contaminants in Greenland biota: an updated review. *Sci. Total. Environ.* **2004**, 331, 29-52.
- (38) Kannan, K.; Agusa, T.; Evans, T.J., Tanabe, S. Trace element concentrations in livers of polar bears from two populations in Northern and Western Alaska. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2007**, 53, 473-482.

- (39) Rush, S.A.; Borga, K.; Dietz, R.; Born, E.W.; Sonne, C.; Evans, T.; Muir, D.C.G.; Letcher, R.J.; Norstrom, R.J.; Fisk, A.T. Geographic distribution of selected elements in the livers of polar bears from Greenland, Canada and the United States. *Environ. Pollut.* **2008**, 153, 618-626.
- (40) Riget, F. ; Dietz, R.; Born, E.W.; Sonne, C.; Hobson, K.A. Temporal trends of mercury in marine biota of west and northwest Greenland. *Mar. Poll. Bull.* **2007**, 54, 72-80.
- (41) Gaden, A.; Ferguson, S.H.; Harwood, L.; Melling, H.; Stern, G.A. Mercury Trends in Ringed Seals (*Phoca hispida*) from the Western Canadian Arctic since 1973: Associations with Length of Ice-Free Season. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 3646–3651.
- (42) Wheatley, B.; Wheatley, M. Methylmercury in the Canadian arctic environment past and present – natural or industrial? *Arctic. Med. Res.* **1988**, 47 (Suppl. 1), 163-167.
- (43) Meehl, G.A.; Stocker, T.F.; Collins, W.D.; Friedlingstein, P.; Gaye, A.T.; Gregory, J.M.; Kitoh, A.; Knutti, R.; Murphy, J.M.; Noda, A.; Raper, S.C.B.; Watterson, I.G.; Weaver, A.J.; Zhao, Z.-C. Global Climate Projections. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S.D.; Manning, Q.M.Z.; Marquis, C. M.; Averyt, K.B.; Tignor, M.; Miller, H.L. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, **2007**, United Kingdom and New York, NY, USA.
- (44) Dietz, R.; Bossi, R. ; Riget, F. F. ; Sonne C. ; Born, E.W. Increasing Perfluorinated Acids in East Greenland Polar Bears (*Ursus maritimus*) - a new toxic threat to the Arctic bears. *Environ. Sci. & Tech.* **2008**, 42, 2701-2707.
- (45) AMAP/UNEP, 2008. Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme / UNEP Chemicals Branch. 159 pp.
(http://www.chem.unep.ch/mercury/Atmospheric_Emissions/Technical_background_report.pdf)
- (46) WHO. *Environmental Health Criteria 101. Methylmercury*; World Health Organization: Geneva, **1990**.
- (47) Schroeder, W. H.; Steffen, A.; Scott, K.; Bender, T.; Prestbo, E.; Ebinghaus, R.; Lu, J. Y.; Lindberg, S. E. Summary report: first international Arctic atmospheric mercury research workshop. *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 2551-2555.
- (48) Braune, B.M.; Norstrom, R.J.; Wong, M.P.; Collins, B.T.; Lee, J. Geographical distribution of metals in livers of polar bears from the Northwest Territories, Canada. *Sci. Total Environ.* **1991**, 100:283-299.
- (49) Born, E.W.; Renzoni, A.; Dietz, R. Total mercury in the hair of polar bears (*Ursus maritimus*) from Greenland and Svalbard. *Pol. Res.* **1991**, 9, 113-120.
- (50) Dietz, R.; F. Riget, F.; Born E.W. Geographical differences of zinc, cadmium, mercury and selenium in polar bears (*Ursus maritimus*) from Greenland. *Sci. Tot. Environ.* **2000**, 245, 25-48.

- (51) Basu, N.; Dietz, R. et al. Unpublished data on Polar bear tissue correlations.
- (52) Sonne, C.; Dietz, R.; Leifsson P. S.; Born, E.W.; Kirkegaard, M.; Rigel, F.F. Are liver and renal lesions in East Greenland Polar Bears (*Ursus maritimus*) associated with high mercury levels? *Environ Health* **2007**, 6, 11.

