



**HAL**  
open science

# Ecodynamique des PCB en milieu lacustre : transferts abiotiques et bioaccumulation par les espèces piscicoles. L'exemple du Lac du Bourget

Thibault Masset

► **To cite this version:**

Thibault Masset. Ecodynamique des PCB en milieu lacustre : transferts abiotiques et bioaccumulation par les espèces piscicoles. L'exemple du Lac du Bourget. Biodiversité et Ecologie. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAA023 . tel-03574658

**HAL Id: tel-03574658**

**<https://theses.hal.science/tel-03574658>**

Submitted on 15 Feb 2022

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Biodiversité, Ecologie, Environnement**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Thibault MASSET**

Thèse dirigée par **Emmanuel Naffrechoux, Professeur,  
Université Savoie Mont-Blanc**, et  
codirigée par **Christine Piot, Maître de conférence, Université  
Savoie Mont-Blanc**

préparée au sein du **Laboratoire de Chimie moléculaire et  
Environnement**  
dans l'**École Doctorale Sciences et Ingénierie des Systèmes de  
l'Environnement et des Organisations**

# **Ecodynamique des PCB en milieu lacustre : transferts abiotiques et bioaccumulation par les espèces piscicoles. L'exemple du Lac du Bourget**

Thèse soutenue publiquement le **25/11/2019**  
devant le jury composé de :

**Pr Vera SLAVEYKOVA**

Professeure, Université de Genève (Rapporteur)

**Dr Pierre LABADIE**

Chargé de recherche au CNRS, Bordeaux (Rapporteur)

**Pr Marie-Elodie PERGA**

Professeure associée, Université de Lausanne (Examineur)

**Dr Marie-Laure BEGOUT**

Chercheur, IFREMER, Sète (Examineur)

**Dr Christine PIOT**

Maître de conférence, Université Savoie Mont-Blanc (Co-directrice de thèse)

**Pr Emmanuel NAFRECHOUX**

Professeur, Université Savoie Mont-Blanc, (Directeur de thèse)





# Remerciements

Trois années déjà se sont écoulées depuis le début de ma thèse et voilà que je dois affronter enfin l'épreuve la plus redoutée de mon cursus de doctorant : les remerciements ! Le bon côté des choses étant que cette section est la seule à ne pas faire l'objet de relecture, j'en ai profité !

Avant toute chose, je souhaiterai remercier chaleureusement les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse malgré tous les rebondissements avant de trouver, enfin, une date convenant à tout le monde pour la soutenance.

Je souhaite également remercier mes deux directeurs de thèse : Christine Piot et Emmanuel Naffrechoux. Merci Christine pour tes encouragements permanents, ton optimisme, les supers sorties terrain (héliportées, bateauportées ou autre...), tes conseils toujours pertinents, tes trucs et astuces ainsi que pour toutes les conversations plus ou moins scientifiques qui ont permis d'entretenir une ambiance doctorant - directrice toujours sympa ! Manu, un grand merci pour ta franchise, tes encouragements, et ton implication sans faille dans ce projet de thèse. Merci également d'avoir toujours mis la rigueur au centre du travail scientifique que nous avons mené ensemble (même si cela m'a coûté quelques « heures sup' » notion inexistante en thèse... devant mon ordinateur). Enfin, merci pour les quelques sorties terrain que nous avons pu partager malgré ton emploi du temps chargé ainsi que pour les quelques « classes exceptionnelles » prodiguées lors de mes erreurs de débutant en spectrométrie ;)

Je souhaite remercier tous les membres du laboratoire qui ont de près ou de loin contribué à ce travail de thèse. Un merci tout particulier à Nathalie Cottin qui a toujours été là pour pallier aux déboires des appareils analytiques. Je te dois une bouteille d'Ouzo pour ces services rendus (attention : à consommer avec modération moi !). Merci à Philippe Fanget qui a redoublé d'ingéniosité pour nous proposer une chambre flottante robuste qui a finalement tenue le coup contre les vents et marées infernaux du lac du Bourget. Monsieur le directeur du laboratoire, Jean-Luc, merci d'avoir toujours été à l'écoute pour toutes les questions diverses et variées que j'ai pu te poser et pour avoir, en tant que voisin de bureau, gardé ton calme en toutes circonstances... J'ai bien conscience que parfois, tu aurais apprécié posséder 2 bras en plus pour te boucher les oreilles !

Evidemment, un grand merci à tous les autres membres du LCME : Gregory, David, Violaine, Sylvie, Laurence, Bernard, Benjamin, Micheline, Anne, et les post-docs Marion C et Romain pour toutes les pauses repas et discussions partagées ! Une mention particulière pour mes autres camarades de galère mais néanmoins amis, j'ai nommé les doctorants : Toto pour les brainstormings plus ou moins scientifico-centrés et la construction de sapin de Noël, Fabrice pour tes idées farfelues mais ingénieuses et ton optimisme à toute épreuve, Mathieu pour tes coups de mains au labo (bon courage pour ta VAE doctorant !) et bien sur Clairion

pour votre (vos) bonne(s) humeur(s) (j'en deviens schizophrène) qui ont illuminé ces 2 dernières années passées au laboratoire ! En parlant de schizophrénie, je souhaite remercier Piyouyou grâce à qui j'ai appris à garder mon calme en toute circonstance... Sans oublier ceux qui sont partis trop tôt : Imed, félicitations pour ton post-doc et bonne continuation pour ton projeeet, JC, Florie et Johanna, merci pour ces moments (certes courts) mais bien sympas passés ensemble !

Un grand merci également à Victor Frossard pour ton aide et les discussions sur les aspects modélisations et statistiques sur R, même en plein mois d'août, à Sébastien Cachera et JérémY Raphy d'avoir facilité la collaboration avec les pêcheurs du lac ainsi que l'accès au bateau et pour les cafés partagés ensemble au CISALB. Je souhaite remercier Valérie Hamelet pour les analyses scalimétriques des écailles d'ombles et les pêcheurs amateurs et professionnels qui ont accepté de m'approvisionner gracieusement en poissons même en période de disette...

« Mais on risque rien à se baigner dans le lac du Bourget ? », « Et si on mange de l'omble chevalier du lac, est-ce qu'on va finir avec 3 yeux ? » Merci à mes amis qui ont été parmi les rares personnes ces trois dernières années à me poser des questions auxquelles j'ai pu répondre sans sourciller. Merci pour tous les moments partagés qui m'ont permis de m'échapper un peu du quotidien lorsque celui-ci se faisait plus difficile !

Enfin, je souhaite bien évidemment remercier ma Famille avec un grand F qui a su être là quand il le fallait et m'a apporté son soutien sans faille durant ces trois années. Ne serait-ce que le temps d'un weekend, les moments passés parmi vous dans mes montagnes natales ont toujours eu le goût de vacances et de petit paradis...

A mes grands-parents,



<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1 : Dynamiques environnementales des PCB en milieu lacustre</b>	<b>17</b>
A. Les flux gouvernant la dynamique des PCB dans les écosystèmes lacustres	17
B. La volatilisation : moteur de la décontamination naturelle des PCB dans les lacs	23
C. Les mécanismes et les facteurs régissant l'imprégnation aux PCB des espèces piscicoles	32
D. Le lac du Bourget	40
<b>Chapitre 2 : Bilan de masse et dynamique des PCB au sein de l'écosystème aquatique du lac du Bourget</b>	<b>47</b>
A. Introduction	47
B. Stratégie d'étude	49
C. Résultats	59
D. Conclusion	71
<b>Chapitre 3 : Décontamination naturelle du lac du Bourget par volatilisation</b>	<b>77</b>
A. Introduction	77
B. Stratégie d'étude	77
C. Résultats	78
D. Conclusion	102
<b>Chapitre 4 : Mécanismes, et facteurs environnementaux responsables de l'imprégnation aux PCB des poissons du lac du Bourget.</b>	<b>107</b>
A. Introduction	107
B. Stratégie d'étude	110
C. Résultats	115
D. Conclusion	137
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>141</b>
<b>Références</b>	<b>147</b>
<b>Annexe 1</b>	<b>167</b>
<b>Annexe 2</b>	<b>177</b>
<b>Annexe 3</b>	<b>185</b>
<b>Annexe 4</b>	<b>195</b>
<b>Tableau des figures</b>	<b>203</b>
<b>Table des tableaux</b>	<b>207</b>
<b>Communications scientifiques internationales et nationales</b>	<b>209</b>
<b>Glossaire</b>	<b>211</b>



## Introduction générale

---

La publication de l'ouvrage *Silent Spring* de Rachel Carson dès les années 1960 a permis une prise de conscience, au sens large, de la société et de la communauté scientifique de l'impact de certains composés chimiques sur l'environnement. De plus, les avancées technologiques des méthodes d'analyses ont permis l'identification de ces composés à des niveaux auparavant indétectables. Ainsi, des impacts sur l'environnement et sur le biote dues aux pollutions par des composés organiques persistants ont très vite été observés. En 2004, 152 pays signent la convention de Stockholm visant l'interdiction de 12 Polluants Organiques Persistants (POP) considérés comme très dangereux pour l'environnement, dont les Polychlorobiphényles (PCB). Ces molécules exclusivement synthétisées par l'Homme sont composées de deux cycles phénoliques comportant de 1 à 10 atomes de chlore. Ainsi, sont recensés théoriquement 209 congénères mais seulement 130 ont été synthétisés pour les différents mélanges commercialisés à travers le monde. Ces composés sont produits massivement dès 1929 par Monsanto® aux Etats-Unis sous le nom d'Aroclor et par Prodelec® en France sous le nom de Pyralène. De par leurs propriétés remarquables et leur coût de production relativement peu élevé, les PCB sont alors utilisés dans de nombreux secteurs industriels, majoritairement en tant qu'isolants diélectriques et fluides caloporteurs dans les transformateurs électriques, mais aussi comme fluides hydrauliques, ou dans les vernis, peintures et plastiques. Certains travaux font même mention de leur utilisation pour la conception de mastics pour empreintes dentaires, de « chewing-gum » et de vernis à ongles (Amiard, Meunier, et Babut 2016).

Les premiers effets toxiques des PCB sur l'homme sont recensés très tôt, notamment chez les travailleurs de l'industrie régulièrement exposés à ces composés, puis, suite à plusieurs cas de contamination alimentaire. L'accident de Kyushu (Japon, 1968) et l'empoisonnement de masse qui s'en est suivi est l'exemple le plus dramatique. Suite à une fuite de liquide contenant des PCB dans le circuit de production d'huile de riz, plus de 14000 personnes seront empoisonnées par la consommation de cette huile. Les symptômes incluront des développements de chloracné, des pigmentations de la peau et des muqueuses, des maux de têtes et des toux violentes. Malgré les répercussions de cet accident au niveau mondial, l'histoire se répètera à nouveau à Taiwan lorsqu'un cas similaire se produit, quelques années plus tard en 1979. Cependant, ces signaux d'alertes conduiront les nombreux pays synthétisant des PCB à stopper leur production dans les années 1970 - 1980. La Suède, la Norvège et le Japon seront les premiers à bannir ces composés en 1971 - 1972 suivis par les Etats-Unis en 1977. La France sera parmi l'un des derniers états membres de l'OCDE à interdire toute fabrication en 1987 (Amiard, Meunier, et Babut, 2016) tandis que la production se poursuivra en Russie jusqu'en 1993 (AMAP report 2000).

Depuis la prise de conscience de la nocivité des PCB, de nombreuses études portant sur leurs effets toxiques ont été mises en œuvre. Des expériences sur des cultures cellulaires et des

animaux ont permis de mettre en évidence les mécanismes d'actions des PCB comme inducteurs d'effets neurotoxiques, neurocomportementaux, mais encore comme promoteurs de stress oxydant et de cancérogénèse (Kodavanti et Tilson 1997; Hennig et al. 2002; Winneke, Walkowiak, et Lilienthal 2002). La toxicité des PCB est dépendante de leur nombre d'atomes de chlore ainsi que de leur configuration. Les PCB « Dioxin-Like » (PCB-DL) se distinguent des PCB « Non Dioxin-Like » (PCB-NDL) car ils ont une configuration planaire qui leur donne des propriétés similaires aux molécules de dioxines. Ils ont donc la capacité de se fixer au même récepteur cellulaire (récepteur Ah) que celles-ci. Ce récepteur étant impliqué dans le développement de cellules cancéreuses, les PCB-DL sont considérés comme particulièrement toxiques (Giesy et Kannan 1998). Les études relatives à la toxicité des PCB et à leur implication dans le processus de cancérogénèse ont poussé l'IARC (International Agency for Research on Cancer) à classer les PCB comme « cancérogènes certains » (groupe 1) en 2016 (IARC 2016) alors que ces molécules étaient auparavant uniquement classées comme « cancérogènes probables » (groupe 2).

Si les effets d'expositions répétées à des fortes doses de PCB sont relativement bien identifiés, les conséquences d'une exposition chronique à de faibles doses sont aujourd'hui le centre d'intérêt principal des toxicologues qui pointent du doigt les dérèglements hormonaux engendrés par les PCB pour la faune ainsi que chez l'Homme. Les études épidémiologiques permettant de mettre en évidence les effets d'une telle exposition sur l'Homme et sa descendance nécessitent de longues années de suivi et doivent être confirmées avant qu'il ne soit possible de tirer des conclusions claires. Cependant, les premiers résultats suggèrent des effets délétères comme la modification du sex-ratio chez la descendance de mères exposées aux PCB (Hertz-Picciotto et al. 2008) et l'augmentation de la prévalence de dommages cognitifs et comportementaux (Lai et al. 2002), notamment chez les jeunes enfants (Naffrechoux 2015). Récemment, des travaux synthétisant les résultats de sept études menées en Europe pendant 15 ans ont pu montrer une relation de cause à effet entre l'exposition aux PCB de mères et un faible poids de naissances des nouveaux nés (Govarts et al. 2018).

La contamination aux PCB de la population résulte principalement de l'exposition à des aliments contaminés tandis que l'exposition par voie respiratoire et cutanée est considérée comme relativement faible (hors cas particuliers). Ainsi, la contamination aux PCB de l'environnement peut se traduire par une contamination importante de nombreuses espèces animales fortement bioaccumulatrices (poissons, gibiers) potentiellement consommées par l'Homme (Anses 2011; Amiard, Meunier, et Babut 2016).

Les problématiques sanitaires liées à la contamination des milieux par les PCB sont renforcées par les propriétés particulières de ces composés (persistance dans l'environnement, volatilité), favorables à une contamination globale et durable. Leur long temps de demi-vie (3 à 500 jours dans l'air, 3 à 38 ans dans les sols et 60 jours à 27 ans dans l'eau (Sinkkonen et Paasivirta 2000)) selon le congénère de PCB et leur forte rémanence expliquent la présence ubiquitaire de ces composés dans l'environnement aujourd'hui encore, malgré plus de 30

années d'interdiction. Dans les sols et les sédiments, très peu de processus de dégradations ont pu être mis en évidence et seules certaines souches de bactéries et de champignons semblent capables de dégrader les PCB en conditions anoxiques (Furukawa 1982; Ruiz-Aguilar et al. 2002). Dans l'eau, les PCB sous forme particulaire rejoignent à terme le sédiment et peuvent alors être soumis aux processus de dégradation susnommés. Les PCB dissous peuvent être accumulés par les organismes aquatiques mais ce phénomène reste minoritaire face au potentiel de volatilisation des PCB qui peuvent ainsi passer de l'état dissous dans l'eau à l'état gazeux dans le compartiment atmosphérique. C'est d'ailleurs dans l'air que la dégradation des PCB est la plus efficace, les PCB étant susceptibles d'être photolysés et de subir une déchloration progressive de leurs cycles phénoliques (Totten, Eisenreich, et Brunciak 2002). Malgré cela, le temps de demi-vie des PCB dans l'atmosphère reste élevé, atteignant jusqu'à 500 jours pour les congénères les plus chlorés (Sinkkonen et Paasivirta 2000) impliquant des transferts des PCB par voie atmosphérique sur de longues distances.

Les propriétés physico-chimiques des PCB (constante de Henry =  $10 - 100 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  (Sander 2015)) leur confèrent le statut de COSV (Composés Organiques Semi-Volatils). Par conséquent, ils peuvent être volatilisés depuis les sols et les masses d'eau contaminées puis être transportés sur de longues distances dans l'atmosphère (Wania 2003; Gouin et al. 2004). Si la durée de transfert est insuffisante pour leur photolyse, ils peuvent alors être lessivés par les précipitations (pluie et neige) ou se redéposer sur les surfaces continentales. Ainsi, les PCB sont retrouvés dans tous les compartiments environnementaux, y compris dans des sites éloignés de toutes sources de contamination directe. Ils ont été récemment détectés à l'état de traces aux plus hautes latitudes, notamment au Svalbard (Arctique) (Kallenborn et al. 2010) et en Antarctique (Fuoco et al. 1996; Goerke et al. 2004; Hao et al. 2019).

Malgré leur faible solubilité dans l'eau ( $0,005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour les dècachlorobiphényles et les monochlorobiphényles respectivement (Li et al. 2003)), les PCB sont susceptibles d'être adsorbés sur les particules en suspension dans l'eau, a fortiori si celles-ci sont principalement composées de matière organique (coefficient de partition matière organique/eau  $\log K_{om} = 3.1 - 6.7$  (Chiou, Porter, et Schmedding 1983)). Ainsi, dans les écosystèmes marins et lacustres les PCB peuvent être retrouvés en quantités importantes (plusieurs centaines de  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) dans les matières en suspension ainsi que dans les sédiments. Cependant, la problématique de la contamination aux PCB des écosystèmes aquatiques résulte surtout du fait que les PCB dissous dans l'eau sont bio-disponibles. Par conséquent, ces PCB peuvent être accumulés dans les graisses des organismes aquatiques par le mécanisme de bioconcentration (accumulation dans l'organisme des PCB dissous dans l'eau) et/ou de bioamplification (accumulation dans l'organisme des PCB contenus dans les proies). Ainsi avec un coefficient de partage Octanol-Eau très élevé ( $\log K_{ow} = 4.3-8.3$ ), une faible quantité de PCB bio-disponibles dans l'eau est suffisante pour que les quantités accumulées dans les organismes aquatiques se révèlent problématiques.

Les PCB sont aujourd'hui considérés comme des « legacy contaminants », des contaminants hérités d'une génération antérieure dont les effets sont toujours d'actualité. Malgré

l'interdiction de l'usage des PCB et les efforts de décontamination des zones polluées, de nombreux écosystèmes aquatiques restent aujourd'hui dans une situation préoccupante avec des concentrations en PCB importantes, soulevant ainsi de nombreuses problématiques. Les PCB sont ubiquitaires dans l'environnement et mobilisent les scientifiques qui mènent de nombreux travaux de recherches sur leurs sources, devenir et impacts dans les différents compartiments environnementaux. Si la contamination des écosystèmes terrestres mérite également d'être étudiée en profondeur, ce travail de thèse se concentrera sur les écosystèmes aquatiques et particulièrement sur les écosystèmes lacustres avec comme principaux éléments de contexte :

- La pollution des écosystèmes lacustres et les conséquences sur la gestion des lacs en terme d'utilisation de l'eau pour les activités piscicoles et de loisirs ainsi que pour l'approvisionnement en eau potable ;
- L'accumulation des PCB dans les graisses des organismes aquatiques et les potentiels impacts sur la faune aquatique ;
- L'accumulation des PCB dans les espèces piscicoles et le transfert de ces substances vers l'Homme engendrant ainsi un risque d'ordre sanitaire.

Les nombreux services rendus par les écosystèmes lacustres et les conséquences écologiques et sanitaires de la pollution aux PCB méritent que nous nous intéressions de plus près à la dynamique des PCB tant au niveau des compartiments biotiques qu'abiotiques qui composent ces écosystèmes. La compréhension des mécanismes impliqués dans cette dynamique permettra une meilleure appréhension du devenir des PCB (et plus largement des Polluants Organiques Persistants) dans ces milieux aquatiques.

Ce travail a permis dans un premier temps d'**identifier les flux principaux dirigeant la dynamique des PCB dans les lacs périalpins.**

Après une étude approfondie de la littérature dans le premier chapitre, le second chapitre présente le bilan de masse des PCB dans l'écosystème du lac du Bourget effectué pour la période 2013-2018. Une approche de terrain permettant l'évaluation de la contamination des différents compartiments du lac a été privilégiée. La modélisation des échanges aux interfaces a complété cette approche. Les résultats ont été discutés en considérant l'impact potentiel des facteurs environnementaux tels que le changement climatique ou la modification de l'état trophique de l'écosystème. Le bilan de masse a permis d'apporter de nouvelles connaissances au regard de l'écodynamique des PCB dans les lacs périalpins. La volatilisation des PCB a été identifiée comme un des flux majoritaires responsable de la décontamination de la colonne d'eau. La modélisation de ce flux est dépendante de nombreux paramètres, sources d'incertitudes rendant l'évaluation de la volatilisation des PCB difficile.

Ce constat a justifié le second volet de cette thèse qui a consisté à **évaluer les modèles ou mesures pertinents pour une détermination fiable de la volatilisation des PCB à l'interface air/eau.** De nouveau, une approche de terrain permettant d'obtenir les données nécessaires pour modéliser les flux de PCB à l'interface air/ eau a été mise en place. Parallèlement, une chambre à flux s'appuyant sur les méthodes d'échantillonnage passif a été développée au

laboratoire puis expérimentée sur le lac du Bourget afin de permettre la mesure directe du flux de volatilisation de PCB à l'interface. Les résultats obtenus à l'aide de la modélisation et de la chambre à flux ont été comparés et discutés dans le but d'identifier les avantages et inconvénients des différentes approches. Ces travaux ont permis de mettre en relief les différentes approches existantes avec l'approche de mesure directe via la chambre à flux pour d'estimer les flux de PCB à l'interface air/eau. Une sélection de méthodes pertinentes pour l'évaluation du flux de volatilisation de contaminants à l'interface air/eau des lacs périalpins est proposée.

Les problèmes sanitaires et environnementaux liés à la contamination du lac du Bourget par les PCB ainsi que les manques de connaissances concernant les processus de contamination de la faune piscicole des grands lacs périalpins ont justifié le troisième volet de cette thèse. Celui-ci a permis de **caractériser les facteurs environnementaux, trophiques et physiologiques responsables de la contamination aux PCB de la faune piscicole dans les lacs périalpins**. Les concentrations en PCB dans le muscle ont été mesurées pour deux espèces de poissons emblématiques du lac du Bourget : les corégones et les ombles chevaliers. Parallèlement, les caractéristiques physiologiques et trophiques ont été déterminées et ont servi à l'élaboration de modèles permettant de caractériser leurs impacts respectifs sur la contamination des poissons. Les campagnes d'échantillonnages pluriannuelles ont permis l'identification de la fluctuation saisonnière des niveaux de contamination chez le corégone, influencée par les facteurs énergétiques et trophiques des poissons. Enfin, les données de concentration en PCB de l'omble chevalier, espèce soumise à des restrictions de consommation en vigueur dans le lac du Bourget, ont été exploitées pour étudier l'évolution temporelle de la contamination de l'espèce.



## Chapitre 1 : Dynamiques environnementales des PCB en milieu lacustre \_\_\_ 17

<b>A. Les flux gouvernant la dynamique des PCB dans les écosystèmes lacustres _____</b>	<b>17</b>
I. Sources de contamination des écosystèmes lacustres _____	17
II. Les PCB dans les écosystèmes lacustres _____	19
III. Les bilans de masse PCB _____	21
<b>B. La volatilisation : moteur de la décontamination naturelle des PCB dans les lacs _____</b>	<b>23</b>
I. Les flux à l'interface air /eau : La modélisation _____	23
II. Les facteurs impactant le transfert de masse des PCB à l'interface air /eau _____	25
1. L'impact du vent _____	25
2. L'impact du phénomène de convection _____	27
3. L'impact de la pluie _____	28
4. L'impact des films de surface _____	29
III. Les incertitudes liées à la modélisation des flux de PCB à l'interface air/eau _____	29
IV. Les flux à l'interface air /eau : l'approche empirique _____	30
<b>C. Les mécanismes et les facteurs régissant l'imprégnation aux PCB des espèces piscicoles _</b>	<b>32</b>
I. Les différents mécanismes d'accumulation des PCB _____	32
1. La bioconcentration _____	33
2. La bioaccumulation _____	34
3. La bioamplification _____	34
II. Les facteurs influençant la bioaccumulation des PCB par la faune piscicole _____	35
1. Les facteurs physiologiques _____	35
2. L'influence des paramètres trophiques _____	37
<b>D. Le lac du Bourget _____</b>	<b>40</b>



# Chapitre 1 : Dynamiques environnementales des PCB en milieu lacustre

---

## A. Les flux gouvernant la dynamique des PCB dans les écosystèmes lacustres

Toutes les masses d'eau du globe sont aujourd'hui concernées par la pollution aux PCB à divers degrés. Dans les années 1980, il était estimé que 3500 tonnes de PCB (Tanabe 1985) étaient disséminées dans les eaux superficielles (fleuves et lacs) à l'échelle mondiale. Même si la contamination est globalement moins importante aujourd'hui (Amiard, Meunier, et Babut 2016), certaines masses d'eaux dont des lacs demeurent dans une situation préoccupante.

### I. Sources de contamination des écosystèmes lacustres

Les sources responsables de la contamination des lacs aux PCB sont d'origines variées. Ces sources peuvent être unique ou mixtes, directes ou indirectes et ponctuelles ou bien diffuses.

Il a été démontré que les lacs de haute altitude sont uniquement contaminés par voie atmosphérique (Nellier et al. 2015b; Meijer et al. 2006) puisque dans ces milieux isolés, aucune source directe de pollution ne peut être suspectée. Les PCB peuvent atteindre les milieux éloignés des activités anthropiques tels que les sites de haute altitude suite à un transport atmosphérique longue distance (en anglais : Longe Range Atmospheric Transport (LRAT)) (Figure 1). Ce phénomène est rendu possible par la faible dégradation des PCB dans le compartiment atmosphérique. Ainsi, la volatilisation des PCB depuis une source primaire peut être suivie d'une succession de déposition et de re-volatilisation de ces PCB alors principalement sous forme gazeuse. Ce phénomène est régulièrement appelé « Grasshopper effect » (Gouin et al. 2004) (Figure 1). Ce phénomène peut se poursuivre jusqu'à permettre la déposition des PCB dans les milieux de hautes latitudes et de hautes altitudes. Ces milieux étant exposés à des températures froides, ils limitent le processus de volatilisation et sont généralement considérés comme des puits à PCB (Wania 2003; Gouin et al. 2004).

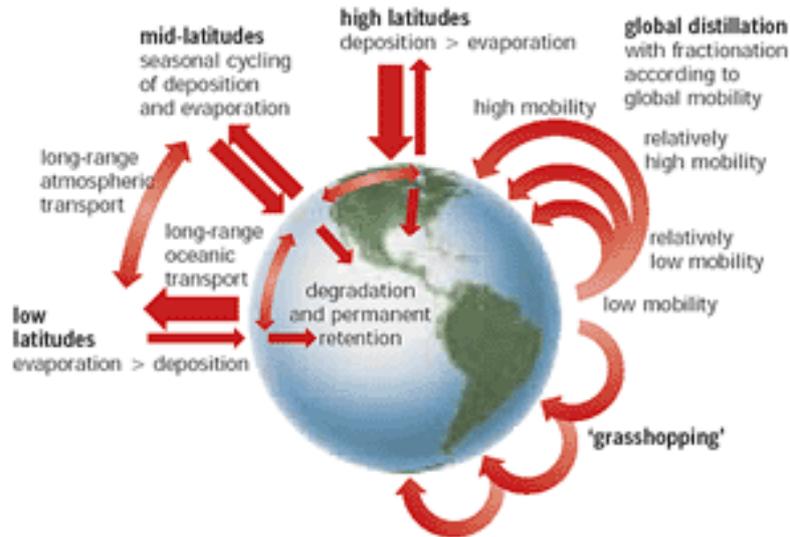


Figure 1 : Les différents mécanismes de transports des POP dans l'atmosphère (d'après Wania et Mackay (1996)).

Il a été mis en évidence qu'une grande majorité des PCB étaient retrouvés sous forme gazeuse dans l'atmosphère (~ 95 %), très peu de ces composés étant lié aux particules (Simcik et al. 1998; Tasdemir et al. 2004). Ceci peut être expliqué par la caractéristique semi-volatile des PCB qui se traduit par des pressions de vapeurs élevées (i.e.,  $1.29 \cdot 10^{-4}$  –  $3.35 \cdot 10^{-2}$  Pa, (Falconer et Bidleman 1994)).

L'incorporation des PCB gazeux dans le lac se fait par absorption due à un gradient thermodynamique favorable à la dissolution dans l'eau du lac de ces composés. Ce mécanisme sera détaillé dans la partie B de ce chapitre.

Les précipitations sous forme de pluie ou de neige permettent (i) le lessivage des particules atmosphériques sur lesquelles sont adsorbées les molécules de PCB et (ii) la dissolution de PCB gazeux dans les gouttelettes d'eau, conduisant aux dépôts humides. Ce lessivage permet l'incorporation directe de PCB dans le lac (Murphy et Rzeszutko 1977; Castro-Jiménez et al. 2008), mais aussi, dans le cas de précipitations sous forme de neige, à l'accumulation de PCB dans le manteau neigeux du bassin versant provoquant ainsi un apport indirect de PCB lors de la fonte des neiges (Meyer et Wania 2008). Le dépôt sec se caractérise par une simple déposition des PCB particulaires à la surface par l'effet de gravité. Ces dépôts sont susceptibles d'entraîner des apports directs de PCB au lac s'ils sont localisés sur la surface du lac tandis qu'ils constituent une source indirecte de contamination lorsqu'ils concernent le bassin versant puisqu'ils sont susceptibles d'être incorporés au lac par lessivage des sols. Tous les congénères de PCB ne sont pas soumis de manière similaire au transport atmosphérique dans la mesure où ce type de phénomène est dépendant de la volatilité du composé (i.e. sa pression de vapeur saturante) et de son affinité pour les particules composant l'aérosol atmosphérique caractérisée par son coefficient de partage octanol/air ( $K_{oa}$ ). De ce fait, il a été montré que les PCB à faible poids moléculaire étaient retrouvés en quantité plus importante que les PCB à

haut poids moléculaires dans les milieux soumis à la contamination aux PCB par voie atmosphérique (Wania 2003).

A l'inverse des cas particuliers des lacs d'altitudes et des lacs éloignés de toute source directe de PCB, de nombreux lacs (notamment les grands lacs américains) sont soumis à une pollution aux PCB multi-sources (Jeremiason, Hornbuckle, et Eisenreich 1994; Guo et al. 2017;). S'ils sont également susceptibles d'être impactés par un apport atmosphérique de PCB, leur proximité avec les espaces urbains et industriels les expose aussi à des apports directs de PCB par ruissellement d'eaux contaminées. Certains effluents (d'origines domestique et industrielle) peuvent être captés et traités en stations de traitements des eaux usées. Cependant, les rejets de stations de traitements des eaux usées contiennent des PCB qui n'ont pas été éliminés et peuvent ainsi contribuer à l'apport de ces polluants au lac (Morris et Lester 1994; Yao et al. 2014; Urbaniak et Kiedrzyńska 2015). Les effluents domestiques sont susceptibles de contenir des PCB provenant notamment des excréctions humaines liées à l'ingestion d'aliments contaminés en PCB (Agence de l'eau RMC 2008) alors que les effluents industriels peuvent contenir des PCB d'origines très variées (Amiard, Meunier, et Babut 2016). Ainsi, il est très difficile de retracer les sources responsables de la contamination aux PCB lorsque les effluents ont atteint les lacs ou les rivières. De plus, l'origine de la contamination aux PCB est en partie due à l'utilisation d'installations et de matériaux contenant de faibles quantités de PCB ce qui rend leur identification peu aisée (INERIS 2011). Cependant, dans certains cas les « points chauds » responsables d'une contamination ponctuelle sont bien identifiés et des mesures appropriées peuvent ainsi être prises.

L'érosion des sols contaminés est un phénomène particulièrement préoccupant lorsque des « points chauds » tels que les anciens sites de production de PCB, les sites de stockage de matériel contenant des PCB ou les décharges sont concernés (Carcich et Tofflemire 1982; Binelli, Ricciardi, et Provini 2004). La mise en place de zones de décantation peut réduire l'apport de PCB aux lacs par la mise en suspension des sédiments des cours d'eau contaminés (Brunet 2007). Que ce soit par un apport ponctuel ou diffus, les PCB mobilisés par le phénomène d'érosion peuvent être liés aux particules en suspension puis dans une moindre mesure, être dissous dans l'eau. Ainsi, tous les types de PCB sont concernés par le transfert depuis la source vers le lac y compris les PCB à haut poids moléculaire ayant une forte affinité pour la matière organique (i.e. coefficient eau/matière organique :  $K_{om}$  élevé).

## II. Les PCB dans les écosystèmes lacustres

Les sources de PCB se situant majoritairement dans les régions du monde les plus anthropisées, ce sont les régions de hautes latitudes et d'altitudes extrêmes qui présentent les niveaux de contaminations aux PCB les plus faibles puisque ces sites sont exclusivement contaminés par les PCB via les dépôts atmosphériques (Carrera et al. 2002; Nellier et al. 2015). Ainsi, les sites les plus éloignés des sources de PCB sont habituellement les moins impactés et peuvent être considérés comme des sites représentatifs du « bruit de fond anthropique ». En

Antarctique, la présence de PCB a été reportée dans l'atmosphère (Tanabe, Hidaka, et Tatsukawa 1983), les sédiments lacustres et marins, et dans les sols (Fuoco et al. 1996) mais aussi dans le biote (Goerke et al. 2004). Le même constat peut être dressé pour l'Arctique bien que la contamination semble lentement décliner (Rigét et al. 2010; Hung et al. 2016). Ces faibles niveaux de contaminations sont similaires en Himalaya (Galassi, Valsecchi, et Tartari 1997; Sharma et al. 2015).

Les lacs d'altitudes sont également impactés par le dépôt atmosphérique des PCB et les mesures dans l'eau révèlent des niveaux de concentrations faibles de l'ordre de dizaines de picogrammes par litres dans différents lacs européens tels que le lac Redo (Espagne) (Grimalt et al. 2001; Fernández, Carrera, et Grimalt 2005), le lac L'Adové (Slovaquie) (Fernández, Carrera, et Grimalt 2005), le lac de la Muzelle et le lac de Plan-Vianney (France) (Nellier et al. 2015b) ainsi que dans 18 autres lacs d'altitudes européens (Grimalt et al. 2001).

Sous nos latitudes et à altitude moindre, les services rendus par les lacs sont particulièrement nombreux. En tant que sources d'approvisionnement en eau potable et ressources pour la pêche, ces écosystèmes lacustres font l'objet de suivis réguliers de la qualité de l'eau. Pour cette raison, de nombreuses études visant à déterminer le degré de contamination en PCB de ces écosystèmes ont été menées. Dans cette optique, les grands lacs américains ont fait l'objet de nombreuses études dès les années 1970 suite à une forte contamination par les PCB d'origine industrielle. A cette époque, les premières mesures ont montré des concentrations dans l'eau très élevées, de l'ordre de 1 à 100 ng  $\Sigma 209\text{PCB.L}^{-1}$  dans le lac Michigan et le lac Supérieur (Hornbuckle et al. 2006). Avec l'interdiction de la production des PCB en 1979 aux Etats-Unis, les apports aux lacs ont été significativement réduits (Hornbuckle et al. 2006). Toutefois, le niveau de contamination semble atteindre un plateau qui ne permet pas de satisfaire les niveaux de contamination recommandés par l'US-EPA permettant la protection de la faune aquatique (i.e. 170 pg  $\Sigma 209\text{PCB.L}^{-1}$ ) (Agency for Toxic Substances and Disease Registry 2000). Alors que Liu et al. (2016) fait état de concentrations de PCB dissous dans l'eau satisfaisants pour les lacs Ontario et Erie (34 pg  $\Sigma 29\text{PCB.L}^{-1}$  et 31 pg  $\Sigma 29\text{PCB.L}^{-1}$ , respectivement), d'autres études ont récemment relevé des concentrations comprises entre 100 et 1000 pg.L<sup>-1</sup> (selon le nombre de congénères considérés) pour les lacs précités ainsi que pour les lacs Michigan, Supérieur et Huron (Streets et al. 2006; Ueno et al. 2008; Oliveira et al. 2011; Venier et al. 2014).

En Europe, certains lacs périalpins français, italiens et franco-suisses ont également subi d'importantes pollutions aux PCB à partir des années 1950. De la même manière que pour les grands lacs américains, les concentrations sont aujourd'hui sur le déclin (Provini et al. 1995; Loizeau et al. 2016). Cependant, si peu de mesures de concentrations de PCB dissous dans l'eau ont été réalisées, les fortes teneurs dans les sédiments et dans les organismes aquatiques du lac Léman (Thomas, Vernet, et Frank 1983; Loizeau et al. 2016), du lac Majeur (Binelli, Ricciardi, et Provini 2004; Guzzella, Roscioli, et Binelli 2008), du lac Lugano (Guzzella et al. 2018) et du lac de Come (Bettinetti et al. 2016) montrent que ces écosystèmes nécessitent toujours une surveillance vigilante.

La mesure de concentrations de PCB dans une matrice (i.e. sédiment, eau) est un indicateur utile, permettant d'avoir une idée globale de l'état de pollution de l'écosystème étudié. Cependant, la dynamique des PCB dans l'ensemble de l'écosystème lacustre est complexe et les mesures de concentrations dans un seul compartiment ne sauraient être suffisantes pour connaître le devenir (et prévoir l'impact) de ces polluants dans les différents compartiments biotiques et abiotiques de l'écosystème. Afin d'appréhender la dynamique des PCB et leur devenir dans le milieu lacustre, la mesure des niveaux de contaminations dans les différents compartiments et la réalisation d'un bilan de masse permettent d'identifier les stocks et les flux majoritaires entre ces compartiments.

### III. Les bilans de masse PCB

Les bilans de masse de PCB dans les écosystèmes lacustres permettent d'identifier les principaux mécanismes régissant les flux de PCB (flux entrants et flux sortants) pour prédire l'évolution de la contamination. Si la caractérisation et la quantification des apports directs de PCB sont relativement aisées à mettre en place à l'aide de prélèvements différenciés sur le terrain : dépôts atmosphériques, apports des affluents et des rejets en zone urbaine, les mécanismes régissant le transfert de PCB aux interfaces entre les différents compartiments (air – eau - sédiment) sont complexes et nécessitent l'utilisation de modèles basés sur la théorie thermodynamique des échanges.

La réalisation de bilans de masse requiert de nombreuses données expérimentales permettant une estimation précise des flux. De par cette nécessité, un nombre limité d'études de bilan de masse de PCB dans les écosystèmes lacustres ont été réalisées. Parmi les travaux réalisés dans les grands lacs américains, des études poussées ont été réalisées pour le lac Michigan dans le cadre du « Lake Michigan Mass Balance Project » (Rossmann 2006). Dans les années 1970, les apports de PCB au lac étaient majoritairement contrôlés par les dépôts atmosphériques des PCB présents en forte concentration dans l'air de l'agglomération de Chicago (Rossmann 2006). Un flux d'apports atmosphériques d'environ  $4500 \text{ kg } \Sigma 209\text{PCB} \cdot \text{an}^{-1}$  a pu être estimé. L'échange des PCB gazeux à l'interface air/eau étaient également en faveur d'une absorption des PCB par la colonne d'eau à hauteur de  $530 \text{ kg } \Sigma 209\text{PCB} \cdot \text{an}^{-1}$ . La majorité des PCB ( $3000 \text{ kg } \Sigma 209\text{PCB} \cdot \text{an}^{-1}$ ) quittaient le lac par enfouissement naturel dans les sédiments profonds ( $> 4 \text{ cm}$  de profondeur) (Guo et al. 2017a). D'après le bilan de masse de 1994 effectué par Rossmann (2006), les dépôts atmosphériques ne contribuaient plus que pour  $1007 \text{ kg } \Sigma 209\text{PCB} \cdot \text{an}^{-1}$  mais étaient toujours trois fois plus élevés que les apports des affluents ( $379 \text{ kg } \Sigma 209\text{PCB} \cdot \text{an}^{-1}$ ). En revanche les échanges gazeux à l'interface air/eau mettait en évidence une forte volatilisation des PCB dissous dans l'eau ( $5390 \text{ kg } \Sigma 209\text{PCB} \cdot \text{an}^{-1}$ ). Cet important flux de volatilisation de PCB a probablement été déclenché par la baisse de la concentration en PCB dans l'atmosphère (Rossmann 2006) provoquant des conditions thermodynamiques favorables. Le deuxième flux responsable de la décontamination du lac était l'enfouissement dans les sédiments ( $984 \text{ kg} \cdot \text{an}^{-1}$ ). Enfin, d'après le dernier bilan de masse réalisé par Guo et al. (2017), les apports atmosphériques étaient équivalents aux apports des

affluents ( $162 \text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$  et  $166 \text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$ , respectivement). La volatilisation restait le flux majoritaire pour la décontamination du lac avec  $1110 \text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$  tandis que l'enfouissement dans les sédiments représentait un flux sortant de  $406 \text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$ . Les processus internes au lac (phénomène de sédimentation des PCB liés aux matières particulaires, resuspension des PCB et diffusion des PCB depuis le sédiment) étaient à l'équilibre, quelle que soit la période (i.e. 1970, 1994 et 2017). Ces travaux menés sur une longue période mettent en lumière l'évolution des flux majoritaires contrôlant la dynamique des PCB dans cet écosystème lacustre, gouvernés par la concentration des PCB dans l'atmosphère. Dans ce cas d'étude, la baisse de la concentration en PCB dans l'air a drastiquement modifié la dynamique des PCB dans l'ensemble de l'écosystème.

Le bilan de masse des PCB réalisé par Jeremiason, Hornbuckle, et Eisenreich (1994) révèle également l'importance de la volatilisation des PCB dans le processus de décontamination du lac Supérieur puisque ce flux est environ 17 fois supérieur à l'enfouissement des PCB ( $1900$  et  $110 \text{ kg}\Sigma 209\text{PCB}\cdot\text{an}^{-1}$ , respectivement). Tout comme dans le cas du lac Michigan en 2017, les apports au lac étaient également répartis entre dépôt atmosphérique et apports par les affluents. L'étude réalisée en 1988 sur le petit lac Siskiwit ( $16.8 \text{ km}^2$ ) surplombant le lac Supérieur a également démontré l'importance de la volatilisation et de l'enfouissement dans le processus de décontamination tandis que les apports par les affluents étaient négligeables compte tenu de la très faible surface du bassin versant de ce lac (i.e.  $35 \text{ km}^2$ ) (Swackhamer, McVeety, et Hites 1988). Ainsi, presque la totalité des PCB entrants dans le lac provenait des dépôts atmosphériques. Un des seuls bilan de masse des PCB réalisé pour un lac de plaine à ce jour en Europe concerne le petit lac Cumbria ( $1 \text{ km}^2$ ) situé en Angleterre pour lequel les apports en PCB ont été majoritairement attribués aux affluents du fait de son important ratio « superficie du bassin versant / surface du lac » (17) tandis que la volatilisation et la sortie de l'eau à l'exutoire contribuaient dans les mêmes proportions à la décontamination du lac (Gevao, Hamilton-Taylor, et Jones 2000).

Quelques études se sont intéressées au cas particulier des lacs d'altitude, majoritairement au Canada avec le lac glaciaire Bow Lake (Blais et al. 2001) et en Europe de l'Ouest avec les lacs de Plan Vianney et de la Muzelle (France) (Nellier et al. 2015a) ainsi que le lac Redo (Espagne) (Meijer et al. 2006). De manière générale l'entrée des PCB dans ces lacs d'altitude étaient très majoritairement dues aux apports atmosphériques (dépôt + absorption gazeuse) tandis que les apports par les rivières affluentes étaient très faibles. Les mécanismes principaux de décontamination étaient associés à la volatilisation et à la sédimentation. L'écoulement à l'exutoire contribuait également, mais de manière moins importante, à la sortie des PCB des lacs.

De par leurs dissimilarités morphologiques et géographiques, les lacs d'altitudes et les lacs de plaines voient leur dynamique des contaminants gouvernée par des mécanismes différents. En effet, les lacs de hautes altitudes sont uniquement soumis aux apports de PCB provenant du transport atmosphérique tandis que les lacs de plaines voient leur contamination provenir de multiples sources, dont les contributions relatives peuvent être amenées à varier dans le

temps. De plus, les processus internes ainsi que les mécanismes de décontamination de la colonne d'eau semblent dépendants de nombreux facteurs biotiques et abiotiques spécifiques aux différents types de lacs (i.e. surface, profondeur, taille du bassin versant, taux de sédimentation, état trophique du lac...)

Les études concernant la contamination et la dynamique des PCB dans les lacs périalpins restent peu nombreuses et aucun bilan de masse n'a été réalisé à ce jour. Dans ce contexte, ces travaux de thèse ont pour vocation à dresser un bilan de masse pour apporter des éléments de réponse à la question suivante : **Quels sont les principaux flux dirigeant la dynamique des PCB dans les lacs périalpins ?**

## B. La volatilisation : moteur de la décontamination naturelle des PCB dans les lacs

La volatilisation des PCB dissous dans la colonne d'eau vers l'atmosphère est identifiée comme un flux important de décontamination naturelle des lacs d'altitude et des lacs nord-américains. Cependant, la contribution du flux de volatilisation à la décontamination des lacs péri-alpins est inconnue.

De nombreuses études se sont intéressées aux échanges gazeux à l'interface air/eau de gaz à effet de serre (i.e., CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) ou bien de composés organiques tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), les PolyBromoDiéthylEthers (PBDE), les PCB et plus récemment les (per-) PolyFluoroAlkyles (PFAS) à la fois dans les milieux marins (Liss et Slater 1974; Liss et Merlivat 1986; Donelan et Wanninkhof 2002) et dans les réservoirs d'eau douce (i.e. estuaires, lacs) (Baker et Eisenreich 1990; Achman, Hornbuckle, et Eisenreich 1993; Borges et al. 2004; Ojala et al. 2011; Rantakari et al. 2015). Afin d'estimer l'intensité de ces échanges à l'interface, l'approche par modélisation est souvent privilégiée.

### I. Les flux à l'interface air /eau : La modélisation

La grande majorité des travaux s'intéressant aux échanges de composés gazeux à l'interface air/eau cherchent à estimer (i) le sens et (ii) l'intensité du flux à l'interface. Comme expliqué par Schwarzenbach, Gschwend, et Imboden (2016), tout échange de nature physique à une interface dépend de la différence de fugacité du composé entre les deux compartiments et de la vitesse de transfert. Ainsi, dans le cas d'échange de molécules, le flux  $F_{aw}$  le flux de molécules à l'interface air /eau (mol·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>) s'écrit selon l'équation 1 :

$$F_{aw} = K_{ol} \left( \frac{C_a}{H'} - C_w \right) \quad (1)$$

Avec  $C_a$  la concentration du composé dans l'air (mol·m<sup>-3</sup>),  $C_w$  la concentration du composé dans l'eau (mol·m<sup>-3</sup>),  $H'$  la constante adimensionnelle de Henry,  $K_{ol}$  le coefficient de transfert

de masse ( $m \cdot h^{-1}$ ). Une valeur positive de  $F_{aw}$  indique une absorption des composés par la colonne d'eau tandis qu'une valeur négative indique une volatilisation vers l'atmosphère.

La concentration dans l'eau et dans l'air sont mesurées sur le terrain par échantillonnage actif ou passif, la constante de Henry est disponible dans la littérature (avec une large gamme de valeur pour un composé unique (Sander 2015)). La détermination du coefficient de transfert de masse  $K_{ol}$  représente la difficulté majeure pour l'estimation du flux.

La théorie de renouvellement de surface proposé par Higbie (1935) et reprise par Danckwerts (1951) pour estimer le  $K_{ol}$  considère un renouvellement continu d'eau et d'air au niveau de l'interface associé à un temps de résidence « r » pendant lequel l'échange gazeux du composé entre les deux compartiments est possible. Cette approche est généralement pertinente pour l'étude de système soumis à de fortes turbulences (océans, grands lacs) (Liss et Johnson 2014) permettant le renouvellement continu des deux fluides (air et eau) à l'interface.

Une autre théorie largement utilisée pour l'estimation des échanges gazeux à l'interface est la « théorie des deux films » pensée par Whitman (1962) et reprise par Liss et Slater (1974). L'objectif initial visait à estimer les échanges de  $CO_2$  à l'interface atmosphère-océan. Cette théorie suppose un échange instantané des molécules à l'interface, un mouvement des molécules uniquement dû à la diffusion dans les deux films (air et eau) et un mouvement turbulent des molécules dans le compartiment atmosphérique et dans la masse d'eau plus éloignée de l'interface (Figure 2).

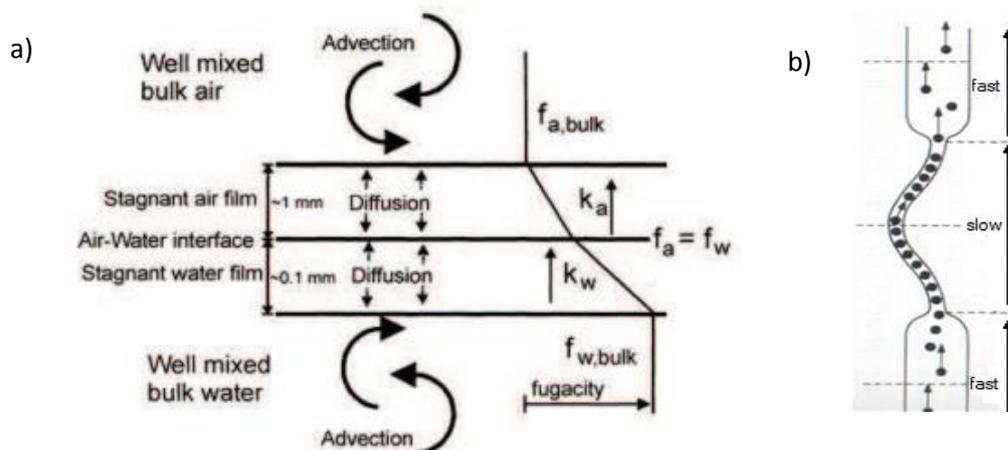


Figure 2: (a) représentation de l'interface air/eau adaptée de Harrad (2001) selon la théorie des 2 films développée par Whitman (1962) et (b) représentation schématique du mouvement des molécules dans une interface à « double goulot d'étranglement » d'après Schwarzenbach, Gschwend, et Imboden (1993).

Le transfert de masse d'un composé d'un compartiment à un autre est uniquement limité par le phénomène de diffusion dans les deux films (air et eau). L'échange à l'interface est supposé immédiat et la turbulence des fluides de part et d'autre de ces deux films est favorable au transfert rapide des composés où aucune résistance au mouvement des molécules n'est imposée (Figure 2a). L'image permettant d'illustrer cette théorie est celle du « double goulot d'étranglement » (Figure 2b) qui permet de représenter de manière simple le mouvement des molécules dans les compartiments atmosphériques et aquatiques et les films interfaciaux. Le

coefficient de transfert de masse totale ( $K_{ol}$ ) est dépendant des propriétés de la molécule (i.e. constante de Henry, poids moléculaire, hydrophobicité) et influencée par les turbulences qui peuvent affecter l'épaisseur des deux films.  $K_{ol}$  est donc dépendant de la conductance du transfert de masse dans l'air ( $K_a$  en  $m \cdot h^{-1}$ ) et dans l'eau ( $K_w$  en  $m \cdot h^{-1}$ ) comme décrit dans l'équation 2 dans laquelle l'inverse de la conductance de transfert correspond à la résistance au transfert de masse (Schwarzenbach, Gschwend, et Imboden 1993):

$$\frac{1}{K_{ol}} = \frac{1}{K_a H'} + \frac{1}{K_w} \quad (2)$$

Dans la plupart des situations, le transfert de masse d'un composé est contrôlé par une seule des deux phases (Schwarzenbach, Gschwend, et Imboden 1993). A titre d'exemples, le coefficient de transfert de masse ( $K_{ol}$ ) de  $H_2O$  à l'interface air/eau sera uniquement contrôlée par la conductance du transfert de masse dans la phase gaz ( $K_a$ ). Le coefficient de transfert de masse de  $O_2$  sera uniquement contrôlée par la conductance de transfert de masse dans la phase liquide ( $K_w$ ) (Schwarzenbach, Gschwend, et Imboden 1993) du fait de la très forte volatilité de  $O_2$  (i.e.,  $H'$  (25°C) = 31.1 (Sander 2015)). Les constantes de Henry des PCB étant relativement élevées (i.e.,  $H'$  (25°C) = 0.01 – 0.02 (Sander 2015)), la résistance au transfert de masse dans la phase gazeuse est négligeable par rapport à la résistance au transfert en phase aqueuse (i.e.  $K_a / K_w < 10^{-3}$ ) (Schwarzenbach, Gschwend, et Imboden 2016). Ainsi le coefficient de transfert de masse ( $K_{ol}$ ) des PCB est uniquement contrôlé par la phase aqueuse.

## II. Les facteurs impactant le transfert de masse des PCB à l'interface air /eau

Le transfert de masse à l'interface air / eau est influencé par la turbulence de la masse d'eau ou d'air qui modifie l'épaisseur des films interfaciaux impactant ainsi  $K_a$  et  $K_w$  (Figure 2). Plusieurs facteurs tels que le vent, les phénomènes de convection, la température, la pluie ou encore la présence de films lipidique de surface ont pu être identifiés comme susceptibles de perturber le transfert de masse.

### 1. L'impact du vent

En soufflant sur la surface de l'étendue d'eau le vent perturbe inévitablement l'interface air/eau. De cette manière l'action du vent peut réduire l'épaisseur du film gazeux mais également induire de la turbulence dans la masse d'eau (Wanninkhof 2014). Lors de vents relativement faibles (ne provoquant pas de vagues déferlantes) le phénomène de «micro vagues» (i.e. microbreaking waves en anglais) a été mis en évidence à la surface de l'eau et les turbulences associées ont été identifiées comme impactant largement le transfert à l'interface (Figure 3) (Jessup, Zappa, et Yeh 1997; Zappa, Asher, et Jessup 2001). En effet, Zappa et al. (2004) ont démontré que pour des vents de 4,2 à 8,3  $m \cdot s^{-1}$  l'effet des «micro vagues» pouvait augmenter le coefficient de transfert de masse ( $K_{ol}$ ) d'un facteur 3,4. De plus, les «micro vagues» contribueraient directement jusqu'à 75 % au transfert de masse pour les vitesses de vents citées ci-dessus (Zappa et al. 2004).

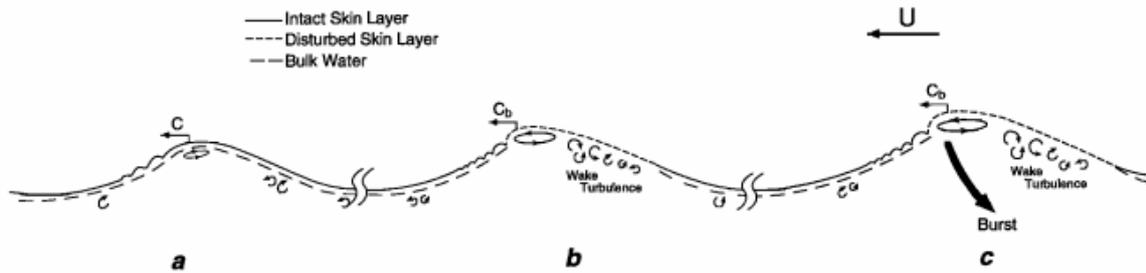


Figure 3 : Représentation schématique de la formation de «micro vagues» et de l'induction de la turbulence associée (Jessup, Zappa, et Yeh 1997).

Des vents supérieurs à  $10 \text{ m.s}^{-1}$  sont susceptibles de créer des perturbations suffisamment importantes pour que des vagues déferlantes soient observées. Le phénomène de déferlement entraîne l'incorporation de nombreuses bulles d'air sous la surface de l'eau. Ainsi la surface d'échange à l'interface est considérablement augmentée permettant un transfert plus efficace des composés dissous qu'une simple interface lisse (Liss et Johnson 2014). Les vitesses de vents nécessaires pour que ce phénomène se produise sont régulièrement rencontrées à la surface des océans mais uniquement de manière sporadique à la surface des lacs périalpins.

Devant l'importance grandissante de l'étude de gaz à effet de serre dans un contexte de changement climatique, de nombreuses études se sont intéressées au  $\text{CO}_2$ , dont le flux à l'interface air/eau est uniquement contrôlé par la phase aqueuse (i.e.,  $H'(\text{CO}_2 \text{ à } 25^\circ\text{C}) = 1.2$  (Sander 2015)). D'autres auteurs ont également utilisé des traceurs radioactifs naturels tels que le  $^3\text{He}$  ainsi qu'un traceur chimique, le  $\text{SF}_6$  (Watson, Upstill-Goddard, et Liss 1991; Nightingale et al. 2000). Les résultats de ces études ont été en grande majorité repris récemment par les travaux de Johnson (2010) (Figure 4)

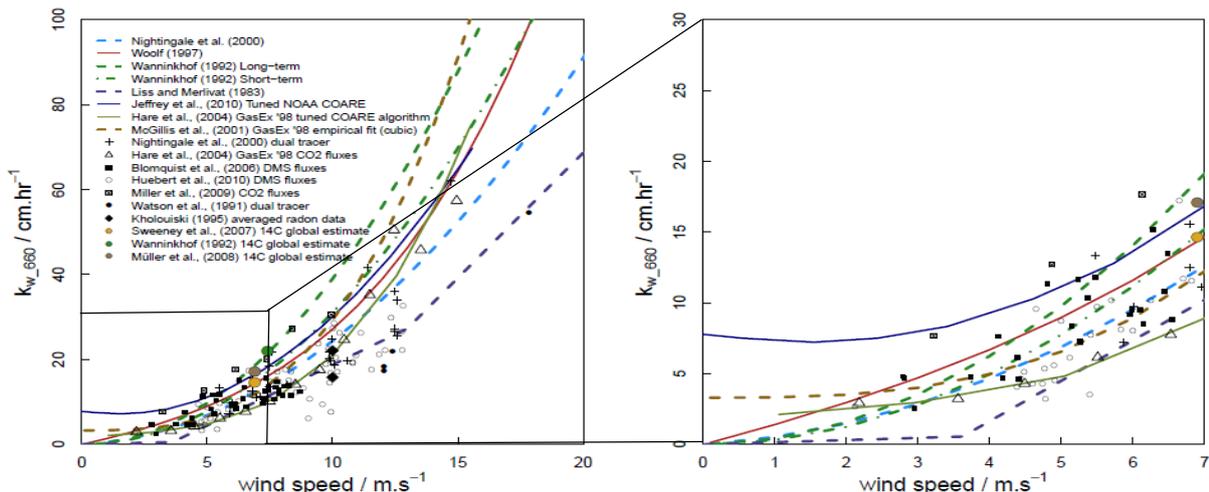


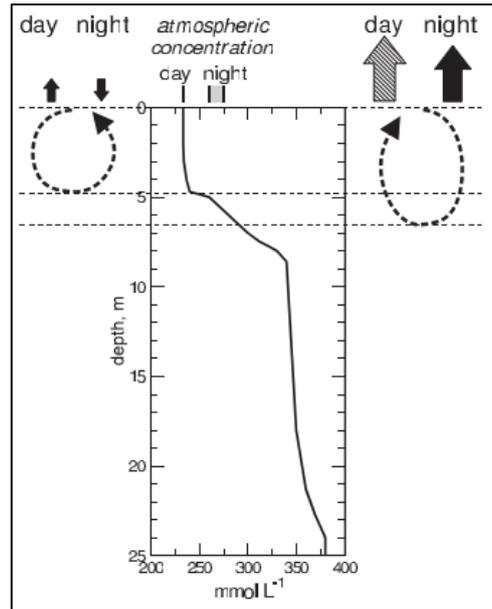
Figure 4: Comparaison des principales observations et modélisations de l'augmentation de la conductance de transfert de masse dans l'eau ( $K_w$ ) normalisé pour le  $\text{CO}_2$  (nombre de Schmidt = 660) en fonction de la vitesse de vent parues dans la littérature d'après Johnson (2010).

Il est important de noter que pour des vitesses de vent comprises entre 5 et 10  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  qui sont largement rencontrées dans les grandes étendues d'eau (i.e. grands lacs américains, mers et océans), les différents modèles s'accordent relativement bien et ne varient pas plus que d'un facteur d'environ 2. Cependant, les modèles divergent de manière significatives (jusqu'à un facteur 10) pour des vitesses de vent inférieures à 5  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figure 4). Ceci s'explique en partie par le fait que peu de mesures soient réalisées pour ces faibles vitesses de vent et la nécessité d'extrapolation des résultats afin de couvrir cette fourchette de valeur.

La divergence des modèles peut également partiellement s'expliquer par le type d'expérience réalisée (i.e. évaporation de  $\text{SF}_6$  et  $^3\text{He}$  en conditions réelles, modélisations, mesures de coefficient de transfert de masse de  $\text{CO}_2$  en tunnel à vent, ...) pouvant mener à des résultats différents. Néanmoins, la prédiction du coefficient de transfert de masse uniquement en fonction du vent et de son action sur l'interface est sujette à caution puisque d'autres facteurs (convection, pluie, films de surface, ...) sont susceptibles d'impacter le  $K_w$ , particulièrement pour les systèmes aquatiques exposés à des vitesses de vents faibles (Vachon, Prairie, et Cole 2010; Vachon et Prairie 2013; Schwarzenbach, Gschwend, et Imboden 2016).

## 2. *L'impact du phénomène de convection*

Dans les masses d'eau (et particulièrement les lacs) exposés à des vents faibles, le phénomène de convection apparaît lorsque la surface de l'eau subit une perte de chaleur entraînant l'eau plus froide et plus dense vers le fond, créant ainsi des cellules convectives. Ce phénomène peut varier selon le type de lac (il est plus important pour les lacs de petite taille) et la saison (avec un maximum en fin d'été et à l'automne) (Read et al. 2012). Eugster et al. (2003) ont pu montrer qu'en cas de vents faibles ( $< 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) la convection pénétrante, c'est-à-dire la convection sollicitant les eaux métalimniques, entraînent les eaux plus concentrées en  $\text{CO}_2$  vers la surface et augmente ainsi d'un facteur 5 le flux de  $\text{CO}_2$  vers l'atmosphère (Figure 5). Cependant dans le cas de convection non-pénétrante, aucune augmentation de flux n'est observée.



**Figure 5: Représentation schématique du phénomène de convection non-pénétrante (gauche) et pénétrante (droite). Les lignes horizontales en pointillés représentent les limites supérieures et inférieures du métalimnion. Le panneau central représente un profil de concentration théorique. Une convection non pénétrante ne permet pas d'atteindre les eaux plus concentrées en profondeur à l'inverse d'une convection pénétrante permettant le brassage, la mobilisation d'eaux riches en gaz dissous et l'augmentation du flux à l'interface air/eau (Eugster et al. 2003)**

Jurado et al. (2007) ainsi que Dueri, Castro-Jiménez, et Zaldívar (2009) ont établi que la distribution verticale des PCB dans la colonne d'eau est hétérogène lors de la stratification thermique du lac, avec des concentrations plus fortes proches de la surface et à proximité du sédiment. Ainsi, lorsque les conditions sont réunies pour que le phénomène de convection se produise, il est envisageable que le transfert de masse des PCB et par conséquent le flux soient impactés.

### 3. L'impact de la pluie

La pluie est également un facteur influençant le transfert de masse à l'interface puisque l'impact de chaque goutte avec la surface du lac engendre une perturbation faisant ainsi augmenter la turbulence et donc la vitesse de transfert de masse  $K_w$ . Plusieurs expérimentations en laboratoire utilisant des gaz traceurs comme le  $SF_6$  ainsi que l' $O_2$  ont pu démontrer une forte augmentation de la vitesse de transfert de masse avec la simulation de fortes pluies (i.e.  $7 - 120 \text{ mm.h}^{-1}$ ) (Ho et al. 2000; Ho et al. 2004; Zappa et al. 2009). Cependant, l'applicabilité des expérimentations menées dans des bassins artificiels sous conditions contrôlées à des lacs ou des océans est sujette à précaution. En effet, la grande majorité des expérimentations ont été réalisées avec des taux de précipitations très importants ( $> 13 \text{ mm.h}^{-1}$ ) qui sont rarement rencontrés dans les systèmes naturels, et encore moins dans les zones tempérées à nos latitudes. Ainsi, Il est probable que l'impact de la pluie soit bien moins important pour des taux de précipitations plus faibles. De plus, l'impact des précipitations a

été étudié indépendamment des autres facteurs susceptibles d'influencer la vitesse de transfert de masse dans ces études. Ainsi, l'effet cumulatif de ces facteurs n'est pas établi (Liss et Johnson 2014). De fortes vitesses de vent (i.e.  $> 11 \text{ m.s}^{-1}$ ) pourraient diminuer la contribution relative de l'effet des précipitations sur le coefficient de transfert de masse (Harrison et al. 2012).

#### 4. *L'impact des films de surface*

La formation de films de surface est fréquente dans les océans et les lacs. Cette fine couche ( $< 1 \text{ mm}$ ) présente au niveau de l'interface peut être d'origines diverses mais elle est principalement composée de matière organique (i.e. acide gras, lipides et protéines) (Hardy 1982). Les films de surface peuvent impacter l'échange de gaz de deux manières (McKenna 2000). Ils peuvent former une monocouche au niveau de la surface qui agit ainsi comme une barrière physique au niveau de l'interface et peut induire une résistance pour le transfert de masse. Ces films de surface peuvent également modifier l'hydrodynamique à la surface en formant une couche moins sensible aux perturbations engendrées par le vent. Ainsi la turbulence au niveau de la surface s'en trouvera diminuée. Le film de surface est majoritairement composé de molécules hydrophobes (Hardy 1982) et les PCB peuvent avoir tendance à s'accumuler dans celle-ci. Ainsi, le film de surface peut à la fois diminuer le transfert en altérant l'hydrodynamique de la surface mais aussi l'augmenter en piégeant les PCB à la surface faisant ainsi augmenter leur concentration proche de l'interface et donc favoriser leur volatilisation. Wurl, Karuppiah, et Obbard (2006) ont pu montrer que pour des vents faibles ( $< 3-4 \text{ m.s}^{-1}$ ) le film de surface n'était pas dispersé et pouvait impacter le flux de PCB à l'interface air/eau. Les auteurs ont calculé le flux de PCB à l'interface selon deux méthodes. L'une utilise le modèle des deux films de Whitman original (Whitman 1962) et l'autre un modèle modifié tenant compte de la présence d'un film de surface (et donc du fait que les PCB soit en plus forte concentration dans le film de surface, proche de l'interface). Leurs résultats suggèrent un flux de volatilisation jusqu'à 15 fois plus élevé pour les congénères les plus hydrophobes lorsque le film de surface est pris en compte dans le calcul. Ces résultats sont toutefois discutables puisque la volatilisation depuis le film de surface a été estimée à l'aide du modèle de Whitman valable pour caractériser la volatilisation depuis l'eau, ne prenant pas en compte la composition lipidique particulière du film de surface.

### III. Les incertitudes liées à la modélisation des flux de PCB à l'interface air/eau

Le modèle des deux films de Whitman (1962) repris par Liss et Slater (1974) est le modèle le plus largement utilisé par la communauté scientifique pour quantifier les transferts de POP à l'interface air/eau en raison de sa simplicité d'exécution et du peu de mesures de terrain nécessaires à sa mise en œuvre (Achman, Hornbuckle, et Eisenreich 1993; Hornbuckle et al. 1994; Gevao, Hamilton-Taylor, et Jones 2000; Fang et al. 2012; Liu et al. 2016). Les paramètres

et constantes nécessaires disponibles dans la littérature (i.e. constantes de Henry, coefficients de partition) imposent de ne mesurer que la température (air et eau), la vitesse du vent et la concentration des PCB dans les compartiments air et eau. Ce modèle de Liss et Slater (1974) est donc choisi comme référence pour l'estimation des flux à l'interface air/eau du lac du Bourget.

L'utilisation de ce modèle nécessite le coefficient de transfert de masse ( $K_{oi}$ ) et donc de déterminer la conductance du transfert de masse dans la phase gazeuse ( $K_a$ ) mais surtout dans la phase aqueuse ( $K_w$ ). Comme vu précédemment (paragraphe 1, partie II), la plupart des données disponibles dans la littérature concernent le  $CO_2$  pour lequel de nombreuses études ont mis en relation la conductance de transfert de masse dans l'eau ( $K_w$ ) en fonction de la vitesse de vent. Des expérimentations concernent également d'autres molécules (i.e.  $CO_2$ ,  $SF_6$ ,  $^3He$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ). Aussi, des extrapolations doivent être faites afin d'appliquer les relations valables pour ces molécules à tout autre type de composé (i.e. PCB) (Liu, Wang, McDonough, Khairy, Muir, et Lohmann 2016). Les valeurs de constantes de Henry des PCB disponibles dans la littérature peuvent varier de plusieurs ordres de grandeurs (Burkhardt et al. 1990; Sander 2015). La détermination approximative des valeurs de  $K_w$  et le choix des valeurs de constantes de Henry utilisées pour le modèle peuvent influencer de manière significative la valeur de flux obtenue, poussant de nombreux auteurs à remettre en question l'utilisation d'un tel modèle pour le calcul de flux de PCB à l'interface air/eau (Bidleman et McConnell 1995; Totten et al. 2003; Sandy et al. 2012; Liu et al. 2016).

#### IV. Les flux à l'interface air /eau : l'approche empirique

L'approche empirique a été utilisée à plusieurs reprises pour mesurer directement sur le site d'étude la quantité de molécules s'échappant de la colonne d'eau sous forme gazeuse et ainsi en déduire un flux volatilisé. Certains auteurs ont utilisé une approche micrométéorologique qui se base sur la différence de concentration des composés d'intérêt entre deux hauteurs dans le compartiment atmosphérique ainsi que sur de nombreux autres paramètres mesurés (i.e. vent, taux d'évaporation, température, ...) et sur des constantes (i.e. constantes de Henry, coefficient de partition) pour estimer le flux de volatilisation à l'interface (Perlinger et al. 2005; Rowe et Perlinger 2012; Sandy et al. 2012). La mesure du flux volatilisé a également été effectuée à l'aide de chambres à flux (Figure 6) équipées d'un capteur mesurant directement les gaz s'échappant à l'interface. Cette approche est possible uniquement pour l'étude du phénomène de volatilisation. La nécessité d'utiliser des appareils portatifs de mesure des molécules volatilisées ne permet généralement que l'étude de gaz tels que le  $CO_2$  ou le  $CH_4$ , présentant de fortes concentrations (Ojala et al. 2011; Rantakari et al. 2015). L'échange de ces gaz à l'interface air/eau étant une composante importante de leur cycle géochimique, de nombreuses études se sont intéressées à leur transfert dans les océans (Calleja et al. 2009)

ainsi que dans les lacs (Sebacher, Harriss, et Bartlett 1983; Marino et Howarth 1993; Cole et al. 2010; Ojala et al. 2011) et dans les estuaires (Borges et al. 2004).

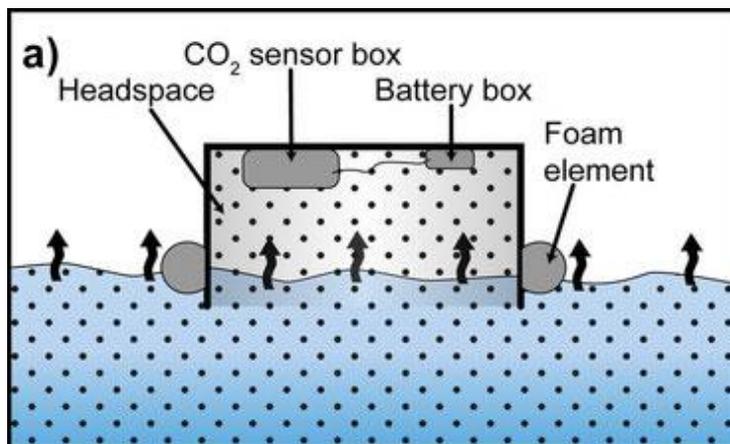


Figure 6: Schéma du système de mesure de la volatilisation des gaz à l'interface air/eau à l'aide d'une chambre à flux équipée d'un capteur de mesure portable (Project Eurorun).

L'utilisation de chambres à flux pour la mesure directe de la volatilisation de composés est une approche intéressante puisqu'elle s'affranchit de la nécessité de modélisation de valeurs de transfert de masses (i.e.  $K_{ol}$ ,  $K_w$ ,  $K_a$ ) de l'utilisation de constantes de Henry et de mesures de concentration dans l'air et dans l'eau. De plus, La possibilité de mesures sur un temps long permet de prendre en compte les variations potentielles de l'intensité du flux dues à des variations de concentrations dans l'air ou dans l'eau ou à des variations de températures. Cependant, certains inconvénients concernant cette méthode sont à prendre en considération. La création d'un microenvironnement sous la chambre flottante peut se révéler problématique (i) en empêchant certains facteurs (i.e., vent, pluie) d'affecter l'interface, (ii) en altérant le gradient de concentration des composés échangés à l'interface et (iii) en modifiant la pression atmosphérique au-dessus de la surface de l'eau (Matthews, St.Louis, et Hesslein 2003). De plus, les turbulences artificiellement générées par les parois ou flotteurs de la chambre à flux peuvent accentuer le transfert de masse à l'interface et ainsi engendrer une surestimation du flux (Vachon, Prairie, et Cole 2010).

Cependant, en suivant les recommandations de Matthews, St.Louis, et Hesslein (2003), Cole et al. (2010) ont montré que l'estimation du transfert de masse à l'interface air/eau à l'aide de chambre à flux pouvait être efficace, notamment pour une estimation de la volatilisation dans des lacs de petite taille. D'après Cole et al. (2010), un design optimisé du système de chambre à flux (i.e. parois pénétrant la surface de l'eau sur environ 10 cm, rapport surface d'échantillonnage/volume important) permettrait une estimation plus précise du flux de volatilisation à l'interface que par une estimation issue de modèles basés sur la vitesse de vent, dans des masses d'eau exposées à de faibles vitesses de vents.

Larsson et Okla (1987) sont les seuls à notre connaissance à avoir publié les résultats d'une mesure de volatilisation de PCB à l'aide d'une chambre à flux. Si les résultats obtenus ont montré la volatilisation des PCB, la transposition des résultats à des lacs naturels n'est pas

envisageable : la chambre à flux était composée de polyéthylène, polymère possédant une forte affinité pour les PCB (Lohmann 2011; Estoppey et al. 2015), ce qui a pu mener à une valeur erronée des flux mesurés. De plus, les mesures étant réalisées sur un bassin artificiel, l'impact de facteurs tels que le vent, la présence de film de surface ou encore la convection n'a pas pu être évalué.

Devant l'importance du phénomène de volatilisation des PCB dans la dynamique de ces contaminants dans les écosystèmes lacustres, ce travail de thèse cherchera à évaluer **quels modèles ou mesures sont pertinents pour une détermination fiable de la volatilisation des PCB à l'interface air/eau**. Pour répondre à cette question, les mesures nécessaires à la paramétrisation du modèle de Liss et Slater (1974) seront réalisées. En parallèle, la construction et la mise en place d'une chambre à flux s'appuyant sur les techniques d'échantillonnage passif permettra de mesurer in-situ la volatilisation des PCB à l'interface air/eau dans le lac du Bourget.

L'étude des flux impliqués dans la dynamique des PCB dans l'écosystème lacustre permet d'identifier les mécanismes de décontamination naturels modifiant la concentration dans la colonne d'eau. Les flux de PCB au sein des compartiments abiotiques de l'écosystème ont un impact direct sur la contamination du compartiment biotique dont font parties les espèces piscicoles. En effet ces espèces s'imprègnent des PCB présent dans l'eau ou par la prédation de proies contaminées. L'étude de la contamination des espèces piscicoles est justifiée notamment puisque :

- leur capacité à bioaccumuler les PCB a été démontrée à de nombreuses reprises (Arnot et Gobas 2006) ;
- leur niveau de contamination est relatif à celui des compartiments dans lesquels elles évoluent et se nourrissent. Ces compartiments (eau, sédiments) pouvant être contaminés de manière hétérogènes, cela complexifie l'étude des processus de transferts de PCB vers l'espèce ;
- la consommation de ces espèces piscicoles par les Hommes soulève des problématiques sanitaires et de santé humaine importantes.

## C. Les mécanismes et les facteurs régissant l'imprégnation aux PCB des espèces piscicoles

### I. Les différents mécanismes d'accumulation des PCB

Les facteurs et mécanismes impliqués dans la contamination aux PCB des espèces piscicoles ont fait l'objet de recherches depuis plusieurs décennies. De nombreuses études menées en

laboratoire, en mésocosmes ou in-situ ont permis d'identifier deux voies majeures d'accumulation par les organismes vivants de composés hydrophobes tels que les PCB.

### 1. La bioconcentration

Le mécanisme de bioconcentration est le processus par lequel l'accumulation de xénobiotiques dans l'organisme résulte uniquement de l'absorption des composés par voie branchique et tégumentaire. Ce mécanisme est provoqué par la différence de fugacité des PCB entre le milieu (i.e. l'eau) et l'organisme et résulte uniquement du phénomène de diffusion des composés suivant un gradient thermodynamiquement favorable (Gobas et MacKay 1987). Seuls les PCB sous forme dissoute dans l'eau, sont susceptibles d'être bioconcentrés dans l'organisme (ils sont dits biodisponibles). Il est possible de déterminer en laboratoire (afin de s'assurer que l'apport de PCB par la nourriture soit écarté) un facteur de bioconcentration (i.e., BioConcentration Factor = BCF en anglais) qui peut s'exprimer selon l'équation 3 (Veith, DeFoe, et Bergstedt 1979) :

$$BCF = \frac{C_o}{C_w} \quad (3)$$

Avec  $C_o$ , la concentration en PCB dans l'organisme ( $\text{g.kg}^{-1}$ ) et  $C_w$  la concentration en PCB dissous dans l'eau ( $\text{g.L}^{-1}$ ). Dans le cas de l'accumulation des PCB par les poissons, le BCF varie en fonction de la teneur en lipides du poisson en raison du caractère lipophile des PCB (Arnot et Gobas 2006). Plus le PCB est lipophile (i.e.  $K_{ow}$  élevé) plus il sera accumulé dans les graisses. De plus, plus le PCB est métabolisable par l'organisme, plus le BCF sera faible (Figure 7).

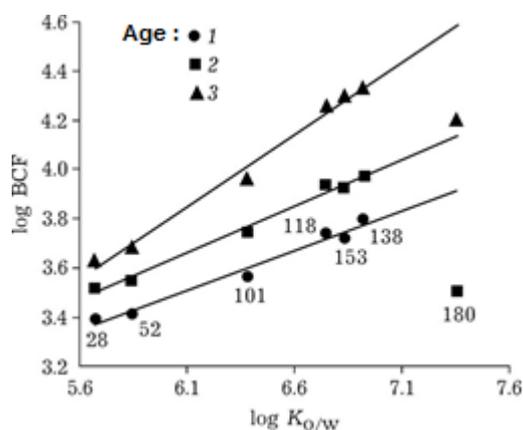


Figure 7 : BCF de *C. Migratorius* du lac Baïkal âgés de 1 à 3 ans pour les sept PCB<sub>i</sub> (i.e. PCB<sub>28</sub>, 52, 101, 118, 153, 138, 180). D'après Gorshkov et al. (2017).

La bioaccumulation des composés organiques lipophiles a longtemps été suspectée d'être uniquement due à la bioconcentration (Gobas et MacKay 1987; Gobas et Zhang 1992; Vigano, Galassi, et Arillo 1994; Bremle, Okla, et Larsson 1995; LeBlanc 1995). Cependant, Ankley et al. (1992) ont mis en évidence une disparité importante des niveaux d'imprégnation aux PCB de poissons soumis à bioconcentration de ces molécules en laboratoire à ceux de poissons capturés en milieu naturel. Le phénomène de bioconcentration ne tient en effet pas compte de l'accumulation des PCB dans l'organisme via l'alimentation. Dans les milieux aquatiques,

une multitude d'organismes aquatiques, incluant les espèces dont se nourrissent les poissons, sont imprégnés de PCB (Thomann 1989). Ainsi, dans la majorité des situations, les poissons sont également exposés aux PCB via leur nourriture et la bioconcentration ne serait être le seul mécanisme responsable de l'accumulation des PCB par les poissons.

## 2. La bioaccumulation

La bioaccumulation correspond à l'accumulation des contaminants dans l'organisme par bioconcentration ou par ingestion de nourriture contaminée. Il est couramment admis que la bioaccumulation n'est possible que si (i) la quantité éliminée par métabolisation ou excrétion est inférieure à la quantité absorbée et (ii) le xénobiotique présente un  $K_{ow} > 5$  (Arnot et Gobas 2006).

Le facteur de bioaccumulation (ou « BioAccumulation Factor » BAF) se calcule selon l'équation 4 :

$$BAF = \frac{C_o}{C_{wt}} \quad (4)$$

Avec  $C_o$  la concentration en PCB dans l'organisme étudié ( $\text{g.kg}^{-1}$ ) et  $C_{wt}$  la concentration totale en PCB ( $\text{g.L}^{-1}$ ) dans l'eau.

Le BAF est couramment employé par les instances régulatrices (i.e. Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (US-EPA), Commission Européenne) puisqu'il traduit l'accumulation totale des PCB dans l'organisme indépendamment des mécanismes impliqués (i.e. bioconcentration et bioamplification) (Walker et Gobas 1999; US Environmental Protection Agency 2000).

Il a été démontré à de nombreuses reprises que le niveau de contamination d'un organisme est souvent supérieur à celui des proies ingérées (Borgå, Gabrielsen, et Skaare 2001; Goerke et al. 2004; Burreau et al. 2004; 2006; Sørmo et al. 2006), ce qui d'un point de vue thermodynamique ne devrait pas être le cas. En effet, une concentration plus élevée chez le prédateur ne peut pas être due à la diffusion de PCB depuis une proie moins contaminée. Un mécanisme particulier permet d'expliquer l'augmentation du degré de contamination en PCB des organismes avec l'élévation de la position qu'ils occupent dans le réseau trophique.

## 3. La bioamplification

Le phénomène de bioamplification se traduit par une augmentation de la concentration de xénobiotique dans l'organisme de la proie au prédateur. Le facteur de bioamplification (i.e., BioMagnification Factor = BMF) est calculé selon l'équation 5 (Arnot et Gobas 2006) :

$$BMF = \frac{C_o}{C_d} \quad (5)$$

Avec  $C_o$  la concentration en PCB dans l'organisme étudié ( $\text{g.kg}^{-1}$ ) et  $C_d$  la concentration en PCB de ses proies ( $\text{g.kg}^{-1}$ ). Le mécanisme de bioamplification contribue à l'augmentation de la

contamination des organismes le long de nombreux réseaux trophiques (Rasmussen et al. 1990; Borgå, Gabrielsen, et Skaare 2001; Goerke et al. 2004). Le mécanisme biologique responsable de la bioamplification a longtemps été débattu (Kelly, Gobas, et McLachlan 2004). Une concentration de xénobiotique plus élevée chez le prédateur que chez ses proies ne peut pas être expliquée par un gradient de concentration favorable à la diffusion des contaminants depuis la proie vers le prédateur. Plusieurs études (Gobas, Zhang, et Wells 1993; Gobas et al. 1999; Kelly, Gobas, et McLachlan 2004) ont montré l'absorption rapide dans le tractus intestinal des lipides de la proie, auxquels sont associés les contaminants, et donc une augmentation de la concentration de xénobiotiques dans l'organisme du prédateur. La concentration des contaminants dans le tractus intestinal devient alors supérieure à la concentration dans les cellules épithéliales et le sang du prédateur, favorisant ainsi l'absorption des xénobiotiques par l'organisme. L'absorption s'effectuerait par diffusion des contaminants du tractus intestinal aux tissus du prédateur en raison d'un gradient thermodynamique favorable (Gobas, Zhang, et Wells 1993; Gobas et al. 1999). Le transport actif des xénobiotiques du tractus intestinal vers les tissus facilité par les micelles gastro-intestinales, a également été avancé (Kelly, Gobas, et McLachlan 2004).

Pour mettre en évidence la bioamplification au sein d'un réseau trophique, il est possible de calculer l'augmentation de la concentration en PCB en fonction du niveau trophique des organismes (Borgå et al. 2012; Conder et al. 2012). La bioamplification se caractérise par un facteur d'amplification trophique (i.e. « Trophic Magnification Factor » (TMF) en anglais), calculé selon l'équation 6 :

$$\log[\text{PCB}] = \alpha \text{TP} + \beta \quad (6)$$

Le coefficient «  $\alpha$  » représente le TMF, avec TP la position trophique des différents organismes composant le réseau et [PCB] la concentration en xénobiotique dans l'organisme. Ainsi. Si le TMF ( $\alpha$ ) > 1, le phénomène de bioamplification du xénobiotique le long du réseau trophique est avéré (Borgå et al. 2012).

## II. Les facteurs influençant la bioaccumulation des PCB par la faune piscicole

### 1. Les facteurs physiologiques

#### a) Les lipides

Du fait de l'affinité des PCB pour les lipides, de nombreux travaux ont établi une relation positive entre la contamination en PCB des poissons et leur teneur en lipides par exemple pour la truite lacustre dans le lac Ontario (Rasmussen et al. 1990) ou plusieurs espèces de poissons, dont des salmonidés, dans un lac arctique canadien (Kidd et al. 1998). Cette corrélation entre lipides et PCB a conduit à la normalisation de la concentration en PCB au taux de lipides du poisson dans de nombreuses études (Hebert et Keenleyside 1995). Cette normalisation permet ainsi la comparaison de la contamination des poissons, indépendamment des

fluctuations de leur taux de lipides. Toutefois, d'autres paramètres (i.e. position trophique, régime alimentaire) sont susceptibles de perturber cette relation, particulièrement lorsque plusieurs espèces sont considérées. Stow (1995) a ainsi démontré l'absence de relation entre la teneur en lipides et la concentration en PCB chez cinq espèces de poissons dans le lac Michigan. La normalisation systématique à la teneur en lipides a ainsi été remise en cause car elle peut selon les cas ne pas être pertinente, notamment lorsque la relation est faible (Hebert et Keenleyside 1995).

#### b) La taille

L'accumulation favorisée des PCB avec la taille des poissons a été observée par plusieurs auteurs dans les Grands lacs américains (Johnston et al. 2002; Gewurtz, Bhavsar, et Fletcher 2011) ainsi que dans un écosystème lotique (Lopes et al. 2011). Stow (1995) a montré que cet effet peut varier en fonction des espèces étudiées à travers l'étude de cinq espèces de poissons dans le lac Michigan. La relation entre la taille des poissons et la contamination en PCB peut s'expliquer par la position trophique plus élevée chez les individus adultes associée à un potentiel de bioamplification plus élevé (chapitre 1, II, 2). Une faible vitesse d'élimination et une moindre dilution des PCB par la croissance pour des individus de taille adulte ont été observés par Olsson, Valters, et Burreau (2000) pour les perches supérieures à 20 cm, présentant une corrélation positive taille-taux de PCB, alors que la corrélation était inexistante pour les perches de moins de 20 cm. Les auteurs suggèrent une forte élimination des PCB via les branchies et les fèces chez ces perchettes, compensant les apports de PCB par la nourriture.

#### c) L'âge

La taille des individus et l'âge peuvent être des caractéristiques liées chez les poissons (Kowalski et al. 2014). Cependant, la relation entre ces deux paramètres est rarement linéaire étant donné que la croissance des individus peut ralentir au bout de quelques années (Olsson, Valters, et Burreau 2000). Aussi, plusieurs travaux se sont basés sur l'âge des poissons plutôt que sur la taille comme facteur d'influence de la contamination aux PCB. L'âge explique partiellement l'augmentation de la contamination en PCB des salmonidés âgés de 1 à 21 ans dans plusieurs lacs d'altitudes européens (Vives et al. 2004) ainsi que pour une espèce de corégones du lac Maggiore (Italie) âgés 1 et 6 ans (Volta et al. 2009). L'incidence de l'âge sur la contamination des individus a conduit Pagano et al. (2017) à normaliser les concentrations en PCB des poissons par leur âge afin de caractériser la décroissance de la contamination de la truite lacustre dans les grands lacs américains.

#### d) Le sexe

Une plus forte contamination chez les mâles que chez les femelles a été observée pour le saumon argenté (Madenjian et al. 2010). Toutefois aucun des paramètres étudiés par Madenjian, Ebener, et Sepúlveda (2015) n'a pu permettre d'expliquer la différence de contamination observée entre les mâles et les femelles chez les corégones du lac Huron (Canada). Les auteurs suggèrent que les dépenses énergétiques liées à une plus forte activité des mâles que des femelles entraînent une consommation accrue de proies contaminées et

donc une plus forte accumulation de PCB. Madenjian (2011) a mis en évidence une importante diminution de la contamination aux PCB des femelles (80 %) chez les brochets mais une augmentation de la contamination chez les sandres ou les truites (5.4 % - 13.5 %, respectivement) par ponte d'œufs contaminés en période de frai. L'ingestion accrue de proies contaminées afin de répondre aux besoins énergétiques plus importants est également un élément apporté par l'auteur afin d'expliquer la plus forte contamination des mâles (12 – 45 %).

## 2. L'influence des paramètres trophiques

Plusieurs études ont pu mettre en évidence une augmentation de la contamination en PCB chez la perche (Olsson, Valters, et Burreau 2000) ainsi que chez la truite lacustre (Rasmussen et al. 1990; Vander Zanden et Rasmussen 1996) avec l'élévation du niveau trophique des individus au sein même de l'espèce. Cette relation a été également observée à de nombreuses reprises à l'échelle du réseau trophique révélant l'importance du phénomène de bioamplification dans de nombreux écosystèmes lacustres tels que le lac Ontario (Kiriluk et al. 1995), le lac Peter (Canada) (Kidd et al. 1998) ou le lac Laberge (Canada) pour d'autres organochlorés (DDT, HCH) (Kidd et al. 1995) mais aussi dans des écosystèmes lotiques (Walters et al. 2008) ou encore en milieu marin en Antarctique (Corsolini et Sarà 2017).

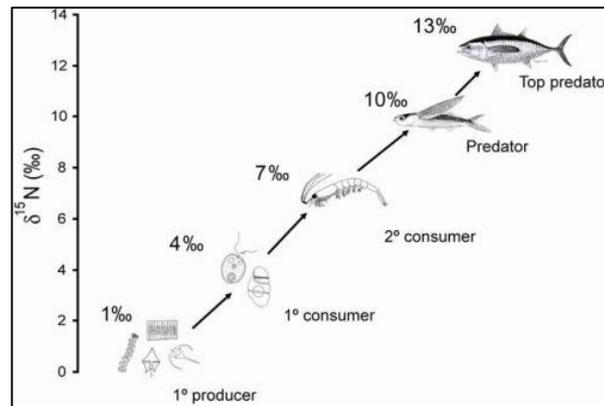
L'étude du phénomène de bioaccumulation des PCB vis-à-vis de la position trophique est rendue possible grâce à l'utilisation des outils isotopiques. Les marqueurs isotopiques sont des outils très prisés en écologie trophique afin de retracer les comportements trophiques des organismes et plus particulièrement des poissons (Peterson et Fry 1987). En effet, les fractionnements isotopiques de l'azote et du carbone peuvent décrire le comportement trophique des organismes aquatiques, tant au niveau des types de ressources alimentaires utilisés que de leur localisation dans l'écosystème et leur niveau trophique.

L'élimination préférentielle de l'isotope 14 de l'azote ( $^{14}\text{N}$ ) par rapport à l'isotope 15 ( $^{15}\text{N}$ ), appelé fractionnement isotopique, chez tous les organismes permet de donner une indication concernant le niveau trophique des individus à partir de leur enrichissement en  $^{15}\text{N}$ . L'enrichissement du  $^{15}\text{N}$  ( $\delta^{15}\text{N}$  en ‰) chez un organisme est exprimé de la manière suivante (équation 7):

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \left[ \frac{{}^{15}\text{N}_{\text{organisme}}/{}^{14}\text{N}_{\text{organisme}}}{{}^{15}\text{N}_{\text{standard}}/{}^{14}\text{N}_{\text{standard}}} \right] - 1 * 1000 \quad (7)$$

Avec  ${}^{15}\text{N}_{\text{organisme}}$  et  ${}^{14}\text{N}_{\text{organisme}}$  les masses respectives des isotopes 15 et 14 de l'azote dans l'organisme étudié,  ${}^{15}\text{N}_{\text{standard}}$  et  ${}^{14}\text{N}_{\text{standard}}$  les masses respectives des isotopes 15 et 14 de l'azote dans le matériel de référence (Peterson et Fry 1987) (i.e.,  $\text{N}_2$  de l'atmosphère choisi pour l'homogénéité de sa composition isotopique (Mariotti 1983)).

La comparaison des valeurs de  $\delta^{15}N$  entre différents organismes composant un réseau trophique ont permis de mettre en évidence l'augmentation du  $\delta^{15}N$  avec les niveaux trophiques des organismes. L'augmentation du  $\delta^{15}N$  d'une proie à son prédateur a été démontrée comme étant en moyenne de 3,4 ‰ (Post 2002) (Figure 8).



**Figure 8: Schéma représentant le fractionnement de l'azote (i.e. 3,4 ‰ en moyenne avec la chaîne trophique aquatique (Oceanic fisheries Program))**

Le  $\delta^{15}N$  n'est pas utilisable de manière optimale en tant que tel pour comparaison avec d'autres organismes. En effet, au sein d'un écosystème ou entre plusieurs écosystèmes, les ressources utilisées par un prédateur peuvent varier tout comme leurs signatures isotopiques (Post 2002). Ainsi, la détermination de la position trophique (TP) d'un prédateur en fonction des signatures isotopiques de ses ressources utilisées et de la proportion de l'utilisation de ces ressources est l'approche la plus rigoureuse (Post 2002). Cette approche permet la comparaison des positions trophiques entre différents prédateurs dont les ressources peuvent représenter plusieurs lignes de base isotopiques qui sont alors prises en compte (Vander Zanden, Cabana, et Rasmussen 1997; Post 2002).

L'utilisation du fractionnement isotopique du carbone ( $^{13}C/^{12}C$ ) est également un outil permettant aux écologues de déterminer la contribution relative des différentes ressources (i.e. plantes en C3, C4 ou matière organique détritique) (Figure 9). La méthodologie de détermination du  $\delta^{13}C$  est similaire à celle du  $\delta^{15}N$  (Peterson et Fry 1987) (équation 8) :

$$\delta^{13}C(\text{‰}) = \left[ \frac{^{13}C_{organisme}/^{12}C_{organisme}}{^{13}C_{standard}/^{12}C_{standard}} \right] - 1 * 1000 \quad (8)$$

Avec  $^{13}C_{organisme}$  et  $^{12}C_{organisme}$  les masses respectives des isotopes 13 et 12 du carbone dans l'organisme étudié  $^{13}C_{standard}$  et  $^{12}C_{standard}$  les masses respectives des isotopes 13 et 12 du carbone dans le matériel de référence (i.e. par convention : la Belemnite de Pee Dee (Johnson et al. 1964)). Dans les lacs, l'isotope 13 du carbone a tendance à être assimilé de manière plus efficace par les producteurs primaires benthiques que les producteurs primaires pélagiques (France 1995b). Les producteurs primaires benthiques sont alors enrichis en  $^{13}C$

d'environ 7 ‰ comparé aux producteurs primaires pélagiques (France 1995a). Par conséquent, le fractionnement  $\delta^{13}\text{C}$  mesuré chez les organismes est un véritable traceur permettant d'identifier les sources de carbone utilisées, les organismes pélagiques ayant un  $\delta^{13}\text{C}$  plus négatif que les organismes benthiques (France 1995b). Enfin, le  $\delta^{13}\text{C}$  des prédateurs donne une bonne indication de l'origine des proies dont il se nourrit puisque le  $\delta^{13}\text{C}$  est conservé dans la chaîne alimentaire car, à l'inverse de l'azote, il ne subit que très peu de fractionnement isotopique le long de la chaîne alimentaire, (i.e. 0,8‰ (Peterson et Fry 1987; Kiriluk et al. 1995)).

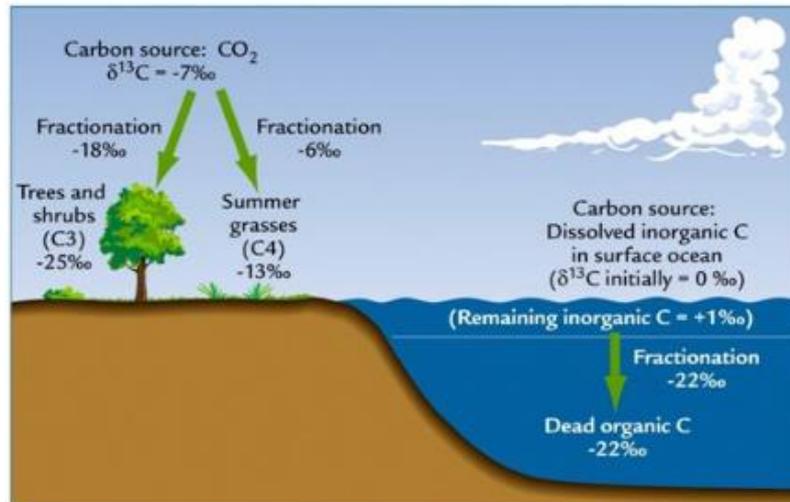


Figure 9 : Valeurs du fractionnement isotopiques du carbone dans les différents compartiments environnementaux d'après Singleton (2016)

L'impact du type de ressources alimentaires du poisson sur sa contamination en PCB a été étudié par identification des contenus stomacaux et utilisation des isotopes du carbone. Dans le Rhône, Lopes et al. (2011) ont mis en évidence une corrélation positive entre la concentration en PCB et l'utilisation de carbone détritique pour plusieurs espèces de poissons. Ils ont observé que l'utilisation de carbone détritique est corrélée à une plus forte contamination du poisson que lors de l'utilisation du carbone d'origine algale. Le même type d'étude a été mis en œuvre pour la truite lacustre dans les lacs nord-américains (Guildford et al. 2008). Les auteurs ont trouvé une relation négative entre le  $\delta^{13}\text{C}$  et la concentration en PCB des poissons (i.e.  $r^2 = 0.19$ ,  $p = 0.003$ ). Ceci montre que les poissons se nourrissant exclusivement de zooplancton dans la zone pélagique sont plus contaminés que ceux se nourrissant en zone littorale. Les auteurs supposent une bioamplification au niveau microbien dans le compartiment pélagique avec pour conséquence, une augmentation de la concentration en PCB dans le zooplancton puis chez le poisson.

La plupart des travaux relatifs aux différents facteurs physiologiques ou trophiques influant la contamination aux PCB des poissons ont été réalisés dans les grands lacs américains, parfois dans les lacs scandinaves ou encore en rivière. Ils ont mis en évidence l'importance des facteurs trophiques dans la bioaccumulation des PCB par la faune piscicole. Quelques études se sont intéressées aux lacs d'altitude, possédant des caractéristiques physico-chimiques et biologiques bien particulières. Dans ces écosystèmes, le phénomène de bioamplification a été nuancé (Catalan et al. 2004) voire écarté pour expliquer la contamination en PCB des espèces étudiées au profit du phénomène de bioconcentration (Perga et al. 2017). Ainsi, les caractéristiques de l'écosystème lacustre semblent avoir un impact sur la contribution relative des facteurs et des mécanismes responsables de la bioaccumulation des PCB par le poisson.

A l'exception de deux études dans le biotope du lac Majeur et du lac Lugano (Italie) (Volta et al. 2009; Guzzella et al. 2018), la bioaccumulation des PCB par les espèces piscicoles des grands lacs périalpins n'a pas été étudiée, alors que nombre de lacs périalpins (Lac de Côme, Lac Maggiore, Lac Léman, Lac du Bourget) sont encore contaminés par ces molécules, impactant notamment l'activité de pêche.

Ce constat a conduit à réaliser ce travail doctoral dans le but **d'identifier et de caractériser les facteurs environnementaux, trophiques et physiologiques responsables de la contamination aux PCB de la faune piscicole d'un grand lac périalpin**. Il est consacré à l'étude du lac du Bourget et à deux espèces piscicoles emblématiques de cet écosystème (le corégone et l'omble chevalier).

## D. Le lac du Bourget

Le lac du Bourget est un lac périalpin monomictique d'une longueur de 18 km et d'une largeur maximale de 3,4 km. Avec une surface de 44,5 km<sup>2</sup> et une profondeur moyenne de 80 m (profondeur maximale : 140 m), il représente la plus grande réserve d'eau douce de France avec un volume de 3,6 milliards de m<sup>3</sup> d'eau. Le temps moyen de résidence des eaux calculé sur la période 2006-2016 est d'environ 9 à 11 ans. Son bassin versant de 560 km<sup>2</sup> peuplé par plus de 200000 habitants est fortement urbanisé et industrialisé (Jacquet et al. 2018). Les trois principaux affluents du lac (i.e. La Leysse, Le Sierroz et Le Tillet) traversent des zones fortement anthropisées. Ils composent, avec leurs ramifications, le bassin versant (Figure 10) et sont donc des vecteurs de nutriments et potentiellement de xénobiotiques au lac.