FIGURE LEGENDS

Figure 1. Mercury (left y-axis) and $\delta^{15}N$ (right y-axis) in Northwest Greenland polar bear hair (n =117) between 1892 and 2008 showing a significant ($p<0.0001$) increasing trends of ca. 1.6%/year. Based on a regression on log values of every single sample (broken line) and 1.7%/year based on a regression on log transformed annual medians (solid line; n=26) the exponential curves were drawn. Thin lines indicate 95% confidence limits.

Figure 2. Mercury in Northwest Greenland polar bear hair from pre-industrial samples from 1300 A.D. (n=2) and post-industrial samples (n=117) between 1892 and 2008. Open circles are values and filled circles are calculated medians. Based on the exponential models from all values (broken line) the medians (solid line) within the time period 1892-2008 the trend prior to 1992 was modelled back to ca 1850, where the baseline level, assumed to be constant during the pre-industrial period, was reached.

Figure 3. Extrapolation of the mercury trends in Northwest Greenland polar bear hair from 1920-2006 to 2100 from Figure 1. Solid line indicates the 1.9% yearly increases from regression on log transformed medians (shown as points) and the broken line indicates the 1.6% yearly increase obtained from regression on log single sample values. Guideline concentrations from the literature on mammalian wildlife fur and human hair (from 1-30 $\mu\text{g/g}$ dry weight) are inserted into the trend scenario. Abbreviations used: NOEL: No Observed Effect Level for neurobehavioral effects; BMDL: Benchmark Dose lower confidence Limit. Thin lines indicate 95% confidence limits.