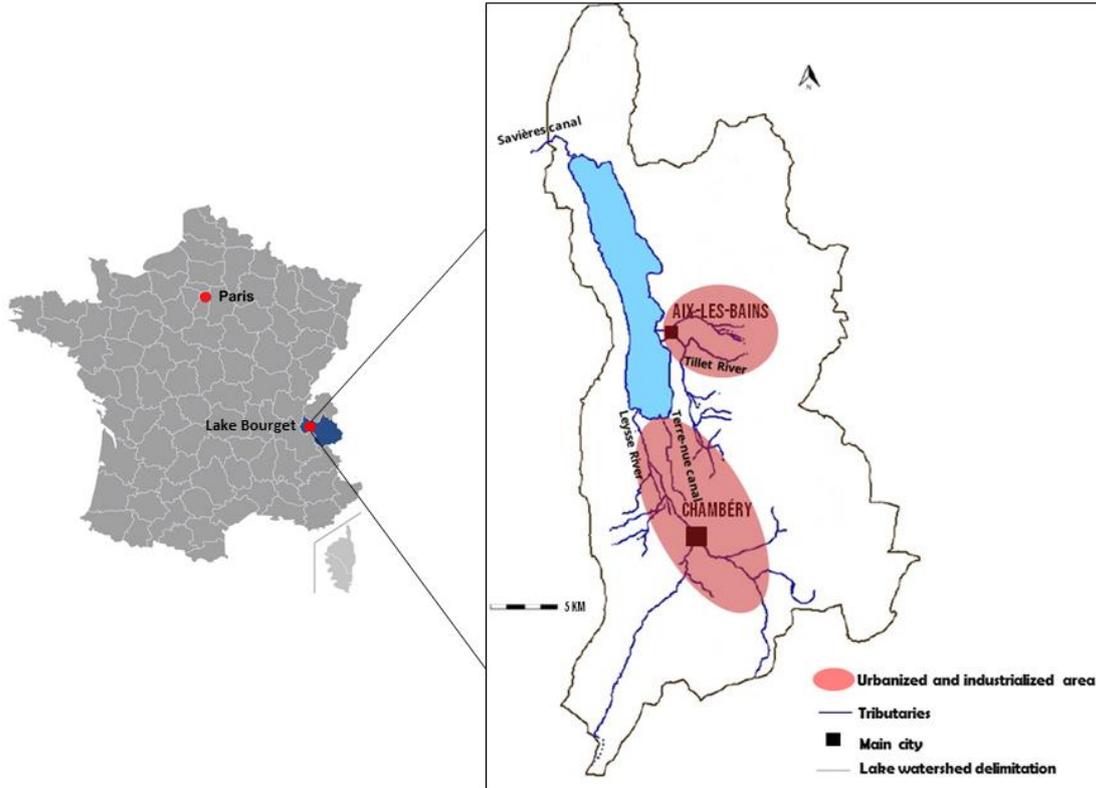


Figure 10 : Carte de localisation du lac du Bourget et zoom sur les caractéristiques de son bassin versant.

En réponse à l'eutrophisation du lac dans les années 1970, plusieurs mesures ont été mise en place afin de réduire les apports au lac avec l'installation de nouvelles stations d'épuration, l'amélioration des stations déjà existantes ainsi que la déviation des eaux issues des stations de traitement du Bourget du Lac, d'Aix les Bains et de Chambéry directement vers

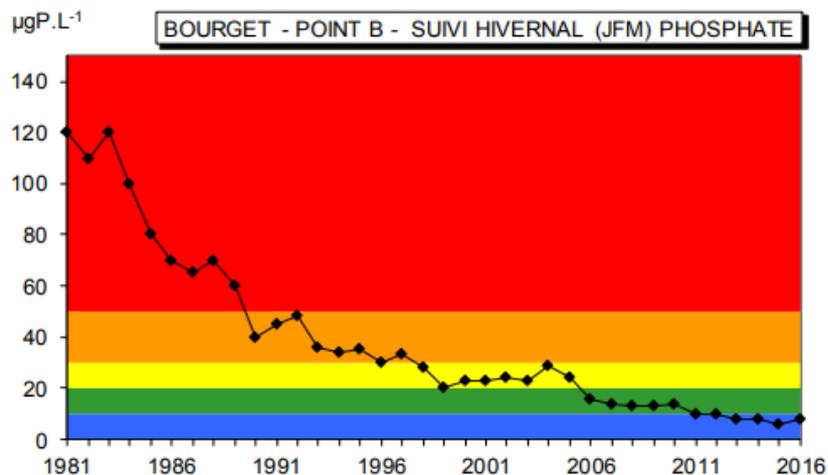
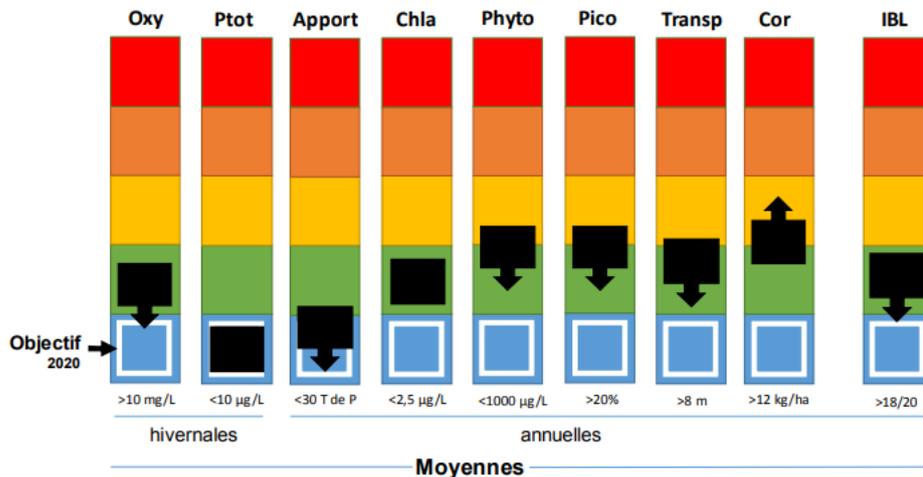


Figure 11: Evolution de la concentration en phosphate ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) dans le lac du Bourget (1981 – 2016) d'après (Jacquet et al.2018)

le Rhône (Jacquet et al. 2018). Ces mesures ont permis de drastiquement diminuer les apports en phosphore et en azote au lac permettant une amélioration considérable de la qualité des

eaux. Le lac du Bourget est aujourd’hui sur la voie de la ré-oligotrophisation comme le laisse paraître la plupart des indicateurs de l’état écologique du lac qui font l’objet d’un suivi annuel (Figure 12). Ainsi, le lac présente aujourd’hui un bon état écologique lui permettant d’être caractérisé de lac méso-oligotrophique (Jacquet et al. 2018).



**Figure 12 : Etat et tendance des principaux indicateurs de l’état écologique du lac du Bourget d’après (Jacquet et al. 2018)** Oxy : concentration en oxygène dissous au fond du lac, Ptot : concentration en phosphate total, Chla : Concentration en chlorophylle a, phyto : abondance du phytoplancton, pico : pourcentage de picoplancton dans la biomasse planctonique totale, transp : transparence moyenne annuelle, Cor : abondance de la population de corégones, IBL : Indice Biologique Lacustre.

Malgré un état écologique s’améliorant, le lac fait l’objet depuis plusieurs décennies d’une forte pollution chimique. En effet, dès les années 1930 l’industrie « Savoisième de Constructions Electriques » produisant des transformateurs électriques au Pyralène™ a été responsable de la contamination du site industriel (Naffrechoux et al. 2017). Des rejets de PCB dans la rivière du Tillet ainsi que dans les sols aux environs de l’industrie ont eu lieu durant plusieurs années. L’érosion des sols contaminés puis le drainage des PCB par la rivière du Tillet ont mené à la pollution globale du lac du Bourget (Figure 13).



**Figure 13 : Carte de la localisation de l'ancienne industrie « Savoissienne de Constructions Electriques » ainsi que le tracé emprunté par la rivière du Tillet drainant les PCB jusqu'au lac du Bourget**

La contamination par cette industrie a perduré jusqu'à la fin des années 1980 avant l'interdiction totale de l'utilisation des PCB en France. Des mesures de dépollution ont par la suite été réalisées avec notamment l'excavation des sols et sédiments pollués de la zone aval du Tillet dans le parc de la Bognette en 2012 et 2013. De plus, la création d'une zone à faible courant au niveau de l'embouchure du Tillet a permis la sédimentation des matières en suspension et a ainsi contribué à réduire l'entrée de PCB sous forme particulaire dans le lac (Naffrechoux et al. 2017). Malgré cette amélioration, la contamination du lac reste importante avec de fortes concentrations en PCB dans le biote et les différents compartiments abiotiques (i.e. sédiment, eau, air) qui composent l'écosystème (Lécrivain et al. 2018). Cette pollution a des répercussions sur l'économie locale puisque la pêche en vue de la commercialisation de cinq espèces de poissons (i.e. Tanche, Brème, Gardon, Anguille et Omble Chevalier) est interdite par arrêté préfectoral depuis 2008 (Agence de l'eau RMC 2008) en raison de taux de contamination aux PCB dépassant le seuil réglementaire de  $125 \text{ ngPCB-DL.gPoids Frais}^{-1}$  fixé par la réglementation européenne (« Official journal of the European Union No 1881/2006 » 2006).

Comme récemment réaffirmé par Salmaso et al. (2018), au regard des nombreux services rendus par les lacs périalpins, il est indispensable d'approfondir les connaissances vis-à-vis des pollutions aux POP et notamment aux PCB de ces écosystèmes particuliers. Le lac du Bourget fait partie des grands lacs périalpins pour lesquels les dynamiques biotiques et abiotiques des contaminants sont mal connues et nécessitent des études intensives (Salmaso et al. 2018). Afin de répondre aux objectifs annoncés dans ce premier chapitre, la forte contamination en PCB du lac du Bourget fait de cet écosystème un cas d'étude privilégié afin de mener à bien ce travail de thèse. La situation du lac du Bourget est similaire à de nombreux autres lacs

(notamment européens) de par sa situation géographique (i.e. altitude, type de bassin versant), ses caractéristiques physiques (i.e. taille, profondeur, volume), ses caractéristiques biologiques (i.e. concentration en chlorophylle  $\alpha$ , carbone organique, diversité planctonique, méso-oligotrophie) ainsi que par ses rivages fortement urbanisés. Les apports de PCB au lac du Bourget sont supposés être limités depuis l'interdiction de la production et la limitation de l'usage de produits en contenant, et surtout, depuis la dépollution des points chauds responsables de la contamination du lac. La contamination du lac du Bourget reste toutefois plus élevée que dans d'autres lacs périalpins français (lac Léman, lac d'Annecy) et permet la mesure des faibles niveaux de concentrations (quelques centaines de  $\text{pg.L}^{-1}$ ) avec moins d'incertitudes. Enfin, sa taille moyenne ( $44 \text{ km}^2$ ) facilite les expérimentations sur le terrain. Ainsi, le site d'étude du lac du Bourget se révèle être le candidat idéal pour étudier les principales dynamiques biotiques et abiotiques des PCB en milieu lacustre périalpin.

<b>Chapitre 2 : Bilan de masse et dynamique des PCB au sein de l'écosystème aquatique du lac du Bourget</b>	<b>47</b>
<b>A. Introduction</b>	<b>47</b>
<b>B. Stratégie d'étude</b>	<b>49</b>
I. Approche générale	49
II. Stratégie d'échantillonnage	50
1. Evaluation des concentrations des affluents du lac du Bourget	50
2. Echantillonnage de l'eau du lac du Bourget et mesure des concentrations en PCB	52
3. Echantillonnage des dépôts atmosphériques	52
4. Détermination de la concentration de PCB dans l'air	52
5. Echantillonnage des MES sédimentant dans le lac du Bourget	55
6. Echantillonnage du sédiment du lac du Bourget	56
III. Analyses PCB par GC - PDID	56
IV. Calcul des flux de PCB	58
<b>C. Résultats</b>	<b>59</b>
I. Les flux entrants	59
1. Par la rivière du Tillet	59
2. Par le canal de Terre-Nue et la rivière de la Leysse :	60
3. Par dépôts atmosphériques	61
II. Les flux de PCB internes au lac	62
1. La sédimentation des PCB dans la colonne d'eau	62
2. Resuspension des PCB depuis le sédiment superficiel :	63
3. Flux diffusif de PCB à l'interface eau/sédiment :	64
III. Les flux sortants	66
1. Par volatilisation à l'interface air/eau	66
2. Par enfouissement dans le sédiment profond	67
3. Autres flux sortants	67
IV. Flux net et stocks de PCB dans le lac du Bourget	68
V. Les flux contrôlant la dynamique des PCB dans le lac du Bourget	69
1. Les affluents, sources majoritaires de PCB au lac du Bourget	69
2. L'enfouissement des PCB dans le sédiment profond et la volatilisation : les mécanismes principaux de décontamination naturelle	69
<b>D. Conclusion</b>	<b>71</b>



## Chapitre 2 : Bilan de masse et dynamique des PCB au sein de l'écosystème aquatique du lac du Bourget

---



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)



PCB mass budget in a perialpine lake undergoing natural decontamination in a context of global change



Thibault Masset \*, Nathalie Cottin, Christine Piot, Phillippe Fanget, Emmanuel Naffrechoux

Univ. Savoie Mont-Blanc, LCME, 73000 Chambéry, France

---

### A. Introduction

Le lac du Bourget a subi une contamination importante et durable en PCB, des années 1930 à la fin des années 1980, en raison de l'utilisation de Pyralène™ par l'industrie « Savoisième de Constructions Electriques » située en bordure de la rivière Tillet, affluent du lac. Cette pollution organique est négligée durant plusieurs décennies par les autorités et les gestionnaires, probablement en raison de l'eutrophisation marquée du lac du Bourget, qui a accaparé leur attention et sur laquelle se sont concentrés tous les efforts pour diminuer les apports de nutriments et rétablir un niveau méso-oligotrophe, atteint depuis seulement quelques années. Ainsi, la pollution aux PCB du lac du Bourget n'a pas fait l'objet d'études visant à identifier les sources de PCB et à caractériser le degré de contamination du lac avant les années 2000.

Jung et al. (2008) ont effectué en octobre 2006 les premiers carottages de sédiments en huit points du lac pour identifier la variabilité de contamination du lac du Bourget. L'apparition des PCB dans le lac du Bourget a été estimée au début des années 1940, avec une concentration maximale de  $2 \text{ mg } \Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{kg}^{-1}\text{OC}$  atteinte dans les années 1970, suivie d'une décroissance

jusqu'à aujourd'hui. Ces résultats ont été confirmés par un nouveau carottage de 80cm au point le plus profond du lac effectué en février 2009 (Naffrechoux et al. 2015) (Figure 14).

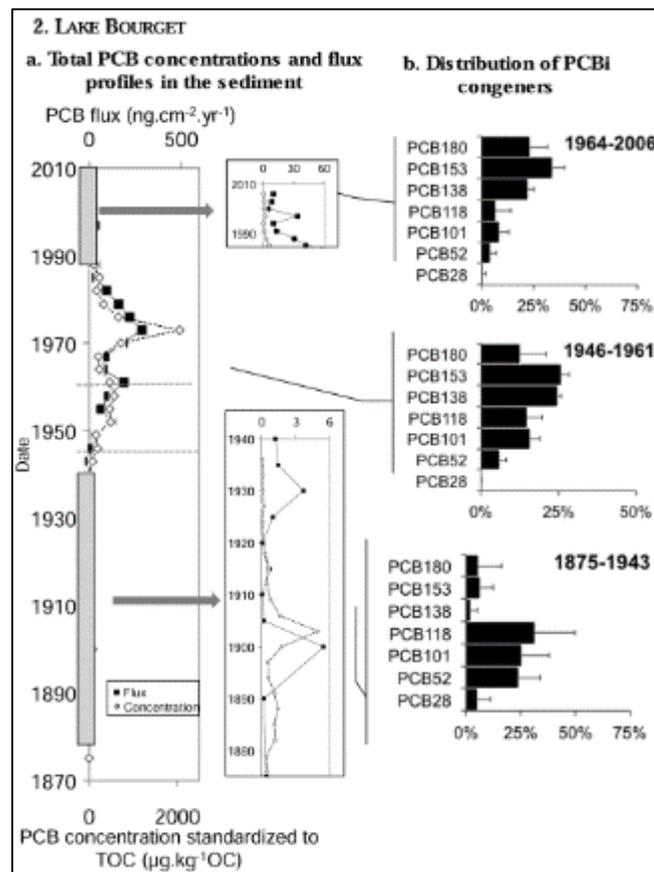


Figure 14: Historique de la contamination au PCB des sédiments du lac du Bourget et profils des congénères de PCB observés pour la période 1870 - 2010. D'après Naffrechoux et al. (2015).

Le profil de PCB observé dans les sédiments dès 1946 était caractéristique des mélanges entrants dans la composition du Pylène utilisé par l'industrie Aixoise de fabrication des transformateurs électriques. La présence d'une source locale de contamination a alors été évoquée. L'usine de la « Savoienne de Constructions Electriques » située en bordure de l'affluent Tillet, a été fortement soupçonnée d'être responsable de la contamination. Les prélèvements de sédiments sur plusieurs zones littorales du lac ( $n = 10$ ) réalisés plus récemment par Lécrivain et al. (2018) ont confirmé ces résultats en mettant en évidence l'hétérogénéité de la contamination des sédiments superficiels du lac, avec des fortes concentrations mesurées proches de l'embouchure de l'affluent Tillet (i.e. concentration de la  $\Sigma 7\text{PCBi} = 58,0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{poids sec}}$ ) et de plus faibles concentrations au nord du lac, atteignant  $7,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{poids sec}}$ .

Les valeurs élevées de concentration en PCB dans le sédiment de surface du lac et les problématiques associées à cette contamination ont amené la communauté d'agglomération d'Aix-les-Bains à dépolluer l'affluent Tillet en 2012-2013. En parallèle, les services de l'Etat ont mis en demeure l'usine Alstom (propriétaire du site de la « Savoienne de Constructions Electriques ») à curer les réseaux d'eaux usées et à dépolluer les sols industriels contaminés.

L'excavation des sédiments du Tillet, la réalisation de portions d'un nouveau lit pour cet affluent dans des terres non polluées, la réalisation d'une zone de décantation des matières en suspension transportées par le cours d'eau en période de crue avant l'embouchure au lac (zone du petit port d'Aix les Bains) ont permis de réduire considérablement les apports de PCB au lac (Naffrechoux et al. 2017).

De nombreux prélèvements (i.e. sédiments, eau, poissons) réalisés dans le cadre du programme RESTOLAC (Naffrechoux et al. 2017) entre 2014 et 2016 ont permis de dresser un premier état des lieux des effets de la restauration du Tillet sur la contamination aux PCB des compartiments biotiques et abiotiques du cours d'eau et du lac. Malgré une diminution importante des apports de PCB par la rivière du Tillet, la persistance des PCB dans l'écosystème se traduirait vraisemblablement par une contamination durable de l'écosystème du lac du Bourget. Ce constat, mis en regard de nombreux cas similaires reportés pour d'autres lacs périalpins (Binelli, Ricciardi, et Provini 2004; Bettinetti et al. 2016; Guzzella et al. 2018), ont motivé le choix de ce site pour la réalisation d'un bilan de masse des PCB. **Effectué sur la période 2014 -2017, le bilan permet de dresser un état des lieux précis de la contamination aux PCB et d'identifier les flux des contaminants au sein des compartiments abiotiques de l'écosystème.**

## B. Stratégie d'étude

### I. Approche générale

L'approche utilisée pour la réalisation du bilan de masse des PCB du lac du Bourget est basée sur une stratégie d'échantillonnage de terrain menée à travers plusieurs campagnes de mesures ponctuelles entre 2013 et 2017. Les concentrations en 7 PCB indicateurs (i.e. PCB<sub>i</sub>) dans les différents compartiments lacustres (i.e. sédiment, eau de surface, air, poissons) du lac du Bourget ainsi que dans l'eau de plusieurs affluents ont été mesurées. Les flux de PCB entrants et sortants de la colonne d'eau du lac ont été calculés en utilisant des modèles physiques pour l'estimation des flux aux interfaces (i.e. air/eau et eau/sédiment) issus de la littérature, en estimant les incertitudes associées.

Les informations relatives aux matériels et méthodes employés dans le cadre de cette étude (i.e. protocoles d'échantillonnages et d'analyses des PCB, calculs de flux, ...) sont présentées dans la publication « *PCB mass budget in a perialpine lake undergoing natural decontamination in a context of global change* » (Annexe 1). Certains aspects importants de la démarche d'échantillonnage, d'analyses et de traitement des données, peu détaillés dans la publication, sont décrits dans les paragraphes suivants.

## II. Stratégie d'échantillonnage

### 1. *Evaluation des concentrations des affluents du lac du Bourget*

Trois affluents du lac du Bourget ont été pris en compte dans cette étude (Figure 15). La rivière Leysse est le plus gros affluent du lac avec un débit moyen annuel de  $6,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Données Agence de l'eau RMC, station de suivi en continu de La Motte Servolex) et constitue une source potentielle de PCB puisqu'elle traverse l'agglomération de Chambéry, zone fortement urbanisée et industrialisée. La rivière collecte des eaux de ruissellement des sols imperméabilisés de zones d'activité industrielle et reçoit les eaux de déversoirs d'orage, potentiels vecteurs de PCB issus de lessivages de sols urbains pollués ou des PCB excrétés par l'Homme. Le canal de Terre-nue drainant les eaux de la plaine de la Coua, site renaturé d'une ancienne décharge a également été considérée comme une source potentielle de PCB au lac malgré son faible débit moyen annuel de  $0,15 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (communication personnelle, S.Cachera). Enfin, la rivière Tillet a fait l'objet d'un suivi régulier justifié par sa forte contamination historique par le site industriel de la « Savoisième de Constructions Electriques ».

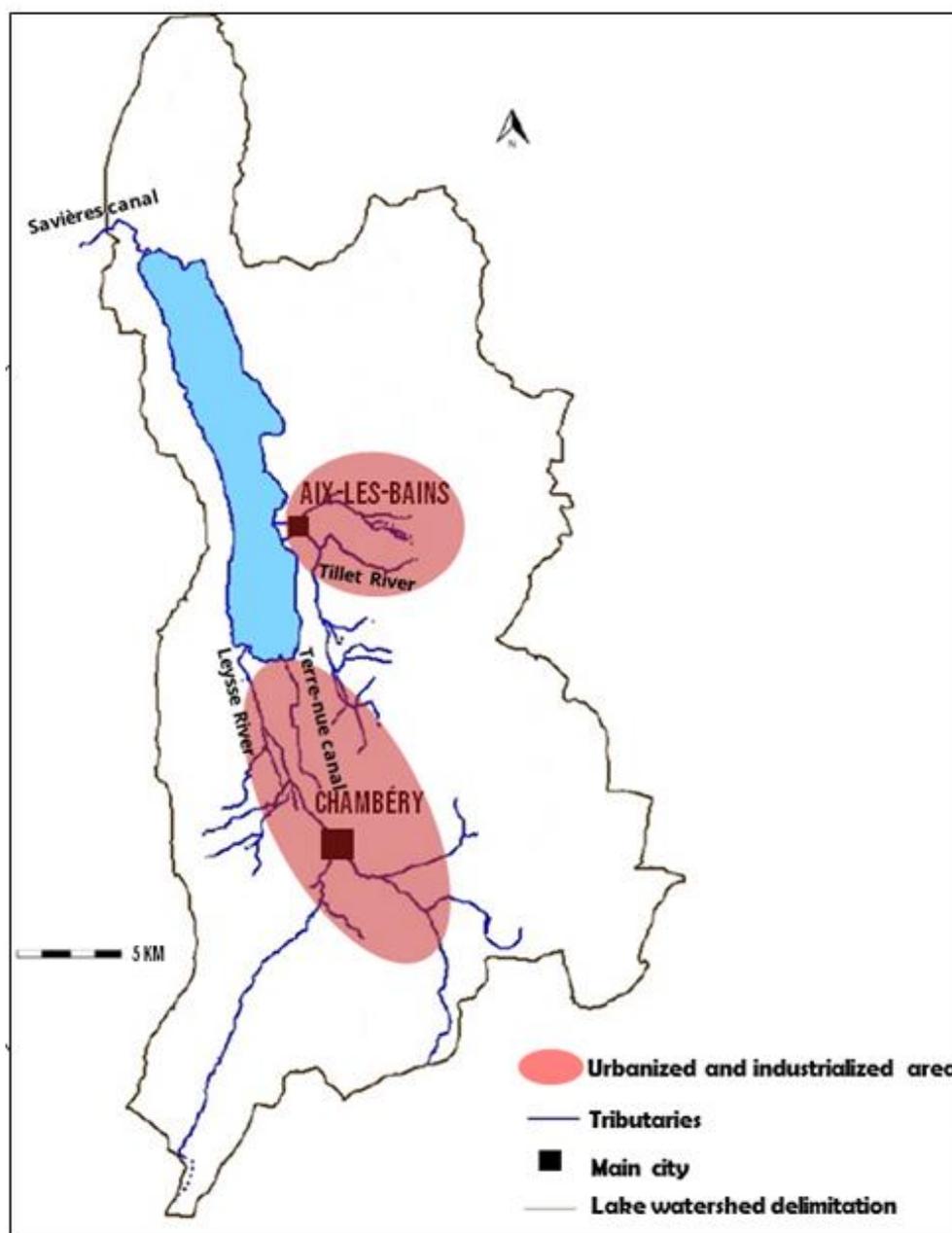


Figure 15: Principaux affluents, villes et espaces urbanisés composant le bassin versant du lac du Bourget (cf annexe 2, figure S1).

Les concentrations de PCB dans l'eau de la rivière Leysse ainsi que celles du canal de Terre-Nue ont été mesurées pour les années 2014 (Leysse,  $n = 3$ ) et 2014 - 2015 (Terre-Nue  $n = 7$ ) par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (RMC) qui réalise un suivi régulier des contaminations sur ces deux cours d'eau.

Afin d'évaluer de manière précise les apports de la rivière du Tillet, un préleveur automatique (ISCO 3700, Ijinus®) a été installé en aval du cours d'eau du 21 mars au 4 avril 2014 et du 14 octobre au 13 novembre 2014 permettant la collecte de deux et cinq échantillons composites hebdomadaires, respectivement. Durant les campagnes d'échantillonnages, le débit de la rivière a été estimé à partir de la variation de la hauteur d'eau mesurée à l'aide d'un

limnimètre et variait de  $0.096 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  en période sèche à  $0.550 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  en période pluvieuse. Cela a permis de réaliser un prélèvement intégré des matières en suspension (MES) sur ces deux périodes et la détermination de leurs concentrations dans l'eau en période « sèche » ( $n = 3$ ) et « pluvieuse » ( $n = 4$ ). La faible quantité de MES récoltée pour ces deux périodes d'échantillonnage ne permettant pas la détermination des concentrations en PCB dans ces échantillons, une trappe à sédiment a été mise en place parallèlement et sur le même site que le préleveur automatique pour recueillir des quantités plus importantes de particules sédimentées et effectuer les mesures de concentrations en PCB. Afin d'établir une évaluation exhaustive des apports de PCB au lac par la rivière du Tillet, trois échantillons de 60 L d'eau ont été collectés en avril et mai 2017 pour la détermination de la concentration en PCB dissous dans l'eau.

## *2. Echantillonnage de l'eau du lac du Bourget et mesure des concentrations en PCB*

L'eau du lac du Bourget a été prélevée ponctuellement à cinq reprises au printemps et en automne entre mai 2013 et mars 2016 à une profondeur d'environ 5 mètres au point situé à la profondeur maximale du lac (Point B, figure S3 annexe 2). Pour chaque campagne, 30L ont été pompés et directement transférés dans des bidons en acier inoxydable préalablement nettoyés. Les bidons ont ensuite été stockés à température ambiante 2 heures au maximum pour permettre le transport jusqu'au laboratoire où ils ont été immédiatement filtrés. Une première filtration sur filtres en fibres de verre (porosité =  $0,7\mu\text{m}$ , Whatmann®) a été réalisée pour collecter les MES puis une deuxième filtration sur filtres de silice greffés par des fonctions de type C18 (Empore®) a permis de déterminer les concentrations de PCB en phase dissoute.

## *3. Echantillonnage des dépôts atmosphériques*

Les dépôts atmosphériques ont été collectés à 100 m de la rive du lac du Bourget à Aix les Bains (coordonnées GPS:  $45^{\circ}69'30''\text{N}$ ,  $5^{\circ}89'00''\text{E}$ ), sur un site exposé aux vents dominants du lac (i.e. vents du nord). L'échantillonnage a été réalisé à l'aide d'un dispositif de type jauge Owen en acier inoxydable (surface de collecte =  $0,5 \text{ m}^2$ ) conçue au laboratoire (Photo 1a). L'extrémité de la jauge était équipée d'une mousse en polyuréthane (PUF) (diamètre = 20 mm, L = 100 mm, Ecomesure®). Les composés d'intérêt ayant une forte affinité pour la PUF, ils sont fortement retenus sur ce matériau et les dépôts atmosphériques secs et humides en PCB sont collectés sur un même échantillon. De juin 2013 à avril 2016, seize échantillons ont été collectés et analysés pour la détermination de la masse de PCB. Par conséquent, le flux de dépôt atmosphérique total (i.e. sec + humide) des PCB à la surface du lac du Bourget a pu être calculé.

## *4. Détermination de la concentration de PCB dans l'air*

Les PCB gazeux dans l'air ont été échantillonnés à l'aide d'un capteur passif (i.e. « Passive Air Sampler » ou PAS) classiquement utilisé pour déterminer les concentrations de POP sous forme gazeuse dans l'atmosphère (Pozo et al. 2004; Harner et al. 2004; Herkert et al. 2018; Melymuk et al. 2014; Chaemfa et al. 2008). Le système est constitué d'un disque de mousse

en polyuréthane (diamètre = 140 mm, épaisseur = 13 mm, Ecomesure®) disposé entre 2 coupoles en acier inoxydable permettant la circulation de l'air (Photo 1b). Le dispositif a été placé sur le même site que la jauge Owen permettant la collecte des dépôts atmosphériques. Au total, neuf échantillons de la fraction gazeuse ont pu être analysés entre mars 2014 et juillet 2016.

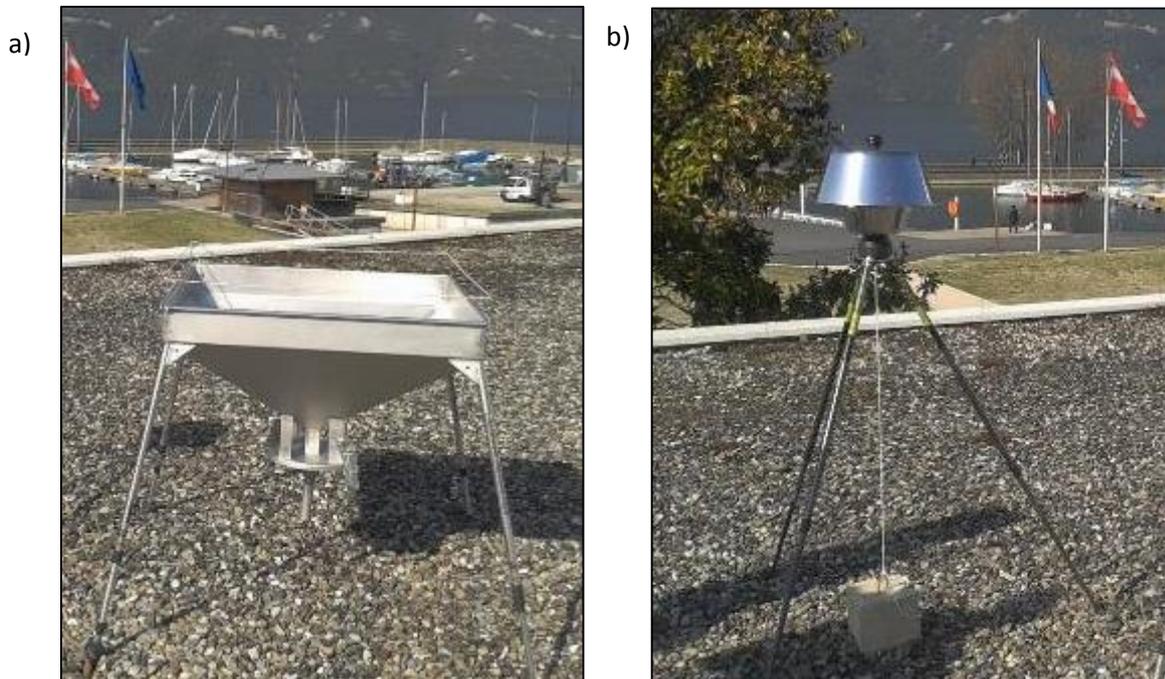


Photo 1: Dispositifs de prélèvements atmosphériques (a) jauge Owen collectant les dépôts (sec et humide) atmosphériques et (b) PAS – PUF permettant la mesure des PCB gazeux.

L'exposition à l'air atmosphérique de l'adsorbant en mousse de polyurethane (PUF = PolyUrethane Foam) permet dans un premier temps une accumulation linéaire des composés sur le support suivie d'une phase de transition lors de laquelle le taux d'accumulation des composés diminue, aboutissant à un équilibre thermodynamique des fugacités entre le support et le milieu (i.e. phase stationnaire ou d'équilibre) (Figure 16).

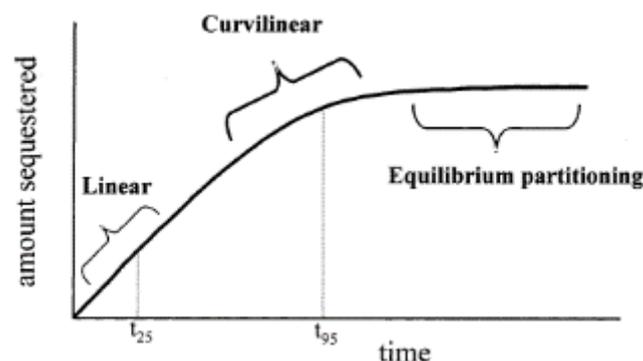


Figure 16: Cinétique générale d'adsorption de composés sur l'échantillonneur passif (PUF) dans l'air. D'après Shoeib et Harner (2002).

La durée d'exposition nécessaire avant d'atteindre la phase stationnaire dépend de l'adsorbant utilisé ainsi que des composés étudiés. Du fait de sa forte affinité pour les composés apolaires, la PUF est couramment utilisée pour l'adsorption de composés tels que les PCB dans l'atmosphère (Pozo et al. 2004; Harner et al. 2004; Chaemfa et al. 2008; Melymuk et al. 2014; Herkert et al. 2018). La durée d'exposition à l'air du disque PUF utilisé nécessaire pour atteindre la phase stationnaire est d'environ 140 jours pour le PCB 18 et atteint 12800 jours pour le PCB 156 d'après Shoeib et Harner (2002). Plusieurs approches peuvent être utilisées afin d'estimer les concentrations dans l'air des composés étudiés à partir de la masse de ces composés adsorbés sur la PUF. Une première approche a été utilisée pour cette étude tandis qu'une seconde approche sera détaillée dans le chapitre suivant (chapitre 3, I.3).

L'échantillonnage a été réalisé en phase linéaire d'adsorption des PUF puisque les campagnes de mesures n'ont pas excédé 60 jours. Le calcul des concentrations dans l'air s'effectue grâce à l'équation 9 (Shoeib et Harner 2002):

$$C_a = \frac{m_s}{R_s t} \quad (9)$$

Avec  $C_a$  la concentration dans l'air du PCB ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $m_s$  la masse de PCB mesurée dans la PUF ( $\mu\text{g}$ ),  $R_s$  le taux d'échantillonnage du PCB ( $\text{m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ) et  $t$  le temps d'exposition du support pour l'échantillonnage (j).

Le taux d'échantillonnage ( $R_s$ ) supposé constant dépend notamment de l'affinité du composé pour le support adsorbant (i.e. son coefficient de partition entre le support et le milieu), la température (Shoeib et Harner 2002) ou de la vitesse du vent (Tuduri, Harner, et Hung 2006). Shoeib et Harner (2002) et Chaemfa et al. (2008) ont évalué des  $R_s$  moyen pour le type de dispositif utilisé ici (PAS –PUF), lorsque celui-ci est exposé en milieu extérieur et donc exposé à des variations de températures et de vitesse de vent. Les  $R_s$  calculés pour chacun des 7 PCB<sub>i</sub> par Chaemfa et al. (2008) ont été utilisés pour le calcul des concentrations en PCB<sub>i</sub> dans l'air (Tableau 1).

PCB	$R_s$ ( $\text{m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ )
<b>PCB 28</b>	3,2
<b>PCB 52</b>	3,2
<b>PCB 101</b>	5,2
<b>PCB118</b>	6,3
<b>PCB 138</b>	5,0
<b>PCB 153</b>	5,9
<b>PCB 180</b>	7,2

Tableau 1 : Taux d'échantillonnage moyens déterminés pour les PAS-PUF par Chaemfa et al. (2008)

### 5. *Echantillonnage des MES sédimentant dans le lac du Bourget*

Afin de déterminer le flux de sédimentation des PCB dans la colonne d'eau, une trappe séquentielle (TECHNICAP® PPS6, Photo 2) a été déployée dans le lac de juillet 2016 à juillet 2017 à une profondeur de 40 mètres et à environ 200 mètres de la berge (coordonnées GPS : 45°41'31"N - 5°53'09"E, Figure 17) sur le site A. Parallèlement, deux tubes PVC (diamètre = 15 cm, L = 80cm) permettant la collecte des MES sédimentant ont été installées dans le lac pendant un mois à deux périodes : en juillet 2016 et octobre 2016. Un a été placé sur le même site que la trappe séquentielle (site A) à une profondeur de 20 mètres et l'autre a également été disposée à une profondeur de 20 mètres mais au sud du lac (coordonnées GPS: 45°39'53"N - 5°53'12"E) sur le site B. Au total, 5 échantillons ont été obtenus pour la détermination de la concentration en PCB dans la fraction particulaire sédimentant. Après collecte, les échantillons ont été conservés au congélateur à -16°C jusqu'à analyse.



Photo 2: Trappe à sédiment TECHNICAP® PPS6 permettant l'échantillonnage des MES sédimentant dans le lac.

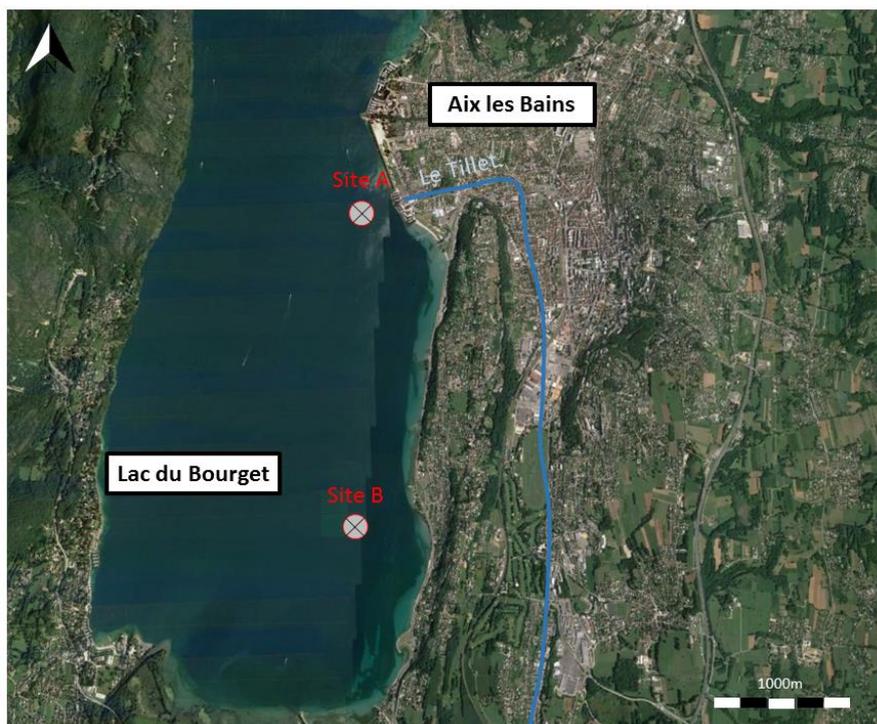


Figure 17 : Localisation des deux sites de prélèvements des trappes à sédiments.

### 6. *Echantillonnage du sédiment du lac du Bourget*

Neuf carottages ( $n = 4$  en mai 2013 et  $n = 5$  en mai 2015) ont été effectués à l'aide d'un carottier gravitaire (UWITEC®) sur cinq sites le long d'un transect Nord – Sud (Figure S3 Annexe 2). Le premier centimètre de chaque carotte a été extrait puis analysé et représente la matière sédimentée durant les 2,5 dernières années étant donné que le taux d'accumulation pour le lac du Bourget, supposé constant pour ces dernières décennies, a été estimé à  $0,37 \text{ cm.an}^{-1}$  (Jenny 2013).

### III. Analyses PCB par GC - PDID

Tous les échantillons ont été analysés par chromatographie gazeuse (GC Clarus 580, Perkin Elmer équipée d'une colonne capillaire non-polaire Optima® HS-5-MS (30m x 0.25mm) de Macherey-Nagel® couplée à un détecteur d'ionisation à décharge pulsée (PDID). Le gaz dopant utilisé dans le détecteur pour permettre une bonne détection des molécules chlorées tels que les PCB est un mélange labile Hélium-3% de Xénon. Ce type de détecteur fournit des résultats similaires en terme de sensibilité que les détecteurs utilisant le radionucléide  $^{63}\text{Ni}$  comme source d'électron (Vici® Valco). Ce détecteur a été mis en service au laboratoire en 2014 en remplacement de l'utilisation de la spectrométrie de masse utilisée jusqu'alors afin

d'augmenter le niveau de sensibilité et d'étudier les PCB dans des matrices aqueuses ou atmosphériques notamment.

Le principe de fonctionnement de ce détecteur repose sur l'excitation d'un gaz (Hélium) par une électrode de masse produisant un flux de photon dans la zone de décharge. Les photons vont alors ioniser le gaz dopant (produisant ainsi un fond continu d'électrons. Les composés halogénés introduits dans le détecteur en sortie de colonne capillaire vont être également ionisés par le flux de photons et capturer les électrons libres faisant ainsi diminuer le signal du détecteur. Cette diminution de signal est alors associée à la détection du composé (Vici® Valco) (Figure 18).

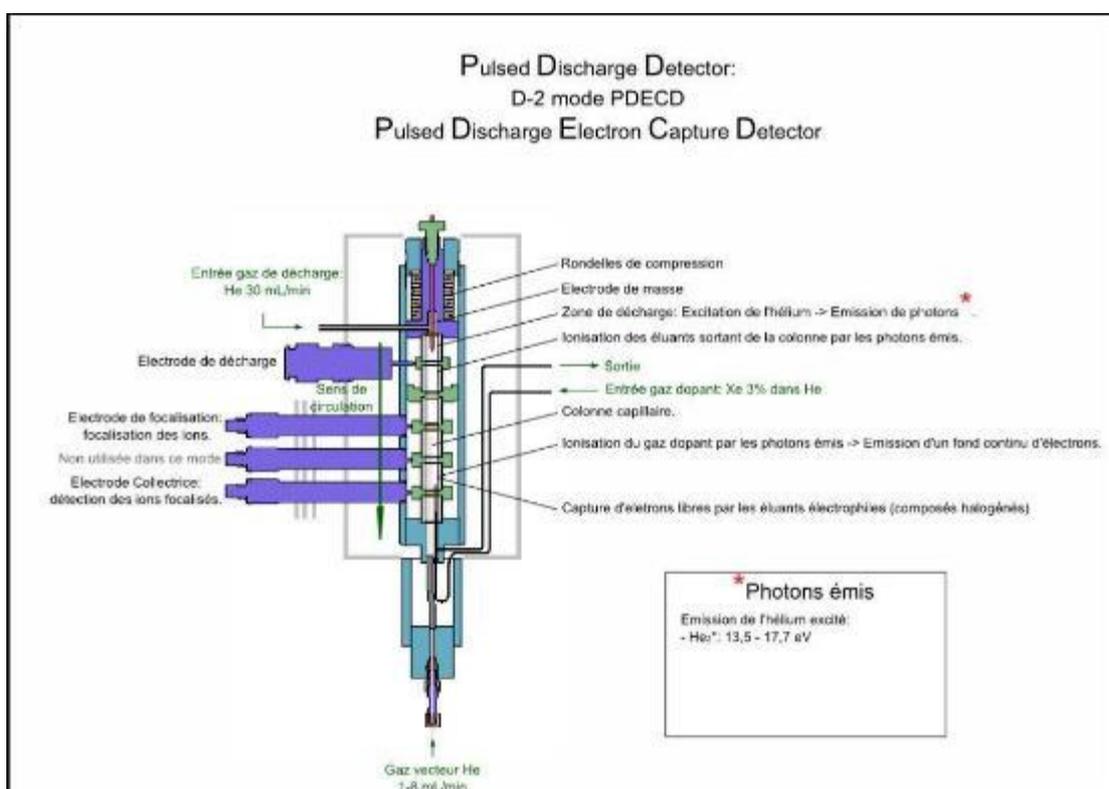


Figure 18: Schéma du fonctionnement général du détecteur d'ionisation à décharge pulsée. Adapté de (Vici Valco)

Ce type de détecteur ne permettant pas d'éviter le phénomène de co-élution puisque l'identification se fait à l'aide des temps de rétention des pics observés, une étude comparative pour l'analyse d'échantillons environnementaux a été réalisée au laboratoire entre les deux techniques : GC –PDID et GC – MS en mode SIR (i.e. Single Ion Recording) en 2014. Les concentrations obtenues pour les 7 PCB<sub>i</sub> par les deux techniques ne présentaient pas de différences significatives. Ainsi, les risques de co-élution des 7 PCB<sub>i</sub> avec d'autres composés dans les échantillons environnementaux analysés par GC-PDID a pu être écartée et cette technique d'analyse a été utilisée pour l'analyse des PCB dans tous les échantillons.

Les limites de détection (LD) du détecteur PDID correspondent à la valeur moyenne du bruit de fond lors de l'injection de solvant (Heptane) (Tableau 2).

PCB	LD (ng.m <sup>-1</sup> )
<b>PCB 28</b>	0,06
<b>PCB 52</b>	0,19
<b>PCB 101</b>	0,01
<b>PCB118</b>	0,03
<b>PCB 138</b>	0,13
<b>PCB 153</b>	0,03
<b>PCB 180</b>	0,03
<i>PCB 30</i>	0,07
<i>PCB 65</i>	0,05
<i>PCB 107</i>	0,06
<i>PCB 166</i>	0,15

**Tableau 2 : Limites de détection analytique des 7 PCB<sub>i</sub> et des 4 PRC (en italique) utilisés dans cette étude.**

Les limites de quantifications déterminées à partir des blancs de terrain (moyenne + écart-type) étaient très variables, particulièrement pour les PCB les plus volatils. Ainsi, un blanc de terrain a été réalisé pour chaque échantillon. Un protocole de traitement (extraction, purification) similaire a ensuite été appliqué. L'échantillon et le blanc de terrain ont été analysés lors de la même séquence. La masse de composés du blanc de terrain a ensuite été soustraite à celles de l'échantillon.

#### IV. Calcul des flux de PCB

Les flux de PCB (Figure 19) pris en compte ont pu être calculés directement ou estimés par des modèles de transferts aux interfaces. Les flux à l'interface air/eau ont été estimés à l'aide du modèle de Liss et Slater (1974) basé sur la théorie des deux films. Les flux à l'interface eau/sédiment ont été estimés à l'aide d'un modèle de diffusion (Eek, Cornelissen, et Breedveld 2010; Fernandez et al. 2014). Les calculs détaillés sont présentés dans la partie matériel et méthodes de la publication «*PCB mass budget in a perialpine lake undergoing natural decontamination in a context of global change* » (Annexe 1).

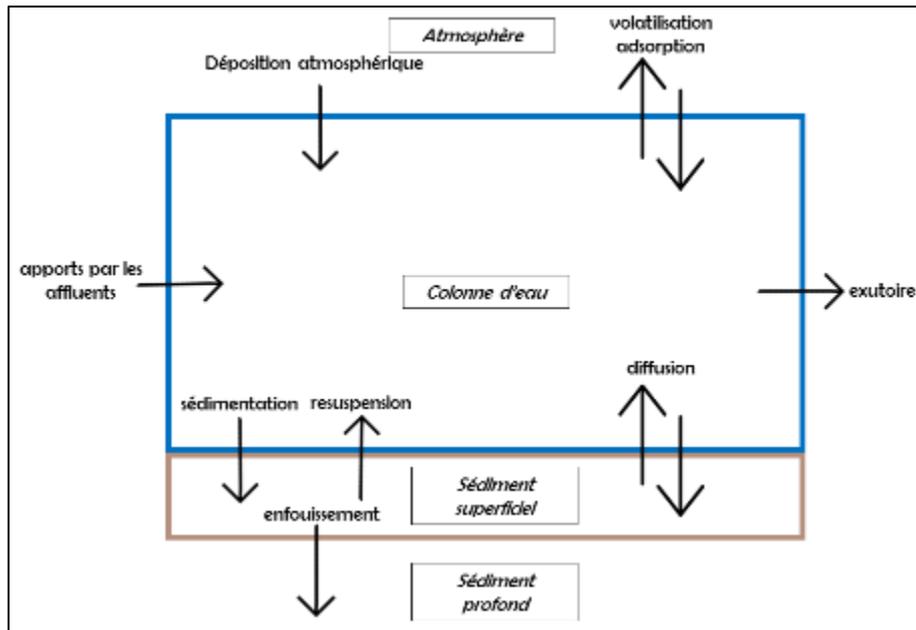


Figure 19 : Schéma représentatif des différents flux de PCB estimés pour établir le bilan de masse de l'écosystème du lac du Bourget.

## C. Résultats

### I. Les flux entrants

#### 1. Par la rivière du Tillet

A partir des prélèvements de la fraction particulaire dans l'eau de la rivière Tillet effectués à l'aide d'une trappe à sédiments le flux moyen des 7 PCB<sub>i</sub> (i.e.  $\Sigma 7\text{PCB}_i$ ) particulaire entrant dans le lac vaut  $23,3 \pm 3,3 \text{ mg } \Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{j}^{-1}$  et  $145,6 \pm 85,7 \text{ mg } \Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{j}^{-1}$  pour les périodes sèches et pluvieuses, respectivement. Les mesures ponctuelles des PCB dissous dans l'eau et les débits mesurés ont permis d'estimer un flux moyen de  $14,7 \pm 1,9 \text{ mg } \Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{j}^{-1}$  et  $61,4 \pm 8,1 \text{ mg } \Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{j}^{-1}$  pour ces mêmes périodes. Ces résultats suggèrent une contribution importante des PCB dissous dans l'eau (i.e. 64,4 % et 42,2 % en période sèche et pluvieuse, respectivement) à la quantité totale de PCB entrant dans le lac malgré la forte affinité des PCB pour la matière organique. De manière générale, les flux plus importants mesurés en période pluvieuse peuvent s'expliquer par (i) un débit plus important lié aux précipitations, (ii) l'érosion prononcée des berges de la rivière, ou (iii) une remise en suspension importante des sédiments contaminés dans le lit amont (non dépollué) de la rivière. Les flux entrants estimés pour les deux régimes hydrauliques (i.e. 42 jours pluvieux et 243 jours sec) conduisent à évaluer le flux annuel moyen total (i.e. dissous + particulaire) à  $21 \pm 6 \text{ g } \Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{an}^{-1}$  de la rivière Tillet au lac du Bourget.