FIGURES

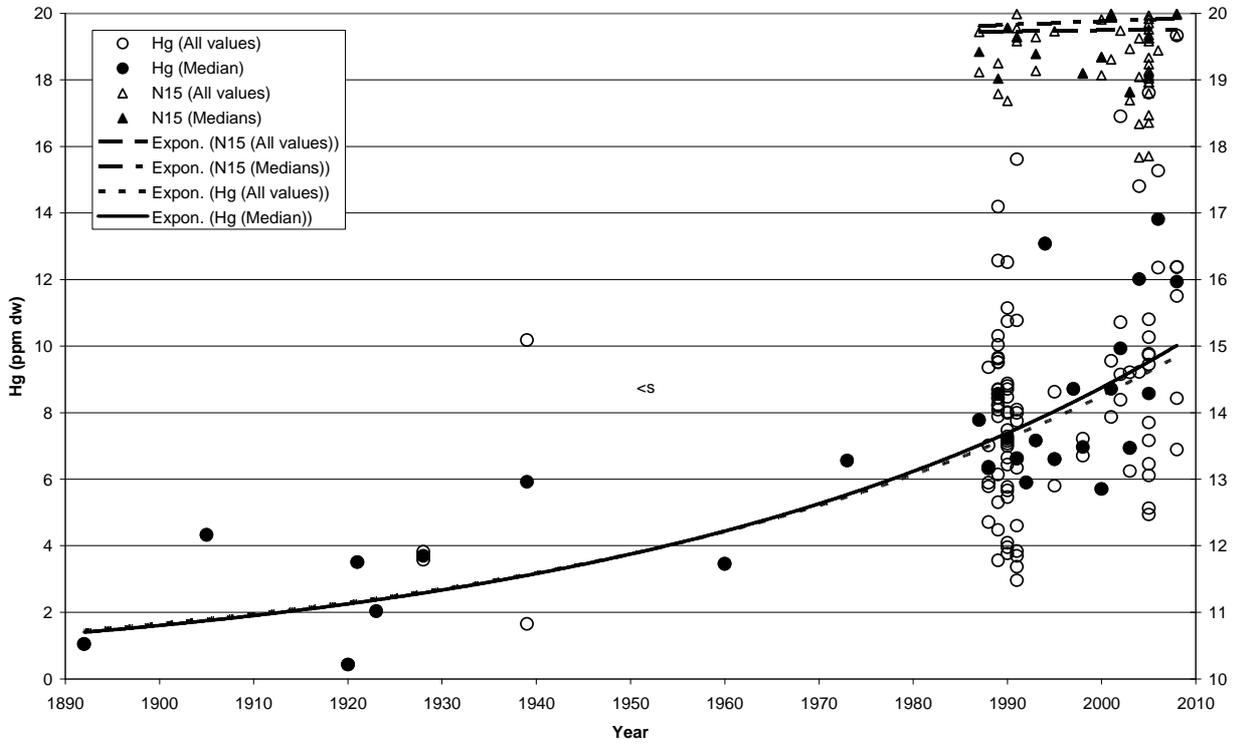


Figure 1

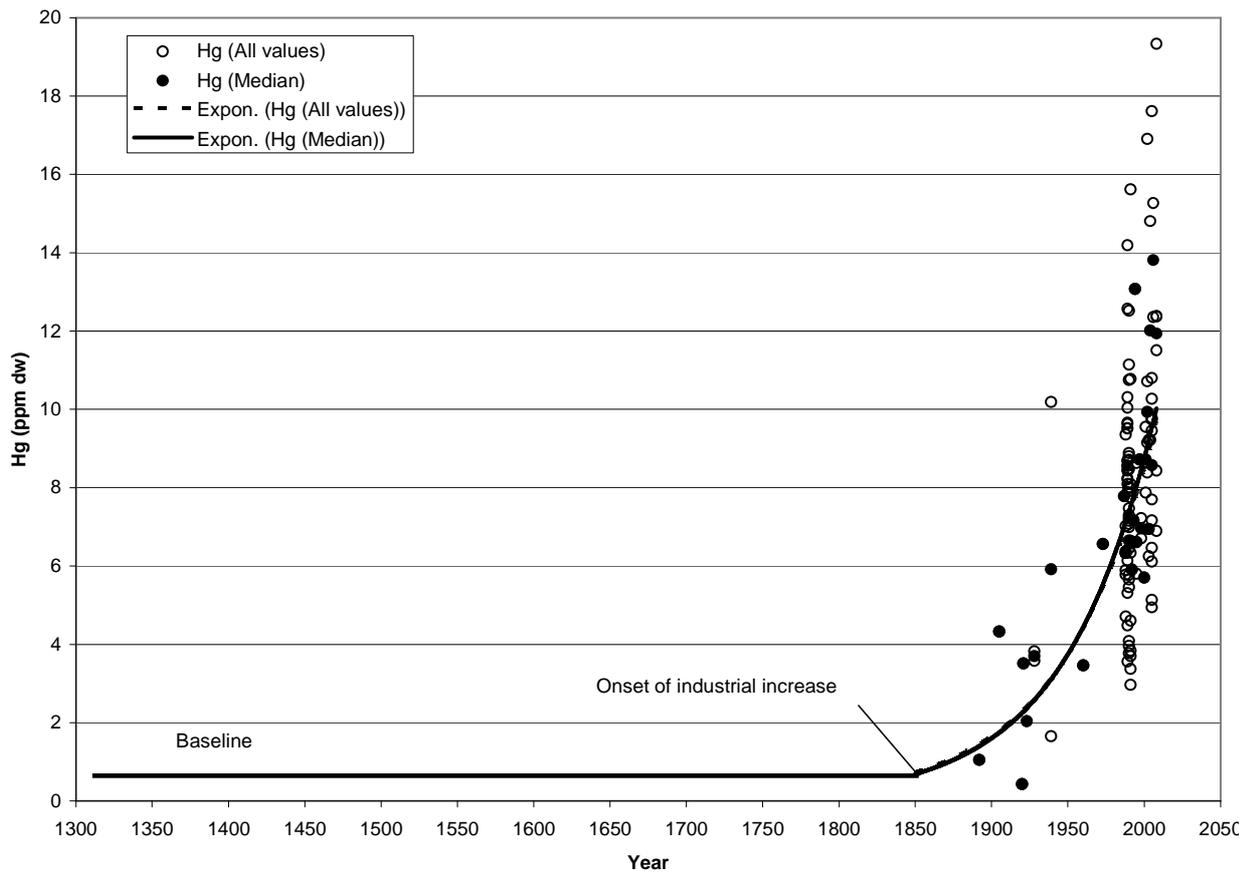


Figure 2.