## 2. Par le canal de Terre-Nue et la rivière de la Leysse :

Les concentrations des 7 PCB<sub>i</sub> dans l'eau du canal de Terre-Nue (fraction particulaire + dissoute) mesurées par l'Agence de l'Eau RMC sont de 6,5 ng $\Sigma$ 7PCB<sub>i</sub>·L<sup>-1</sup> et 4,3 ng $\Sigma$ 7PCB<sub>i</sub>·L<sup>-1</sup> en 2014 et 2015 respectivement. Avec un débit moyen de 0,15 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>, le flux annuel moyen de PCB du canal de Terre-Nue au lac atteint 24 ± 5 g $\Sigma$ 7PCB<sub>i</sub>·an<sup>-1</sup>.

Le suivi des concentrations dans l'eau de la Leysse par l'Agence de l'Eau a été stoppé fin 2014. La concentration dans l'eau pour la période 2015 – 2017 a donc été estimée par la moyenne des concentrations sur la période 2011 - 2014. En effet, les concentrations sont stables sur cette période et aucun évènement majeur impactant la rivière n'a été relevé depuis 2014. Pour les valeurs inférieures aux limites de détection du laboratoire d'analyse, la valeur LQ/2 (i.e. Limite de Quantification divisée par 2) a été attribuée selon les recommandations de l'US-EPA (EPA, 2000). La concentration moyenne de la somme des 7PCB<sub>i</sub> (forme particulaire + dissoute) pour la période 2015 -2017 est ainsi évaluée à 3,5 ± 0,5 ng $\Sigma$ 7PCB<sub>i</sub>·L<sup>-1</sup>, avec un débit moyen de la Leysse de 6,5 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup> (données CISALB). Ainsi, la forte concentration dans l'eau et le débit important de la Leysse a permis d'estimer un flux annuel de PCB au lac par cet affluent de 724 ± 100 g $\Sigma$ 7PCB<sub>i</sub>·an<sup>-1</sup>.

La Leysse serait donc responsable de la majorité des apports au lac du Bourget. Toutefois, les valeurs de concentrations en PCB dans la Leysse sont à interpréter avec précaution. En effet, les limites de quantification fournies par l'Agence de l'Eau pour les PCB individuels sont élevées (i.e. entre 0,3 et 1,2 ngPCB·L<sup>-1</sup>). Ainsi, le nombre relativement important de valeurs en deçà de ces limites de quantification, remplacées par LQ/2 a pu mener à une surestimation de la concentration en PCB et donc à une surestimation du flux. Cependant, les concentrations en PCB mesurées annuellement par l'Agence de l'Eau dans les sédiments de la Leysse atteignent 15,9 ± 10,4 ng $\Sigma$ 7PCB<sub>i</sub>·g<sub>ms</sub><sup>-1</sup> en moyenne de 2013 à 2017 (n = 5, LQ = 0,5 ng·g<sub>ms</sub> pour chacun des 7 PCB<sub>i</sub>). Jung et al. (2008) a mesuré une concentration de 79 ng·g<sub>ms</sub><sup>-1</sup> pour la somme de 14 PCB dans les sédiments superficiels du panache de la Leysse en 2006. L'hypothèse d'une contribution majeure de la Leysse aux apports en PCB au lac du Bourget est donc renforcée.

Au total, les apports annuels de PCB au lac par ces trois affluents valent 769 ± 100 g $\Sigma$ 7PCB<sub>i</sub>·an<sup>-1</sup>. Les concentrations relevées dans les trois affluents (Tableau 3) sont supérieures à celles mesurées dans le fleuve saint Laurent ( $\Sigma$ 13PCB = 1,33 ng·L<sup>-1</sup>) (Quémerais, Lemieux, et Lum 1994), mais du même ordre de grandeur que celles des cinq affluents du lac Michigan ( $\Sigma$ 85PCB = 1,52 – 22,4 ng·L<sup>-1</sup>) (Guo et al. 2017).

Compartiment	n	Période de mesure	Moyenne ± écart-type
<b>Eau, affluent (ng.L<sup>-1</sup>)</b>			
Canal de Terre-Nue	2	2014-2015	5.3 ± 1.0
Rivière de la Leysse	4	2010-2014	3.5 ± 0.5
Rivière du Tillet (fraction dissoute)	3	2017	1.8 ± 0.2
<b>Eau, Lac (dissous) (pg.L<sup>-1</sup>)</b>	5	2015-2016	384 ± 170
<b>Eau, Lac (total) (pg.L<sup>-1</sup>)</b>	3	2015-2016	518 ± 96
<b>Air, phase gazeuse (pg.m<sup>-3</sup>)</b>	9	2014-2016	47 ± 18 (été) 106 ± 70 (hiver)
<b>Sédiment, Lac (0 – 1cm) (ng.g<sub>ms</sub><sup>-1</sup>)</b>			
Zone I	2	2013-2015	47 ± 43
Zone II	1	2015	52
Zone III	2	2013-2015	59 ± 64
Zone IV	3	2013-2016	121 ± 15
Zone V	3	2013-2016	61 ± 82
<b>Chaire de poisson (ng.g<sub>PF</sub><sup>-1</sup>)</b>	248	2013-2017	258 ± 90 (omble) 47 ± 26 (corégone)
<b>Température de l'eau (°C)</b>	24	2015-2016	18 ± 4 (été) 8.1 ± 2.3 (hiver)
<b>Vitesse du vent (m.s<sup>-1</sup>)</b>	24	2015-2016	2.1 ± 0.3 (été) 2.4 ± 0.4 (hiver)

Tableau 3: Concentration des 7PCBi et principaux paramètres météorologiques de l'écosystème du lac du Bourget utilisés dans les calculs de flux.

### 3. Par dépôts atmosphériques

L'échantillonnage par jauge Owen des dépôts atmosphériques totaux a permis de collecter seize échantillons de juin 2013 à avril 2016. A partir des mesures en PCB dans ces dépôts atmosphériques totaux, un flux moyen de PCB sur la période d'échantillonnage de  $1,4 \pm 0,7$  ng $\Sigma$ 7PCBi·m<sup>-2</sup>·j<sup>-1</sup> a été estimé. Aucune variabilité annuelle ou saisonnière n'a pu être observée malgré une forte variabilité du profil des congénères (Figure 20). L'apport moyen annuel des dépôts atmosphériques correspond à  $23 \pm 12$  g $\Sigma$ 7PCBi·an<sup>-1</sup> pour la période 2013 – 2016.

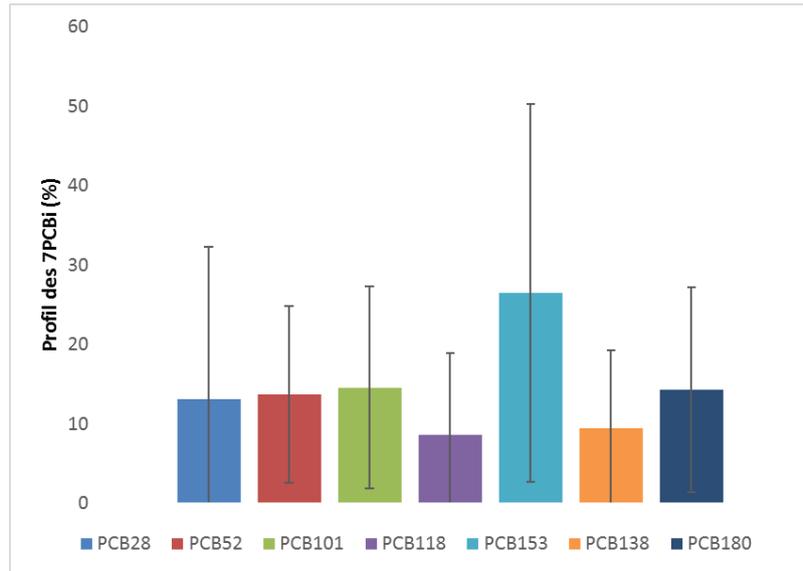


Figure 20 : Profil des 7PCBi dans les échantillonneurs de la jauge Owen (dépôts atmosphériques) pour la période juin 2013 – avril 2016. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type (n = 16).

## II. Les flux de PCB internes au lac

### 1. La sédimentation des PCB dans la colonne d'eau

Les flux de sédimentation en PCB dans l'eau du lac ont été mesurés grâce aux prélèvements par trappes à sédiment. Sur le premier site «A», deux échantillons d'un pas de temps mensuel ont été réalisés en juillet et octobre 2016. Sur le second site «B», un échantillon annuel de juillet 2016 à juillet 2017 et deux échantillons mensuels en juillet et octobre 2016 ont été obtenus. Pour l'échantillon collecté annuellement sur le site A, la masse sèche de sédiments collectée était de 1400 grammes. La vitesse de dépôt en ce point (i.e.  $0,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ ) a alors pu être déduite (la surface de collecte de la trappe était de  $0,5 \text{ m}^2$ ). La concentration moyenne en PCB dans les MES sédimentées des cinq échantillons est de  $56 \pm 39 \text{ ng}\Sigma 7\text{PCBi}\cdot\text{g}_{\text{ms}}^{-1}$  (Tableau 4).

	Site	Juillet 2016 – Juillet 2017	Juillet 2017	Octobre 2017
<b>Concentration MES (<math>\text{ng}\Sigma 7\text{PCBi}\cdot\text{g}_{\text{ms}}^{-1}</math>)</b>	A	74,3	139,0	70,9
	B	n.d	23,1	11,3

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des concentrations en 7 PCB<sub>i</sub> des MES prélevées sur deux sites du lac du Bourget.

Cette concentration a ensuite été considérée comme représentative de la concentration moyenne des PCB dans les MES pour l'ensemble du lac. Du fait de leur forte affinité pour la matière organique, les PCB à hauts poids moléculaires représentaient une grande majorité des PCB totaux (i.e. PCB 153, 138, 180 > 70%  $\Sigma 7\text{PCB}_i$ ) excepté pour le prélèvement d'octobre 2017 pour le site B où le PCB 28 représentait 45 % du profil (Figure 21). Pour l'ensemble du lac, un flux annuel de PCB<sub>i</sub> par sédimentation a pu être estimé à  $1721 \pm 1214 \text{ g}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{an}^{-1}$ .

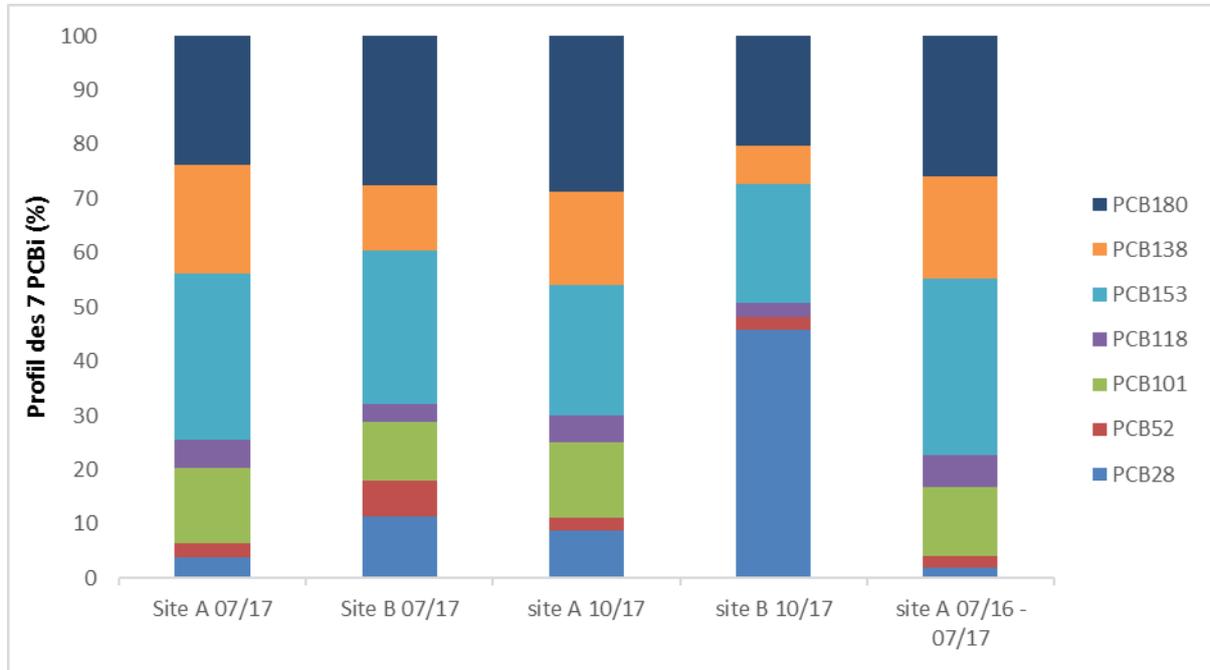


Figure 21 : Profil des 7PCB<sub>i</sub> dans les cinq échantillons de MES sédimentés sur les sites A et B.

## 2. Resuspension des PCB depuis le sédiment superficiel :

Neuf carottes de sédiment ayant été réalisées en différents points du lac, le flux de resuspension des PCB depuis le sédiment vers la colonne d'eau a pu être estimé pour 5 zones du lac (I – V) de même superficie (i.e.  $8,8 \cdot 10^6 \text{ m}^2$ ) couvrant la totalité (i.e.  $4,4 \cdot 10^7 \text{ m}^2$ ) du lac (Matériel et Méthodes, Annexe 1). Ce découpage a été réalisé pour prendre en compte la variabilité de la concentration en PCB mesurée dans les neuf échantillons (Tableau 5).

		Site de prélèvement				
		1	2	3	4	5
Concentration sédiment ( $\text{ng}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{g}_{\text{ms}}^{-1}$ )	2013	17,3	n.d	14,0	112,8	4,9
	2015	78,4	52,1	104,7	112,7	155,7

Tableau 5: Concentration de la somme des 7 PCB<sub>i</sub> du sédiment de surface (0 – 1 cm) mesuré en 2013 et 2015 sur les 5 sites représentant un transect nord – sud.

Les congénères contribuant majoritairement à la resuspension depuis le sédiment sont les PCB à hauts poids moléculaires (i.e. PCB 153, 138, 180 > 75% des PCB totaux). Les flux de resuspension déterminés pour chaque zone ont été additionnés. Le flux annuel moyen de resuspension des PCB<sub>i</sub> depuis le sédiment superficiel pour l'ensemble du lac a pu être estimé à 793 - 2426 gΣ7PCB<sub>i</sub>·an<sup>-1</sup> (Tableau 6).

		Zone (8,8.10 <sup>6</sup> m <sup>2</sup> )				
		I	II	III	IV	V
Flux de resuspension (gΣ7PCB <sub>i</sub> ·an <sup>-1</sup> )	2013	83,3	n.d	67,4	543,5	23,6
	2015	377,7	251,0	504,4	542,9	750,2

Tableau 6 : flux de resuspension depuis le sédiment de la somme des 7 PCB<sub>i</sub> calculé pour les cinq zones du lac pour les années 2013 et 2015.

### 3. Flux diffusif de PCB à l'interface eau/sédiment :

Le flux diffusif de PCB à l'interface eau/sédiment a été estimé à l'aide d'un modèle de diffusion (Eek, Cornelissen, et Breedveld 2010; Fernandez et al. 2014) pour les zones I à V (Annexe 2). Le gradient de concentration entre l'eau porale et l'eau était favorable à une adsorption des composés dissous sur le sédiment pour tous les congénères de PCB excepté pour le PCB 28 qui diffuse du sédiment à l'eau interstitielle dans les zones II, IV and V (Figure 22).

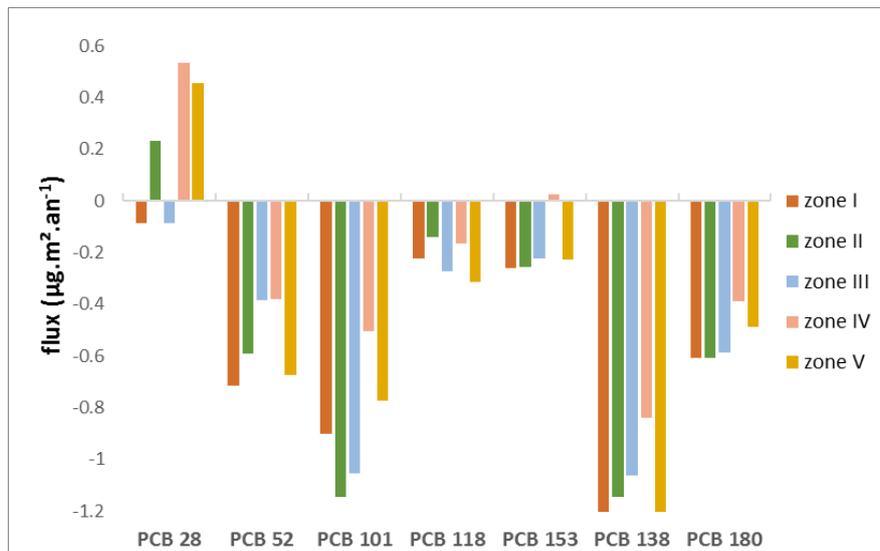


Figure 22 : Flux des 7 PCB<sub>i</sub> à l'interface eau / sédiment estimé pour les zones I – V à l'aide d'un modèle de diffusion. Un flux négatif représente une adsorption des PCB depuis l'eau vers le sédiment.

Les profils de PCB sont similaires pour les cinq zones étudiées avec les PCB 101 et 138 majoritaires (i.e. 20 et 25% respectivement). Les flux annuels moyen de PCB<sub>i</sub> sont du même ordre de grandeur pour les zones I, II, III et V, avec des valeurs comprises entre 3,2 et 4 µgΣ7PCB<sub>i</sub>·m<sup>2</sup>·an<sup>-1</sup>. Un flux plus faible (i.e. 1,7 µgΣ7PCB<sub>i</sub>·m<sup>2</sup>·an<sup>-1</sup>) est obtenu pour la zone IV puisque les concentrations élevées mesurées dans le sédiment de cette zone proche de l'embouchure du Tillet ont limité l'adsorption des PCB sur le sédiment superficiel. En

moyenne, le flux annuel de PCB<sub>i</sub> estimé à l'interface eau/sédiment était de  $-143 \pm 62 \text{ g}\Sigma\text{7PCB}_i \cdot \text{an}^{-1}$ .

L'incertitude des flux à l'interface eau/sédiment est estimée par une analyse de propagation d'erreur avec le logiciel R à l'aide du package « propagate » (<https://cran.r-project.org/web/packages/propagate/propagate.pdf>). Celle-ci inclue les incertitudes respectives des concentrations en PCB dans le sédiment et l'eau ( $C_s$ ,  $C_w$ , respectivement), la fraction de matière organique du sédiment ( $f_{OM}$ ), l'épaisseur du film à l'interface eau/sédiment ( $\delta bl$ ) et le coefficient de partition octanol-eau des PCB ( $K_{ow}$ ). Elle révèle une incertitude totale de 76 à 100 % pour les flux estimés pour les différentes zones du lac, excepté pour la zone IV où cette incertitude s'élève à 191 % (Tableau 7).

Zone	I	II	III	IV	V
Incertitude estimée par propagation d'erreur	75,6	83,9	86,2	191,1	100,0

**Tableau 7 : Incertitudes (%) du flux de la somme des 7PCB<sub>i</sub> à l'interface eau/sédiment pour les cinq zones du lac calculées par propagation d'erreur.**

Afin d'identifier les paramètres responsables de ces incertitudes élevées, les contributions relatives des incertitudes de chaque paramètre ont été investiguées. Les résultats ont montré que l'incertitude du flux est majoritairement liée à celle de  $C_w$  (45%) puis de  $\delta bl$  (16%) et  $K_{ow}$  (14%) dans le cas d'une adsorption des PCB sur le sédiment. Dans le cas d'une diffusion des PCB du sédiment vers l'eau, l'incertitude est alors liée à  $C_s$  (41%) puis en moindre mesure à  $K_{ow}$  (26%),  $C_w$  (15%) et  $\delta bl$  (14%). Il est donc crucial de mesurer avec précision les concentrations dans les différents compartiment étudiés (i.e. eau et sédiments) et le choix des constantes  $\delta bl$  et  $K_{ow}$  améliore significativement la précision du modèle.

Les flux de sédimentation, de diffusion à l'interface eau/sédiment et le flux de resuspension du sédiment ont été additionnés : un flux moyen d'échanges à l'interface eau/sédiment est estimé égal à  $70 \pm 1334 \text{ g}\Sigma\text{7PCB}_i \cdot \text{an}^{-1}$ . Il est alors possible de considérer que les flux de PCB liés aux processus internes du lac sont à l'équilibre (l'incertitude comprenant la valeur 0). Ces flux internes ne sont donc pas pris en compte pour établir le bilan net de masse des PCB présenté paragraphe IV.

### III. Les flux sortants

#### 1. Par volatilisation à l'interface air/eau

Un flux moyen de volatilisation égal à  $53,6 \text{ ng}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  est obtenu par utilisation du modèle des deux films (Liss et Slater 1974), avec une volatilisation plus élevée pour la période estivale (Figure 23). Le profil des PCB volatilisés comporte majoritairement les PCB 28, 52 et 153 (Figure S5, Annexe 2).

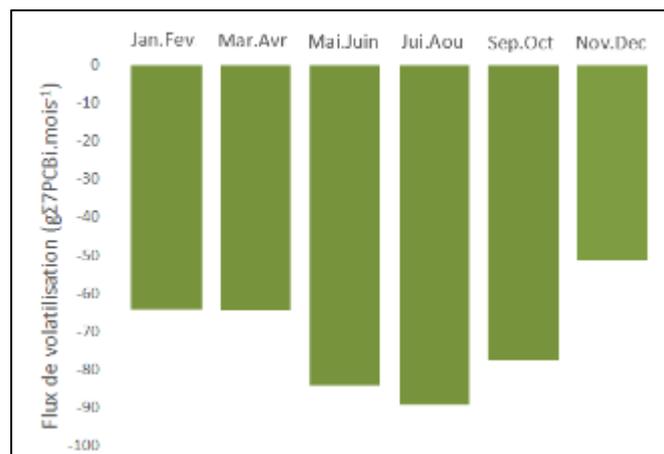


Figure 23 : Variabilité saisonnière de la volatilisation à l'échelle du lac de la somme des 7PCB<sub>i</sub> calculé bimensuellement pour la période 2015 – 2016.

Cependant, l'étude des profils pour les différentes périodes n'a pas permis de mettre en évidence de différence significative. Il est possible d'expliquer les flux plus importants en période estivale principalement par une augmentation de la température de l'eau à cette période (i.e. moyenne été =  $18,0 \text{ }^\circ\text{C}$  et moyenne hiver =  $8,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , Tableau 3) et secondairement par une concentration de PCB dans l'air plus faible (i.e. été =  $35,0 \text{ pg}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{m}^{-3}$  et hiver =  $127,3 \text{ pg}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{m}^{-3}$ ). Pour la période 2015-2016, le flux de volatilisation annuel moyen équivaut à  $861 \pm 473 \text{ g}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{an}^{-1}$ .

L'influence des différents paramètres du modèle de Liss et Slater (1974) peut varier en fonction du type de flux (i.e. absorption ou volatilisation comme récemment démontré dans les travaux de Liu et al. (2016)). Dans les récents travaux de Liu et al. (2016), il a été démontré que dans le cas d'un flux de volatilisation de PCB, les paramètres du modèle ayant un impact le plus important sur le flux estimé était la concentration dans l'eau ( $C_w$ ) et le coefficient de transfert de masse totale ( $K_{ol}$ ).

Afin d'identifier la contribution relative des différents paramètres du modèle ainsi que les effets de leurs incertitudes sur le calcul du flux, une analyse de propagation d'erreur a été réalisée. L'incertitude totale du flux de volatilisation a pu être estimée à 55 %. Ce résultat est similaire à celui calculé pour le flux de volatilisation des PCB dans les lacs Ontario et Erie par Liu et al. (2016). Nos résultats corroborent ceux de Liu et al. (2016) puisque la contribution relative des incertitudes de la concentration dans l'eau et du  $K_{ol}$  étaient de 86 % et 13 %

respectivement. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que ces deux paramètres sont également ceux qui sont susceptibles de contrôler le flux de volatilisation.

Liu et al. (2016) ont montré que l'incertitude relative de la constante de Henry était plus importante en cas d'absorption plutôt que de volatilisation des PCB. Le flux calculé dans cette étude étant favorable à une volatilisation des PCB, il était attendu que l'incertitude de la constante de Henry impacte faiblement le flux de volatilisation. Toutefois, une simulation du flux de volatilisation avec tous les paramètres fixés en utilisant les valeurs minimales puis maximales de constantes de Henry retenues (Tableau S3, Annexe 2) a été effectuée. Une variabilité d'un facteur 2,1 (i.e. flux de volatilisation : - 465 et - 971  $\text{g}\Sigma\text{PCB}_i\cdot\text{an}^{-1}$ ) a été observée entre les flux calculés avec ces deux valeurs de constantes de Henry et soulignent l'importance du choix de la constante de Henry utilisée pour le calcul de flux.

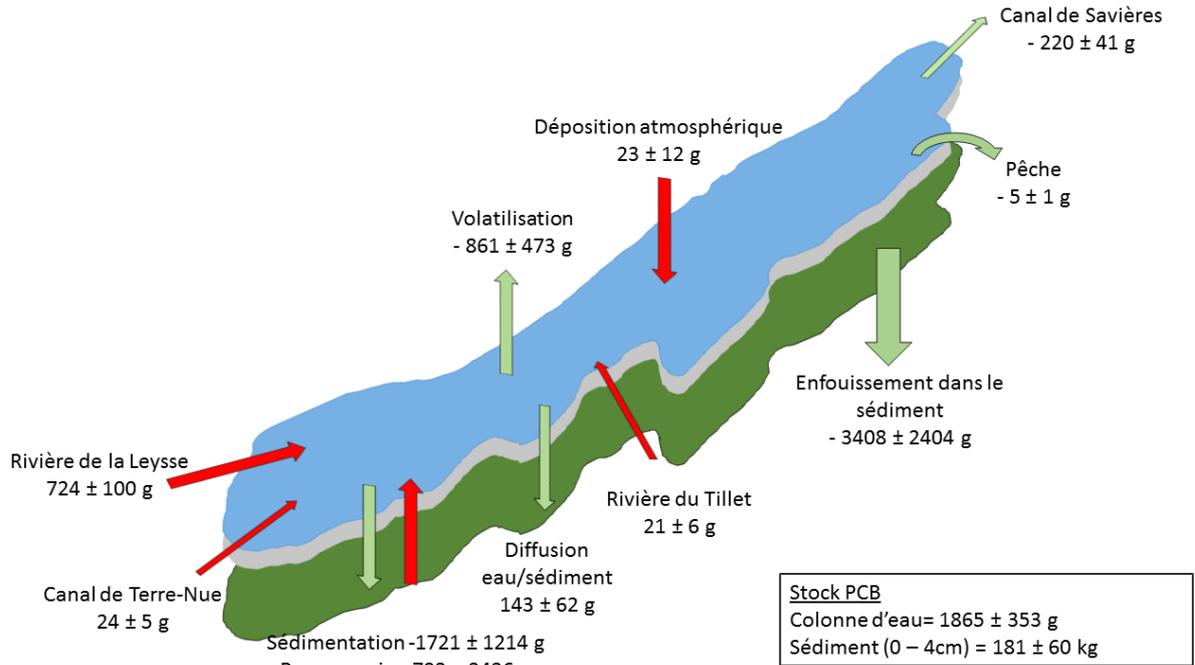
## 2. Par enfouissement dans le sédiment profond

Le flux d'enfouissement des PCB dans le sédiment profond a été calculé pour la zone d'accumulation du lac du Bourget estimée à 11  $\text{km}^2$  (Matériel et Méthodes, Annexe 1). Ce flux a été obtenu à partir des concentrations moyennes dans le sédiment superficiel et du taux de sédimentation estimé pour le point le plus profond du lac (Matériel et Méthodes, Annexe 1). Ainsi, un flux moyen annuel de  $3408 \pm 2404 \text{ g}\Sigma\text{PCB}_i\cdot\text{an}^{-1}$  incorporant le sédiment profond a été calculé. Ce flux élevé peut être expliqué par un important taux de sédimentation (i.e.  $0,37 \text{ cm}\cdot\text{an}^{-1}$  (Jenny 2013)) dans le lac du Bourget résultant d'une forte déposition de matière particulaire associée à une remobilisation probablement conséquente des sédiments situés hors zone d'accumulation.

## 3. Autres flux sortants

Pour l'exutoire du lac, le canal de Savières, la concentration moyenne en PCB (dissous + particulaire) de  $518 \pm 96 \text{ pg}\Sigma\text{PCB}_i\cdot\text{L}^{-1}$  (Tableau 3) mesurée dans l'eau du lac et un débit de  $13,4 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$  correspondent à un flux annuel au niveau de l'exutoire de  $220 \pm 41 \text{ g}\Sigma\text{PCB}_i\cdot\text{an}^{-1}$  (Figure 24).

Avec une concentration moyenne de  $258 \pm 90 \text{ ng}\Sigma\text{PCB}_i\cdot\text{g}_{\text{poids frais}}^{-1}$  et  $47 \pm 26 \text{ ng}\Sigma\text{PCB}_i\cdot\text{g}_{\text{poids frais}}^{-1}$  pour les ombles chevaliers et les corégones respectivement, la quantité de PCB extraite du lac par la pêche amateur et professionnelle de ces deux espèces piscicoles (4 et 95 tonnes d'individus par an respectivement (Cachera 2017)) correspond à  $5 \pm 1 \text{ g}\Sigma\text{PCB}_i\cdot\text{an}^{-1}$  en moyenne pour la période 2015-2016. Les autres espèces de poissons (i.e. gardons, perches, brochets, ...) représentent des tonnages plus faibles (i.e. perches = 3t, brochets = 1,6t, gardons < 1t (Jacquet et al. 2018)) pour une imprégnation PCB comparable et donc un flux de PCB associé négligeable.



**Figure 24: Bilan des masses des flux annuels de la somme des 7 PCB<sub>i</sub> pour le lac du Bourget (2013 – 2017). Les zones bleues et vertes représentent l'eau et le sédiment, respectivement.**

#### IV. Flux net et stocks de PCB dans le lac du Bourget

Le flux net de PCB représente la différence entre les flux entrants et les flux sortants de la colonne d'eau et du sédiment superficiel (0-4 cm). Avec une valeur de  $-3701 \pm 2452 \text{ g}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{an}^{-1}$  en moyenne pour la période 2013-2017, l'enfouissement des PCB dans les sédiments profonds et la volatilisation à la surface du lac contribuent majoritairement à la diminution de la contamination de l'écosystème lacustre.

La colonne d'eau et le sédiment superficiel du lac restent toutefois contaminés avec un stock de  $1865 \pm 353 \text{ g}\Sigma 7\text{PCB}_i$  (sous forme dissoute et particulaire) dans la colonne d'eau et  $181 \pm 60 \text{ kg}\Sigma 7\text{PCB}_i$  dans le sédiment superficiel. Cette quantité de PCB est en grande partie biodisponible et potentiellement bioaccumulable par les organismes aquatiques. Les PCB stockés dans le sédiment sont bioaccumulable par la faune benthique et peuvent être transférés au sein du réseau trophique du lac. Le temps de résidence des PCB dans l'eau du lac a été estimé à  $231 \pm 72$  jours. Ce temps de résidence est similaire à celui des PCB dans le lac Michigan (Guo et al. 2017) pour lequel les flux majoritaires impliqués dans la dynamique des PCB (i.e. enfouissement dans le sédiment et volatilisation) sont sensiblement les mêmes que dans cette étude. Le temps de résidence moyen des PCB dans le sédiment superficiel est de  $36 \pm 20$  ans. Une diminution de ce stock est attendue du fait de la déposition de matière sédimentaire de moins en moins contaminée sur la surface du sédiment (Naffrechoux et al. 2015).

## V. Les flux contrôlant la dynamique des PCB dans le lac du Bourget

### 1. Les affluents, sources majoritaires de PCB au lac du Bourget

Le bilan de masse des PCB réalisé pour le lac du Bourget (Figure 24) a permis de mettre en évidence l'importance des apports via les affluents dans le processus de contamination du lac du Bourget alors que les apports via la déposition atmosphérique se sont révélés être bien plus faibles. Ceci contraste avec les résultats obtenus dans les grands lacs américains, notamment pour le lac Michigan et le lac Supérieur pour lesquels, les apports atmosphériques étaient supérieurs aux apports par les affluents (Rossmann 2006; Jeremiason, Hornbuckle, et Eisenreich 1994). Plusieurs possibilités peuvent être évoquées afin d'expliquer ceci :

- La surface du bassin versant du lac du Bourget est importante par rapport à la surface du lac avec un ratio surface du bassin versant/surface du lac de 13. A l'inverse, ce ratio est beaucoup plus faible, de l'ordre de 0,6 à 1,5 pour les grands lacs américains (Corcoran et al. 2018). Proportionnellement à la taille du lac, les apports par les affluents (dont la concentration est proche des affluents des grands lacs (Guo et al. 2017)) sont donc plus importants pour le lac du Bourget. Les travaux de Gevao, Hamilton-Taylor, et Jones (2000) réalisés pour le petit lac rural de Cumbria (Angleterre) possédant un ratio de 17 ont également conclu à une forte contribution des apports par les affluents comparés aux apports atmosphériques.
- La configuration du lac du Bourget (i.e. ratio élevé de surface du bassin versant/surface du lac) est favorable à une plus faible contribution des apports atmosphériques de PCB par déposition d'autant plus que les concentrations dans l'air sont faibles à proximité du lac du Bourget (i.e. 30 – 160  $\text{pg}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{m}^3$ ) par rapport aux grands lacs (i.e. 145 - 2600  $\text{pg}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{m}^3$ ) (Miller et al. 2001).

Cependant, les derniers travaux menés pour les grands lacs américains (Liu et al. 2016; Guo et al. 2017) montrent une baisse des concentrations en PCB dans l'air menant à une baisse de la contribution des apports de PCB atmosphériques qui semblent aujourd'hui approcher la contribution des affluents.

La dépollution du Tillet, source historique de la contamination en PCB du lac du Bourget, réalisée en 2012-2013 a drastiquement réduit les apports en PCB (de 1500  $\text{g}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{an}^{-1}$  avant 2012 (Naffrechoux et al. 2017) à 21  $\text{g}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{an}^{-1}$  pour la période 2014 – 2017). Actuellement, la Leysse est le plus gros contributeur de PCB au lac via les affluents.

### 2. L'enfouissement des PCB dans le sédiment profond et la volatilisation : les mécanismes principaux de décontamination naturelle

L'enfouissement des PCB dans le sédiment représente la perte majoritaire en PCB de la colonne d'eau (i.e. 76%). Cette valeur est supérieure à celle évaluée par (Guo et al. 2017) pour le lac Michigan (i.e. 27%). Dans les deux lacs, les concentrations moyennes en PCB dans les sédiments sont proches (i.e. 51,5  $\text{ng}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{g}_{\text{ms}}$  et 56,0  $\text{ng}\Sigma 85\text{PCB}_i \cdot \text{g}_{\text{ms}}$  pour le lac Michigan et

le lac du Bourget, respectivement) mais les taux de sédimentation diffèrent fortement entre ces deux lac (0,070 pour le lac du Bourget et 0,034 g.cm<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup> pour le lac Michigan). Le taux de sédimentation élevé du lac du Bourget peut s'expliquer en partie par le fait que la production primaire est encore importante, malgré une diminution constante du taux de sédimentation depuis le pic d'eutrophisation du lac dans les années 1970 (Jacquet et al. 2018). Les concentrations en Chlorophylle  $\alpha$  et en phosphore total sont en moyenne de 3,3 mg·m<sup>-3</sup> et de 9  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le lac du Bourget (Jacquet et al. 2018) mais seulement de 0,75 mg·m<sup>-3</sup> et 7  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le lac Michigan (Pauer et al. 2011; Fahnenstiel et al. 2016). L'accumulation des PCB dans la biomasse planctonique suivi de la sénescence puis décantation dans la colonne d'eau est un processus avancé pour expliquer la diminution de la concentration en PCB dissous dans l'eau en période de bloom planctonique (Nizzetto et al. 2012), communément dénommé « pompe biologique ». Ce processus serait donc responsable des flux plus importants de PCB depuis la colonne d'eau vers le sédiment dans le lac du Bourget. A cela peut s'ajouter l'adsorption des congénères de PCB les plus hydrophobes ( $\log K_{om} = 3.1 - 6.7$ ) à la surface des particules apportées à la colonne d'eau par les affluents (Chiou, Porter, et Schmedding 1983).

Ainsi, il est probable que l'effet de la pompe biologique couplée à la forte déposition particulaire de la colonne d'eau vers le sédiment soit responsable de la forte quantité de PCB sédimentée puis remobilisée vers le sédiment profond du lac du Bourget.

Si la réoligotrophisation du lac se poursuit, il est probable que la réduction de la production primaire observée aujourd'hui (Jacquet et al. 2018) réduise le flux de PCB vers le sédiment. Cependant, dans un contexte de changement climatique, il est plausible que l'augmentation des températures moyennes de l'eau de surface du lac du Bourget (de 13°C en 1984 à 15,5°C en 2017 (Jacquet et al. 2018)) se poursuive voire s'intensifie ce qui contribuerait probablement à une meilleure production primaire du lac, comme observé dans des lacs nord-américains (Park et al. 2004), et donc à une intensification (ou un maintien) de la « pompe biologique à PCB ». Cet effet pourrait toutefois être limité dans les lacs méso-oligotrophes (Tadonlélé 2010).

Le flux de volatilisation des PCB en surface du lac du Bourget vaut  $53,6 \pm 30 \text{ ng}\Sigma 7\text{PCB}_i\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  pour la période 2015 -2016. Il est donc largement supérieur aux flux estimés pour les lacs Ontario et Erie (2,9 et 9  $\text{ng}\Sigma 29\text{PCB}_i\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  respectivement (Liu et al. 2016)), proche du flux récemment estimé pour le lac Michigan ( $52 \pm 22 \text{ ng}\Sigma 85\text{PCB}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) (Guo et al. 2017) mais inférieur à celui du lac Cumbria ( $192 \text{ ng}\Sigma 24\text{PCB}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) (Gevao, Hamilton-Taylor, et Jones 2000). La concentration des PCB dans l'eau peut influencer fortement ce mécanisme de volatilisation (Chapitre 1). Les concentrations dans l'eau des lacs Ontario et Erie sont faibles (33,9 and 29,1  $\text{pg}\Sigma 29\text{PCB}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivement) (Liu et al. 2016) comparées à celles du lac Michigan (190-300  $\text{pg}\Sigma 85\text{PCB}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Guo et al. 2017), du lac du Bourget ( $384 \pm 170 \text{ pg}\Sigma 7\text{PCB}_i\cdot\text{L}^{-1}$ ) et du lac Cumbria (2000  $\text{pg}\Sigma 24\text{PCB}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Gevao, Hamilton-Taylor, et Jones 1998) et expliquent donc les différences des flux de volatilisation. Les ratios surface/volume du lac du Michigan et du lac Bourget sont similaires (i.e. 11,8 et 12,8, respectivement). Puisque les flux de volatilisation sont également comparables, il est possible d'en déduire que les flux de

volatilisation ont contribué de manière équivalente à la décontamination naturelle de la colonne d'eau dans les deux écosystèmes.

La température de l'eau est un second facteur susceptible d'impacter le flux de volatilisation. L'augmentation de température est thermodynamiquement favorable à une plus forte volatilisation des PCB via une augmentation de la constante de Henry H des PCB (Hornbuckle et al. 1995). Plusieurs études ont aussi relié l'intensité du phénomène de volatilisation aux processus saisonniers dépendant de la température de l'eau, tels que la stratification thermique (Jurado et al. 2007; Dueri, Castro-Jiménez, et Zaldívar 2009) et l'abondance planctonique (Dachs et al. 1999; Jeremiason et al. 1999). Meijer et al. (2009) ont pu montrer qu'une augmentation de température pouvait mener à une modification de la répartition des PCB entre la phase dissoute et la phase particulaire et à une augmentation du flux de PCB de la colonne d'eau vers le sédiment. De plus, le phénomène de « pompe biologique », dépendant également de la température de l'eau, modifierait la concentration des PCB dans l'épilimnion et donc le flux de volatilisation (Dachs et al. 1999; Jeremiason et al. 1999; Nizzetto et al. 2012). Toutefois, les températures moyennes annuelles à la surface de l'eau sont significativement différentes entre le lac du Bourget et le lac Michigan (i.e. 15,5°C et 10°C, respectivement) (NOAA 2016; Jacquet et al. 2018). Ces différences de températures n'ont pas permis d'observer une différence d'intensité du flux de volatilisation.

L'élévation de la température de l'eau du lac liée aux changements climatiques pourrait donc modifier la contribution des flux de volatilisation et de sédimentation au bilan de masse des PCB. Cependant, les impacts engendrés par une augmentation de température sur ces flux sont multiples, rendant difficile une quelconque prévision.

## D. Conclusion

Le bilan de masse obtenu au cours de ce travail a permis de mettre en évidence les flux principaux impliqués dans la dynamique des PCB dans le lac du Bourget et d'identifier leurs contributions relatives. Les apports de PCB au lac étaient majoritairement liés aux affluents (i.e. 97 %) tandis que la contribution des apports atmosphériques (i.e. 3 %) étaient largement minoritaires. Les mécanismes responsables de la décontamination naturelle du lac ont pu être identifiés. L'enfouissement des PCB dans le sédiment profond s'est révélé être le phénomène responsable de la majorité des flux sortant du lac (i.e. 76%) tandis que la volatilisation contribuait à hauteur de 19 %.

L'estimation des différents flux impliqués dans la dynamique des PCB au sein du lac du Bourget a révélé l'importance cruciale de la précision des mesures des concentrations dans les différents compartiments étudiés (i.e. sédiment, eau, air). Le manque de précision dans la mesure de ces concentrations est responsable d'une partie importante de l'incertitude des flux calculés par la suite. A titre d'exemple, des imprécisions dans les concentrations de PCB

dans le sédiment peuvent se répercuter sur les calculs de flux de diffusion à l'interface eau/sédiment et sur le flux d'enfouissement des PCB dans le sédiment profond. De la même manière, la mesure des concentrations de PCB réellement dissous dans l'eau est nécessaire pour modéliser le flux de volatilisation puisqu'uniquement les PCB présents sous cette forme sont susceptibles d'être volatilisés. Il a été démontré qu'environ 35% des molécules de PCB associées à la matière colloïdale n'étaient pas retenues par les étapes de préfiltrations conventionnelles généralement utilisées avant détermination de la phase dissoute (Baker, Capel, et Eisenreich 1986). La mauvaise filtration des PCB sous forme colloïdale peut mener à surestimer la fraction de PCB réellement dissoute et par conséquent à une surestimation du flux de volatilisation. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ainsi que les incertitudes liées aux techniques de filtration des PCB dans la phase aqueuse ont permis d'orienter les choix de techniques de prélèvements de PCB dans l'eau vers l'utilisation d'échantillonneurs passifs pour la suite du travail de thèse.

Les résultats obtenus pour le lac du Bourget ont permis pour la première fois, à notre connaissance, d'établir un bilan de masse des PCB pour un lac périalpin. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus pour d'autres écosystèmes lacustres. La comparaison avec le lac Michigan pour lequel de nombreuses études ont été menées depuis 1970 (Miller et al. 2001; Rossmann 2006; Guo et al. 2017) a permis de mettre en évidence des similitudes quant aux processus majoritairement responsables de la décontamination naturelle du lac (i.e. enfouissement dans les sédiments et volatilisation). Cependant, les apports de PCB par déposition atmosphérique sont aujourd'hui plus faibles pour le lac du Bourget (i.e. 3%) que pour le lac Michigan (i.e. 20%).

L'immense majorité des apports de PCB par les affluents (i.e. 97%) au lac du Bourget montre la nécessité d'un suivi rigoureux des trois affluents étudiés et de la poursuite des efforts visant à diminuer ces apports. Cela est particulièrement important pour la rivière de la Leysse pour laquelle aucun suivi strict n'est effectué et aucune mesure de dépollutions ne sont prises bien qu'elle semble contribuer aux apports de PCB au lac à hauteur de 91%.

De nombreux autres lacs périalpins (i.e. lac de Côme, lac Lugano, lac Majeur, lac Léman, ...) font aujourd'hui face à des problématiques semblables à celles du lac du Bourget, c'est-à-dire à une contamination globale par les Polluants Organiques Persistants dont les PCB (Binelli, Ricciardi, et Provini 2004; Bettinetti et al. 2016; Loizeau et al. 2016; Guzzella et al. 2018). Ces lacs sont pour la plupart situés en zones montagneuses fortement urbanisées et industrialisées et la majorité de la contamination est susceptible de provenir de ces sources directes. Considérés comme des grands lacs, ces lacs partagent également de nombreuses caractéristiques communes (physiques, biogéochimiques, limnologiques) (Salmaso et al. 2018). Ainsi, il semble que la dynamique des PCB valable pour le lac du Bourget puisse être, au moins en partie, applicable à d'autres lacs périalpins pour des composés possédant des caractéristiques et des sources similaires aux PCB.

Le bouleversement climatique actuel et son potentiel impact sur l'écosystème du Bourget a été évoqué au cours de ce travail. Les prévisions concernant l'augmentation des températures de l'eau des lacs alpins sont particulièrement alarmantes puisque plusieurs études s'accordent sur le fait que ces régions sont d'ores et déjà impactées (O'Reilly et al. 2015) ou seront particulièrement touchées par ces changements (i.e. augmentation de la température de l'épilimnion des lacs de 10°C sur le siècle prochain (Thompson, Kamenik, et Schmidt 2005)). L'augmentation des températures peuvent avoir un impact significatif sur les dynamiques des flux de matières (i.e. CO<sub>2</sub>, carbone organique) au sein d'un l'écosystème (Tranvik et al. 2009; M. Perga et al. 2016; Kiuru 2019). Les flux de POP étant intrinsèquement liés aux flux de matières (du fait de leur affinité pour la matière organique ou par l'effet de la pompe biologique par exemple), il est très probable que les bouleversements climatiques qui impacteront les régions alpines auront également un impact fort sur la dynamique des PCB dans les écosystèmes lacustres périalpins.



## **Chapitre 3 : Décontamination naturelle du lac du Bourget par volatilisation 77**

<b>A. Introduction</b>	<b>77</b>
<b>B. Stratégie d'étude</b>	<b>77</b>
<b>C. Résultats</b>	<b>78</b>
I. Chambre à flux : design, mise en service et premiers résultats	78
1. Conception du système de mesure : la chambre à flux	78
2. Méthodes d'échantillonnage dans l'eau	83
3. Détermination des concentrations de PCB dans l'air et dans l'eau	87
II. Flux de PCB mesurés avec la chambre à flux : variabilité saisonnière et impacts des facteurs environnementaux	93
III. Chambre à flux et approches de modélisation : comparatif et incertitudes	99
<b>D. Conclusion</b>	<b>102</b>



## Chapitre 3 : Décontamination naturelle du lac du Bourget par volatilisation

---

### A. Introduction

Le bilan de masse PCB du lac du Bourget présenté dans le chapitre 2 a permis d'identifier les flux majoritaires de ces xénobiotiques. L'enfouissement des PCB dans le sédiment profond représente la perte majoritaire de PCB de la colonne d'eau, mais le phénomène de volatilisation contribuerait également au processus de décontamination naturelle du lac. Le choix de modéliser le flux volatilisé a été motivé par l'utilisation quasi-universelle de cette estimation dans la littérature scientifique internationale et la facilité de sa mise en œuvre. Toutefois, malgré le soin apporté à l'obtention des données expérimentales nécessaires aux estimations de flux, le calcul de propagation d'erreur a fourni une incertitude de l'ordre de 50%. De plus, cette incertitude ne tient pas compte de la paramétrisation du modèle en lui-même, qui peut être remis en question (chapitre 1,III). Les approximations des valeurs de coefficient de transfert de masse ( $K_{ol}$ ) du modèle de Liss et Slater (1974) pourraient s'ajouter et augmenter l'incertitude du flux de volatilisation. Ce chapitre de thèse discute la pertinence de l'utilisation de ce modèle, et propose une alternative expérimentale ***pour une détermination plus fiable du flux de volatilisation des PCB à l'interface air/eau d'un écosystème lacustre.***

### B. Stratégie d'étude

Le modèle basé sur la théorie des deux films (Liss et Slater 1974) a été choisi comme référence, pour comparaison avec les méthodes de mesures directes des flux de polluants à l'interface air/ eau effectuées à l'aide d'une chambre à flux.

L'étude de la littérature (Chapitre 1,IV) a permis de montrer que la mesure de flux de volatilisation à l'interface air / eau au moyen d'une chambre à flux est une approche pertinente seulement si le dispositif conçu répond au mieux aux besoins et aux caractéristiques de l'étude menée.

La première partie de ce travail a donc consisté à concevoir une chambre à flux répondant aux exigences de la mesure de la volatilisation des PCB à l'interface air/eau du lac du Bourget. Par la suite, la mise en place du dispositif a permis d'obtenir des résultats après 12 mois d'utilisation sur le lac du Bourget, de calculer un flux de volatilisation des PCB depuis la surface du lac et d'en étudier les fluctuations saisonnières. Les données nécessaires au calcul de la conductance de transfert de masse des PCB dans l'eau ( $K_w$ ) ont été collectées sur le terrain

parallèlement à l'exposition de la chambre à flux. Ces valeurs expérimentales de  $K_w$  obtenues ont été comparées avec les données de la littérature obtenues par des méthodes variées.

## C. Résultats

### I. Chambre à flux : design, mise en service et premiers résultats

#### 1. Conception du système de mesure : la chambre à flux

##### a) Un dispositif d'échantillonnage « passif »

La grande majorité des études utilisent les chambres à flux pour l'échantillonnage de composés gazeux (i.e.,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) dont les concentrations sont importantes et ont donc recours aux techniques de prélèvement actif sur de courtes durées d'échantillonnage (Eugster et al. 2003; Vachon, Prairie, et Cole 2010; Ojala et al. 2011; Rantakari et al. 2015).

Les faibles concentrations de PCB présents dans les écosystèmes aquatiques (i.e., de l'ordre de quelques centaines de  $\text{pg.L}^{-1}$ ), ainsi que l'absence d'appareils de mesures portatifs, ne permettent pas la quantification in-situ des composés.

Pour contourner ce problème, l'échantillonnage passif des PCB volatilisés par la surface d'eau sous la chambre a été réalisé à l'aide de disques de mousse en polyuréthane (nommés par la suite disques « PUF »), identiques à ceux utilisés pour l'échantillonnage des PCB dans l'air ambiant (Shoeib et Harner 2002; Pozo et al. 2004; Tuduri, Harner, et Hung 2006; Chaemfa et al. 2008). La mousse de polyuréthane présente une forte affinité pour les PCB (i.e., coefficient de partition ( $\log K_{\text{PUF-air}} = 1.71 - 3.67$  (Shoeib et Harner 2002)), justifiant son utilisation pour l'échantillonnage passif des PCB gazeux dans l'air. L'accumulation continue des PCB sur l'adsorbant doit aboutir à une masse de composés suffisante pour une quantification en laboratoire après désorption du support en polyuréthane. Cette méthodologie permet d'intégrer les variations temporelles du flux sur la période considérée, donnant une valeur plus représentative de la réalité environnementale que celle obtenue sur une durée courte (i.e., quelques minutes à quelques heures) dans le cas de l'échantillonnage actif. Enfin, la mise en œuvre est simple et ne requiert aucune source d'énergie pour fonctionner, avantage primordial pour une mesure de longue durée en un point éloigné de la rive du lac.

Un disque de PUF placé dans l'enceinte de la chambre sur un support positionné à 30 cm au-dessus de la surface de l'eau, permet d'éviter la submersion et la perte de l'échantillon lors de conditions agitées à la surface du lac (Photo 3).



**Photo 3:** disque « PUF » sur son support dans l'enceinte de la chambre.

La diffusivité élevée des PCB dans l'air (i.e.,  $0.042 - 0.058 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Hornbuckle et al. 1994)) favorisent le transfert continu des PCB volatilisés à l'interface air-eau et leur adsorption par le disque « PUF ». La masse d'adsorbant du disque (i.e., 4,7 g) représente un nombre de sites de sorption des PCB très largement supérieur à celui requis pour atteindre l'équilibre thermodynamique d'adsorption. Le dispositif fonctionne donc « hors-équilibre » et assure l'adsorption permanente et continue des PCB volatilisés par le m<sup>2</sup> de surface d'eau sous l'enceinte. Les transferts des PCB de l'eau vers l'air ne sont donc pas perturbés puisque le gradient thermodynamique de fugacité entre les deux compartiments (i.e., film liquide et film gazeux de part et d'autre de l'interface lac-atmosphère) est supposé quasi-identique à celui qui existe hors de l'enceinte.

En première hypothèse, le flux sous l'enceinte peut être considéré identique à celui existant à la surface du lac. En effet, même si la concentration en PCB dans la phase gazeuse sous la chambre est inférieure à celle de l'air atmosphérique en raison de l'adsorption continue sur le disque PUF, la concentration des PCB dans l'air a une influence limitée sur l'intensité du flux (Liu et al. 2016).

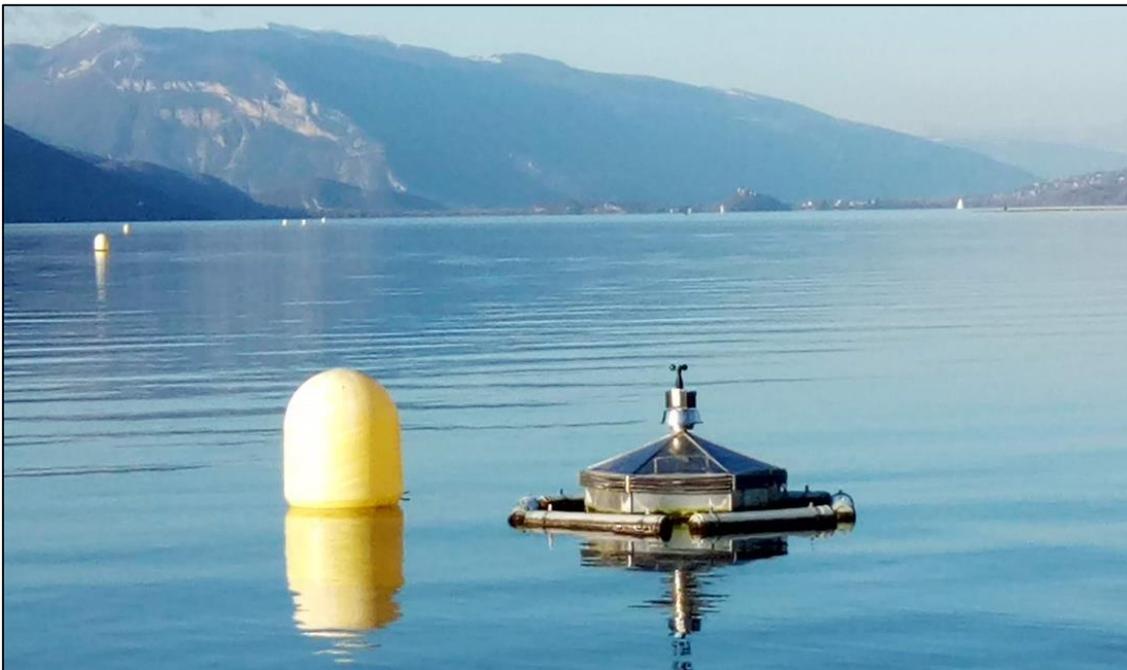
#### b) Préleveurs et capteurs associés au dispositif

En parallèle de la mesure de flux, il est nécessaire de calculer la conductance de transfert de masse  $K_w$  de chacun des 7 PCB<sub>i</sub>. A cette fin, il est nécessaire de déterminer la vitesse de vent, la température de l'eau et la température de l'air. Un anémomètre (PCE-WL 1, PCE Instrument®) a été placé sur la chambre et des capteurs de température (Ibutton®) ont été positionnés à l'extérieur de la chambre, dans l'air et dans l'eau, ainsi que dans l'enceinte de la chambre flottante afin d'évaluer l'impact de l'armature en inox sur la température intérieure de l'air. Le calcul des valeurs de  $K_w$  utilise les concentrations des PCB gazeux dans l'air et des PCB dissous dans l'eau. Les faibles concentrations de ces molécules (dans l'air comme dans l'eau) imposent l'utilisation d'un échantillonnage passif de longue durée. Un PAS-PUF déployé

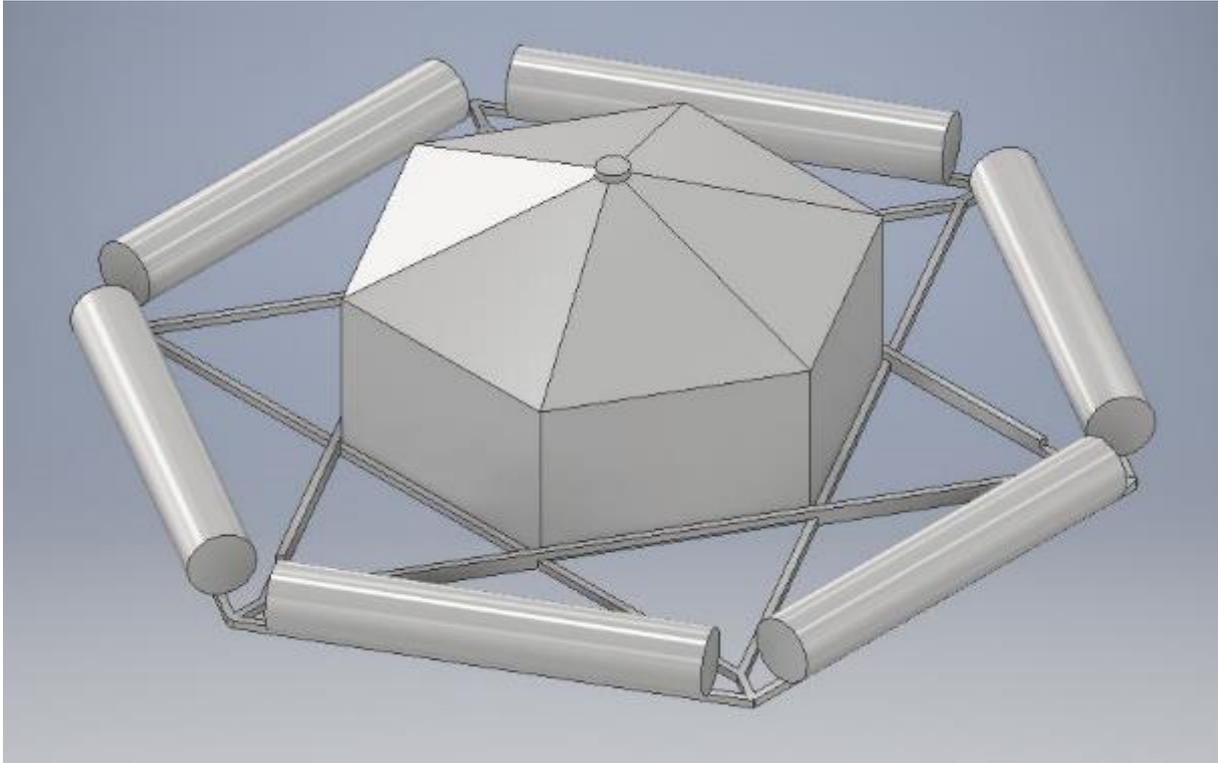
sur la chambre permet la mesure de la concentration dans l'air. Le choix de l'adsorbant pour l'échantillonnage passif des PCB dans l'eau est détaillé au paragraphe I.2.a).

**c) Descriptif technique**

La chambre à flux est composée d'une enceinte hermétique hexagonale en acier inoxydable (Photo 4 et Figure 25). Le choix de ce matériau a été motivé par sa faible affinité pour les PCB et sa bonne résistance aux UV et contrairement aux matières plastiques ayant la capacité de fixer ces composés et qui pourraient perturber l'échantillonnage des PCB. Le diamètre de l'enceinte de 113 cm offre ainsi une large surface d'échantillonnage. Afin d'assurer la flottaison du dispositif, six tubes PVC remplis avec de la mousse extensible en polyuréthane ont constitué l'armature du dispositif et ont été solidement fixés à 54 cm de l'enceinte afin de limiter leur impact sur la volatilisation des PCB.



**Photo 4: Le dispositif d'échantillonnage « chambre à flux » arrimée au flotteur sur le lac du Bourget.**



**Figure 25 : Maquette 3D de la chambre à flux composée d'une enceinte fixée aux flotteurs par une armature.**

Ces derniers ont été placés de manière à ce que les rebords de la chambre pénètrent la surface de l'eau sur 10 cm. Cet enfoncement a été choisi afin de limiter la création de turbulences artificielles provoquées par les mouvements de la chambre sur la surface de l'eau. En effet, les turbulences induites par les rebords ou les flotteurs trop proches de la surface des chambres à flux peuvent favoriser le transfert de masse des composés à l'interface (Kremer et al. 2003). Cet effet est d'autant plus important que le diamètre de la chambre est faible (Kremer et al. 2003). Ceci a justifié le choix d'un diamètre relativement important pour l'enceinte de la chambre à flux (i.e., 1m<sup>2</sup>) comparé aux chambres à flux utilisées dans de nombreux autres travaux dont la surface couverte avoisine d'avantage 0.1 - 0.5 m<sup>2</sup> (Vachon, Prairie, et Cole 2010; Ojala et al. 2011). Ce diamètre important a également favorisé l'adsorption d'une plus forte quantité d'analytes. Afin de permettre un équilibre permanent entre la pression atmosphérique ( $P_{ext}$ ) et la pression d'air intérieur à l'enceinte ( $P_{int}$ ), une tubulure de cuivre de 4 m de long (pour un volume interne d'environ 1,3 L), équipé à son extrémité extérieure d'un tampon de mousse de polyuréthane (PUF) (diamètre = 20 mm, L = 100 mm, Ecomesure®) a permis l'adsorption des PCB contenus dans l'air extérieur pénétrant l'enceinte de la chambre.

La chambre à flux et ses différents échantillonneurs passifs ont été amarré dans le lac du Bourget (coordonnées GPS : 45°69'39'' N, 5°88'34''E) sur une bouée de rive (Figure 26). La localisation du dispositif est présentée sur la Figure 27.

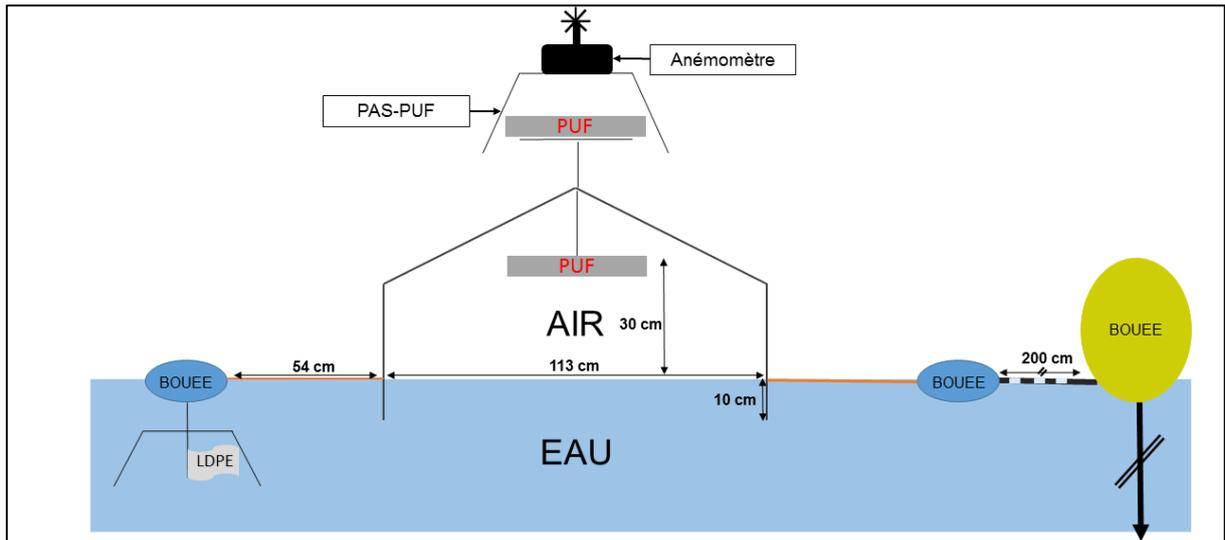


Figure 26: Schéma de la « chambre à flux » et son système de fixation avec les capteurs et échantillonneurs



Figure 27 : Localisation de la chambre à flux sur le lac du Bourget

## 2. Méthodes d'échantillonnage dans l'eau

### a) Choix de l'échantillonneur passif dans l'eau

Les types d'échantillonneurs passifs utilisés pour l'échantillonnage des PCB sous forme gazeuse dans l'air sont relativement restreints du fait de l'utilisation quasi exclusive des PAS-PUF, à l'exception des recherches effectuées pour l'échantillonnage à l'aide des feuilles de polyéthylène faible densité (i.e. LDPE) (Khairy et Lohmann 2014; Liu et al. 2016). A l'inverse, de nombreux types de matériaux et protocoles d'échantillonnages ont été proposés pour la mesure des PCB dissous dans l'eau (Vrana et al. 2005). Certaines de ces solutions ont fait l'objet d'inter-comparaisons pour les PCB et les avantages et inconvénients ont été discutés dans les travaux de Allan et al. (2009). Si plusieurs solutions sont envisageables pour l'échantillonnage des PCB, les fonctionnements des échantillonneurs sont dépendants de plusieurs paramètres. Ainsi, le choix de l'échantillonneur se fait en fonction du milieu d'utilisation (i.e. agité ou calme) du fait de la résistance/fragilité de certains échantillonneurs. Le temps de l'expérimentation a également un impact sur le choix de l'échantillonneur puisqu'un échantillonnage intégré dans le temps nécessite d'opérer en phase linéaire d'adsorption des composés, c'est-à-dire bien avant que l'équilibre thermodynamique soit atteint entre le milieu et l'adsorbant (Chapitre 2).

### b) Utilisation de la PUF comme échantillonneur passif pour les PCB dissous dans l'eau

Peu de travaux ont étudié la possibilité de l'utilisation de disques de PUF pour l'échantillonnage de composés hydrophobes dans l'eau mis à part en tant qu'adsorbant dans des préleveurs actifs (Iwata et al. 1993; Petrick et al. 1996; Sobek, Gustafsson, et Axelman 2003) ou comme échantillonneurs passifs pour le bisphénol A (Dou et al. 2016) et le phénanthrène (Han et al. 2015). Ce matériau présente toutefois une surface spécifique plus élevée que les feuilles de polyéthylène et une résistance mécanique importante, laissant entrevoir une utilisation possible pour nos expérimentations en lac.



Figure 28 : Localisation du site en aval de la rivière du Tillet pour la mise en place de la calibration de la PUF comme échantillonneur passif des PCB dans l'eau.

Afin de tester la possibilité et la pertinence de l'utilisation des disques PUF pour l'échantillonnage passif des PCB dissous dans l'eau, une première expérience a été mise en place afin (i) d'étudier la cinétique d'adsorption des PCB sur ce matériau et (ii) de déterminer le coefficient de partage ( $K_{\text{PUF-eau}}$ ) des PCB entre disque PUF et solvant aqueux. Pour cela, un dispositif élaboré spécifiquement est composé de 10 emplacements permettant la fixation de 10 disques PUF ( $H = 13 \text{ mm}$ ,  $\varnothing = 30 \text{ mm}$   $V = 8.5 \text{ cm}^3$ ). Il a été immergé pendant 21 jours dans l'eau d'un site fortement contaminé en PCB (le port à barques, à l'embouchure de la rivière du Tillet (Savoie, France - Figure 28).



Photo 5: Dispositif d'échantillonnage pour la détermination de la cinétique d'adsorption des PUF dans l'eau.

Les disques PUF sont fixés au dispositif avec des aimants, permettant un retrait aisé sous l'eau depuis le bord (Photo 5). Les disques PUF ont été collectées régulièrement de 0 à 21 jours, puis traités au laboratoire. Après rinçage à l'eau UHQ pour l'élimination des particules et

essorage mécanique pour éliminer la majorité de l'eau interstitielle, l'extraction et le dosage des PCB ont été effectués selon le protocole décrit en annexe 1. Brièvement, les PUF ont été extraites par un mélange acétone/dichlorométhane (50:50 ; v/v) par une ASE 200 (Accelerated Solvent Extractor) (Dionex®). Les extraits ont ensuite été reconcentrés sous flux d'azote puis purifiés par extraction sur phase solide sur colonne de silice. Les échantillons ont été repris dans une solution d'heptane puis analysés par GC-PDID. Les résultats sont présentés sur la Figure 29. Il est possible d'observer une cinétique d'adsorption linéaire de 0 à 21 jours pour les 7 congénères de PCB<sub>i</sub>.

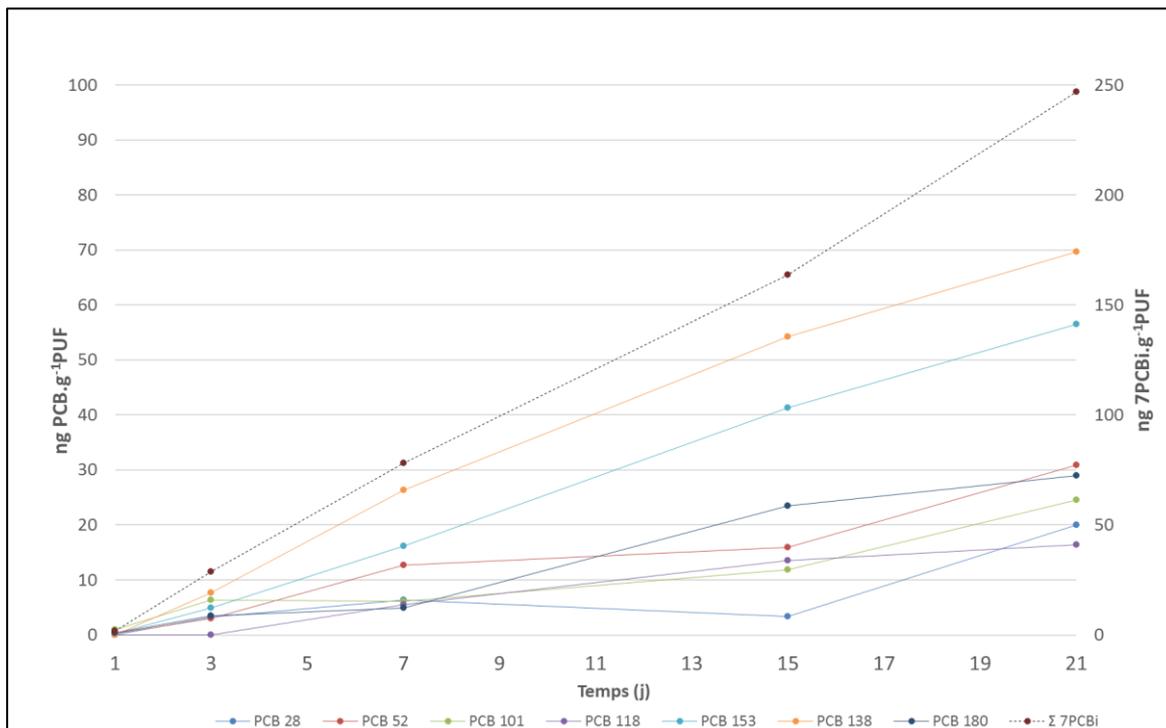


Figure 29 : Cinétique d'adsorption des 7PCBi sur disques de PUF dans l'eau.

Deux prélèvements d'eau du port (volume prélevé = 2 x 30 L) ont été réalisés pendant l'expérimentation pour déterminer la concentration des PCB<sub>i</sub> dissous, en vue du calcul du taux d'échantillonnage des PCB<sub>i</sub> par les disques PUF (équation 10) :

$$R_s = \frac{a}{c_w} \quad (10)$$

Avec  $R_s$  le taux d'échantillonnage du disque PUF ( $L \cdot j^{-1} \cdot gPUF^{-1}$ ),  $a$  le coefficient de l'équation de la droite de cinétique d'adsorption (Figure 29) et  $c_w$  la concentration du PCB dissous dans l'eau ( $ng \cdot L^{-1}$ ).

Les taux d'échantillonnages calculés pour chaque congénère de PCB<sub>i</sub> sont présentés dans le Tableau 8.

<b>R<sub>s</sub> (L.j<sup>-1</sup>.gPUF<sup>-1</sup>)</b>	<b>PCB 28</b>	<b>PCB 52</b>	<b>PCB 101</b>	<b>PCB 118</b>	<b>PCB 153</b>	<b>PCB 138</b>	<b>PCB 180</b>	<b>7 PCB<sub>i</sub></b>
<b>moyenne</b>	7,6	5,9	n.d	1,8	13,8	12,4	17,2	<b>6,6</b>
<b>écart-type</b>	9,2	2,9	n.d	1,2	4,3	3,5	5,1	<b>3,0</b>

n.d = La concentration dans l'eau du PCB 101 n'a pas pu être déterminée (< LOQ).

**Tableau 8: Taux d'échantillonnage moyen (R<sub>s</sub>) des disques PUF dans l'eau.**

Les taux d'échantillonnages des PCB à haut poids moléculaire (138, 153, 180) sont plus importants que ceux des PCB à faible poids moléculaire (28 et 52). Ceci peut s'expliquer par un caractère hydrophobe augmentant avec le degré de chloration des congénères (i.e. log K<sub>ow</sub> PCB 28 = 5.67 et log K<sub>ow</sub> PCB 180 = 7.36 (Hawker et Connell 1988)). Des taux d'échantillonnages croissants en fonction de l'hydrophobicité des PCB ont également été observés pour d'autres adsorbant tels que le LDPE (Liu et al. 2016) et le silicone (Smedes et al. 2009).

Une seconde expérimentation a été réalisée jusqu'à atteindre la phase stationnaire de cinétique d'adsorption pour déterminer le coefficient de partage (K<sub>PUF-eau</sub>) de chaque congénère indicateur entre la mousse polyuréthane et le solvant aqueux. Malheureusement, plusieurs évènements météorologiques intenses (i.e. fortes pluies, orages) ont entraîné un dépôt important sur les PUF de particules du cours d'eau, fortement contaminées aux PCB, qui ont perturbé l'échantillonnage.

La tendance des disques de PUF à retenir les particules en suspension dans l'eau ainsi que la difficulté d'élimination de ces particules malgré les nombreux lavages sont de nature à compromettre une mesure des PCB uniquement dissous dans l'eau. Le manque d'informations concernant les caractéristiques de ce matériau pour l'échantillonnage des PCB dans l'eau (i.e., K<sub>PUF-eau</sub>) malgré les tentatives de calibrations effectuées au cours de cette expérimentation n'ont pas permis de retenir ce matériau pour la détermination des PCB dissous dans l'eau pour la suite de ce travail. Les résultats obtenus montrent toutefois que les PCB dissous dans l'eau ont une forte affinité pour les PUF. Les propriétés des PUF rendent ce matériau intéressant qui s'avérerait être un échantillonneur passif efficace si son utilisation est limitée à des masses d'eau très peu concentrées en particules.

Les feuilles de silicones et de polyéthylène à faible densité (i.e., LDPE) sont utilisés pour l'échantillonnage de plusieurs types de POP en milieux aquatiques (Rusina et al. 2009; Smedes et al. 2009; Estoppey et al. 2014; 2015; Liu et al. 2016) et ont été choisis comme adsorbants alternatifs à l'utilisation des disques de PUF. Le choix s'est porté sur du Silicone AlteSil<sup>®</sup>, 0.5 mm, Altec UK et du LDPE (Raja<sup>®</sup>) en raison de la forte affinité de ces adsorbants pour les PCB, de leur facilité d'utilisation et de leur faible coût.

### 3. Détermination des concentrations de PCB dans l'air et dans l'eau

#### a) Utilisation des composés références de performance (PRC) pour le calcul des taux d'échantillonnages dans l'air et dans l'eau

##### i. Principes et théorie

Dans la première partie de ce travail de thèse, les taux d'échantillonnages ( $R_s$ ) utilisés pour la détermination des concentrations de PCB dans l'air à partir des PAS-PUF provenaient de données disponibles dans la littérature (Chaemfa et al. 2008). Les taux d'échantillonnages étant dépendant de nombreux facteurs, ils sont donc site-dépendants. L'adsorption des PCB est influencée par les perturbations du milieu comme le vent dans l'air ou le courant dans l'eau, par la température, ou encore par le développement de biofilm sur l'échantillonneur dans l'eau (Huckins et al. 2005). Pour cette raison, l'utilisation de  $R_s$  de la littérature peuvent donc être inadaptés (Tuduri, Harner, et Hung 2006; Hazrati et Harrad 2007). La détermination des  $R_s$ , basée sur l'utilisation de composés de références (i.e., Performance Reference Compounds (PRC) en anglais), a été utilisée pour minimiser les incertitudes de calculs à partir de nos échantillonnages passifs des PCB dans l'air et dans l'eau. Les PRC permettent en effet de prendre en compte l'impact des facteurs d'influence sur le taux d'échantillonnage des PCB et ainsi une détermination précise des  $R_s$ .

Les PRC doivent présenter les mêmes caractéristiques physico-chimiques que les composés à doser, de façon à ce que la désorption des PRC suive la même cinétique que l'adsorption des composés d'intérêt (processus d'échange isotrope) (Greenwood, Mills, et Vrana 2007) (Figure 30).

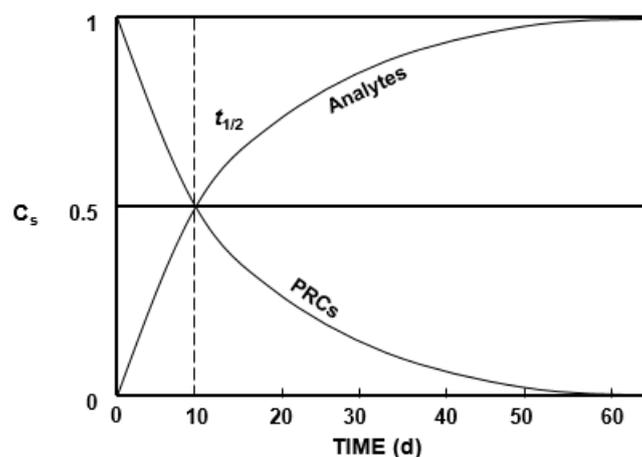


Figure 30: Principe de l'échange isotrope de composés d'après Huckins et al. (2005).  $C_s$  représente la concentration des composés dans l'échantillonneur passif.

ii. Utilisation des PRC :

Les PRC sont donc choisis en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques communes aux PCB. Ils doivent notamment couvrir une échelle d'hydrophobicité équivalente à celle des congénères étudiés. De plus, ils ne doivent pas être détectables dans le milieu échantillonné. D'après les données de la littérature, les congénères PCB 30, 65, 107, 166 (Cluzeau Info Labo®) remplissent ces critères (i.e. ils n'entrent pas dans la composition des mélanges d'Aroclor® ou bien de Pyralène®, mélanges commerciaux utilisés en France, et possèdent des caractéristiques physico-chimiques comparables aux 7 PCB<sub>i</sub>). Ces molécules constituent donc d'excellents PRC dans notre cas.

Pour les feuilles de LDPE et de silicone (H = 4.5 cm et L = 8 cm), le protocole de dopage a été proposé par Smedes et Booij (2012). Brièvement, une quantité appropriée de PRC (i.e. 100 ng/feuille) est introduite dans une solution de méthanol au contact du nombre de feuilles de LDPE ou de silicone choisi, au sein d'un récipient de verre. Le mélange est placé sur une plaque agitatrice et un volume d'eau UHQ est ajouté chaque jour pour augmenter le rapport H<sub>2</sub>O/MeOH jusqu'au 8<sup>ème</sup> jour, avant arrêt du protocole de dopage (Tableau 9). Les feuilles sont alors séchées avec du papier absorbant puis enveloppées dans de l'aluminium et stockées au congélateur à -16°C avant utilisation.

Jour	% H <sub>2</sub> O/MeOH
1	0/100
2	10/90
3	20/80
4	30/70
5	40/60
6	50/50
7	Fin du dopage

**Tableau 9: Proportion du mélange H<sub>2</sub>O/MeOH (v : v) au cours du processus de dopage des PUF et des feuilles de silicone et de LDPE.**

Le dopage des disques PUF peut être effectué par injection d'une solution de PRC directement dans la mousse (Moeckel et al. 2009) ou bien en imbibant la PUF dans une solution de pentane contenant les PRC jusqu'à évaporation complète du solvant (Huckins et al. 2005). Ces méthodes peuvent toutefois mener à une répartition hétérogène des PRC au sein du matériau (Huckins et al. 2005).

Dans le cadre de cette étude, le dopage des disques PUF a été expérimenté en suivant le même protocole que pour les LDPE et les silicones. Le séchage a été assuré par pressage mécanique des mousses puis par le passage d'un flux d'azote à travers les mousses disposées dans un récipient de verre pendant 1h. Les tests de reproductibilité du dopage des disques

PUF ayant été concluants (i.e. CV = 7%) : le protocole a été validé et employé par la suite pour le dopage des PUF.

La quantification des PRC par GC – PDID dans un échantillon contenant les quatre PRC ainsi que les sept PCB<sub>i</sub> a permis de vérifier l’absence de co-élution des différents congénères de PCB.

b) Calcul des taux d’échantillonnages et des concentrations

i. Dans l’air

Le calcul des Rs est effectué selon l’équation 11 (Pozo et al. 2004):

$$R_s = \frac{K'_{PUF-air} V_{PUF} (1 - \exp\left[-t \frac{K_a}{K'_{PUF-air} D_{film}}\right])}{t} \quad (11)$$

Avec  $R_s$  le taux d’échantillonnage ( $m^3 \cdot j^{-1}$ ),  $K'_{PUF-air}$  le coefficient de partage des PCB entre la PUF et l’air (sans dimension),  $V_{PUF}$  le volume de la PUF ( $m^3$ ),  $K_a$  la conductance de transfert de masse du PCB dans l’air ( $m \cdot j^{-1}$ ),  $D_{film}$  l’épaisseur effective de la PUF (m) calculé à partir de  $\frac{V_{PUF}}{A_{PUF}}$  avec  $A_{PUF}$  l’aire externe de la PUF ( $m^2$ ) et  $t$  le temps d’exposition de la PUF (j).

$K'_{PUF-air}$  correspond au coefficient de partage entre la PUF et l’air multipliée par la densité de la PUF (équation 12):

$$K'_{PUF-air} = K_{PUF-air} \rho_{PUF} \quad (12)$$

Avec  $K_{PUF-air}$ , le coefficient de partage des PCB entre la PUF et l’air ( $m^3 \cdot g^{-1}$ ) et  $\rho_{PUF}$  la densité de la PUF ( $g \cdot m^{-3}$ ).

Le  $K_{PUF-air}$  a été déterminé expérimentalement pour les PCB par Shoeib et Harner (2002) et dépend du coefficient de partage octanol/air ( $K_{oa}$ ) selon l’équation 13:

$$\log K_{PUF-air} = 0.6366 \log K_{oa} - 3.1774 \quad (13)$$

Avec  $K_{oa}$ , le coefficient de partage octanol/air du PCB ( $m^3 \cdot g^{-1}$ ).

Enfin,  $K_a$  peut-être déterminé à partir de la dépuration des PRC lors de l’exposition de l’échantillonneur selon l’équation 14 (Pozo et al. 2004) :

$$K_a = - \left( \ln \frac{m}{m_0} \right) \left( \frac{D_{film} K_{PUF-air}}{t} \right) \quad (14)$$

Avec  $m$  et  $m_0$  les masses de PRC (ng) respectivement dans la PUF exposée à l'air et dans un blanc (PUF non-exposée).

ii. Dans l'eau

Le  $R_s$  (L.j<sup>-1</sup>) peut être déduit des PRC à l'aide de l'équation 15 (Smedes et Booij 2012):

$$R_s = - \frac{\ln \frac{m}{m_0} K_{sw} m_s}{t} \quad (15)$$

Avec  $m$  et  $m_0$  les masses de PRC (ng) dans la feuille de LDPE / silicone après exposition et dans le blanc non-exposé, respectivement.  $K_{sw}$  est le coefficient de partage du PCB entre l'échantillonneur (i.e. LDPE ou silicone) et l'eau (L.kg<sup>-1</sup>) et  $m_s$ , la masse de l'échantillonneur (kg).

Les valeurs de  $K_{sw}$  pour le silicone et pour le LDPE pour les PCB considérés dans cette étude ont été obtenus à partir des travaux de Smedes et al. (2009).

Les disques PUF (dans l'air) ainsi que les feuilles de silicones et LDPE (dans l'eau) ont été exposés pour une durée maximale de 65 jours. Les cinétiques pour les disques PUF ont été déterminées par Shoeib et Harner (2002) et les temps à l'équilibre ont été déterminés pour de nombreux congénères de PCB. Ces temps sont supérieurs à 65 jours pour tous les congénères, y compris pour les PCB les plus légers pour lesquels l'équilibre est plus rapidement atteint (i.e.,  $t_{95\%equi}$  (PCB 28) = 270 j). Pour le PCB 28, les temps à l'équilibre dans l'eau ont été estimés à 621 et 122 jours pour les silicones et les LDPE, respectivement (Smedes et Booij 2012). Ainsi, l'hypothèse de travail en phase linéaire dans l'air et dans l'eau pour les différentes campagnes d'échantillonnage semble valide.

Dans ce cas particulier, le calcul des concentrations  $C_a$  (ng.m<sup>-3</sup>) ou  $C_w$  (ng.L<sup>-1</sup>) pour les différents matériaux adsorbants (PUF, silicone ou LDPE) est similaire et donné par l'équation 16 (Smedes et Booij 2012):

$$C_a \text{ ou } C_w = \frac{N_t}{R_s t} \quad (16)$$

Avec  $N_t$  la masse de PCB dans l'adsorbant (ng),  $t$  le temps d'exposition (j) et  $R_s$  le taux d'échantillonnage (L.j<sup>-1</sup> pour les silicones/LDPE) et (m<sup>3</sup>.J<sup>-1</sup> pour les PUF).

c) Période d'échantillonnage et concentrations dans l'air et l'eau

i. Période d'échantillonnage

Une campagne de mesure de 12 mois, avec remplacements des échantillonneurs toutes les 7-8 semaines environ (selon les conditions météorologiques) a débuté en mars 2018 et s'est achevée en mars 2019. Les aléas météorologiques et l'endommagement de certains appareils de mesure ont provoqué l'absence de données exploitables pour certaines périodes (Tableau 10).

	28/03- 06/06 18	07/06- 11/07 18	20/07- 05/09 18	06/09- 09/10 18	10/10- 19/11 18	20/11- 15/01 19	16/01- 20/03 19
<b>Campagne</b>	1	2	3	4	5	6	7
<b>PAS-PUF</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>PUF chambre à flux</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>LDPE</b>	X	X	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Silicone</b>	X	✓	✓	✓	X	X	X
<b>Température air</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Température eau</b>	✓	✓	X	X	✓	✓	X
<b>Température chambre</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Vitesse de vent</b>	X	X	✓	X	X	✓	✓

Tableau 10: Récapitulatif des échantillons collectés et des mesures effectués pour les différentes campagnes d'échantillonnages. (✓) = échantillon ou mesure exploitable, (X) = échantillon perdu/endommagé ou mesure inexploitable.

ii. Résultats

Les données de vitesses de vent obtenues à l'aide de l'anémomètre placé sur la chambre à flux ont pu être récoltées au cours de trois campagnes (i.e. campagnes 3, 6 et 7, Tableau 10). En parallèle, les données de vitesses de vent de la station de météo-France la plus proche (i.e., distante de 6 km) ont été collectées. Un comparatif montre des incohérences dans les résultats fournis par l'anémomètre placé sur la chambre. Ce constat nous a amené à utiliser les données de Météo-France pour la suite de ce travail. La vitesse de vent moyenne mesurée sur la période d'échantillonnage est de 2.67 m.s<sup>-1</sup>.

Les concentrations dans l'eau ont été déterminées à l'aide des échantillonneurs passifs (LDPE + silicone) exposés en parallèle.

L'utilisation des feuilles de silicone n'a pas été concluante du fait des problèmes rencontrés pour la détermination des taux d'échantillonnages (i.e. désorption des PRC extrêmement faible, développement de biofilm). Les résultats obtenus à l'aide de ce type d'adsorbant ne sont pas présentés. Les taux d'échantillonnages des feuilles de LDPE ont pu être exploités pour

cinq échantillons sur sept. Les valeurs moyennes pour chaque PRC sont données dans le Tableau 11.

$R_s$ (L.j <sup>-1</sup> .LDPE <sup>-1</sup> )	PCB 30	PCB 65	PCB 107	PCB 166
<b>moyenne</b>	4.4	9.8	15.7	37.8
<b>Ecart-type</b>	0.8	6.3	12.1	27.6

Tableau 11 : Taux d'échantillonnages pour les feuilles de LDPE calculés à partir des PRC

Concernant les deux échantillons pour lesquels les taux d'échantillonnages n'ont pas pu être déterminés, le taux d'échantillonnage moyen a été appliqué. Des triplicats ont été réalisés pour deux campagnes et les résultats sont présentés dans le Tableau 12.

Les concentrations dans l'eau ont été déterminées à partir des LDPE ont été comparées à des mesures de concentration effectuées sur prélèvements ponctuels de 30 L d'eau réalisés lors de chaque campagne de terrain (i.e. filtration sur filtre C18) (Tableau 12).

Campagne	1	2	3	4	5	6	7
<b>Succès analyse PCB</b>	n.c	X	✓	X	X	✓	✓
<b>Données PRC exploitables</b>	n.c	n.c	✓	n.c	n.c	✓	✓
<b>LDPE C<sub>w</sub> 7PCB<sub>i</sub> (ng.L<sup>-1</sup>)</b>	n.c	n.c	0,25	n.c	n.c	0,26 ± 0,05	0,10 ± 0,01
<b>C18 C<sub>w</sub> 7PCB<sub>i</sub> (ng.L<sup>-1</sup>)</b>	0,39	n.c	0.17	0,22 ± 0,11	n.c	0.38	0.23

Tableau 12: Tableau récapitulatif des données exploitables pour la détermination des concentrations de PCB dans l'eau. Les valeurs de concentrations « C18 » ont été déterminées par filtration de 30 L d'eau sur filtres SPE C18. n.c = non concerné.

Les concentrations dans l'eau déterminées dans le lac du Bourget sont légèrement supérieures que celles du lac Ontario et du lac Huron (Canada) également mesurées à l'aide d'échantillonneurs passifs basés sur l'utilisation de LDPE (1,5 – 105 pgΣ29PCB.L<sup>-1</sup>) (Liu et al. 2016) mais du même ordre de grandeur que celles déterminées par Venier et al. (2014) (267 – 623 pgΣ209PCB.L<sup>-1</sup> dans ces mêmes lacs. Elles sont également du même ordre de grandeurs (i.e. quelques centaines de pg.L<sup>-1</sup>) que dans d'autres grands lacs américains tels que le lac Supérieur et le lac Michigan (Streets et al. 2006; Venier et al. 2014).

Les taux de désorption des PRC des PAS-PUF étaient très faibles, voire inexistant, pour certains échantillons. Les taux d'échantillonnages pour lesquels les données PRC étaient exploitables ont été appliqués aux autres échantillons, en fonction de la saison pendant laquelle ils ont été exposés (i.e. période estivale ou période hivernale) (Tableau 13).

$R_s$ (m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	PCB 30	PCB 65	PCB 107	PCB 166
été	6,7	4,9	30,6	39,6
hiver	5,2	5,3	18,6	12,7

**Tableau 13: Taux d'échantillonnages pour les PUF obtenus à partir des PRC**

Les concentrations dans l'air à partir des PAS-PUF sont ainsi présentés pour les sept échantillons analysés (). Les valeurs sont comprises entre 19 et 68 pg $\Sigma$ 7PCB<sub>i</sub> .m<sup>-3</sup> sans tendance saisonnière visible. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles mesurées par (Marçais 2017) dans l'air du lac du Bourget au port d'Aix les Bains en 2015 (69.7 pg $\Sigma$ 7PCB<sub>i</sub> .m<sup>-3</sup> au printemps et 200,0 pg $\Sigma$ 7PCB<sub>i</sub> .m<sup>-3</sup> en hiver). Cette différence pourrait s'expliquer par une diminution de la contamination atmosphérique en 3-4 ans. Les concentrations atmosphériques de PCB sur le lac du Bourget sont similaires à plusieurs sites considérés comme fonds urbains (Shahpoury et al. 2014; Lee et Jones 1999) notamment à celles mesurées sur les berges du lac Majeur également contaminé par les PCB (Italie) (21 – 72 pg $\Sigma$ 7PCB<sub>i</sub> .m<sup>-3</sup> pour l'année 2006) (Javier Castro-Jiménez et al. 2009).

Les premiers résultats de cette approche de terrain ont démontré la faisabilité de la mise en place d'une chambre à flux sur le lac du Bourget. Avec une durée de prélèvement étendue sur 12 mois, la chambre à flux et les échantillonneurs associés ont fournis des données intégrées sur l'année prenant en compte les fluctuations des concentrations dans l'air et dans l'eau. Les échantillonneurs passifs se sont révélés être des outils simples et relativement fiables pour la détermination des concentrations dans l'air et dans l'eau.

Les échantillonneurs passifs placés sous la chambre à flux ont pu être valorisés afin de déterminer les flux de PCB à l'interface air/eau pour une année complète.

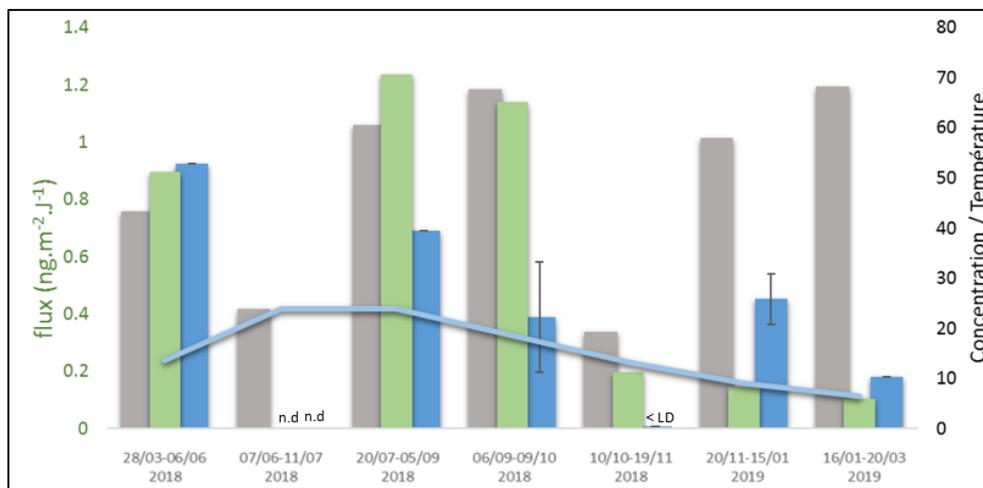
## II. Flux de PCB mesurés avec la chambre à flux : variabilité saisonnière et impacts des facteurs environnementaux

Les échantillons collectés au cours d'une année de mesure de la volatilisation des PCB à la surface du lac du Bourget ont permis de recalculer les flux de PCB et d'investiguer leurs variabilités saisonnières. Les flux de volatilisation expérimentaux ont pu être déterminés aisément de la manière suivante (équation 17) :

$$F_{mes} = \frac{N_t}{A t} \quad (17)$$

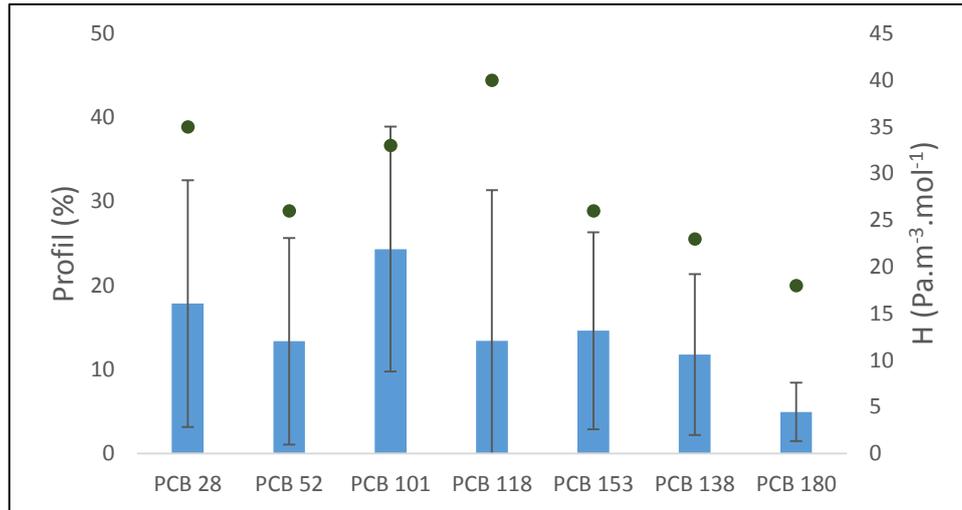
Avec  $F_{mes}$ , le flux de PCB mesuré (ng.m<sup>-2</sup>.J<sup>-1</sup>),  $N_t$ , la masse de PCB dans l'échantillonneur (ng),  $A$ , la surface échantillonnée (m<sup>2</sup>), et  $t$ , le temps d'exposition (j).

Le flux de volatilisation de la somme des 7PCB<sub>i</sub> varie de 0.10 à 1.24 ngΣ7PCB<sub>i</sub>.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> selon les campagnes (Figure 31). L'échantillon de la 2<sup>ème</sup> campagne a subi une contamination ne permettant pas l'exploitation du chromatogramme. Ces flux sont faibles et inférieurs à ceux estimés dans la première partie de ce travail (54 ngΣ7PCB<sub>i</sub>.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) pour la période 2013- 2017. Ils sont également inférieurs au flux récemment estimés pour le lac Michigan (52 ngΣ85PCB<sub>i</sub>.m<sup>-2</sup>.J<sup>-1</sup>) (Guo et al. 2017a). Cependant, ils sont similaires à ceux estimés pour les grands lacs américains tels que le lac Ontario et Erie (-2,4 – 9,0 ngΣ29PCB<sub>i</sub> .m<sup>-2</sup>.J<sup>-1</sup>) (Liu et al. 2016). Un regard critique doit être porté sur ces comparaisons puisque qu'elles incluent des études basées sur des approches de modélisation ou de mesures indirectes de flux.



**Figure 31 : Comparatif entre le flux mesuré en vert, la concentration dans l'eau des 7PCBi (x 100 ng.L-1) en bleu, la concentration dans l'air des 7 PCBi (pg.m3) en gris et la température de l'eau à 2m (courbe bleue) pour les différentes campagnes. Les barres d'erreurs représentent la variabilité déduite des triplicats.**

En moyenne, le profil des congénères de PCB est composé de PCB à faible et à haut poids moléculaires en proportion relativement similaires même si les PCB 28, 52 et 101 semblent légèrement plus représentés (Figure 32). Une volatilisation plus importante des composés légers est attendue puisque leur constante de Henry est en moyenne plus élevée. La relation entre le profil de volatilisation et la constante de Henry des PCB est positive comme le suggère la Figure 32. Cependant, ces profils sont très variables selon les campagnes et doivent être interprétés avec précaution.



**Figure 32 : Profil de volatilisation des congénères de PCB ainsi que les constantes de Henry moyennes (points verts). Les barres d'erreurs représentent l'écart type des valeurs des différentes campagnes (n = 6).**

La Figure 31 permet de distinguer un flux moyen plus important en période estivale (avril – Octobre) qu'en période hivernale (Novembre – Mars). En effet, les flux moyens de volatilisation pour ces deux périodes sont respectivement de 1.10 et 0.15 ng.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>.

Cette variabilité peut être liée à plusieurs facteurs environnementaux, hydrologiques et physiques impactant la dynamique biogéochimique des PCB dans la colonne d'eau du lac.

- Les facteurs abiotiques :

La température semble avoir un impact relativement important sur le flux de volatilisation. En effet, la superposition de la courbe des variations de température annuelle de l'eau (Figure 31) permet d'observer la relation positive (i.e.,  $r^2 = 0.86$ ,  $p < 0.01$ ) entre température et flux de volatilisation. L'augmentation du flux de volatilisation mesuré en fonction de la température confirme les résultats similaires obtenus par l'approche de modélisation utilisée dans le chapitre 2. L'impact de la température sur le flux de volatilisation était attendu et peut-être expliquée par plusieurs facteurs.

La diffusion des PCB au niveau de l'interface air/eau est facilitée par les températures élevées. Ceci est lié au fait que la diffusion d'un composé dans l'eau est directement dépendant de la viscosité de l'eau qui diminue avec l'augmentation de la température. Le calcul du nombre de Schmidt permet de traduire mathématiquement cet effet (équation 18) :

$$Sc_{PCB-w} (25^{\circ}C) = \frac{v_w(25^{\circ}C)}{D_{PCB-w}(25^{\circ}C)} \quad (18)$$

Avec  $Sc_{PCB-w}$  le nombre de Schmidt du PCB dans l'eau (sans dimension),  $v_w$  la viscosité cinématique de l'eau (i.e, 0.00893 cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (Liu et al. 2016)) et  $D_{PCB-w}$  la diffusivité du PCB dans l'eau (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

Ainsi, un nombre de Schmidt élevé traduit une faible diffusivité du composé dans l'eau. Le nombre de Schmidt pour les PCB sont compris entre 5910 et 7670 à 0°C et atteignent 1240 à 1700 à 25°C (Hornbuckle et al. 1994). La baisse du nombre de Schmidt avec l'augmentation de la température de l'eau résulte en une augmentation de la conductance de transfert de masse des PCB dans l'eau ( $K_w$ ) (annexe 2, équation S4) et mène à une plus forte volatilisation.