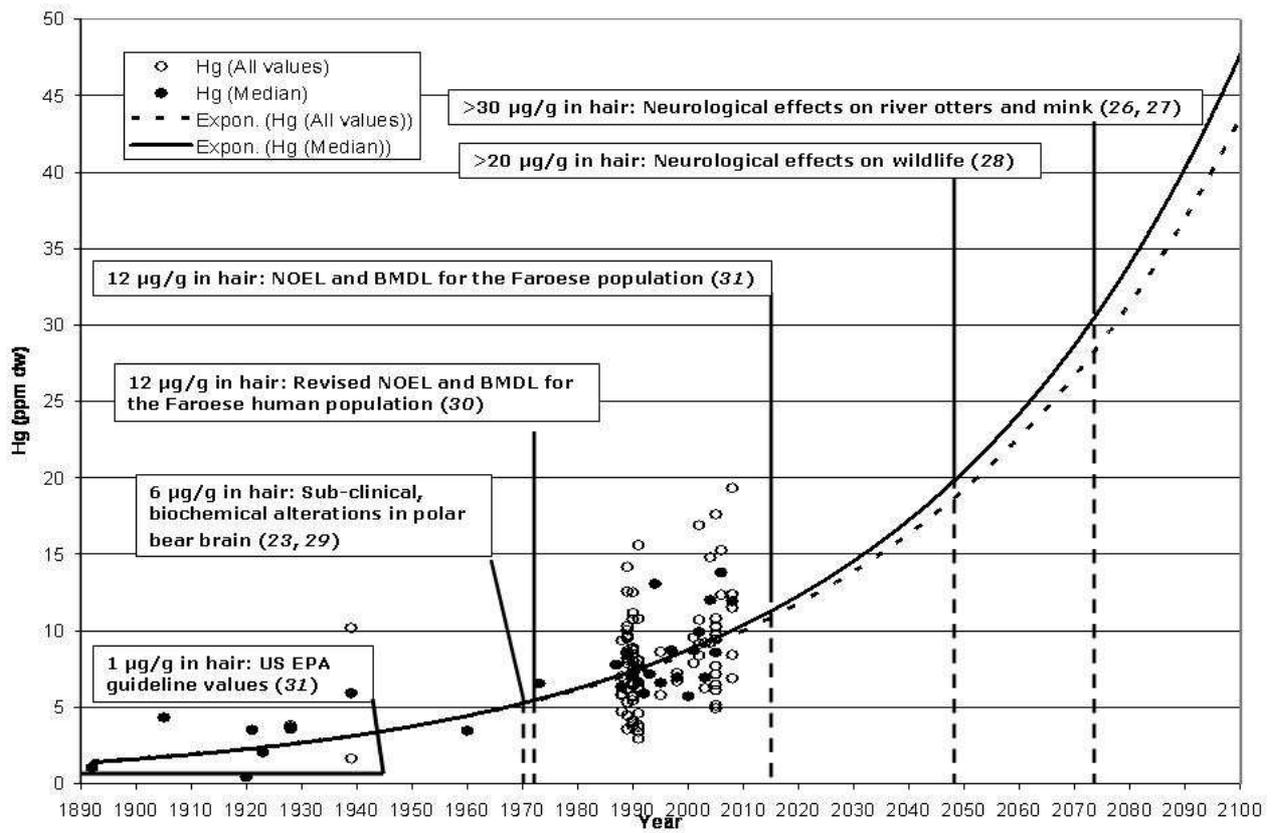


Figure 3.

TABLES

Table 1. Results of linear regression analysis using log-transformed Hg concentrations, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of single analysis and annual medians of polar bear hair from Avanersuaq municipality from the period 1892-2006. α denotes the annual increase/ the slope on a log scale, P the probability and n the number of samples.

Analyte	Period	All individuals			Medians		
		α	P	N	α	P	N
Hg	1892-2008	0.016	<0.0001	117	0.017	<0.0001	28
$\delta^{15}\text{N}$	1987-2008	0.000081	0.9183	81	0.00036	0.7729	18
$\delta^{13}\text{C}$	1987-2008	-0.00045	0.4051	81	-0.00079	0.4379	18

Table 2. Hg concentrations from three time periods in polar bear hair from Northwest Greenland and the percentual exceedance of the effect levels presented in Figure 3.