Le deuxième facteur impacté par l'augmentation de la température est la constante de Henry. Cette constante traduit la volatilité d'un composé et varie avec la température. De ce fait, l'augmentation de température se traduit par une constante de Henry plus élevée et favorise donc la volatilisation du composé. Hornbuckle, Achman, et Eisenreich (1993) ont pu montrer que la constante de Henry des PCB pouvait croître d'un facteur 10 avec une augmentation de la température de 25°C. Une augmentation du flux de volatilisation des PCB avec la température a également été observée dans les quelques études étudiant la variabilité saisonnière des échanges de PCB à l'interface air/eau (Hornbuckle et al. 1994; Fang et al. 2008). L'élévation des constantes de Henry des PCB est un des facteurs avancé pour expliquer cette variabilité.

La concentration de PCB dans l'eau est également susceptible d'impacter l'intensité du flux de volatilisation. Ce paramètre est considéré comme le facteur principal dirigeant le phénomène de volatilisation (Liu et al. 2016). Si les concentrations dans l'eau mesurées pour les différentes campagnes ne montrent pas de tendance particulière, il est possible d'observer que dans le cas des campagnes 1, 3 et 4, les valeurs de concentrations dans l'eau relativement élevées sont concomitantes avec les trois valeurs de flux les plus importantes. A l'inverse, pour les campagnes 5, 6 et 7, les faibles concentrations mesurées correspondent à de faibles intensités de flux de volatilisation (Figure 31). Cette relation de causalité doit cependant être interprétée avec prudence du fait de l'incertitude entourant les valeurs de concentrations dans l'eau.

Il est probable que la concentration dans l'eau et les flux de volatilisation, plus importants en période estivale, soient liés aux caractéristiques hydrodynamiques du lac. En effet, le lac du Bourget est un lac monomictique qui subit une stratification thermique avec une forte augmentation des températures dans l'épilimnion de mai à septembre. A la fin de l'automne le refroidissement des couches supérieures provoque un brassage des eaux du lac sur toute la hauteur de la colonne d'eau qui se poursuit jusqu'au printemps suivant (Jacquet et al. 2018). Des travaux réalisés sur le lac Majeur (Italie) ont montré que cette stratification thermique en été provoquait une augmentation des concentrations en PCB dans l'épilimnion du fait de leur accumulation liée au manque de brassage (Dueri, Castro-Jiménez, et Zaldívar 2009). Les auteurs ont alors conclu que la hausse des concentrations en PCB à la surface pouvait favoriser le flux de volatilisation. Le lac Majeur et le lac du Bourget partagent de nombreuses caractéristiques (i.e., lacs périalpins de taille similaire, lacs monomictiques). Les résultats observés pour le lac Majeur semblent également s'appliquer pour le lac du Bourget (i.e. concentrations de PCB en surface plus fortes en été qu'en hiver).

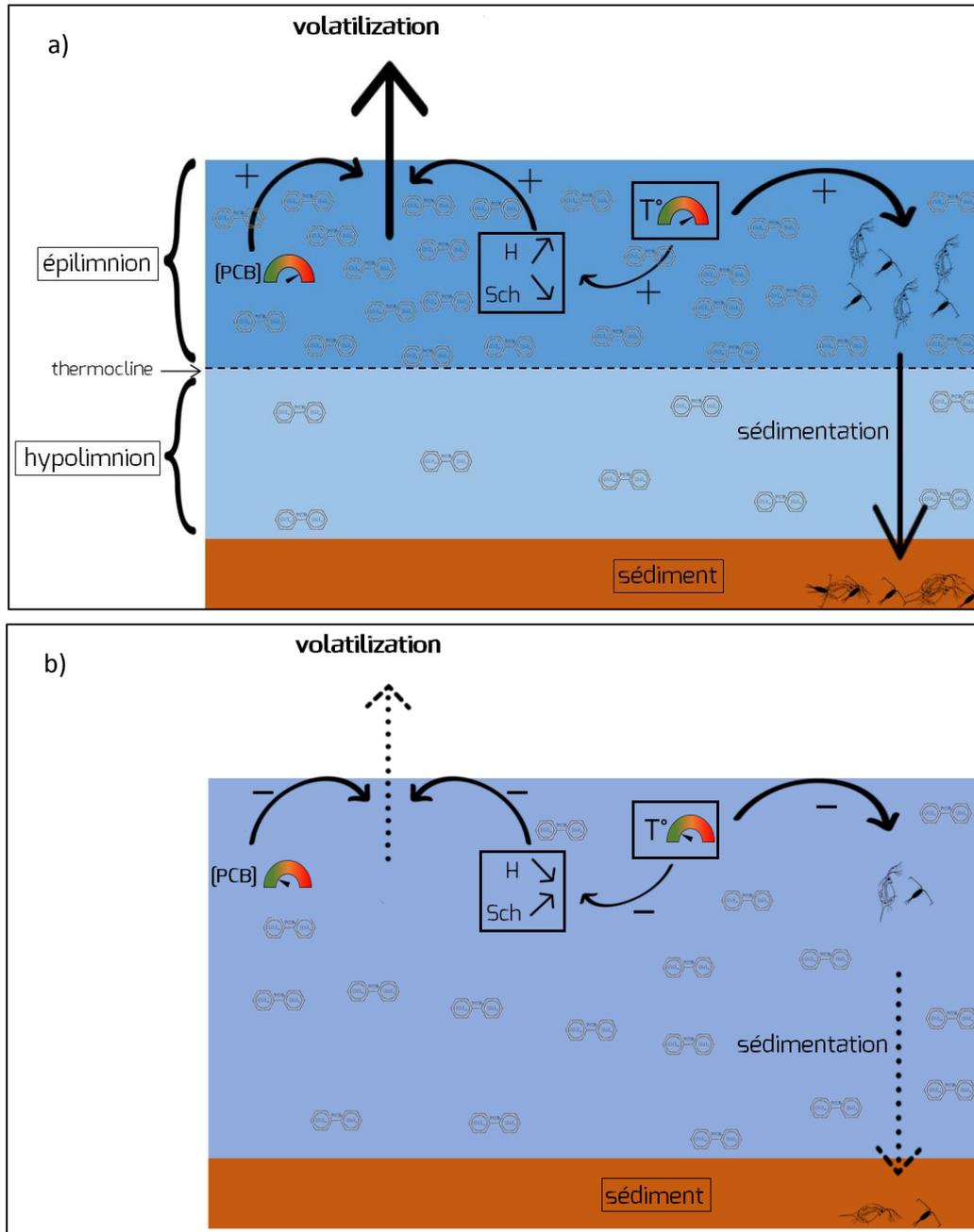
Les turbulences générées par le vent au niveau de la surface peuvent également affecter positivement le flux de volatilisation. Cependant, aucune différence significative de vitesse de vent n'a pu être observée tout au long de la période d'échantillonnage. Le vent n'est donc pas responsable de la variabilité saisonnière de l'intensité du flux de volatilisation observé.

Enfin, les variations de concentrations dans l'air ne semblent pas non plus avoir d'impact sur l'intensité du flux comme il est possible de le constater sur la Figure 31. Ce résultat était attendu puisque plusieurs études ont montré qu'en cas de volatilisation, la concentration dans l'air n'avait que très peu d'impact sur l'intensité de ce flux (Liu et al 2016). La fugacité des PCB dans l'air étant beaucoup plus faible que dans l'eau, les faibles variations de la concentration dans l'air (i.e. d'un facteur 3) ne sont pas suffisantes pour impacter significativement l'intensité du flux.

- Les facteurs biotiques :

Le degré d'eutrophisation du lac peut avoir un impact sur le cycle biogéochimique des PCB et par conséquent sur l'intensité du flux de volatilisation des PCB, comme cela a été démontré par Jeremiason et al. (1999). A l'échelle du lac sur une période d'un an, la production primaire présente une variabilité saisonnière qui peut avoir un impact sur la dynamique des PCB. En effet, il a été démontré à plusieurs reprises que la bioaccumulation des PCB par le plancton pouvait induire une baisse de la concentration en PCB dissous dans l'eau : c'est le phénomène de « pompe biologique » (Dachs et al. 1999; Jeremiason et al. 1999; Meijer et al. 2009). La variabilité saisonnière du développement de la biomasse zooplanctonique pourrait entraîner une variabilité de la concentration de PCB dissous dans l'eau. Dans le cas du lac du Bourget, un fort développement de la biomasse zooplanctonique est observé au printemps (avril – mai), puis en fin d'été (septembre – octobre) (Jacquet et al. 2018). Les périodes de forte activité ne se traduisent pas par de faibles concentrations dissoutes dans l'eau du lac du Bourget. Toutefois, il est possible que les effets de la « pompe biologique » soient contrebalancer par l'effet de la stratification thermique, favorable à une augmentation de la concentration des PCB dans l'épilimnion.

Une schématisation des principaux mécanismes susceptibles d'être impliqués dans la variabilité saisonnière du flux de volatilisation des PCB dans le lac du Bourget est proposée (Figure 33).



**Figure 33: Principaux mécanismes susceptibles d'impacter le flux de volatilisation des PCB et leur impact positif (+) ou négatif (-) pour (a) la période estivale lorsque la stratification du lac est établie et (b) la période hivernale lors du brassage de la masse d'eau. H = Constante de Henry des PCB, Sch = nombre de Schmidt des PCB, T° = température de l'eau**

Les flux de volatilisation obtenus avec la chambre à flux ( $0,10 - 1,24 \text{ ng}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ) sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus avec le modèle du double film pour la période 2015 - 2016 ( $54 \text{ ng}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  en moyenne) (chapitre 2). Cette différence n'a pas pu être expliquée par une différence de concentration de PCB dans l'eau. Celle-ci était de  $0,10 - 0,39 \text{ ng}\Sigma 7\text{PCB}_i$  pour cette campagne de mesure (Tableau 12) et de  $0,21 - 0,39 \text{ ng}\Sigma 7\text{PCB}_i$  en 2015-2016. La vitesse de vent moyenne était également similaire en 2015 - 2016 que pour cette campagne (i.e.  $2,2$  et  $2,7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivement), elle n'est donc également pas responsable des

différences de flux observés. Le troisième facteur majeur impactant le flux de volatilisation est le coefficient de transfert de masse des PCB ( $K_{ol}$ ) estimé en fonction de la vitesse de vent. Les modèles disponibles dans la littérature permettant d'estimer le  $K_{ol}$  sont nombreux (Mackay et Yeun 1983; Wanninkhof, Ledwell, et Crusius 1990; Wanninkhof 1992; Schwarzenbach, Gschwend, et Imboden 1993; Nightingale et al. 2000). Le choix du modèle utilisé peut grandement influencer le flux de volatilisation. A titre d'exemple, le modèle de Wanninkhof (1992) a été choisi pour estimer le flux de  $54 \text{ ng}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  dans le chapitre 2. L'utilisation du modèle de Nightingale et al. (2000), également utilisé dans une autre étude portant sur le flux de volatilisation de POP (Jurado et al. 2005), aurait suggérer un flux de  $104 \text{ ng}\Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ . La grande disparité des valeurs de  $K_{ol}$  fournis par les modèles disponibles dans la littérature rend complexe la comparaison des flux mesurés sur le lac du Bourget avec les données de la littérature. En effet, il ne semble pas pertinent de comparer des flux estimés par différents modèles car la méthode de calcul des  $K_{ol}$  peut être responsable d'une partie importante de la différence entre les flux. Cela masquerait alors les effets des facteurs environnementaux (i.e. concentration en PCB dans l'eau et l'air et vitesse de vent).

La suite de ce travail a consisté à obtenir des valeurs de  $K_{ol}$  déterminés expérimentalement avec la chambre à flux. La comparaison des valeurs obtenues avec celles disponibles dans la littérature ont permis d'identifier les modèles appropriées pour étudier la volatilisation des PCB en milieu lacustre.

### III. Chambre à flux et approches de modélisation : comparatif et incertitudes

Comme évoqué précédemment, l'utilisation de modèles est l'approche la plus largement utilisée pour l'estimation des échanges gazeux à l'interface de nombreux POP dont les PCB. Les modèles les plus couramment utilisés ont été décrits dans le chapitre 1. Si les théories sur lesquelles ils reposent peuvent être divergentes, tous les modèles de flux reposent sur la détermination du coefficient de transfert de masse total à l'interface ( $K_{ol}$ ) du composé étudié (équation 1, Chapitre 1). Dans le cas des molécules peu solubles dans l'eau et notamment des PCB, il a été montré que la conductance de transfert de masse des PCB dans l'air était beaucoup plus rapide dans l'eau (Schwarzenbach, Gschwend, et Imboden 1993). Ainsi, le facteur limitant le transfert des PCB à l'interface est la conductance de transfert de masse des PCB dans l'eau ( $K_w$ ).

Il est possible de calculer  $K_{ol}$  à partir de l'équation 19:

$$K_{ol} = \frac{F_{mes}}{\left(\frac{C_a}{H} - C_w\right)} \quad (19)$$

Avec  $F_{mes}$  le flux mesuré avec la chambre à flux ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )

Dans le cas particulier des PCB,  $K_a \gg K_w$  (Schwarzenbach, Gschwend, et Imboden 1993) et l'équation 2, peut alors s'écrire (équation 20) :

$$\frac{1}{K_{ol}} \sim \frac{1}{K_w} \quad (20)$$

L'équation 19 peut alors s'écrire (équation 21) :

$$K_w exp = \frac{F_{mes}}{\left(\frac{C_a}{H} - C_w\right)} \quad (21)$$

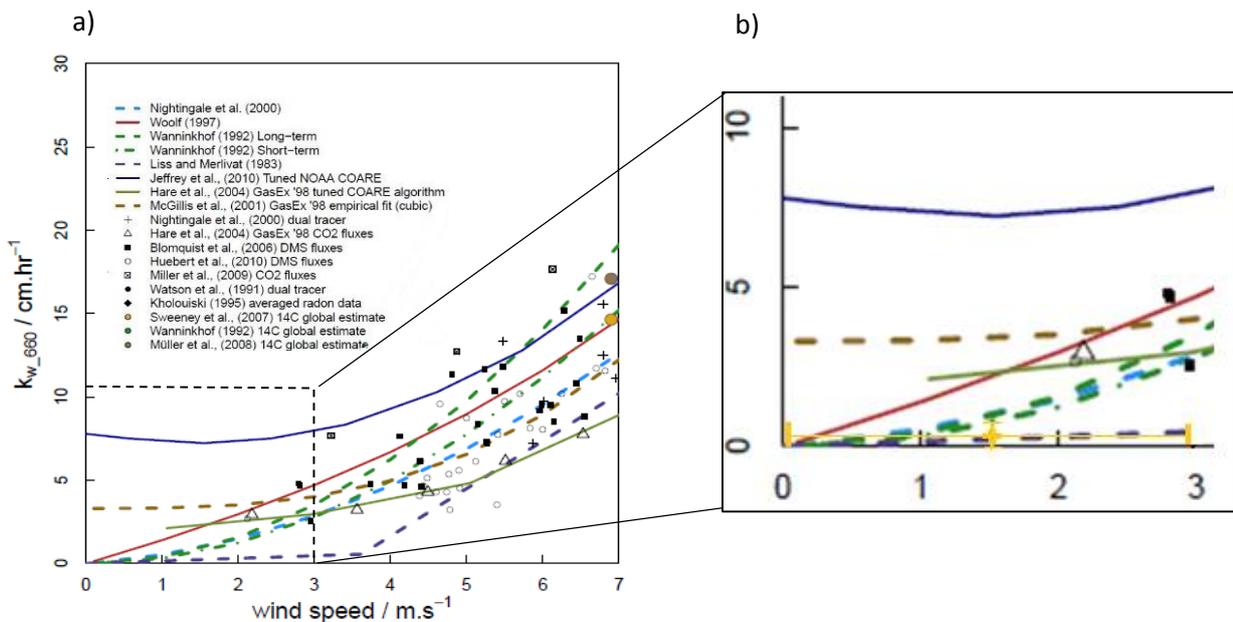
Les mesures effectuées au cours de l'étude avec la chambre à flux ont permis de calculer la conductance de transfert de masse expérimentale moyen pour la somme des 7PCB<sub>i</sub> ( $K_w exp$ , en cm.h<sup>-1</sup>). Afin de tenir compte de la potentielle variabilité du  $K_w exp$  due à la température, une valeur a été déterminée pour la période estivale en se basant sur les données obtenues au cours des campagnes 1 et 3. Une autre valeur de  $K_w exp$  pour la période hivernale a été déterminée en prenant en compte les données des campagnes 6 et 7.

Les incertitudes liées aux variations des valeurs de  $F_{mes}$ ,  $C_w$ , et  $C_a$  en fonction des campagnes ainsi que les incertitudes sur la valeur de  $H'$  ont été évaluées par le calcul de la propagation d'erreur. Ainsi, des  $K_w exp$  de  $3,1 \cdot 10^{-2} \pm 3,3 \cdot 10^{-2}$  cm.h<sup>-1</sup> et  $2,9 \cdot 10^{-3} \pm 1,8 \cdot 10^{-3}$  cm.h<sup>-1</sup> ont été obtenues pour la période estivale et hivernale, respectivement. Cette différence s'explique en partie par la valeur du nombre de Schmidt plus forte en hiver (température de l'eau moyenne = 9°C) qu'en été (température de l'eau moyenne = 24°C). Les travaux de Hornbuckle et al. (1995) portant sur la variabilité saisonnière des flux de volatilisation de PCB sur le lac Michigan ont montré que le  $K_w$  augmentait en raison de la hausse de la température de l'eau en période estivale (Juillet – Octobre). Sur ce même lac, Achman, Hornbuckle, et Eisenreich (1993) ont pu observer qu'en l'absence de variations des autres facteurs environnementaux (i.e. vent, précipitations, ...) la hausse de température de 10°C à 20°C résultait en une augmentation du flux de volatilisation de PCB de l'ordre d'un facteur 2.

La vitesse du vent a un impact important sur le  $K_w$  (Chapitre 1). Dans le cadre de cette étude, la présence de la chambre sur la surface de l'eau a indéniablement diminué l'effet du vent. En effet, la vitesse de vent sous la chambre était de 0.05 m.s<sup>-1</sup> lorsque la vitesse de vent extérieure lors du test était de 2 m.s<sup>-1</sup>. Toutefois, si la chambre annulait presque totalement la vitesse du vent sous le dispositif, les effets du vent extérieur sur la surface de l'eau située sous la chambre n'étaient pas totalement inhibés. En effet, la surface de l'eau sous la chambre n'était probablement pas parfaitement lisse lorsque des vents de 2-3 m.s<sup>-1</sup> étaient mesurés à l'extérieur de la chambre. Ainsi, les turbulences générées par les vagues présentes sous la chambre ont pu avoir un impact sur le  $K_w$  qu'il n'est pas possible d'évaluer avec le dispositif utilisé et les données disponibles. Il est cependant possible d'affirmer que les  $K_w$  obtenus sont valables pour une gamme comprise entre un vent de 0,05 m.s<sup>-1</sup> mesurée sous la chambre et 2.67 m.s<sup>-1</sup> qui est la valeur de vitesse de vent moyenne estimée à la surface du lac au cours de la campagne de mesure.

Malgré une incertitude relativement élevée concernant la plage de valeurs de vitesses de vent pour laquelle elles sont valables, ces  $K_w exp$  ont l'avantage d'avoir été mesurées sur le terrain, en condition réelle à des vitesses de vent faibles pour lesquelles peu d'études avaient été réalisées. Ces  $K_w exp$  prennent en compte les potentiels effets de la convection pénétrante, de la présence de film lipidiques de surface et des fluctuations de la température.

Les  $K_w$  calculés à partir de la chambre flottante ont été normalisés à un nombre de Schmidt de 660 selon les travaux de Jähne et al. (1987) afin de pouvoir être comparé aux valeurs de  $K_w$  disponibles dans la littérature. Après normalisation, les valeurs de  $K_w exp(660)$  s'élèvent à  $1,2 \cdot 10^{-1} \pm 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$  et  $1,1 \cdot 10^{-2} \pm 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$  pour la période estivale et hivernale, respectivement. Johnson (2010) a comparé de nombreuses études proposant des valeurs de  $K_w(660)$  (Figure 34a)). Les données de  $K_w exp(660)$  obtenues avec la chambre flottante sont présentées sur la Figure 34b pour comparaison avec les valeurs de la littérature. Pour un effort de lisibilité, seul le  $K_w exp(660)$  estival est représenté, le  $K_w exp(660)$  hivernal étant compris dans l'incertitude du  $K_w$  estival.



**Figure 34 :** a) relation entre le  $K_w$  normalisé pour un nombre de Schmidt de 660 ( $K_w660$ ) à 20°C et la vitesse de vent déterminée par différentes méthodes (M. Johnson 2010) b) comparaison du  $K_w exp(660)$  « estival » (jaune) mesuré avec la chambre à flux avec les valeurs de la littérature. La barre d'erreur verticale représente l'incertitude autour du  $K_w$  estimé par l'analyse de propagation d'erreur et la barre d'erreur horizontale représente la gamme de la valeur de vitesse de vent pour laquelle le  $K_w$  est déterminé.

La Figure 34a) fait apparaître les résultats de nombreuses études reposant soit sur des mesures expérimentales, soit sur des résultats de travaux de modélisation. Les mesures expérimentales ont rarement été effectuées à des vitesses de vent inférieures à  $2,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  et donnent lieu à des extrapolations pour couvrir la gamme de  $K_w$  à ces faibles vitesses de vent. La plupart des modèles proposent un  $K_w$  nul pour une vitesse de vent nulle. A l'inverse, certaines modélisations telles que celles se basant sur l'algorithme COARE prédisent des

valeurs de  $K_w(660)$  allant jusqu'à 4 et 7  $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$  à des vitesses de vent nulles (Hare et al. 2004; Jeffery, Robinson, et Woolf 2010). Guérin et al. (2007) ont récemment cherché à évaluer le  $K_w(660)$  pour le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CH}_4$  à la surface d'un lac, à l'aide de chambres flottantes équipés d'analyseurs de gaz portatifs. Ils ont observé des valeurs de  $K_w(660)$   $2.2 \pm 1.4 \text{ cm h}^{-1}$  pour des vents  $< 2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Des valeurs similaires comprises entre 1.2 - 2.1  $\text{cm h}^{-1}$  ont également observées sur des lacs peu exposés au vent ( $< 1.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) dans le nord du Michigan avec des chambres flottantes (Cole et al. 2010). Les valeurs obtenues à l'aide de chambres flottantes apportent des éléments de comparaison en terme de méthode et de conditions de mesures (i.e. vent faible, environnement lacustre). Ces valeurs restent supérieures mais sont plus proches des  $K_{w,exp}(660)$  obtenues dans ce travail que de nombreux modèles présentés ci-dessus.

## D. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier de manière plus approfondie le processus de volatilisation des PCB à la surface du lac du Bourget, après que ce mécanisme ait été identifié comme responsable d'une partie importante de la décontamination naturelle. La conception d'une chambre à flux a permis la mesure directe du flux de PCB volatilisé depuis la surface du lac. Une fluctuation saisonnière a pu être identifiée avec des flux estivaux supérieurs aux flux hivernaux d'un facteur 8. Des hypothèses concernant l'impact des paramètres environnementaux et biogéochimiques ont été formulées pour expliquer ces résultats. Un flux de volatilisation annuel de 10,5  $\text{g} \cdot \text{an}^{-1}$  a pu être estimé pour la période 2018 – 2019. Ce flux est nettement inférieur à celui modélisé pour établir le bilan de masse (i.e.  $861 \pm 473 \text{ g} \cdot \text{an}^{-1}$ ). A l'échelle du lac, la volatilisation serait alors largement minoritaire dans le processus de décontamination du lac, négligeable comparé à l'enfouissement des PCB dans le sédiment. La dynamique des flux de PCB au sein de l'écosystème serait alors quasi-exclusivement contrôlée par les échanges à l'interface eau/sédiment pour lesquelles une forte incertitude a été identifiée (Chapitre 2).

Puisque la concentration dans l'eau et dans l'air ainsi que la vitesse du vent ne sont pas responsables de la disparité entre le flux de volatilisation mesuré (10.5  $\text{g} \cdot \text{an}^{-1}$ ) et estimé (861  $\pm 473 \text{ g} \cdot \text{an}^{-1}$ ) (Chapitre 3, II), celle-ci est en grande majorité due à l'équation utilisée pour l'estimation du  $K_w$  (Wanninkhof 1992, Tableau 14). Cette équation estime un  $K_w$  sept fois supérieur à celui estimé avec la chambre un flux entraînant la surestimation du flux de volatilisation de PCB à la surface du lac du Bourget.

La mesure en condition réelle de  $K_w$  pour des faibles vitesses de vent permet d'apporter de nouveaux éléments concernant la conductance de transfert de masse des composés peu solubles dans l'eau. La comparaison du  $K_{w,exp}$  avec les données de la littérature met en évidence que certains modèles basés sur des mesures réalisées pour des vitesses de vent élevées ( $> 3\text{-}4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) prédisent des valeurs de  $K_w$  supérieures aux données obtenues dans ce travail ou dans les travaux de Guérin et al. (2007) et Cole et al. (2010). Les  $K_{w,exp}(660)$

obtenues avec la chambre à flux sont comparés aux  $K_w(660)$  estimés par quelques modèles largement utilisés dans la littérature ainsi qu'aux  $K_w(660)$  obtenus par chambres à flux (Tableau 14).

$K_w(660)$ (cm.h <sup>-1</sup> )	Vitesse de vent (m.s <sup>-1</sup> )	Méthode	Référence
<b>0.12 ± 0.12 (été)</b> <b>0.01 ± 6,9.10<sup>-3</sup> (hiver)</b>	0.05 – 2.67	Chambre à flux (passive)	Cette étude
<b>2.2 ± 1.4</b>	1.0 (moy.)	Chambre à flux	(Guérin et al. 2007)
<b>1.2 - 2.1</b>	< 1,5	Chambre à flux	(Cole et al. 2010)
<b>0.17</b>	1.5	Evasion SF6	(Liss et Merlivat 1986)
<b>1.08</b>	1.5	Evasion SF6	(Crusius et Wanninkhof 2003)
<b>3.39</b>	1.5	Mesure covariance directe (CO <sub>2</sub> )	(McGillis et al. 2001)
<b>0.87</b>	1.5	Evasion SF6	(Wanninkhof 1992)

**Tableau 14 : Tableau comparatif des valeurs de  $K_w$  normalisées au nombre de Schmidt de 660 obtenues par différentes méthodes pour des vitesses de vents similaires.**

Pour des vitesses de vents comparables, la valeur de  $K_w(660)$  du Tableau 14 du modèle de Liss et Merlivat (1986) est similaire à celles déterminées avec la chambre à flux tandis que les autres modèles donnent des valeurs supérieures.

Le manque de consensus des relations entre la vitesse de vent et le  $K_w$  dans la littérature montrent l'importance d'une détermination site-spécifique du  $K_w$  pour une détermination des flux de PCB à l'interface air/eau (Sharif et al. 2013). Lorsque la mesure expérimentale des conductances de transfert de masse des PCB est possible, cette option semble être la plus pertinente. En ce sens, l'utilisation d'une chambre à flux équipée d'échantillonneurs passifs telle que celle utilisée dans ce travail a fournie des résultats satisfaisants sur une période de 12 mois. La mise en place d'une chambre à flux passive est un moyen simple, peu coûteux et efficace pour déterminer le flux de volatilisation de composés hydrophobes depuis la surface de masse d'eau calme tels que les lacs de petite et moyenne taille exposés à des vents faibles (< 5 m.s<sup>-1</sup>) comme le suggèrent Kremer et al. (2003). Si le recours à l'utilisation de modèles basés sur la vitesse de vent est nécessaire, une attention particulière doit être portée sur le type de modèle adapté à l'étude menée. Ainsi, pour l'étude de la volatilisation dans des lacs soumis à des vitesses de vents faibles (i.e. < 3m. s<sup>-1</sup>), nos résultats suggèrent l'utilisation du modèle de Liss et Merlivat (1986) utilisé pour l'étude de la volatilisation des PCB sur le lac Michigan (Achman, Hornbuckle, et Eisenreich 1993).



<b>Chapitre 4 : Mécanismes, et facteurs environnementaux responsables de l'imprégnation aux PCB des poissons du lac du Bourget.</b>	<b>107</b>
<b>A. Introduction</b>	<b>107</b>
<b>B. Stratégie d'étude</b>	<b>110</b>
I. Collecte des échantillons	111
II. Détermination de l'âge	112
III. Détermination du sexe du poisson	113
IV. Détermination des contenus stomacaux	113
V. Analyse moléculaire et élémentaire du muscle des poissons	113
<b>C. Résultats</b>	<b>115</b>
I. Facteurs trophiques et physiologiques responsables de la bioaccumulation des PCB par les espèces de salmonidés du lac du Bourget.	115
1. Variabilité interspécifique et interindividuelle de l'imprégnation aux PCB : les facteurs physiologiques des poissons.	115
2. La plasticité trophique des ombles chevaliers et des corégones	117
3. Relation entre les paramètres trophiques et la contamination en PCB	118
4. Comparaison des données avec un modèle de bioamplification	119
5. Conclusion	121
II. Etude d'autres facteurs impliqués dans la bioaccumulation et variabilité saisonnière de la contamination aux PCB.	122
1. L'impact du sexe du poisson sur la bioaccumulation des PCB	122
2. Variabilité spatiale de la contamination des corégones	124
3. La variabilité saisonnière de la contamination aux PCB des Corégones.	125
III. Conclusion	136
<b>D. Conclusion</b>	<b>137</b>



## Chapitre 4 : Mécanismes, et facteurs environnementaux responsables de l'imprégnation aux PCB des poissons du lac du Bourget.



### Trophic position and individual feeding habits as drivers of differential PCB bioaccumulation in fish populations



T. Masset <sup>a,\*</sup>, V. Frossard <sup>b</sup>, M.E. Perga <sup>c</sup>, N. Cottin <sup>a</sup>, C. Piot <sup>a</sup>, S. Cachera <sup>d</sup>, E. Naffrechoux <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ. Savoie Mont-Blanc, LCOM, 73000 Chambéry, France

<sup>b</sup> Univ. Savoie Mont-Blanc, INRA, CARRTEL, 73000 Chambéry, France

<sup>c</sup> UNIL, IDYST, CH-1015 Lausanne, Switzerland

<sup>d</sup> CISAIB, 73000 Chambéry, France

### A. Introduction

Malgré l'importance des processus naturels (i.e. enfouissement des PCB dans le sédiment, volatilisation) permettant la diminution des niveaux de concentration dans la colonne d'eau et le sédiment biodisponible, le lac du Bourget reste exposé à de forts niveaux de contamination. Ils sont dus aux apports de PCB par les affluents (i.e. 97% des apports totaux) qui contribuent à la contamination du lac et participent au caractère durable de la contamination (Chapitre 2). Les temps de demi-vie des PCB dans le sédiment sont très variables, compris entre 2,9 ans et 38 ans (Sinkkonen et Paasivirta 2000) selon leur degré de chloration. Ils varient grandement selon la présence de microorganismes capables d'utiliser les PCB comme accepteurs d'électrons dans le processus de déhalo-respiration en conditions anaérobies (Brown et al. 1987; Abramowicz et al. 1993) et selon la concentration en PCB dans l'eau (Needham et al. 2019). Dans le lac du Bourget, le sédiment superficiel représente un stock important (i.e.  $181 \pm 60$  kg) de PCB potentiellement mobilisable et biodisponible (Chapitre 2).

Outre les problématiques liées aux impacts avérés des PCB sur le biote (Buckman et al. 2007; Horri et al. 2018), la pollution aux PCB est également un problème sanitaire pour l'Homme. En effet, les principales sources d'exposition des Hommes aux PCB est via l'ingestion de nourriture contaminée (Patandin et al. 1999). Les apports via l'inhalation de PCB gazeux sont

largement négligeables, sauf dans certains cas particuliers où les travailleurs opérant dans des sites contaminés aux PCB sont exposés durablement à de fortes concentrations (Amiard, Meunier, et Babut 2016). L'ingestion de fortes quantités de viande et particulièrement de gibiers peut être responsable d'une contamination importante chez les populations particulièrement exposées tels que les chasseurs (Warenik-Bany, Strucinski, et Piskorska-Pliszczynska 2016). Au niveau de la population globale, l'imprégnation par la consommation de poissons ou de produits de la mer représente la plus forte proportion des PCB totaux retrouvés dans l'organisme. L'étude française EAT2 publiée en 2011 révèle que la consommation de poissons contribue à hauteur de 37% et sont les contributeurs majoritaires à l'exposition des PCB totaux devant les produits laitiers (30%) et les viandes (15%) (Anses 2011). Les résultats de cette étude montrent une diminution d'un facteur 4 de l'exposition de la population française aux PCB depuis 2005. Cette tendance à la baisse est à relativiser puisque l'étude conclue également à un dépassement de la Valeur Toxicologique de Référence (VTR) pour une faible proportion de la population et notamment les forts consommateurs de poissons.

L'inquiétude des autorités vis-à-vis de l'exposition aux PCB de la population est justifiée par plusieurs études de cohortes qui ont récemment montrer des effets indésirables sur la qualité du sperme et des possibles effets délétères tels qu'un sex ratio inférieur pour les garçons, un taux plus élevés d'hormones stimulant la thyroïde chez les nouveau-nés et des défauts dans le développement de l'émail dentaire (EFSA 2018). Ces résultats ont amené l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (EFSA) à abaissé la Dose Hebdomadaire Tolérable (DHT) pour l'Homme à  $2 \text{ pgTEQ.kg}^{-1}$  de poids corporel en 2018 (EFSA 2018). Dans son rapport, l'EFSA montre que les expositions moyennes relevées par les différentes études de cohortes sont 5 à 15 fois plus élevées que la nouvelle DHT. Ces nouvelles mesures restrictives s'appuyant sur des études épidémiologiques montrent que la problématique sanitaire liée aux PCB est toujours d'actualité.

La réduction de l'exposition de l'homme aux PCB passe par une régulation de la consommation des aliments fortement contaminés mais également par la mise en place de mesures restrictives concernant les teneurs dans les aliments. Pour les poissons, la norme européenne prévoit l'interdiction de la commercialisation en vue de la consommation des poissons dépassant  $125 \text{ gPCB-NDL.gPoids frais}^{-1}$  depuis la directive du 19 décembre 2006 (Official journal of the European Union No 1881/2006). En 2015, l'Agence Nationale de sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'Environnement et du Travail (ANSES) propose de lever les mesures d'interdictions pour la France, sur la base des résultats de nouveaux travaux de modélisations (ANSES 2015). La mesure est adoptée dans la foulée par le ministère en charge de la Santé, de l'Agriculture et de l'Environnement par instruction ministérielle (Agence de l'eau RMC 2016). Elle est valable uniquement pour les zones dites hors « Zones de Préoccupation Sanitaires » (ZPS) au sein desquelles des concentrations inférieures à  $250 \text{ gPCB-NDL.gPoids frais}^{-1}$  sont atteintes pour les poissons fortement bioaccumulateurs. Le lac du Bourget étant considéré comme une ZPS, le taux de  $125 \text{ ngPCB-NDL.gPoids frais}^{-1}$  demeure le seuil réglementaire

préconisé. L'application de ces mesures relativement permissives vont à l'encontre des dernières mesures prises au niveau européen par l'EFSA avec l'abaissement de la DHT et illustre l'absence de cohérence des directives françaises avec les mesures européennes. Devant l'importance de l'enjeu sanitaire actuel, l'évaluation de la contamination des poissons ainsi que la détermination de la capacité de bioaccumulation des PCB par les poissons sont des éléments prépondérants pour l'évaluation des risques, les poissons étant vecteurs importants de PCB pour l'Homme (Arnot et Gobas 2006).

Dans le lac du Bourget, les premières mesures de contamination en PCB de la faune piscicole ont été réalisées par la Direction Départementale des Services Vétérinaires de la Savoie (DDSV 73) avec une série d'analyses sur les espèces à fort potentiel de bioaccumulation en mai 2008 (Jacquet et al. 2009). Les résultats concernant les cinq espèces investiguées sont répertoriés sur la Figure 35 :

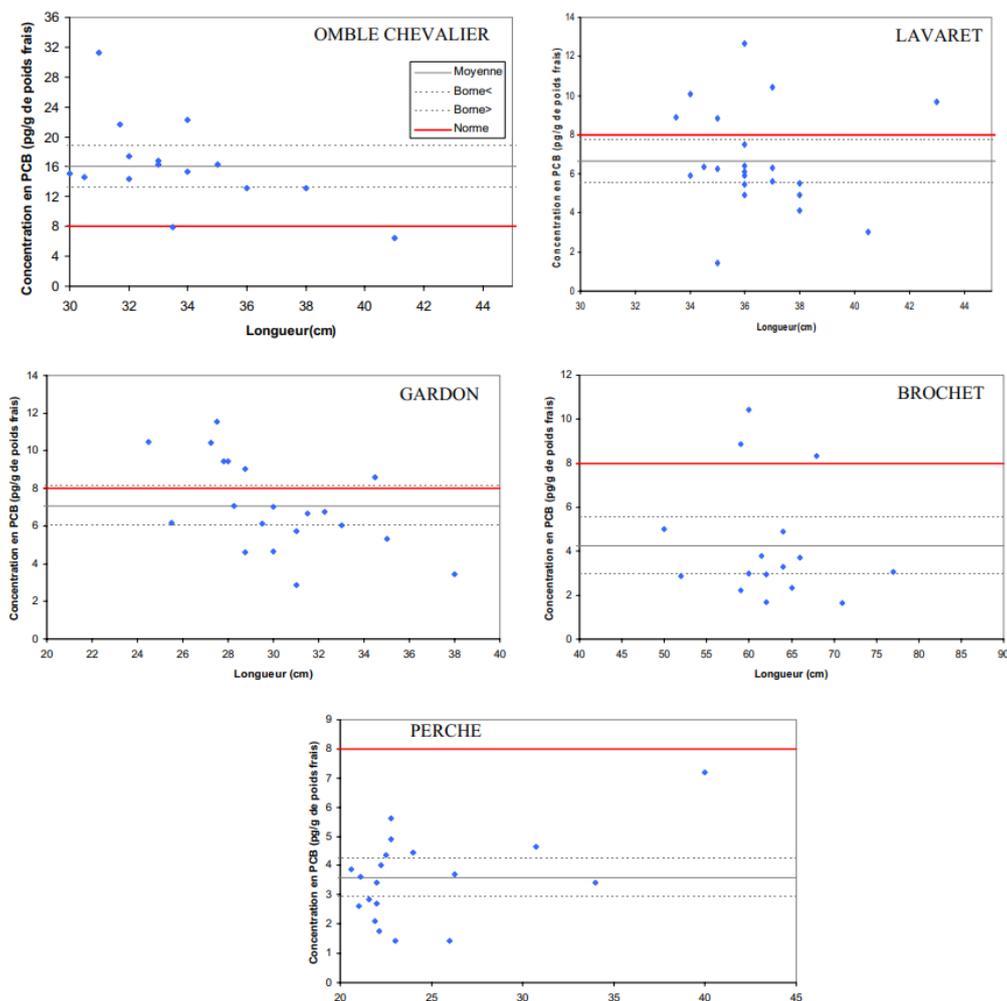


Figure 35: Concentrations des PCB-DL exprimées en équivalent toxique (TEQ) dans cinq espèces de poissons (n = 90) du lac du Bourget d'après Jacquet et al. (2009). La ligne rouge représente la norme de 8 pgTEQ.g<sup>-1</sup>.

Les résultats obtenus ainsi que leurs extrapolations à d'autres espèces non étudiées mais possédant un potentiel de bioaccumulation égal ou supérieur ont amené le préfet à prendre un arrêté le 5 février 2009 interdisant la pêche en vue de la commercialisation des espèces suivantes : Tanche, Brème, Gardon, Anguille et Omble Chevalier (préfecture de la Savoie 2009). Ces résultats ont également amené l'AFSSA (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments = ex - ANSES) à préconiser des études complémentaires portant sur la contamination des espèces piscicoles prenant en considération les spécificités environnementales du lac du Bourget. Cette incitation avait pour objectif d'améliorer les connaissances sur les modes de contaminations des poissons étant donné les variations importantes de niveaux de contaminations observés chez une même espèce pour des individus à poids constant (Jacquet et al. 2009).

Une meilleure appréhension de la capacité de bioaccumulation des poissons passe par la compréhension des mécanismes impliqués dans ce processus. Les travaux réalisés concernant les différents paramètres et facteurs responsables de la bioaccumulation des PCB par les poissons ont été évoqués dans le chapitre 1. Toutefois, l'analyse des différents travaux réalisés dans la littérature a mis en évidence des manques de connaissances concernant les écosystèmes périalpins. En effet, peu d'études ont été menées dans ces milieux pour lesquels les mécanismes impliqués dans la bioaccumulation des PCB de la faune piscicole ne sont pas bien cernés. Par conséquent, l'objectif scientifique de ce travail a visé à déterminer **les facteurs environnementaux, trophiques et physiologiques responsables de la contamination aux PCB de la faune piscicole dans un grand lac périalpin**. Les travaux effectués ont également permis de mettre en évidence des tendances concernant les niveaux de contamination des poissons dont l'omble chevalier dans le lac du Bourget. Ce chapitre a cherché à répondre à l'objectif applicatif suivant : **Déterminer une date où la contamination des ombles chevaliers atteindra la limite réglementaire en vigueur de 125ngPCB-NDL.g<sub>poids</sub> frais<sup>-1</sup>**.

## B. Stratégie d'étude

Deux espèces de poissons présentes dans le lac du Bourget, le corégone et l'omble chevalier, ont été sélectionnées pour cette étude. Le corégone (*Coregonus lavaretus*), également appelé « féra » dans le lac du Léman et d'Annecy ou « lavaret » dans le lac du Bourget, est un poisson de la famille des salmonidés présent dans de nombreux lacs européens et affectionne particulièrement les eaux fraîches, propres et bien oxygénées. D'une taille adulte allant de 25 à 45 cm il pèse entre 250 et 500 g et se nourrit principalement de plancton et d'invertébrés benthiques (Visini 2008). Sa présence dans le lac du Bourget a augmenté drastiquement depuis les années 2000 en faisant aujourd'hui le poisson le plus prisé pour la pêche professionnelle et amateur avec des tonnages annuels moyens de 40 tonnes sur la période 2008 – 2017, atteignant jusqu'à 90 tonnes en 2016 (Jacquet et al. 2018).

L'omble chevalier (*Salvelinus alpinus*) est également un poisson de la famille des salmonidés partageant de nombreuses caractéristiques avec le lavaret. Il affectionne les eaux froides et s'aventure régulièrement dans les eaux profondes, proche du sédiment. Comme le corégone, l'omble chevalier fraie de Novembre à Janvier. Cependant, les frayères des corégonos se trouvent sur les rivages sableux à faible profondeur tandis que celles des ombles se situent sur le sédiment profond (i.e. jusqu'à 120 mètres) (Visini 2008). Ainsi, son comportement est moins pélagique que le corégone et le régime alimentaire des plus gros spécimens peut également inclure des petits poissons (gardons et perchettes) (Visini 2008). Présent de manière autochtone dans le lac du Bourget, sa présence a été grandement affectée par la destruction de ses zones de frayères par le phénomène d'eutrophisation des années 1970 (Balvay, Druart, et Jacquet 2012). Les populations sont de nouveaux à la hausse depuis quelques années, soutenues par l'alevinage réguliers du lac. 2,5 tonnes en moyenne étaient capturées par les pêcheurs professionnels avant l'interdiction de pêche en vue de la commercialisation de l'espèce en 2008 (Jacquet et al. 2018).

Le choix de ces deux populations de poissons est justifié par le fait que ces poissons n'ont pas le même comportement trophique ; l'objectif est de mettre en évidence la relation entre les aspects trophiques et la contamination en PCB des individus. Les poissons échantillonnés durant la période 2013 – 2016 étaient destinés à déterminer les principaux facteurs responsables de la bioaccumulation des PCB chez les 2 espèces.

Les campagnes de pêches effectuées entre 2017 et 2019 ont permis un échantillonnage de corégonos plus régulier (i.e. 9 campagnes de pêche sur cette période, Tableau 15) Ceci a permis d'étudier la variabilité saisonnière de la contamination chez les corégonos. Ces campagnes de pêche ont également visé à étudier la spatialisation de la contamination aux PCB ainsi que l'impact du sexe sur la bioaccumulation des PCB des espèces piscicoles du lac du Bourget.

## I. Collecte des échantillons

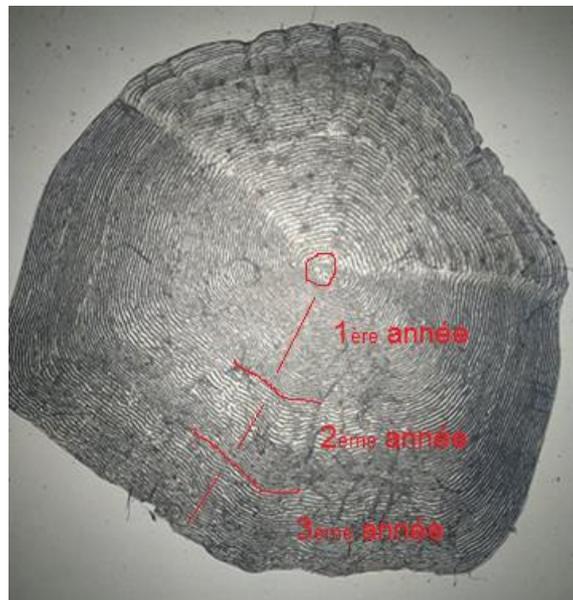
Les poissons ont été obtenus auprès des pêcheurs professionnels du lac. Sur la période 2013 – 2019, 84 ombles chevaliers et 159 corégonos ont été collectés (Tableau 15). Les corégonos ont été prélevés en plusieurs points du lac à l'aide de filets de maille 48 mm, sur les 4 lots réservés à la pêche professionnelle couvrant le lac du Nord au Sud. Les ombles chevaliers ont été obtenus auprès du Comité InterSyndical pour l'Assainissement du Lac du Bourget (CISALB) lors des pêches scientifiques annuelles de décembre.

Après collecte auprès des pêcheurs dès leur retour, les poissons ont été mesurés, quelques écailles proches de la nageoire dorsale et les estomacs ont été prélevés. Les filets de poissons ont été levés puis mixés afin d'obtenir un mélange homogène. Dans la majorité des cas, les échantillons ont été traités et analysés immédiatement. Dans le cas contraire, ils ont été

stockés dans une feuille d'aluminium à -16 °C avant traitement. Les échantillons collectés pour la période 2013-2016 ont été traités par l'ingénieur d'étude du laboratoire (Dr Nathalie Cottin) et les résultats bruts des différentes analyses ont été collectés par la suite pour traitement et interprétation. Les poissons pêchés entre 2017 et 2019 ont fait l'objet d'analyses supplémentaires et ont été traités et analysés dans le cadre de cette thèse. Un résumé des campagnes de pêches, du nombre de spécimens capturés et des caractéristiques des poissons pour les différentes campagnes d'échantillonnages est proposé dans le Tableau 15.

## II. Détermination de l'âge

Les écailles prélevées ont permis la détermination scalimétrique de l'âge des individus. Les écailles sont soigneusement séchées, puis plongées dans une solution de peroxyde de sodium avant d'être sélectionnées selon leur état de conservation. Les écailles régénérées ne présentant pas de lignes concentriques proches du centre de l'écaille ont été éliminées. Les écailles sont ensuite montées sous lamelle pour être lues avec un lecteur de microfiche (Canon®, grossissement x48). Les informations visuelles complétées par les données de taille et de date de capture du poisson ont permis de déterminer l'âge des poissons (Photo 6). Devant le niveau d'expertise requis pour la détermination de l'âge à partir des écailles d'ombles, ceux-ci ont été déterminés au sein de l'UMR CARTEL (station hydrobiologique INRA Thônnon-les-bains).



**Photo 6 : Ecaille de corégone observée sous lecteur de microfiche (X48) . Les lignes de croissance révèlent des stries hivernales plus resserrées permettant la détermination de l'âge du poisson (ici poisson dans sa troisième année : 2+).**

### III. Détermination du sexe du poisson

Le sexe est déterminé lors de l'évidage du poisson par observation visuelle des gonades des corégones et ombles chevaliers. La couleur blanchâtre est typique des individus mâles tandis que la couleur orangée et l'éventuelle présence d'œufs, est caractéristique des femelles.

### IV. Détermination des contenus stomacaux

Les estomacs de chaque spécimen ont été prélevés puis conservés dans de l'eau formolée à 10 % au réfrigérateur à une température de 4°C. Les contenus stomacaux sont ensuite analysés visuellement sous loupe binoculaire (Leica® EZ4, grossissement x 20) afin de déterminer qualitativement le contenu stomacal. En raison de la dégradation rapide des contenus stomacaux, seuls la différenciation entre les invertébrés benthiques (en grande majorité des larves/nymphes de chironomes) et le zooplancton a été faite.

### V. Analyse moléculaire et élémentaire du muscle des poissons

La détermination des teneurs en lipides, des concentrations en PCB et des isotopes du carbone et de l'azote des poissons sont décrits dans la publication « *Trophic position and individual feeding habits as drivers of differential PCB bioaccumulation in fish populations* » en annexe 3.

Brièvement, 3 g du broyat de muscle a été passé sous étuve à 50°C pendant 96h puis réduit en poudre à l'aide d'un mortier avant envoi au laboratoire Stable Isotope in Nature LABORATORY (SNLAB, Canada) pour analyse des isotopes du carbone et de l'azote. 5g du broyat de muscle a été extrait par 50 mL d'un mélange d'heptane/acétone (75/25, v:v) pendant deux heures dans un bain à ultrasons à 40°C. 5 mL de cette extrait est ensuite filtré puis évaporé jusqu'à poids constant dans un vial d'analyse. La masse de lipide totale est alors déterminée par mesure gravimétrique et permet le calcul de la teneur en lipides du muscle (Tableau 15) (Bligh et Dyer 1959). Les 45 mL de l'extrait restant sont ensuite reconcentré sous flux d'azote à l'aide d'un TurboVap II® jusqu'à 1 mL puis purifié sur une colonne composée de 6g de silice acidifiée par une solution d'acide sulfurique. La solution est alors reconcentrée, reprise dans un volume d'heptane de 500 µL puis analysée par GC-PDID.

		2014 - 2016			2017 - 2019								
		2014	2015	2016	20/07/17	09/10/17	22/12/17	26/03/18	01/06/18	29/08/18	04/10/18	08/01/19	26/02/19
<b>COREGONES</b>													
Nombre d'individus (M,F)	20	17	52	7 (1,6)	7 (4,3)	7 (4,3)	8 (4,4)	7 (1,6)	7 (4,3)	7 (4,3)	14 (7,7)	6 (5,1)	
Taille (mm)	372±52	354±51	387±20	392±8	378±11	381±9	380±19	382±24	397±21	399±19	389±13	350±11	
Age (années)	2.3±0.8	2.1±1.1	3.1±0.9	2.4±0.5	2±0.0	2±0.0	3.1±1.0	2.9±0.7	3.1±0.7	2.6±0.8	3.1±0.5	2±0.0	
% lipides	3.6±1.2	2.7±0.6	3.2±1.2	3.6±0.6	2.4±0.5	1.9±1.1	2.2±0.9	3.0±0.9	4.5±1.3	3.7±0.6	2.7±0.8	1.7±0.4	
Caractéristiques supplémentaires	/												
	Contenus stomacaux + sexe + localisation de la pêche												
<b>OMBLES</b>													
		2013 - 2016			2017 - 2019								
		2013	2014	2015	2016	21/11/17	10/04/17	20/11/18					
Nombre d'individus (M,F)	8	18	19	10	7 (7,0)	7 (1,6)	15 (10,5)						
Taille (mm)	420±55	371±35	382±31	347±13	362±25	329±24	354±44						
Age (années)	4±1	3.2±0.9	3.6±0.7	3±0	3.4±0.5	3.2±0.7	3.6±0.6						
% lipides	7.7±3.0	12.2±6.2	8.2±3.7	7.8±2.6	4.6±1.8	2.7±1.2	5.5±2.2						
Caractéristiques supplémentaires	Contenus stomacaux + sexe + localisation de la pêche												

Tableau 15 : Caractéristiques principales des corégones et des ombles chevaliers prélevés sur la période 2013

- 2019

## C. Résultats

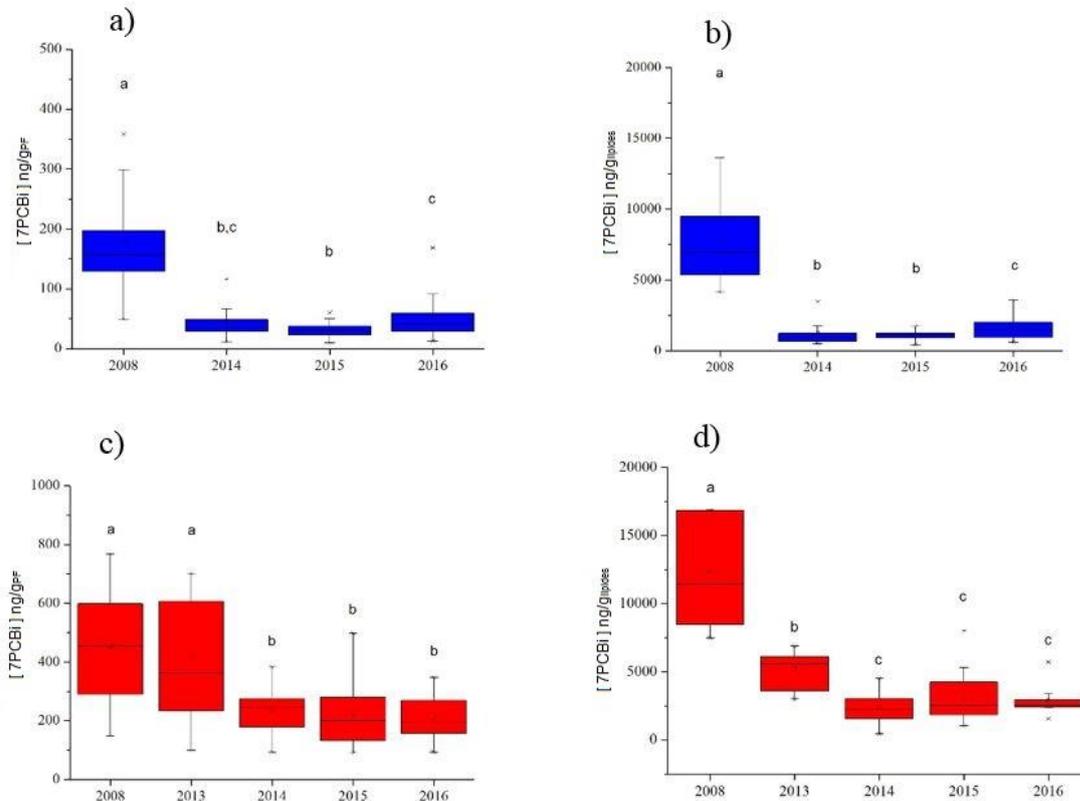
### I. Facteurs trophiques et physiologiques responsables de la bioaccumulation des PCB par les espèces de salmonidés du lac du Bourget.

La majorité des résultats présentés dans cette partie I ont fait l'objet d'une publication (Annexe 3) et sont ici approfondis et rediscutés.

#### 1. *Variabilité interspécifique et interindividuelle de l'imprégnation aux PCB : les facteurs physiologiques des poissons.*

La concentration en PCB (normalisée ou non aux lipides) dans le muscle des poissons prélevés entre 2013 et 2016 était significativement plus importante pour les ombles chevaliers que pour les corégones. En considérant l'ensemble des individus des 2 espèces, la teneur en lipides était corrélée à la concentration en PCB ( $r^2 = 0,52$ ;  $p < 0,001$ ), avec une concentration en lipides supérieure pour les ombles chevaliers que pour les corégones (8,9% et 3,2%, respectivement). Les profils de concentration des 7PCB<sub>i</sub> étaient similaires pour les deux espèces et les différents individus avec une grande majorité de PCB à haut poids moléculaire (i.e. PCB 153, 138, 180) représentant environ 70% des PCB totaux (Figure S3, Annexe 4) Le degré de métabolisation des PCB ne semble pas différer entre les deux espèces puisqu'aucune différence significative de profil de congénères de PCB a pu être observée. En effet, les contributions relatives des PCB métabolisables (PCB 28 et PCB 52) à la somme des 7PCB<sub>i</sub> étaient très similaires pour les 2 espèces (Figure S3, Annexe 4).

Des différences de concentrations significatives ont été observées entre les 4 années pour les deux espèces (ANOVA,  $F_{3,51}$   $p < 0,05$  pour les ombles chevaliers et  $F_{2,76}$   $p < 0,05$  pour les corégones) (Figure 36). L'ajout de données de 2008 obtenues par l'agence de l'eau RMC met en évidence une baisse drastique de la contamination pour les deux espèces suite aux travaux de décontamination et de réhabilitation de l'affluent Tillet réalisés de septembre 2012 à décembre 2013. Il est possible d'observer par ailleurs une diminution moins prononcée et non significative des concentrations en PCB pour les années 2014, 2015 et 2016.



**Figure 36: Boxplot de la contamination en 7PCBi des corégones a) sans et b) après normalisation au taux de lipides et des ombles chevaliers c) avant et d) après normalisation au taux de lipides.**

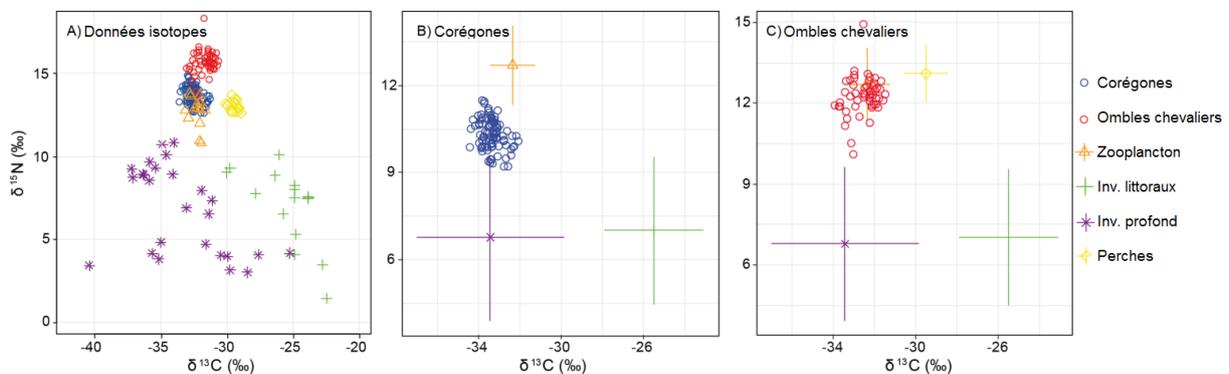
La variabilité interindividuelle de la contamination est importante pour les deux espèces, avec un CV de 54% pour les corégones et 52% pour les ombles chevaliers. Afin de l'expliquer, les paramètres anatomiques et physiologiques potentiellement impliqués dans la contamination des poissons ont été étudiés.

Aucune relation significative n'a été constatée entre la taille des individus et la concentration en PCB, pour les deux espèces. L'âge n'était pas non plus corrélé à la concentration en PCB pour les ombles chevaliers. Une corrélation positive a été observée entre l'âge et les PCB pour les corégones. Toutefois, cette observation était due aux individus pêchés en mars 2016, particulièrement âgés et contaminés avec une concentration moyenne de  $2211,7 \text{ ng.g}_{\text{lipides}}^{-1}$  (i.e.  $[\Sigma 7\text{PCBi}]$  moyenne pour 2016 =  $1648 \text{ ng.g}_{\text{lipides}}^{-1}$ ). Il est pourtant habituel d'observer une corrélation positive entre l'âge (Vives et al. 2004; Volta et al. 2009) ou la taille (Johnston et al. 2002; Gewurtz, Bhavsar, et Fletcher 2011) et la contamination du poisson. Il est possible que la gamme d'âge (de 2 à 4 ans pour 87% des individus) et de taille (i.e. 255 mm – 480 mm) relativement peu étendue puisse expliquer l'absence de corrélation significative pour les salmonidés du lac du Bourget. L'absence de relation entre la taille et la concentration en PCB a également été observée par Olsson, Valters, et Burreau (2000) pour des perches de taille

inférieure à 200 mm dans un lac lituanien ainsi que pour des truites arc en ciel dans le lac Michigan (Stow 1995). Les auteurs ont avancé l'hypothèse de la dilution par la croissance des PCB dans le muscle et une forte élimination des PCB, empêchant d'observer une relation positive taille – concentration en PCB pour les jeunes individus.

## 2. La plasticité trophique des ombles chevaliers et des corégones

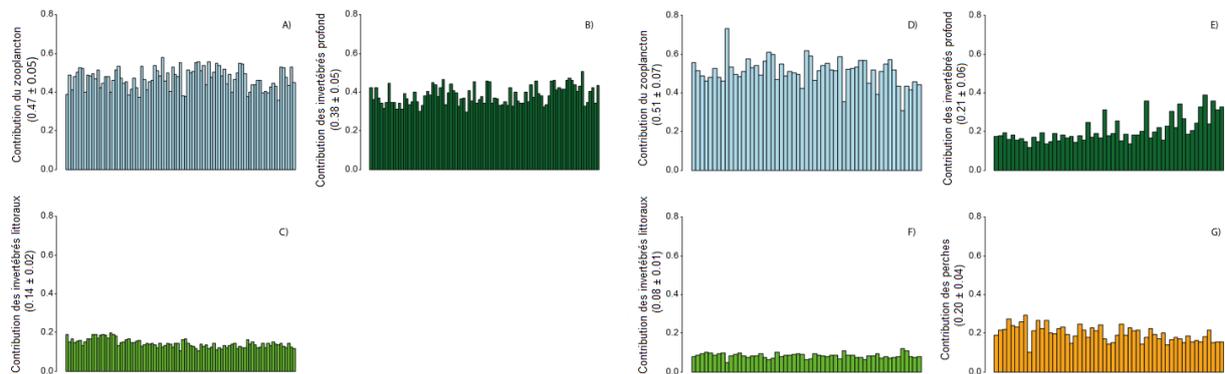
Les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  étaient proches pour les deux espèces, comprises entre -34 ‰ et -31 ‰ (Figure 37). La valeur moyenne de  $\delta^{13}\text{C}$  variait de manière significative entre les années pour les deux espèces (one-way ANOVA,  $F_{3,51} = 5$ ;  $p < 0,01$  and  $F_{2,76} = 32$ ;  $p < 0,001$  pour les ombles chevaliers et les corégones, respectivement). Le  $\delta^{15}\text{N}$  des ombles chevaliers était significativement plus élevé que les corégones (i.e. moyenne de 15,7‰ et 13,7‰, respectivement, Wilcox test  $p < 0,0001$ ) suggérant un comportement trophique différent et la tendance piscivore de l'omble chevalier.



**Figure 37: Espace isotopique  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$  avec A) les données isotopiques non corrigées et les données pour B) les corégones et C) les ombles chevaliers, corrigées pour le fractionnement isotopique (89 % et 96 % des données incluent dans le polygone des ressources, respectivement). Les lignes verticales et horizontales représentent les écart-types des valeurs des différentes ressources considérées dans le modèle de mélange bayésien.**

Des données isotopiques pour les différentes proies des corégones (i.e. invertébrés littoraux, invertébrés profonds et zooplancton) et des ombles chevaliers (i.e. invertébrés littoraux, invertébrés profonds, zooplancton et perchettes) ont permis de constituer l'espace isotopique présenté en Figure 37. Une différence importante des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  entre les invertébrés littoraux et le zooplancton a pu être observée (i.e.  $-25,5 \pm 2,1\text{‰}$  et  $-32,4 \pm 1,1\text{‰}$ , respectivement). Cette enrichissement en  $\delta^{13}\text{C}$  de 6,9‰ en moyenne correspond à ce qui a été observé pour d'autres lacs entre les algues planctoniques et benthiques (France 1995). Puisque le  $\delta^{13}\text{C}$  est conservé au sein de la chaîne alimentaire (Peterson et Fry 1987), il semble que les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées dans les invertébrés profonds (i.e.  $-33,4 \pm 3,9\text{‰}$ ) soient dues à l'assimilation de carbone d'origine planctonique. Une importante différence du  $\delta^{15}\text{N}$  a également pu être observée avec des valeurs plus élevées en moyenne de 6‰ pour les ressources pélagiques (i.e. zooplancton and perchettes) que pour les individus profonds et littoraux.

Les données isotopiques pour chaque ressources ont permis d'appliquer un modèle de mélange bayésien (Matériel et Méthodes, Annexe 3) permettant d'obtenir une estimation de la contribution de chacune des ressources au régime alimentaire de chaque poisson (Figure 38). Le modèle prévoit une contribution majeure du zooplancton et des invertébrés benthiques au régime alimentaire des deux espèces piscicoles. Toutefois pour les ombles chevaliers, la contribution des perchettes était voisine de celle des invertébrés benthiques. La contribution des deux ressources principales (i.e. zooplancton et les invertébrés benthiques) est variable à l'échelle de l'individu, particulièrement pour les ombles chevaliers : le coefficient de variation de la contribution du zooplancton était de 13% et 11% et celui des invertébrés benthiques de 31% et 13% pour les ombles chevaliers et les corégones, respectivement.



**Figure 38 :** Histogrammes représentant la proportion des différentes ressources consommées par les spécimens des deux espèces estimées par le modèle de mélange bayésien. A) B) C) représentent les contributions des différentes ressources pour les corégones et D) E) F) G) représentent les contributions des différentes ressources pour les ombles chevaliers. Les chiffres entre parenthèses représentent les moyennes  $\pm$  écarts-types des différentes ressources.

La position trophique (TP) de chaque individu a été déterminée pour permettre une estimation du niveau trophique des poissons plus rigoureuse qu'avec l'utilisation du  $\delta^{15}\text{N}$  (Post 2002). La TP de chaque individu a été calculée en fonction de la contribution relative et du  $\delta^{15}\text{N}$  de chaque selon l'équation de Post (2002) (Matériel et Méthode, Annexe 3). La TP moyenne des corégones ( $3,21 \pm 0,09$ ) est inférieure à celle des ombles chevaliers ( $3,48 \pm 0,13$ ) (Wilcox test,  $p < 0,01$ ) (Figure S4 A, B, Annexe 4). La gamme de TP observée pour les individus est voisine de 0,4 pour chaque espèce. Aucune relation significative n'a pu être observée entre le TP et la taille (ANOVA,  $p > 0,05$  pour les deux espèces, Fig. S4 C, D, Annexe 4).

### 3. Relation entre les paramètres trophiques et la contamination en PCB

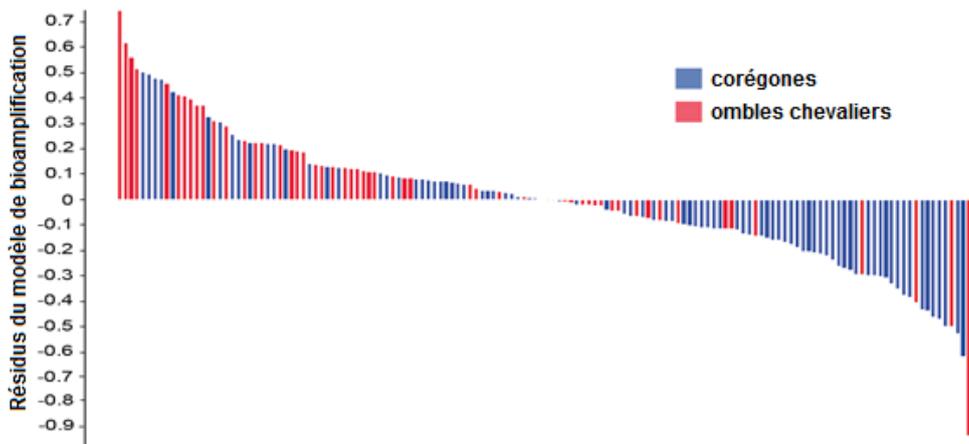
Le  $\delta^{13}\text{C}$  et la TP n'étaient pas corrélés avec la concentration en 7PCB<sub>i</sub> pour les corégones ( $r^2 = 0,18$ ;  $p > 0,05$  and  $r^2 = 0,03$ ;  $p > 0,05$ , respectivement) lorsque tous les individus étaient considérés (Figure S5, Annexe 4). Une analyse plus poussée pour chaque année n'a également pas permis d'observer de corrélation entre le  $\delta^{13}\text{C}$  ou la TP avec la concentration en PCB. Les mêmes analyses ont été effectuées pour les ombles chevaliers et des résultats similaires ont été obtenus ( $r^2 = 0$ ;  $p > 0,05$  and  $r^2 = 0,22$ ;  $p > 0,05$ , respectivement) (Figure S5, Annexe 4). L'analyse des corrélations par année de capture a menée aux mêmes conclusions que pour les corégones. Le manque de relation entre la TP et la concentration en PCB peut s'expliquer à

nouveau par la faible gamme de valeurs de TP du jeu de données. Ce manque de relation a également été observé par Vander Zanden et Rasmussen (1996) pour des salmonidés (truites lacustres). Les auteurs ont émis l'hypothèse que cette absence de relation pouvait être due à la structure du réseau trophique. En effet, Vander Zanden et Rasmussen (1996) ont pu montrer que la faible longueur de la chaîne trophique était responsable de ce manque de relation. L'étude de la relation entre TP et concentration en PCB en considérant les ombles chevaliers et les corégones ensemble ont permis d'obtenir une relation entre ces deux variables ( $r^2 = 0,45$ ;  $p < 0,001$ ) (Figure S6, Annexe 4). Ces résultats corroborent ceux de Vander Zanden et Rasmussen (1996) qui ont également observé une relation positive entre la TP et la concentration en PCB en considérant des gammes de TP plus importantes. L'augmentation de la concentration en PCB avec la TP peut être révélatrice du phénomène de bioamplification. Afin de vérifier cette hypothèse, le Facteur de Bioamplification Trophique (TMF) a pu être calculé selon l'équation 6. Une valeur moyenne de TMF pour les PCB<sub>i</sub> = 1,8 a pu être déterminée. Cette valeur est comprise dans la gamme de valeurs de TMF déterminées pour 58 congénères de PCB (i.e. 0,90 – 3,28) au sein d'un réseau trophique aquatique japonais (Kobayashi et al. 2015) et légèrement inférieure au TMF du PCB 153 (i.e.  $3,4 \pm 1,2$ ) estimé pour 17 lacs canadiens (Houde et al. 2008). La valeur de TMF obtenue a permis de suggérer que le phénomène de bioamplification était impliqué dans la contamination aux PCB des poissons.

Au moins deux paramètres physiologiques et trophiques, le taux de lipides et la position trophique, ont été identifiés comme responsables de la bioaccumulation des PCB chez les ombles chevaliers et les corégones. Afin d'affiner la relation entre ces paramètres et la contamination en PCB et pour identifier les autres paramètres impliqués dans le processus de bioamplification, un modèle linéaire multiple a été construit auquel les données collectées sur le terrain ont pu être comparées.

#### ***4. Comparaison des données avec un modèle de bioamplification***

Le modèle utilisé dans cette étude est basé sur le modèle proposé par Vander Zanden et Rasmussen (1996) prenant en compte le taux de lipides et la TP comme variables explicatives de la concentration en PCB. Ce modèle a permis d'estimer les concentrations en PCB pour chaque poisson. Les concentrations en PCB estimées par le modèle ont ensuite été comparées aux concentrations en PCB mesurées. Le modèle étant valable pour la somme des 209 PCB, les valeurs mesurées pour les 7 PCB<sub>i</sub> ont donc été multipliées par 2 pour permettre la comparaison puisqu'il est communément admis que les 7 PCB<sub>i</sub> représentent environ la moitié des 209 congénères de PCB (EFSA 2005). Une bonne adéquation entre les valeurs mesurées et estimées est observée ( $r^2_{\text{adj}} = 0,64$ , Figure 40A). L'étude des résidus du modèle a montré une potentielle différence entre les deux espèces en terme de mécanismes de bioamplification. En effet, une majorité des ombles chevaliers (i.e. 64 %) avaient des résidus positifs, c'est-à-dire qu'ils étaient plus contaminés que les prédictions du modèle le suggéraient. A l'inverse, 58% des corégones montraient une contamination moins importante que prédite par le modèle (Figure 39).



**Figure 39 : résidus du modèle de bioamplification ordonnés du plus positif au plus négatif. Un résidu positif représente une concentration mesurée supérieure à celle estimée par le modèle.**

Les différences entre les concentrations estimées et mesurées ont été investiguées en se focalisant sur les différentes ressources partagées par les deux espèces et qui reflètent leurs préférences alimentaires. Les différentes ressources partagées par les deux espèces (i.e. zooplancton, invertébrés littoraux et invertébrés profonds) ont été incluses comme variables explicatives dans un modèle linéaire (modèle « ressources ») afin d'expliquer les résidus du modèle de bioamplification. Ce modèle a montré une relation significative entre les habitudes alimentaires des poissons et les résidus du modèle de bioamplification ( $r^2_{adj} = 0,17$ ,  $p < 0,001$ ). Le zooplancton et les invertébrés profonds étaient liés à des coefficients négatifs traduisant qu'une utilisation de ces ressources pourrait mener à une contamination plus faible. À l'inverse, les invertébrés littoraux étaient associés à un coefficient positif indiquant que l'utilisation de cette ressource pourrait être liée à des contaminations plus importantes que prévues par le modèle de bioamplification. Les concentrations en PCB dans le zooplancton n'ont pas été déterminées et n'ont pas pu confirmer les informations fournies par le modèle « ressources ». Cependant, les concentrations en PCB<sub>i</sub> des invertébrés littoraux atteignaient  $541 \pm 378 \text{ ng} \cdot \text{g}_{\text{Poids frais}}^{-1}$  pour les individus prélevés proche de l'embouchure de la rivière du Tillet et des concentrations de  $41 \pm 30 \text{ ng} \cdot \text{g}_{\text{Poids frais}}^{-1}$  pour les invertébrés profonds prélevés entre 20 et 40 mètres de profondeur. Ces concentrations confortent les coefficients du modèle « ressources » suggérant l'influence de la prédation d'invertébrés littoraux sur la forte contamination des individus.

Les résidus du modèle « ressources » ont été ajoutés au modèle de bioamplification afin de proposer un nouveau modèle prenant en compte une correction des résidus du modèle initial par les préférences alimentaires des individus. Ce modèle prenant en compte les préférences alimentaires des poissons a permis d'obtenir une meilleure corrélation ( $r^2_{adj} = 0,71$ ) que le modèle précédent (Figure 40B). Pour certains individus, la correction avec l'utilisation des ressources a permis une réduction drastique de la différence entre les concentrations estimées et mesurées. Ainsi, pour trois spécimens d'ombles chevaliers, le modèle de base a montré une différence entre les concentrations estimées et mesurées de  $637 \pm 55 \text{ ng} \cdot \text{g}_{\text{Poids}}$

Frais<sup>-1</sup> tandis que le second modèle incluant la correction pour les préférences alimentaires à abaisser cette différence à  $253 \pm 83 \text{ ng.g}_{\text{Poids Frais}}^{-1}$  (résidus encadrés sur la Figure 40).

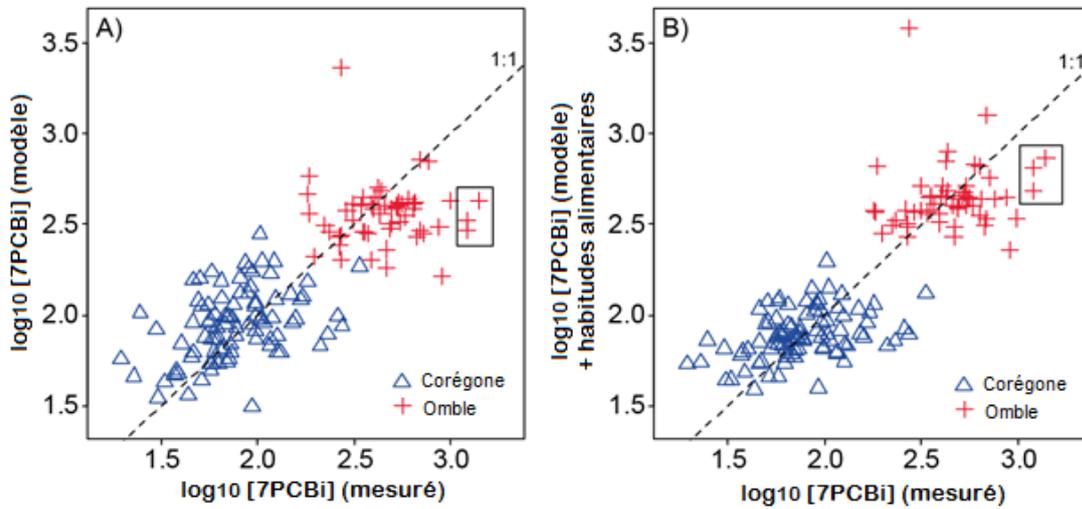


Figure 40: A) concentrations en PCB estimées par le modèle de bioamplification en fonction des concentrations en PCB mesurées pour l'omble chevalier et le corégone et B) concentrations en PCB estimées par le modèle de bioamplification corrigées par les habitudes alimentaires en fonction des concentrations en PCB mesurées. Les valeurs encadrées représentent les valeurs de trois ombles chevaliers pour lesquelles la correction appliquée est la plus importante.

## 5. Conclusion

La première partie de ce travail a permis de montrer que la teneur en lipides et la position trophique des individus expliquaient une partie significative de la contamination. L'utilisation d'un modèle basé sur ces deux paramètres auxquels a été ajouté les préférences alimentaires a permis d'améliorer le modèle, traduisant l'importance de ce paramètre dans la contamination aux PCB des poissons.

La variabilité du comportement trophique (également nommé parfois « spécialisation trophique » ou « spécialisation écologique ») au sein de l'espèce est un sujet émergent dans le domaine de l'écologie et de nombreux animaux aquatiques font aujourd'hui l'objet de recherches à ce sujet (Dingemans et al. 2010). Quelques études ont focalisé leur intérêt sur la spécialisation écologique des poissons (Wolf et Weissing 2012; Brandl, Robbins, et Bellwood 2015). L'écologie des ombles chevaliers est particulièrement difficile à cerner, notamment à cause de la diversité de morphologie et de stratégies de prédation observées au sein d'une même population (Guiguer et al. 2002; Ulrich 2013; Brandl, Robbins, et Bellwood 2015). De la même manière, il a été démontré que les corégones pouvaient présenter différents morphotypes dans les lacs (Lu et Bernatchez 1999; Pothoven et Nalepa 2006; Siwertsson et al. 2013). De plus, des différences de capacités respiratoires en fonction du morphotype ont pu être observées (Amundsen, Bøhn, et Våga 2004; Jenjan et al. 2017) chez les deux espèces. Ces différences pourraient avoir un impact sur les capacités de bioconcentration et d'excrétion des PCB. Il est également possible que la présence de morphotypes se traduise

par des comportements trophiques fondamentalement différents ainsi que par des capacités respiratoires variant selon les individus et donc, par des différences de capacités de bioaccumulation. Récemment, Kahilainen et al. (2017) ont démontré que la capacité de bioaccumulation du mercure (métal hautement bioaccumulable par les organismes aquatiques) pouvaient grandement varier selon les morphotypes de corégones lacustres.

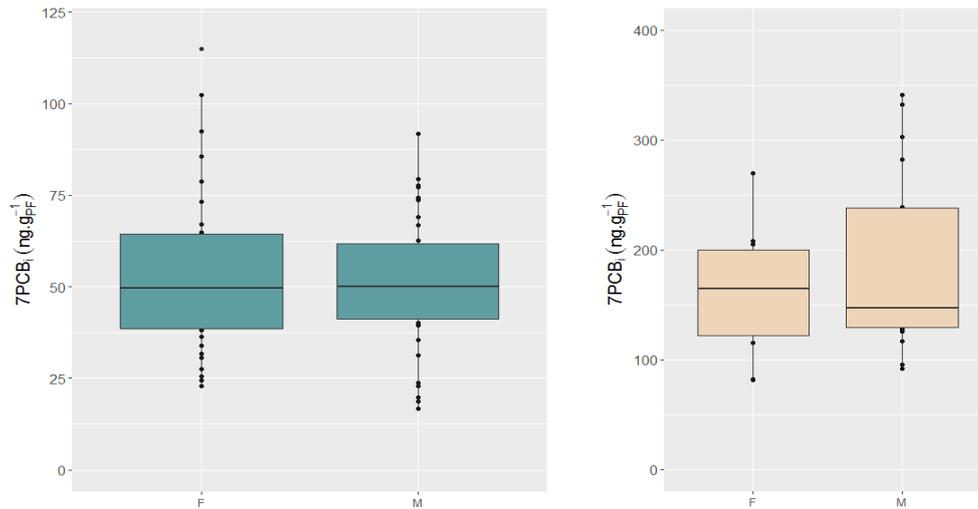
Même si les différences morphologiques et les capacités respiratoires des individus échantillonnés dans cette étude n'ont pas été évaluées, il est possible que le lac du Bourget comporte différents morphotypes de corégones et d'ombles chevaliers. Si tel était le cas, cette diversité pourrait être responsable d'une partie de la grande variabilité des concentrations en PCB observée au niveau interindividuel, au sein d'une même population de poisson.

## II. Etude d'autres facteurs impliqués dans la bioaccumulation et variabilité saisonnière de la contamination aux PCB.

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation des facteurs potentiellement impliqués dans la bioaccumulation des PCB, la deuxième partie de ce travail s'est focalisé sur les corégones prélevés avec une fréquence plus élevée sur la période 2017 – 2019 (neuf campagnes de pêches ont été réalisées). L'analyse de la concentration en PCB<sub>i</sub> de 6 à 15 individus pour chaque campagne a permis d'évaluer la variabilité saisonnière et d'identifier les facteurs d'influence. Pour les deux espèces piscicoles, l'influence du sexe et de l'habitat sur l'accumulation des PCB ont aussi été pris en compte.

### 1. *L'impact du sexe du poisson sur la bioaccumulation des PCB*

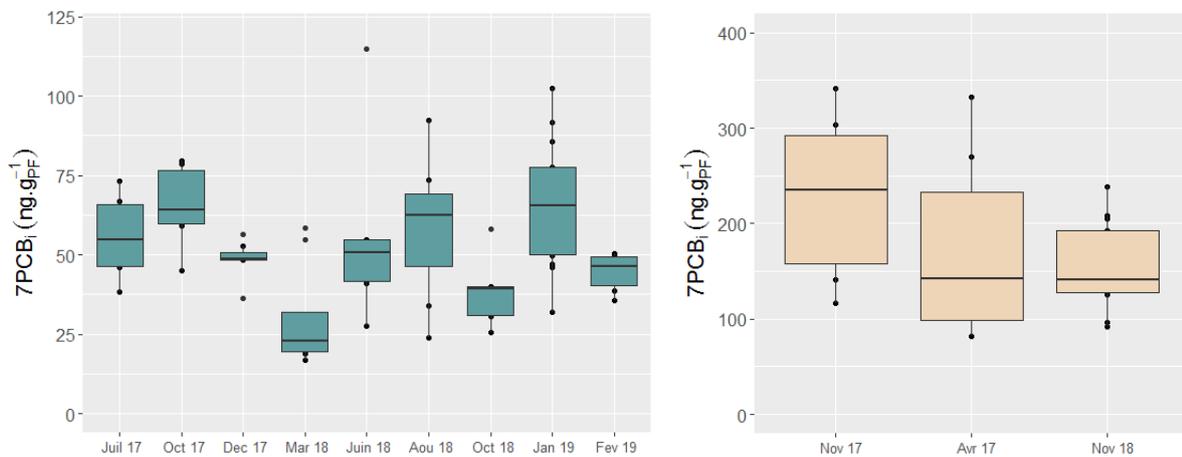
(Madenjian 2011; Madenjian, Ebener, et Sepúlveda 2015b) supposaient que les femelles de salmonidés pouvaient être plus contaminées que les mâles en raison d'une activité moindre. Aucune différence significative de contamination n'a été observée entre les mâles et les femelles, que ce soit pour les ombles chevaliers (wilcox test,  $p = 0,61$ ) ou les corégones (t-test,  $p = 0,66$ ) dans le lac du Bourget (Figure 41).



**Figure 41: Niveaux de contamination en PCB des corégones (gauche) et des ombles chevaliers (droite) selon le sexe.**

Il semble dès lors possible de considérer l'ensemble des individus (mâles et femelles) pour tenter d'identifier les facteurs d'influence de la contamination.

Comme pour les poissons prélevés de 2013 à 2016, la contamination varie beaucoup entre les différents individus, pour l'omble chevalier comme pour le corégone : 450 % et 425 % respectivement (Figure 42).



**Figure 42 : concentration en PCB des corégones (gauche) et des ombles chevaliers (droite) pour les campagnes réalisées sur la période 2017 – 2019.**

De la même manière que pour les poissons prélevés entre 2013 et 2016, aucune corrélation positive n'a pu être observée entre la concentration en PCB et la taille ( $r^2 = 0,02$  et  $0,04$  pour les corégones et les ombles chevaliers, respectivement) ainsi qu'entre la concentration en PCB et l'âge (KW test  $\chi = 3,6$ ,  $p = 0,31$  et KW test  $\chi = 4,7$ ,  $p = 0,19$  pour les corégones et les ombles chevaliers, respectivement).

## 2. Variabilité spatiale de la contamination des corégones

Les informations concernant la localisation de la prise des corégones ont été renseignées pour chaque campagne, sans information sur la profondeur (la profondeur des filets pouvant varier pendant la pêche). Le corégone est susceptible d'évoluer verticalement dans la colonne d'eau, se rapprochant de la surface pour se nourrir de zooplancton puis retournant vers les eaux plus profondes et plus fraîches qu'il affectionne (Gorsky, Zydlewski, et Basley 2012), rendant ainsi peu pertinente l'information de la profondeur de capture.

L'écologie des corégones suggère que ces poissons sont très mobiles au sein de la colonne d'eau et se déplacent sur de grandes distances au sein de leur écosystème (Gorsky, Zydlewski, et Basley 2012). Notre hypothèse est que la forte mobilité des corégones pourrait prévenir toute différence de contamination liée à la variabilité de contamination de leur environnement, les individus « intégrant » cette différence de contamination au cours de leurs mouvements.

La variation spatiale de la contamination de l'écosystème lacustre, à travers la contamination du sédiment superficiel, a été identifiée en 5 points. La contamination du sédiment superficiel mesurée en 2015 présente un gradient Sud – Nord (Chapitre 2, Tableau 5) avec des valeurs comprises entre 155,7 et 78,4 ng $\Sigma$ 7PCB<sub>i</sub>·g<sub>ms</sub><sup>-1</sup>. Les informations concernant les lieux de capture des individus ont permis de définir trois zones de capture (« Nord », « Centre », « Sud »). La variabilité spatiale de la contamination est présentée sur la Figure 43.

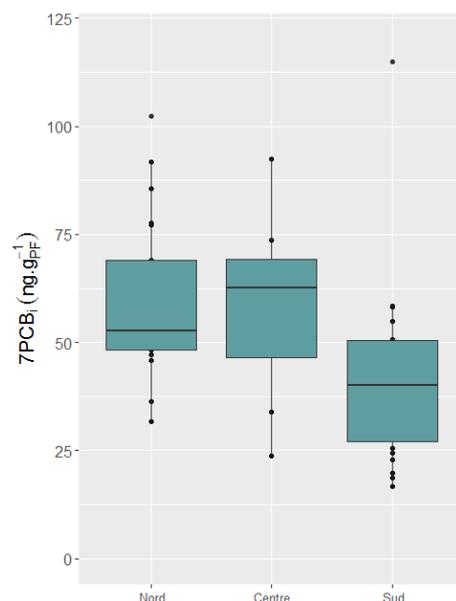


Figure 43: Variabilité spatiale de la contamination des Corégones

L'analyse ANOVA révèle une contamination moins importante des corégones capturés au sud du lac ( $F_{2,53} = 6,2$ ,  $p < 0,01$ ) alors qu'aucune différence de valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  (ANOVA,  $F_{2,53} = 0,8$ ,  $p = 0,46$ ) et de  $\delta^{15}\text{N}$  (ANOVA,  $F_{2,53} = 1,7$ ,  $p = 0,19$ ) n'étaient observées. Cette observation va à l'encontre des concentrations mesurées pour le sédiment superficiel qui suggèrent une plus forte contamination de la partie sud du lac. Toutefois, la contamination des corégones paraît

variable selon la date de pêche (Figure 42). Un modèle linéaire mixte a donc été construit pour évaluer l'impact du lieu de capture (et donc d'habitat) sur la contamination PCB indépendamment de la date de capture (considérée comme variable aléatoire du modèle). Contrairement au résultat de l'analyse ANOVA, les résultats du modèle (Tableau 16) suggèrent que l'habitat n'influence pas significativement la contamination en PCB des Corégones. La contamination plus faible des poissons capturés en zone sud serait en réalité liée à la date de pêche. Bien que la partie sud du lac comportant les embouchures de la rivière du Tillet ou de la Leysse soit plus contaminées que la zone nord du Lac (Lécrivain et al. 2018), il n'est pas possible de corrélérer lieu de capture et teneur en PCB dans la chair du lavaret. Notre hypothèse serait alors valide.

	Estimate	Ecart-type	t value	Pr (> t)
<b>Intercept</b>	58,62	11,44	5,13	0,005**
<b>Nord</b>	-0,73	13,77	-0,05	0,960
<b>Sud</b>	-16,93	12,79	-1,32	0,253

**Tableau 16: Résultats de modèle linéaire mixte mettant en évidence l'absence de variabilité spatiale de la contamination aux PCB du Corégones.**

### **3. La variabilité saisonnière de la contamination aux PCB des Corégones.**

Si les différents mécanismes responsables de la bioaccumulation des PCB ont été étudié dans plusieurs écosystèmes, peu d'études traitent de la variabilité saisonnière de la contamination PCB des espèces piscicoles. Olsson et al. (1978) évoquaient déjà l'importance de la variabilité saisonnière de la contamination au tout début du constat de l'imprégnation des organismes aquatiques par ces xénobiotiques. Leurs travaux mettaient en évidence une variabilité saisonnière de la contamination des gardons dans un lac suédois et les auteurs alertaient la communauté scientifique de l'importance de ce paramètre pour les suivis de contamination des espèces aquatiques. Depuis, différentes hypothèses ont été émises afin d'identifier les facteurs responsables de cette variabilité saisonnière. Bettinetti et al. (2012) ont suggéré que l'augmentation de la contamination du zooplancton au printemps était responsable de l'augmentation du taux de PCB des corégones du lac Majeur (Italie). Buckman et al. (2007) ont montré *in vivo* que la baisse de la température diminue les capacités d'élimination des PCB des truites, induisant une augmentation de la teneur tissulaire en PCB en période hivernale. Paterson, Drouillard, et Haffner (2007) ont fait le même constat que (Buckman et al. 2007) *in vivo* pour des perches exposées au cycle naturel de température de l'eau d'un écosystème tempéré typique de l'hémisphère nord.

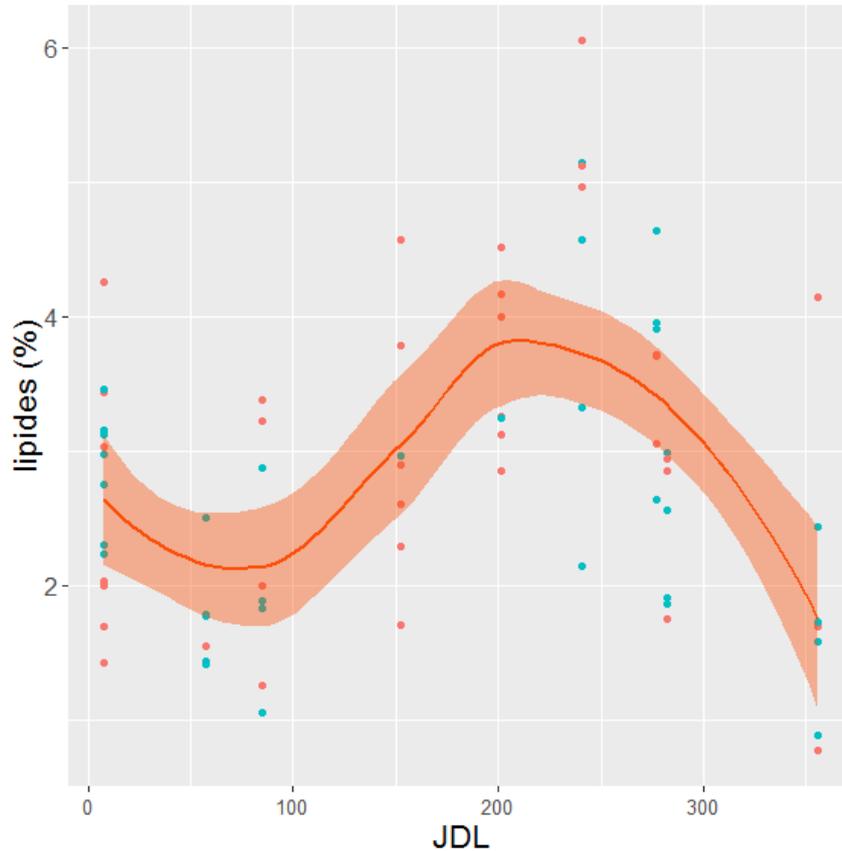
Enfin, plusieurs auteurs supposent que la fluctuation de la teneur en lipides de l'individu, serait responsable des fluctuations saisonnières de la concentration en PCB dans le muscle de plusieurs espèces de poissons telles que les saumons du Pacifique (Debruyn, Ikonomou, et Gobas 2004), les corégones du lac Majeur (Volta et al. 2009) et les ombles chevaliers du lac Halsvassdraget (Norvège) (Jørgensen et al. 2006). La diminution du taux de lipides en hiver

(par émaciation) entrainerait selon ces auteurs la reconcentration des PCB dans les lipides et les tissus. Ce phénomène ne résulte pas de la bioaccumulation des PCB présents dans l'environnement et la quantité globale de PCB dans l'organisme piscicole ne varie pas. C'est la perte de masse (et de lipides) qui favorise la concentration des PCB dans les tissus (effet opposé de la « dilution par la croissance » (Thomann 1989)). Daley, Paterson, et Drouillard (2014) discutent les différents facteurs physiologiques et écologiques responsables de la « reconcentration » (« bioamplification » en anglais) des PCB par le poisson . Afin d'éviter toute confusion, « bioamplification » étant la traduction française de « biomagnification » en anglais, le terme « reconcentration » sera utilisé par la suite pour décrire le mécanisme évoqué par Daley, Paterson, et Drouillard (2014).

Afin d'investiguer la variabilité saisonnière de la contamination en PCB les deux hypothèses suivantes seront testées :

- Compte-tenu de la corrélation positive entre teneur en lipides et concentration en PCB, la variabilité saisonnière de contamination PCB des corégones du Lac du Bourget est dépendante des fluctuations de leurs teneurs en lipides.
- La variabilité saisonnière de la contamination PCB dépend des modifications des capacités d'élimination des xénobiotiques chez les corégones.

La première hypothèse est testée en mesurant la teneur en lipides mesurées dans le muscle des corégones durant une année (Figure 44). Au cours du printemps, l'augmentation de la biomasse planctonique (Jacquet et al. 2018) permet au corégone d'allouer l'énergie tirée d'une alimentation plus importante à sa croissance somatique et de stocker l'excédent sous forme de lipides. La teneur en lipides dans son muscle croît ainsi jusqu'au mois d'août. Ensuite, l'activité du poisson est réduite du fait de la forte diminution de la biomasse planctonique et de la baisse des températures de l'eau à la fin de l'automne et en hiver (Jacquet et al. 2018). Il destine alors ses réserves d'énergie à la maintenance somatique et la reproduction (qui s'étend de novembre à janvier (Dabrowski 1985; Visini 2008)). La teneur lipidique du muscle diminue en moyenne de 50 à 60 % de la période estivale à la période hivernale (Figure 44), sans qu'aucune différence significative n'ait pu être observée entre les mâles et les femelles.



**Figure 44 : Evolution annuelle de la teneur en lipides dans le muscle des corégones mâles (bleu) et femelles (rouge). La ligne rouge représente le meilleur ajustement par fonction de lissage (i.e. regression loess) et la zone colorée représente l'intervalle de confiance à 95 %. JDL = Jour de l'année.**

Compte-tenu du caractère lipophile des PCB, il est probable que la variation du taux de lipides des corégones influence plus fortement la concentration des congénères possédant les coefficients de partage octanol-eau ( $K_{ow}$ ) les plus élevés dans le muscle. La relation entre taux de lipides et concentration en PCB des individus a été évaluée pour chacun des 7 congénères indicateurs. Les coefficients de détermination ( $r^2$ ) calculés pour chaque relation sont représentés en échelle logarithmique en fonction du  $K_{ow}$  du congénère considéré (Figure 45). Plus l'hydrophobie du congénère augmente, plus la corrélation entre taux de lipides et concentration en PCB est forte (allant d'absence de corrélation ( $r^2_{adj} = 0,01$  et  $-0,01$ ) pour les PCB 28 et 52 jusqu'à une corrélation significative ( $r^2_{adj} = 0,09$  et  $0,19$ ) pour les PCB 153 et 180 respectivement. Ceci suggère que l'impact de la teneur lipidique des corégones sur la variabilité saisonnière de la contamination en PCB ne sera pas identique selon les congénères considérés.

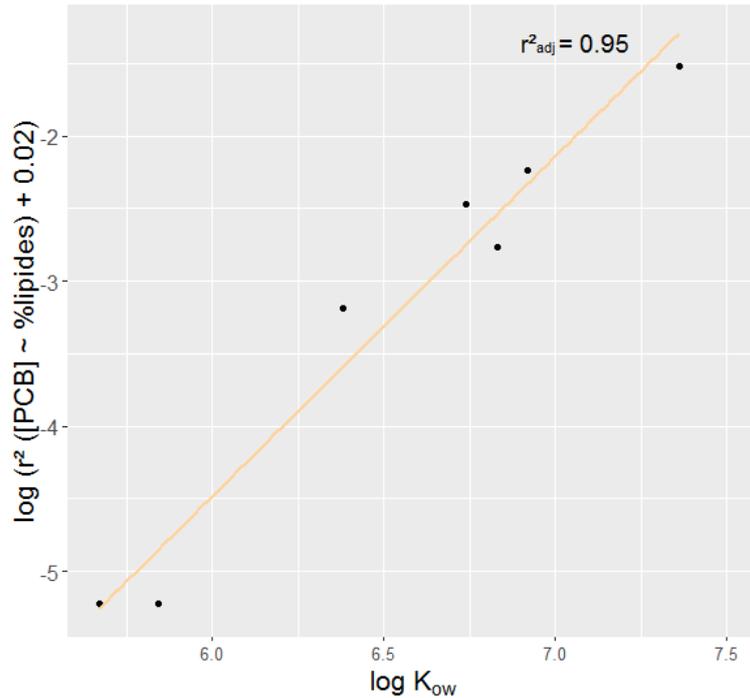


Figure 45: corrélation entre le  $r^2$  de la relation « concentration en PCB en fonction de la teneur en lipides » et le  $K_{ow}$  pour les 7 PCBi. L'ajout de la constante de 0,02 en ordonnée est la correction apportée afin de pouvoir exprimer le  $r^2_{adj}$  négatif du PCB 52 sur une échelle logarithmique.

Afin d'évaluer l'influence du taux de lipides sur la variabilité saisonnière de la contamination PCB des poissons, les congénères dits « légers », ayant peu d'affinité avec les lipides (i.e. PCB 28 et 52), seront étudiés indépendamment des PCB « lourds », fortement chlorés, avec une forte affinité pour les lipides (i.e. PCB 138, 153 et 180).

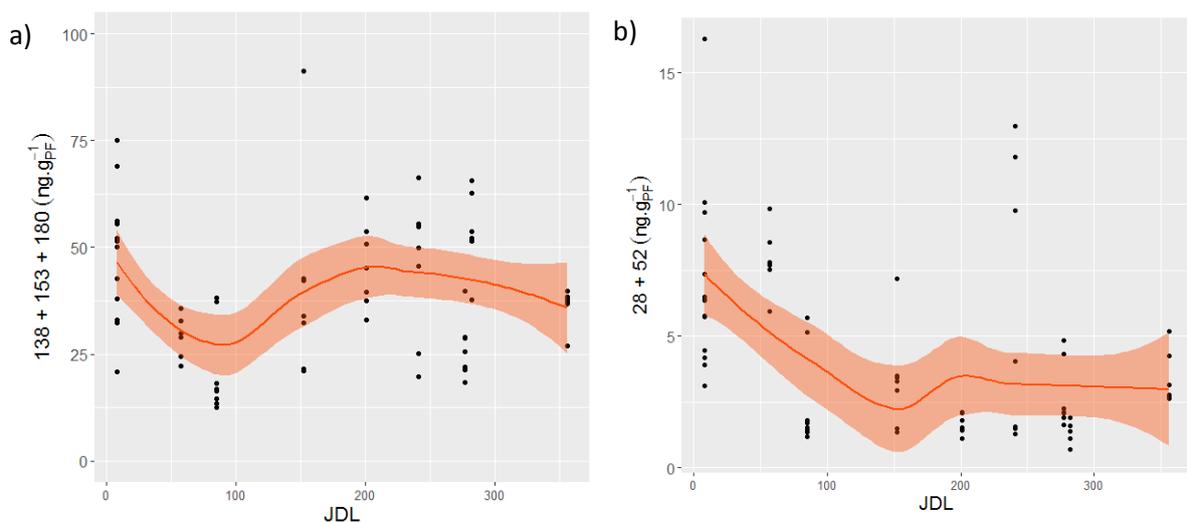


Figure 46: Variabilité saisonnière de la concentration en PCB lourds (a) et en PCB légers (b) dans le muscle des corégones. La ligne rouge représente le meilleur ajustement par fonction de lissage (i.e. régression loess) et la zone colorée représente l'intervalle de confiance à 95 % de cette fonction. JDL = jour de l'année.