Population	Period (year)	Median Hg ($\mu\text{g/g dw}$)	N	Percentage exceeding the following hair effect levels (values in $\mu\text{g/g dw}$)					
				1.0	5.4	6.0	12	20	30
Northwest Greenland	1892-1960	3.5	10	90.0	10.0	10.0	0.0	0.0	0.0
	1973-2000	7.3	76	100.0	84.2	73.7	6.6	0.0	0.0
	2001-2008	9.4	31	100.0	93.5	93.5	25.8	0.0	0.0

Étude des variations spatiales et temporelles du mercure en Arctique : utilisation des dents et des poils de prédateurs supérieurs comme tissus de biomonitoring

Les variations spatiales et temporelles du mercure en Arctique ont été étudiées au travers de l'analyse de ce métal dans les tissus durs, *i.e.* dents et poils, des phoques annelés (*Phoca hispida*) et des ours polaires (*Ursus maritimus*). Aucune influence du sexe sur les concentrations n'a été détectée dans les tissus de ces deux espèces alors que l'âge est apparu comme un facteur d'influence important.

Deux tendances spatiales ont été observées dans les tissus de ces deux espèces : un premier gradient d'augmentation de l'Est vers l'Ouest de l'Arctique, *i.e.* de Svalbard vers le Groenland puis l'Arctique canadien, et un second du Sud vers le Nord de l'Arctique canadien, résultant très probablement de la minéralogie du socle rocheux, mais aussi potentiellement de facteurs biotiques et abiotiques.

Une tendance à l'augmentation des concentrations de mercure a été globalement détectée entre la période préindustrielle et la fin du XX^e siècle. Cependant, les variations temporelles associées à la seconde partie du XX^e siècle révèlent une augmentation continue dans l'Ouest de l'Arctique et une tendance à la diminution dans l'Est de l'Arctique, cette différence étant probablement liée à des apports distincts des masses d'air atmosphérique à ces deux régions. Par ailleurs, une composante de variabilité climatique pourrait contribuer aux variations observées ces dernières décennies en influençant les habitudes alimentaires de ces prédateurs marins arctiques. Ainsi, les isotopes stables d'azote et de carbone s'avèrent être un outil essentiel à coupler aux études sur les tendances de mercure pour permettre de déterminer la part d'un changement dans le régime alimentaire ou dans les niveaux environnementaux.

Cette étude a mis en évidence l'importance des poils comme tissu de monitoring non-invasif et pertinent pour un suivi régulier voire annuel tandis que l'utilisation des dents s'avère être plus adaptée à la reconstruction de tendances sur le long-terme.

Mots clés : Mercure - Isotopes stables d'azote et de carbone - Tendances spatiales et temporelles - Prédateurs supérieurs - Réchauffement climatique - Arctique

Study of the spatial and temporal trends of mercury in the Arctic: use of teeth and hair of top predators as biomonitoring tissues

The spatial and temporal trends of mercury in the Arctic have been studied through the analysis of this metal in hard tissues, *i.e.* teeth and hair, in ringed seals (*Phoca hispida*) and polar bears (*Ursus maritimus*). Sex had no influence on the mercury concentrations while age was a significant factor.

Two distinct spatial trends were observed in the tissues of these two species: a first increasing gradient from the East to the West of the Arctic, *i.e.* from Svalbard towards Greenland then Canadian Arctic, and a second one, from the South to the North of the Canadian Arctic, resulting probably from a combination of the global mineralogy in the Arctic with biotic and abiotic factors.

An increasing trend in mercury concentrations has been detected globally between the preindustrial period and the end of the 20th century. However, the temporal trends detected in the second part of the 20th century revealed an increase in the West Arctic while a decrease was observed in the East Arctic. This difference seems to be due to a distinct input of the atmospheric air masses to the two regions. Besides, a climatic variability could contribute to the variations observed these last decennials by influencing the habitat and the feeding habits of the marine predators. Thus, the determination of the stable isotopes seems to be essential to combine to the study of the mercury trends.

Finally, this study has showed the importance of hair as a non-invasive and relevant biomonitoring tissue on a regular or annual sampling base, while the use of the teeth seems to be more adequate for reconstructing long-term trends of mercury.

Keywords: Mercury - Stable isotopes of nitrogen and carbon - Spatial and temporal trends - Top-predators - Climate change - Arctic