La comparaison entre la dynamique saisonnière des PCB lourds et légers permet de distinguer deux tendances différentes (Figure 46). Les PCB lourds suivent la même tendance que celle des lipides présentés sur la Figure 44 alors que ce n'est pas le cas pour les PCB légers. La bioconcentration des PCB lourds dans les lipides est favorisée par rapport aux PCB légers : ils sont alors accumulés dans le zooplancton puis dans le poisson (Berglund et al. 2000; Peltonen et al. 2014). Une faible consommation de plancton par les corégones en fin d'hiver/début de printemps pourrait expliquer un faible apport de ces congénères via l'alimentation. Une forte prédation des larves d'invertébrés au printemps puis de zooplancton en début d'été (Visini 2008) favorise l'apport de PCB lourds par l'alimentation, conjointement à la création de réserves lipidiques dans le muscle du corégone.

La concentration des PCB légers dans le poisson n'est pas liée à la dynamique des lipides. Elle est la plus élevée en période hivernale (i.e. janvier – février), alors qu'elle diminue rapidement au printemps pour rester faible jusqu'à la fin de l'automne. Les PCB légers étant faiblement liposolubles, il est probable que la forte activité de prédation au printemps et en été affecte peu la concentration en PCB légers dans le muscle comme cela est le cas pour les PCB lourds.

L'élimination préférentielle de certains congénères peut aussi expliquer les tendances différentes observées entre PCB lourds et PCB légers. Niimi et Oliver (1983) et Buckman et al. (2004) ont ainsi mesuré une élimination plus rapide des PCB faiblement chlorés par les truites arc-en-ciel. Cette élimination préférentielle a également été observée pour les chabousseaux (Bright, Grundy, et Reimer 1995) et les perches (Paterson et al. 2007). Les corégones éliminent aussi probablement mieux les PCB légers que les indicateurs 138, 153 et 180. De plus, le taux d'élimination des PCB est dépendant de la température de l'eau : l'augmentation de la température au printemps pourrait expliquer les teneurs plus faibles des PCB légers (diminution de de  $7,5 \text{ ng.g}_{\text{Poids Frais}}^{-1}$  à  $2,5 \text{ ng.g}_{\text{Poids Frais}}^{-1}$  en moyenne) à partir de la fin du printemps (Figure 46b).

Il semble que les principaux facteurs d'influence de la variabilité saisonnière de contamination en PCB soient i) une augmentation de la prédation des corégones au printemps et en été menant à une augmentation de l'imprégnation en PCB lourds et ii) des capacités d'élimination des PCB légers améliorées pour cette période du fait de l'augmentation de la température de l'eau responsables de la diminution de concentration des congénères 28 et 52.

a) Relation entre métabolisme du poisson et concentration en PCB des corégones

Gorsky, Zydlewski, et Basley (2012) ont mis en évidence une variation annuelle de l'activité (i.e. fréquence de nage, prédation) des corégones lacustres : elle est deux fois plus forte en période estivale qu'en période hivernale. Cette activité est dépendante de la capacité du poisson à allouer l'énergie issue du métabolisme à cette fonction.

Le métabolisme correspond à la transformation et à l'utilisation d'énergie pour différentes fonctions biologiques (Brown et al. 2004). L'énergie produite au sein de l'organisme est

utilisée prioritairement pour le maintien des fonctions vitales minimales du poisson (i.e. métabolisme de maintenance (Person-Le Ruyet 1986)). L'énergie en excès est alors utilisée pour des fonctions biologiques secondaires (i.e. la croissance, reproduction) ou stockée. Les réactions biochimiques des différentes voies métaboliques sont fortement influencées par la température (Brown et al. 2004) qui a donc un impact direct sur la capacité de biotransformation des xénobiotiques tels que les PCB des poissons (Paterson, Drouillard, et Haffner 2007; Buckman et al. 2007) Le taux métabolique de maintenance (quantité d'énergie utilisée par le poisson par jour) a été estimé puis considéré comme proportionnel aux capacités de biotransformation des PCB par le poisson.

D'après les travaux de Gillooly et al. (2001), le taux métabolique  $I$  (Joules.j<sup>-1</sup>) du poisson dépend de la température de l'eau et de la masse de l'individu selon l'équation 22 :

$$I = I_0 M^{3/4} e^{-E/kt} * 86400 \quad (22)$$

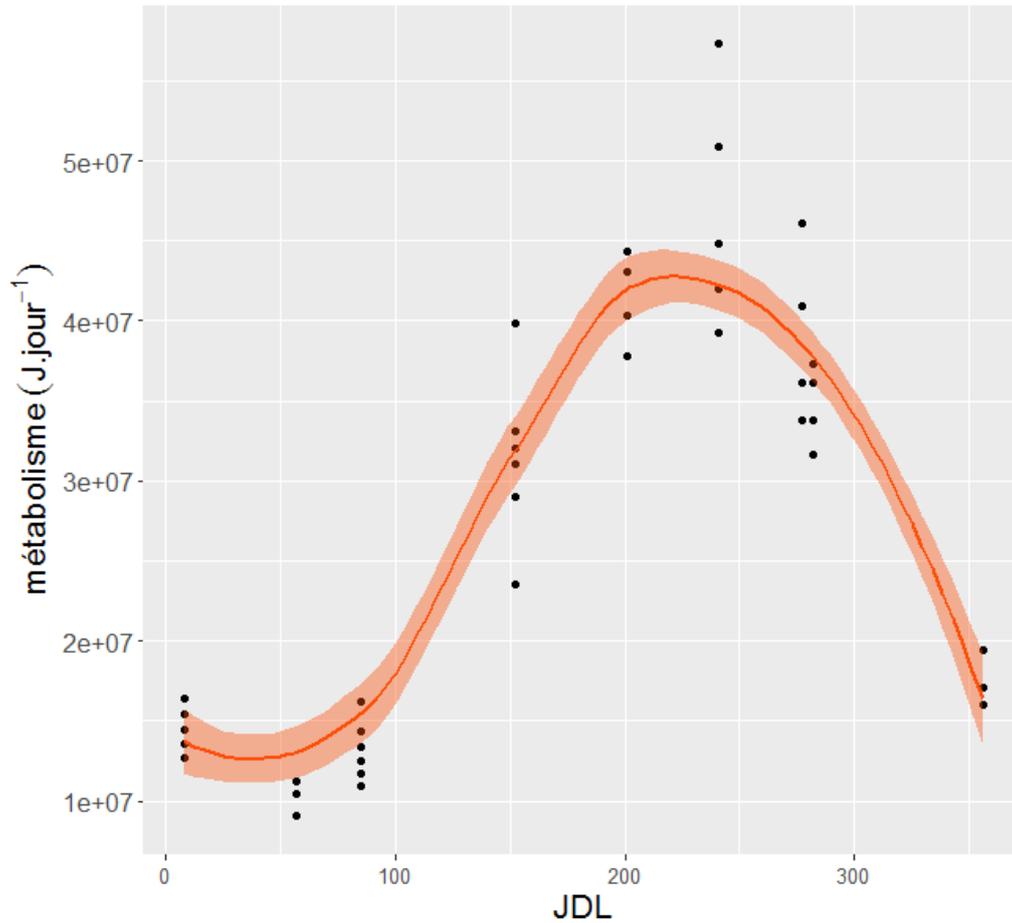
Avec  $I_0$  la constante de normalisation ( $e^{20.83}$ ) pour les poissons (Brown et al. 2004),  $M$  la masse de l'individu (g),  $E$  l'énergie d'activation (0,63 eV pour les poissons) (Brown et al. 2004),  $k$  la constante de Boltzmann ( $8,62 \cdot 10^{-5}$ ) et  $t$  la température de l'eau à 10 mètres (K). La constante 86400 est le facteur de conversion appliqué pour transformer les Joules.s<sup>-1</sup> en Joules.j<sup>-1</sup>.

La masse des corégones n'ayant pas été mesurée, elle a pu être estimée à partir de la relation empirique de Jacquet et al. (2019) obtenue pour les corégones du lac Léman et Bourget capturés en 2018 (équation 23) :

$$M = 0,0025 l^{3,340} \quad (23)$$

Avec  $M$  la masse du corégone (g) et  $l$  la longueur du corégone (cm).

Il existe une forte variabilité saisonnière du taux métabolique, avec une augmentation d'un facteur 4 entre la période hivernale et estivale, (Figure 47). Aucune différence significative de taille des poissons n'a été relevée sur les campagnes de pêches (Tableau 15). En conséquence, le taux métabolique varie principalement avec la température de l'eau du lac.



**Figure 47: Evolution du taux métabolique annuel des corégones estimée par l'équation 22. La ligne rouge représente le meilleur ajustement par fonction de lissage (i.e. regression loess) et la zone colorée représente l'intervalle de confiance à 95 %. (J = Joules et JDL = Jour de l'année).**

La corrélation entre la teneur en lipides des individus et leur taux métabolique est significative ( $r^2_{adj} = 0,35$ ,  $p < 0,001$ ) mais suggère que d'autres facteurs ont un impact sur les réserves adipeuses chez le corégone. Aussi, dans la suite de ce travail, la teneur en lipides et le taux métabolique des individus seront considérés comme deux variables distinctes afin d'étudier leurs impacts sur la bioaccumulation des PCB.

Pour déterminer la relation entre les deux variables d'influence (« teneur en lipides » et « taux métabolique ») et la variable réponse « concentration en PCB », le modèle additif généralisé (aussi nommé GAM, pour Generalized Additive Model), modèle non linéaire permettant d'évaluer le caractère additif de plusieurs variables explicatives (Hastie et Tibshirani 1990), a été choisi. Trois modèles ont été comparés, différant par un temps de latence de 0 à 2 mois entre la fluctuation du taux métabolique et son effet sur la concentration en PCB dans le muscle de l'individu.

- Aucun délai entre la variation du taux métabolique et son effet :

$$mod0_{légers} = [PCB_{légers}] \sim s1(\%lipides) + s2(méta) + \varepsilon$$

- Un délai de 1 mois :

$$mod1_{légers} = [PCB_{légers}] \sim s1(\%lipides) + s2(méta - 1) + \varepsilon$$

- Un délai de 2 mois :

$$mod2_{légers} = [PCB_{légers}] \sim s1(\%lipides) + s2(méta - 2) + \varepsilon$$

Avec  $[PCB_{légers}]$  la concentration en PCB dans le muscle,  $s1$  et  $s2$  les fonctions de lissage (interpolation par spline cubique) des variables  $\%lipides$  et  $méta$ , respectivement et  $\varepsilon$  les résidus du modèle.

Modèle	p-value s1 (% lipides)	p-value s2 (métabolisme)	Variance totale expliquée
Mod0 <sub>légers</sub>	<0,01	<10 <sup>-6</sup>	38,4 %
Mod1 <sub>légers</sub>	<0,001	<10 <sup>-6</sup>	37,2 %
Mod2 <sub>légers</sub>	<0,05	<0,01	24,3 %

Tableau 17: Résultats principaux des trois modèles GAM pour les PCB légers

Le modèle «  $mod0_{légers}$  » semble être le plus approprié au regard du pourcentage de variance expliquée (Tableau 17). Les deux variables sont significativement liées à la concentration en PCB légers. La comparaison de ces modèles suggère que la concentration en PCB dans le muscle des corégones est rapidement impactée (< 1 mois) par une variation du taux métabolique de l'individu.

La représentation graphique du modèle GAM «  $mod0_{légers}$  » est proposée sur la Figure 48:

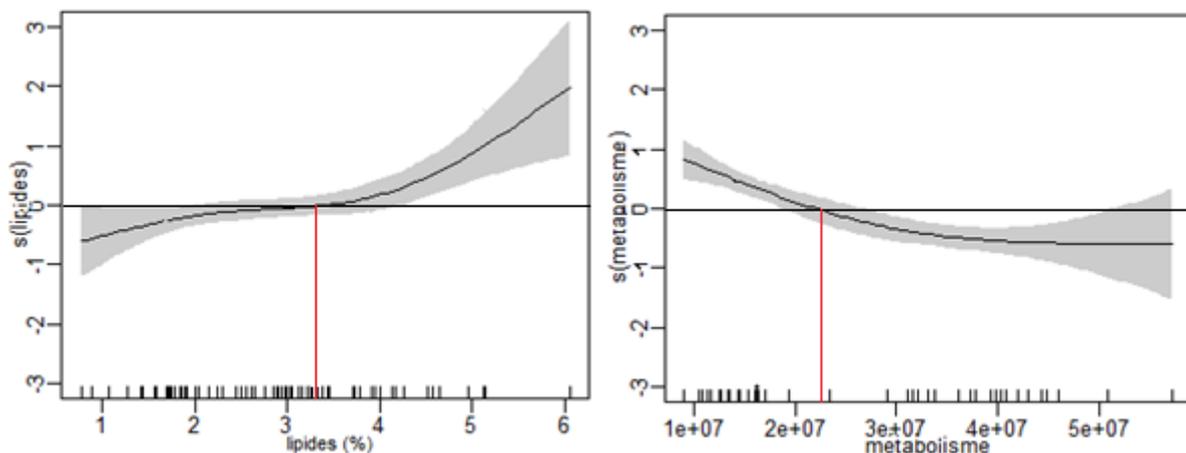


Figure 48 : Représentations graphiques du modèle  $mod0_{légers}$ . L'axe des ordonnées représente l'effet du prédicteur en fonction des variables explicatives centré sur 0 et l'espace grisé représente l'intervalle de confiance à 95 %. Les traits le long de l'axe des abscisses représentent la distribution des résidus partiels du modèle.

La représentation graphique du modèle GAM «  $mod0_{légères}$  » permet de mettre en évidence les effets partiels des deux variables explicatives. Un effet des prédicteurs positif indique un effet positif de la variable explicative sur la variable réponse. Ainsi, il est possible d'observer un impact positif de la teneur en lipides sur l'accumulation des PCB légers pour des fortes valeurs de teneur en lipides. Ce résultat va à l'encontre des conclusions tirées de la Figure 45 selon lesquelles les lipides ne favorisent pas l'accumulation des PCB légers. Cependant, aucun effet positif des lipides sur l'accumulation des PCB n'est observé pour des valeurs inférieures à 3,4 % et le faible nombre d'observations pour des valeurs supérieures à 4 % réduit considérablement la robustesse de la modélisation. Aussi, l'effet positif de la teneur en lipides sur l'accumulation des PCB légers doit être interprété avec précaution.

A l'inverse, le modèle permet d'observer un effet négatif du taux métabolique sur l'accumulation des PCB légers dans le muscle au-delà d'une valeur de  $2,2 \cdot 10^7$  Joules.J<sup>-1</sup>. Ceci suggère que l'augmentation de l'activité métabolique du poisson entraîne une hausse des capacités de métabolisation des xénobiotiques par les corégones. Les mois de l'année pour lesquelles le taux métabolique était suffisamment élevé pour permettre l'élimination des PCB légers correspond à la période juin – octobre. Ainsi, la plus forte activité métabolique des corégones en période estivale est susceptible d'entraîner une métabolisation accrue des PCB 28 et 52, et donc de faire diminuer la concentration de ces composés dans le muscle des poissons.

La hausse du taux métabolique des individus se traduit automatiquement par une augmentation de la consommation d'oxygène (Clarke et Fraser 2004). L'élimination des PCB par voie branchique peut être responsable de la baisse de concentration en PCB dans le muscle du poisson (Paterson, Drouillard, et Haffner 2007). Ce phénomène est possible uniquement si l'équilibre thermodynamique entre la concentration en PCB dans le poisson et l'eau n'est pas atteint (la fugacité des PCB dans le poisson est plus élevée que dans l'eau). En faisant l'hypothèse d'un déséquilibre, il est probable que l'élimination des PCB légers par voie branchique soit améliorée pendant la période estivale comme cela a pu être observé pour les perches (Paterson, Drouillard, et Haffner 2007) et les truites (Buckman et al. 2004).

Selon l'hypothèse où les PCB légers sont principalement accumulés par bioconcentration, menant à un équilibre thermodynamique, il est possible qu'une variabilité saisonnière de concentration en PCB légers dans l'eau se traduise par une variabilité de concentration pour le corégone. Les concentrations en PCB 28 et 52 dans l'eau mesurées sur la période 2017-2019 présentent une très forte variabilité mais n'ont pas montré de tendance saisonnière. Toutefois, les résultats obtenus avec la chambre flottante ainsi que plusieurs études (Hornbuckle et al. 1994; Dachs et al. 1999) suggèrent que la plus forte volatilisation des PCB en période estivale pouvait induire la baisse de la concentration en PCB légers dans l'eau. Si la fluctuation saisonnière de la contamination en PCB 28 et 52 dans l'eau était avérée, elle pourrait être en partie responsable de la variabilité saisonnière des concentrations observées dans le muscle du corégone.

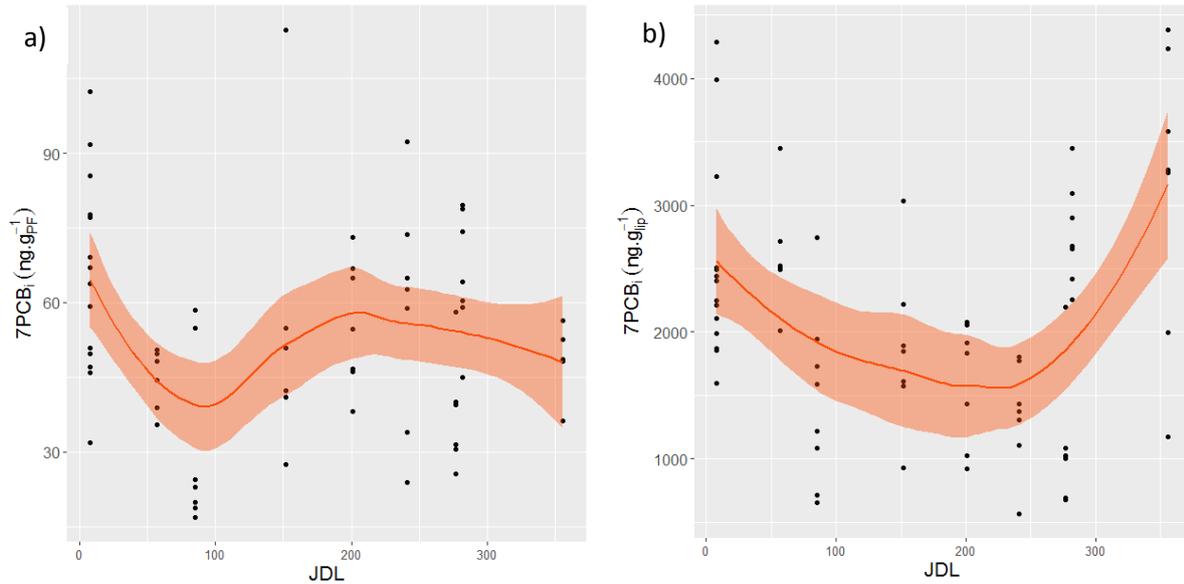
**b) Mise en évidence du phénomène de reconcentration**

Le phénomène de reconcentration n'entraîne pas l'augmentation de la quantité de PCB dans l'organisme. Cependant, la relocalisation des PCB depuis le muscle vers d'autres organes (reins, foie, cerveau) a pu être mise en évidence chez la sole (Boon et Duinker 1985) et l'omble chevalier (Jørgensen, Bye, et Jobling 1999). Pour l'omble chevalier, la hausse de la concentration en PCB dans ces organes vitaux est à l'origine d'une hausse de l'activité EROD d'un facteur 10 (Jørgensen et al. 2006), traduisant le potentiel effet délétère de la reconcentration des PCB (Jørgensen et al. 2002). Au regard de la forte fluctuation du taux lipidique du muscle du corégone, l'hypothèse d'une reconcentration des PCB dans les lipides en période d'émaciation, pouvant entraîner la relocalisation des PCB a été investiguée.

La comparaison de la dynamique annuelle des lipides (Figure 44) avec la dynamique des différents congénères de PCB<sub>i</sub> (Figure 49a) n'a pas permis de mettre en évidence le phénomène de « reconcentration » des PCB. Il est possible que ce phénomène ne s'applique pas pour le cas d'étude présenté ici. Néanmoins, l'étude des données en considérant la concentration des PCB dans le poids frais n'est probablement pas pertinente pour plusieurs raisons :

- Avec des teneurs en lipides comprises entre 1 et 6 %, les corégones peuvent être considérés comme des poissons relativement peu gras. La faible perte de masse musculaire du poisson liée à la perte de quelques pour cents de lipides ne permet pas d'observer une variation de la concentration en PCB non normalisée aux lipides.
- Les apports importants de PCB liés à la consommation de ressources contaminées en période estivale résultent en une augmentation de la concentration en PCB dans le muscle. La dilution des PCB dans les lipides, si elle a lieu, est masquée par les apports provenant des ressources.

L'analyse des données de concentrations en PCB normalisées aux lipides a permis de s'affranchir des limitations énoncées ci-dessus.



**Figure 49 : Variabilité de la concentration des 7PCBi dans le muscle des corégones en fonction des jours de l'année avec a) les concentrations non-normalisées aux lipides et b) les concentrations normalisées aux lipides. La ligne rouge représente le meilleur ajustement par fonction de lissage (i.e. regression loess) et la zone colorée représente l'intervalle de confiance à 95 %.**

Il est possible d'observer une plus forte concentration des PCB normalisés aux lipides en période hivernale qu'en période estivale (Figure 49b). La comparaison de cette courbe avec celle des teneurs en lipides (Figure 44) permet d'observer le phénomène de reconcentration des PCB en période hivernale. Durant cette période les teneurs en lipides diminuent et la grande majorité des PCB n'est pas métabolisée, les PCB sont alors reconcentrés dans les réserves lipidiques non utilisées par l'organisme. A l'inverse, lors de la reprise de la prédation des corégones et de l'augmentation de la teneur en lipides à la fin du printemps, les PCB sont dilués dans la masse de lipides et leur concentration normalisée diminue. Le BAmF (i.e. BioAmplification Factor = facteur de reconcentration) a pu être calculé pour le corégone selon l'équation 24, (Daley, Paterson, et Drouillard 2014) :

$$BAmF = \frac{C_{p(t)} X_{lip(t-1)}}{C_{p(t-1)} X_{lip(t)}} \quad (24)$$

Avec  $C_{p(t)}$  et  $C_{p(t-1)}$  les concentrations en 7PCBi dans le muscle ( $ng \cdot g_{\text{poids frais}}^{-1}$ ) en période estivale et hivernale, respectivement et  $X_{lip(t)}$  et  $X_{lip(t-1)}$  la fraction lipidique du muscle ( $g \cdot g_{\text{poids frais}}^{-1}$ ) en période estivale et hivernale, respectivement.

Le BAmF moyen de 2 reflète une variation de concentration normalisée aux lipides d'un facteur 2 entre la période estivale et la période hivernale. Ce BAmF est similaire à celui calculé pour les perches soleil pour lesquelles un BAmF compris entre 1,7 et 2,3 a été évalué par Paterson, Drouillard, et Haffner (2007) et Paterson et al. (2007).

### III. Conclusion

Les analyses effectuées dans cette seconde partie ont démontré que ni le sexe, ni la répartition spatiale des corégones ne semblait avoir d'impact sur la contamination en PCB des salmonidés du lac du Bourget. Cependant, une variabilité annuelle de la contamination des corégones a pu être observée et présente des tendances divergentes selon les congénères de PCB. Pour les PCB les plus hydrophobes, cette variabilité a été en partie liée aux apports fluctuants via la nourriture. La diminution de concentration des PCB légers en période estivale est probablement le résultat de différents processus d'élimination dépendant de la température (biotransformation, élimination par les fèces et par voie branchique) comme l'ont suggéré plusieurs études menées en laboratoire pour diverses espèces de poissons (Goerke et Weber 2001; Paterson et al. 2007; Paterson, Drouillard, et Haffner 2007; Antunes et al. 2008) ou à travers des couplages de modèles bioénergétiques/bioaccumulation des PCB (Kooijman et Van Haren 1990; Bodiguel et al. 2009; Eichinger et al. 2010).

La variabilité saisonnière de contamination semble être un facteur environnemental intéressant à considérer lors de l'identification des mécanismes impliqués dans la contamination des espèces aquatiques, au même titre que les facteurs trophiques et les paramètres anatomiques et physiologiques tels que l'âge, la taille, ou la teneur en lipides des organismes.

Le phénomène de reconcentration des PCB dans les lipides en période d'émaciation a été identifié pour les corégones. Cela peut entraîner une modification de la dynamique des PCB dans l'organisme puisque la reconcentration des PCB dans les lipides peut engendrer un gradient thermodynamique favorable à la relocalisation des PCB dans les organes vitaux (i.e. cerveau, foie, reins). Des effets potentiellement délétères sont alors à craindre comme cela a été démontré pour les ombles chevaliers exposés à des concentrations environnementales de PCB (Jørgensen et al. 2006). Pour cette espèce, la déplétion de lipides en période hivernale pouvait atteindre 80 % (Jobling et al. 1998). Pour les corégones du lac du Bourget, elle atteignait 60 %. Aussi, il est possible que les organes internes des corégones soient également exposés à des fortes concentrations de PCB favorisées par la reconcentration en période hivernale, avec des effets potentiellement délétères. Malgré que cela n'ait pas pu être étudié au cours de ce travail, il est probable que le phénomène de reconcentration des PCB puisse également affecter les ombles chevaliers du lac du Bourget.

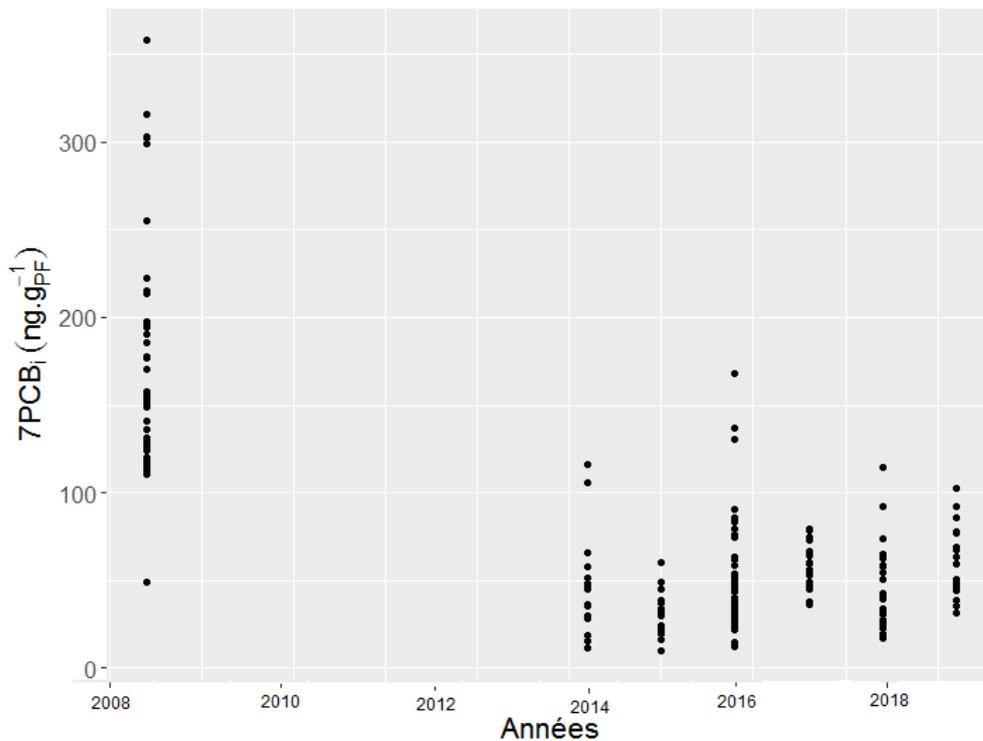
## D. Conclusion

L'objectif initial de l'étude de deux espèces de salmonidés (i.e. les corégones et les ombles chevaliers) était d'identifier et de caractériser les mécanismes responsables de la bioaccumulation des PCB et de la variabilité de cette contamination chez ces deux espèces. La première partie de ce travail a permis de mettre en évidence l'importance de facteurs physiologiques et trophiques dans le processus de bioaccumulation des PCB. Comme cela était attendu, la teneur en lipides du muscle s'est révélé être un facteur important dans le processus de bioaccumulation. L'étude conjointe des deux espèces de poissons de niveaux trophiques différents a permis de montrer l'importance de la position trophique dans ce processus. Les habitudes alimentaires des corégones et des ombles chevaliers s'est également révélé être un facteur important pour la bioaccumulation des PCB. Enfin, l'accès aux ressources et l'activité métabolique des corégones ont expliqué en partie la fluctuation des niveaux de contaminations observés en période estivale et hivernale.

La variabilité annuelle est un élément important à intégrer lors du suivi de la contamination d'une espèce ou lorsque celui d'un écosystème est basé sur l'étude de la contamination de la faune piscicole. Pour permettre un suivi robuste et non biaisé, plusieurs prélèvements annuels sont préférables à un prélèvement annuel unique négligeant la variabilité de contamination saisonnière. En effet, malgré une variabilité interindividuelle forte, des différences de concentrations en PCB significatives (t-test,  $p < 0,01$ ) ont été observées entre les corégones pêchés en février-mars ou en juillet-août (Figure 49). Afin de pouvoir évaluer la variabilité entre plusieurs échantillons, Amiard (1994) propose une synthèse permettant de définir la taille d'un échantillon à prélever en fonction des objectifs fixés. A titre d'exemple, afin de déterminer significativement une différence de concentration de 25 % entre deux groupes possédant chacun un CV de 30 %, Amiard (1994) suggère un prélèvement minimum de sept individus par groupe, soit la taille de l'échantillon minimal que nous avons utilisé dans ce travail.

Il est également important de prendre en compte la variabilité saisonnière de contamination lors du calcul d'indices ou de facteurs permettant l'évaluation de la contamination de l'écosystème. Le BAF est la mesure utilisée pour l'établissement du caractère bioaccumulateur des composés chimiques (Arnot et Gobas 2006; Gobas et al. 2009), il est donc primordial de le déterminer avec précision. Dans le lac du Bourget, le log BAF moyen pour les corégones s'élevait à 5,0 et 5,3 pour le mois de mars et juillet, respectivement et les valeurs extrêmes (i.e. 4,7 – 5,6, respectivement) variaient d'un facteur 8.

L'objectif secondaire de ce travail était de caractériser l'évolution de la contamination des deux espèces étudiées sur la période 2008 – 2019 pour proposer une date où le seuil réglementaire de  $125 \text{ ng} \cdot \text{g}_{\text{pooids frais}}^{-1}$  nécessaire à l'autorisation de la pêche de l'omble chevalier serait atteint.



**Figure 50: Evolution annuelle de la contamination aux 7PCBi des corégones pour la période 2008 – 2019. La ligne bleue représente la tendance de décroissance linéaire et les lignes pointillées rouges représentent l'intervalle de confiance à 95% de la régression linéaire.**

Depuis 2008, la tendance de la contamination en PCB est à la baisse. Elle est moins évidente pour les corégones pour lesquels la diminution de la contamination a d'abord été rapide sur la période 2008 – 2013 et semble dorénavant stable, voire très légèrement à la hausse sur la période 2014 - 2019 (régression linéaire :  $r^2_{\text{adj}} = 0,03$ ,  $p < 0,05$ ) (Figure 50). Pour les ombles chevaliers, l'ajout d'une courbe de tendance linéaire ( $r^2_{\text{adj}} = 0,31$ ,  $p < 0,0001$ ) représente mieux les données de la période 2008 – 2018 qu'une tendance exponentielle ( $r^2 = 0,26$ ,  $p < 0,0001$ ) (Figure 51). La tendance linéaire est similaire à celles observées pour le corégone dans le lac Majeur (Guzzella et al. 2018) et la truite dans les grands lacs nord-américains (Zhou et al. 2018) établies également sur une période de temps courte (10-15 ans). Une tendance exponentielle représente mieux la décroissance des niveaux de contamination du biote dans de nombreux lacs nord-américains (Chang et al. 2012; Hites et Holsen 2019), un estuaire argentin (Colombo et al. 2018) et en Arctique (Cabrerizo et al. 2018) pour une période plus longue (25 – 50 ans). Il est probable qu'une tendance exponentielle régit la décroissance de la contamination de l'écosystème du lac du Bourget mais que le manque de données sur une période longue ne permette pas de le mettre en évidence. L'application d'une régression linéaire afin d'extrapoler un retour de la contamination des ombles chevaliers sous le seuil réglementaire

de  $125 \text{ ng} \cdot \text{g}_{\text{poids frais}}^{-1}$  ne semble donc pas pertinente. La courte période (10 ans) pour laquelle les données de concentration PCB ont été collectées ne permettent pas d'estimer avec précision une date où le seuil réglementaire de  $125 \text{ ng} \cdot \text{g}_{\text{poids frais}}^{-1}$  serait atteint.

La diminution de la contamination entre 2008 et 2014 pour les deux espèces peut s'expliquer par la réduction drastique des apports de PCB par la rivière du Tillet grâce aux travaux d'assainissements réalisés en 2012/2013 ayant entraîné une baisse du niveau de contamination de la globalité des compartiments de l'écosystème (i.e. eau, sédiment, biote). La stabilisation de la contamination des corégones depuis 2014 peut être attribuée à une décontamination plus lente de l'écosystème du lac du Bourget due aux apports par les affluents et à la biodisponibilité encore conséquente des PCB sédimentés comme suggéré par le bilan de masse de PCB (Chapitre 2). Il est cependant surprenant que cette tendance ne puisse pas être observée pour les ombles chevaliers pour lesquels la baisse de la contamination semble se poursuivre aujourd'hui.

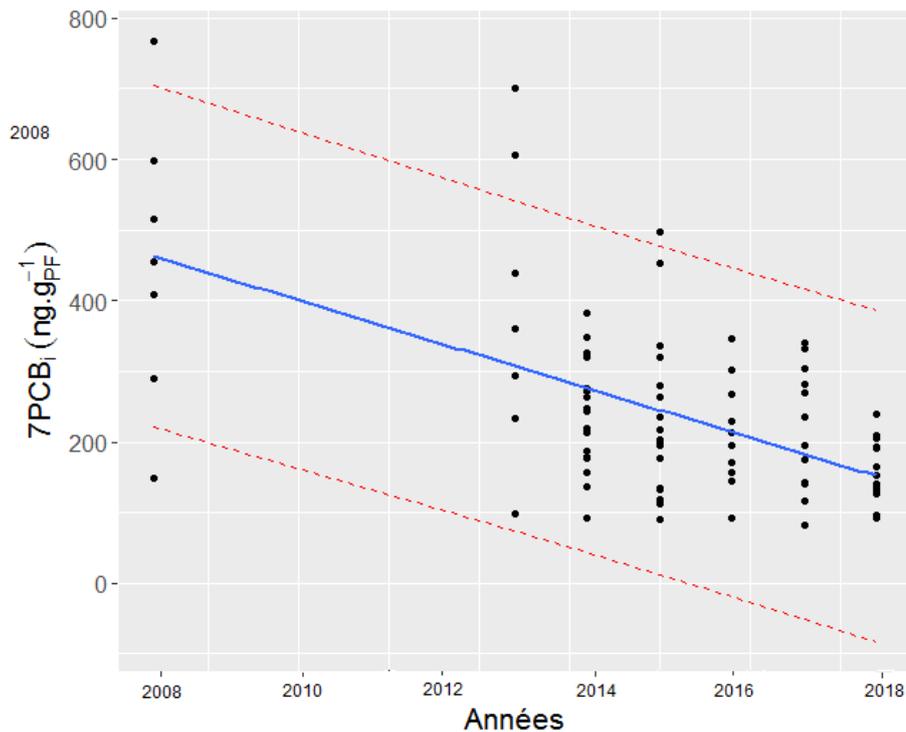


Figure 51: Evolution annuelle de la contamination aux 7PCBi des ombles chevaliers pour la période 2008 - 2019.



## Conclusions et perspectives

---

Après plus de 30 années d'interdiction de production et d'utilisation, les PCB restent aujourd'hui détectables dans tous les compartiments environnementaux avec des conséquences environnementales et sanitaires toujours d'actualité. Si de nombreux travaux ont déjà été réalisés afin de caractériser les dynamiques et les devenir de ces composés dans l'environnement, les mécanismes de transferts vers le biote et les transferts aux interfaces des compartiments abiotiques lacustres restent aujourd'hui relativement peu étudiés. Les lacs périalpins représentent des environnements particulièrement sensibles à la contamination chimique tandis que les connaissances relatives à l'écodynamique des PCB dans ces milieux sont aujourd'hui limitées et méritent d'être approfondies (Salmaso et al. 2018). Ces travaux de thèse avaient pour objectifs d'étudier le transfert et le devenir des PCB dans les écosystèmes lacustres périalpins, en s'appuyant sur un cas d'étude : le lac du Bourget. Plus particulièrement, l'écodynamique dans le compartiment abiotique de l'écosystème a d'abord été étudié dans le but de mettre en évidence les flux principaux de PCB au sein de ce compartiment. Dans un second temps, le transfert des PCB vers le compartiment biotique a été investigué à travers l'étude de la bioaccumulation de ces composés dans deux espèces piscicoles du lac du Bourget.

Grâce à une approche de terrain, les flux principaux régissant la dynamique des PCB dans le compartiment abiotique du lac ont été déterminés. Le bilan de masse des PCB a permis d'identifier les flux entrants majoritaires de PCB, suggérant des apports via les affluents particulièrement considérables ( $724 \pm 100 \text{ g}\Sigma\text{7PCB}_i\cdot\text{an}^{-1}$ ) tandis que les apports atmosphériques étaient de moindre importance ( $23 \pm 12 \text{ g}\Sigma\text{7PCB}_i\cdot\text{an}^{-1}$ ). Les flux sortants sont majoritairement liés au phénomène d'enfouissement des PCB dans le sédiment profond ( $3408 \pm 2404 \text{ g}\Sigma\text{7PCB}_i\cdot\text{an}^{-1}$ ) puis de manière moins prononcée, au phénomène de volatilisation des PCB ( $861 \pm 473 \text{ g}\Sigma\text{7PCB}_i\cdot\text{an}^{-1}$ ). Le mécanisme d'enfouissement dans le sédiment semble particulièrement important pour le lac du Bourget comparé au lac Michigan (Guo et al. 2017), au lac Supérieur (Jeremiason, Hornbuckle, et Eisenreich 1994) et au lac Cumbria (Gevao, Hamilton-Taylor, et Jones 2000). Un effet cumulé de la pompe biologique et du fort taux d'accumulation mesuré dans le lac expliquent probablement l'intensité de ce flux. Ces travaux ont apporté de nouvelles connaissances relatives aux flux de PCB dans le lac périalpin du lac du Bourget. En effet, si des études ont déjà été engagées afin d'étudier les sources et dynamiques des PCB dans certains lacs périalpins (notamment italiens) (Binelli, Ricciardi, et Provini 2004; Castro-Jiménez et al. 2008), aucun bilan de masse n'avait, à notre connaissance, été réalisé auparavant. Les flux gouvernant la dynamique des PCB dans le lac du Bourget

pourraient également prévaloir dans les lacs périalpins possédants des caractéristiques limnologiques et biogéochimiques proches.

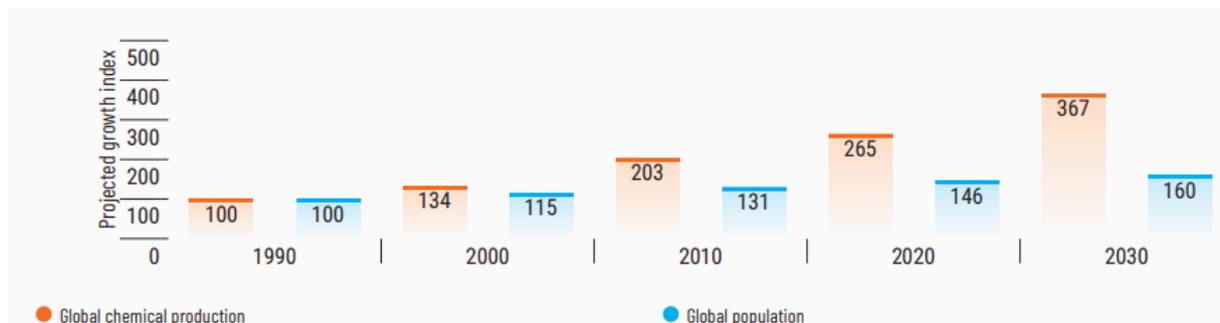
La forte incertitude autour de l'approche de modélisation utilisée pour le calcul du flux de volatilisation a orienté la suite du travail de thèse vers une phase exploratoire visant à mettre en place un dispositif expérimental permettant la mesure directe du flux de volatilisation des PCB à l'interface air / eau. Malgré les contretemps rencontrés lors de la conception et de la mise en place sur le terrain, la chambre à flux a permis la collecte de données sur 12 mois. Par conséquent, la variabilité saisonnière de l'intensité du flux de volatilisation a pu être déterminée et discutée au regard des paramètres d'influence environnementaux. Les conductances de transfert de masse des PCB dans l'eau ( $K_w$ ) ont été estimées pour des conditions de vitesses de vent faibles. La comparaison des résultats avec les nombreuses données de la littérature obtenues expérimentalement ou par modélisation a permis d'identifier les modèles disponibles dans la littérature semblant pertinents pour la détermination des flux de volatilisation de PCB. Le modèle de Liss et Merlivat (1986) semble le plus approprié pour le lac du Bourget. A l'inverse, plusieurs approches (Tableau 14) paraissent peu pertinentes pour l'évaluation du  $K_w$  pour les masses d'eaux calmes telles que les lacs.

Le second volet de cette thèse visait à déterminer les mécanismes responsables de la bioaccumulation des PCB dans les espèces piscicoles, plus particulièrement chez deux espèces : le corégone et l'omble chevalier. Aucune relation entre la position trophique et la contamination en PCB n'était observée pour les deux espèces individuellement, mais elle devenait positive avec l'étude des deux espèces conjointement. La construction d'un modèle de bioamplification couplé à l'estimation de l'utilisation des ressources a mis en lumière l'impact des préférences alimentaires des poissons : une consommation d'invertébrés benthiques littoraux favorisait la contamination des individus par rapport à la consommation d'invertébrés benthiques profonds et de zooplancton. Ainsi, ces résultats font ressortir l'importance des comportements individuels de prédation sur les capacités d'accumulation des PCB. Malgré que cela n'ait pu être évalué dans ce travail, il est possible que plusieurs morphotypes de corégones et d'ombles chevaliers soient présents dans le lac du Bourget et que leur comportements bien distincts soient étroitement liés à leur capacité de bioaccumulation des PCB, comme cela a pu être démontré pour le mercure (Kahilainen et al. 2017). L'étude de la variabilité saisonnière des niveaux de contaminations des corégones suggère que la teneur lipidique des individus, le comportement trophique et les capacités d'élimination des PCB légers sont des facteurs expliquant la fluctuation des niveaux de concentrations observés. Les travaux réalisés sur ces deux espèces dans le lac du Bourget viennent compléter les données de la littérature en soulignant l'importance des comportements individuels sur la bioaccumulation des PCB. Les importantes variabilités saisonnières de contamination décelées au cours de ce travail soulignent qu'en plus des variabilités interindividuelles, les variations de contaminations saisonnières doivent être prise

en compte via des prélèvements pluriannuels lors de la mise en place de campagnes de suivi de la contamination aux PCB des espèces piscicoles lacustres.

Les travaux menés au cours de ce travail de thèse ont exclusivement porté sur la contamination d'un écosystème par les PCB. L'objet d'étude du lac du Bourget s'est révélé être un excellent support afin de répondre aux hypothèses scientifiques de ce travail de thèse qui s'inscrivait dans un contexte de pollution aux PCB avec des conséquences locales (arrêté préfectoral concernant l'interdiction de pêche des ombles chevaliers). De manière générale, les quantités de PCB mesurées dans les différents compartiments environnementaux (air, eau et sols superficiels principalement) diminuent depuis l'interdiction de la production et de l'utilisation de ces composés (Loganathan et Kannan 1994; Amiard, Meunier, et Babut 2016). Par conséquent, les problématiques environnementales et sanitaires liées aux PCB devraient suivre la même tendance (Abballe et al. 2008; Nakata et al. 2002).

Néanmoins, de nombreux composés chimiques voient le jour chaque année (Figure 52) avec une augmentation de la production annuelle moyenne de 3 %. Certains de ces composés sont mis sur le marché en tant que composés de substitutions à d'autres molécules controversées (Bisphenol S, retardateurs de flammes organophosphorés ou bromés) ou pour leurs caractéristiques particulièrement intéressantes (pesticides, composants de produits pharmaceutiques et d'hygiène) (Rosenfeld et Feng 2011).



**Figure 52 : Prédications de la production de nouvelles molécules par l'industrie chimique à l'échelle mondiale par rapport à l'augmentation de la population (Alpizar et al. 2019).**

L'innocuité de ces molécules est discutée et certains de ces composés sont régulièrement qualifiés de « contaminants d'intérêt émergents » (ou Contaminants of Emerging Concern (CECs)). Nombreux sont ceux qui peuvent être référencés comme persistants et/ou ayant un impact néfaste pour l'environnement et l'Homme (Noguera-Oviedo et Aga 2016). Les (per-) polyfluoroalkyles (PFAS) par exemple sont aujourd'hui inclus dans la convention de Stockholm en tant que Polluant Organique Persistant (UNEP 2009) et partagent certaines caractéristiques physico-chimiques avec les molécules de PCB. Dans ce contexte, les travaux réalisés et les stratégies d'études développées dans le cadre de cette thèse pourraient être adaptés pour la caractérisation de l'écodynamique et les mécanismes de bioaccumulation de ces contaminants chez le poisson dans les lacs périalpins tel que cela a été initié dans le lac Majeur (Squadrone et al. 2014) mais également dans un écosystème estuarien (Munoz 2015; Simonnet-Laprade 2017), lotique (Fisson 2012) et en milieu maritime (Haukås et al. 2007). Ces

travaux pourraient également servir de base afin d'étudier d'autres POP partageant des caractéristiques similaires aux PCB tels que les polybromodiphényles éthers (PBDE), les polybromobiphényles (PBB) ou le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT). Les microplastiques (phtalates et bisphénol A par exemple) pourraient également être étudiés, leurs concentrations relevées dans les milieux aquatiques se révélant parfois importantes (Fisson 2012) et leur écodynamique étant peu connue.





## Références

---

- Abballe, Annalisa, Terri J Ballard, Elena Dellatte, Alessandro Di Domenico, Fabiola Ferri, Anna Rita Fulgenzi, Giulio Grisanti, Nicola Iacovella, Anna Maria Ingelido, et Rainer Malisch. 2008. « Persistent environmental contaminants in human milk: concentrations and time trends in Italy ». *Chemosphere* 73 (1): S220-27.
- Abramowicz, Daniel A., Michael J. Brennan, Heidi M. Van Dort, et Edith L. Gallagher. 1993. « Factors influencing the rate of polychlorinated biphenyls dechlorination in Hudson River sediments ». *Environmental Science & Technology* 27 (6): 1125-31. <https://doi.org/10.1021/es00043a011>.
- Achman, Diane R, Keri C Hornbuckle, et Steven J Eisenreich. 1993. « Volatilization of polychlorinated biphenyls from Green Bay, Lake Michigan ». *Environmental science & technology* 27 (1): 75-87.
- Agence de l'eau RMC. 2008. « Base de données micropolluants du programme PCB ». Agence de l'eau RMC, FRANCE. [http://www.rhonemediterranee.eaufrance.fr/pollutions/pollution\\_PCB/basepcb/index.php](http://www.rhonemediterranee.eaufrance.fr/pollutions/pollution_PCB/basepcb/index.php).
- . 2016. « instruction interministérielle des ministères en charge de la Santé, de l'Agriculture et de l'Environnement ». <http://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/docs/PCB/arretes/20160419-LET-InstructionSanteAgricEnvEvolutionMesuresPoissonsPCB.pdf>.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2000. « Public Health Statement for Polychlorinated Biphenyls (PCBS) ».
- Allan, Ian J, Kees Booij, Albrecht Paschke, Branislav Vrana, Graham A Mills, et Richard Greenwood. 2009. « Field performance of seven passive sampling devices for monitoring of hydrophobic substances ». *Environmental Science & Technology* 43 (14): 5383-90.
- AMAP report. 2000. « PCB in the Russian Federation: Inventory and Proposals for Priority Remedial Actions. Executive Summary of the report of Phase 1: Evaluation of the Current Status of the Problem with Respect to Environmental Impact and Development of Proposals for Priority Remedial Actions of the Multilateral Cooperative Project on Phase-out of PCB Use, and Management of PCB-contaminated Wastes in the Russian Federation. AMAP Report 2000: 3. » Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP).
- Amiard, J-C, T Meunier, et M Babut. 2016. *PCB, environnement et santé*. Lavoisier.
- Amiard, Jean-Claude. 1994. *Les problèmes liés à l'échantillonnage et à la détection des éléments traces en écotoxicologie*.
- Amundsen, Per-Arne, Thomas Bøhn, et Gry H Våga. 2004. « Gill raker morphology and feeding ecology of two sympatric morphs of European whitefish (*Coregonus lavaretus*) ». In JSTOR, 291-300.
- Ankley, Gerald T, Philip M Cook, Anthony R Carlson, Daniel J Call, Julie A Swenson, Henry F Corcoran, et Robert A Hoke. 1992. « Bioaccumulation of PCBs from sediments by oligochaetes and fishes: comparison of laboratory and field studies ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 49 (10): 2080-85.
- ANSES. 2015. « Consommation de poissons d'eau douce et PCB: aspects réglementaires, méthodologiques et sanitaires. Rapport d'expertise ».
- Anses, (Avis de l'ANSES). 2011. « Étude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2) Tome 2 ».
- Antunes, P, AJ Hendriks, MAJ Huijbregts, O Gil, et MA Reis-Henriques. 2008. « Organ-specific accumulation and elimination patterns of PCBs in adult seabass (*Dicentrarchus labrax*) ». *Science of the total environment* 407 (1): 204-10.
- Arnot, Jon A, et Frank APC Gobas. 2006. « A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms ». *Environmental Reviews* 14 (4): 257-97.

- Baker, Joel E, Paul D Capel, et Steven J Eisenreich. 1986. « Influence of colloids on sediment-water partition coefficients of polychlorobiphenyl congeners in natural waters ». *Environmental science & technology*. 20 (11): 1136-43.
- Baker, Joel E, et Steven J Eisenreich. 1990. « Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior ». *Environmental Science & Technology* 24 (3): 342-52.
- Balvay, Gérard, Jean-Claude Druart, et Stéphan Jacquet. 2012. *Le lac du Bourget. Ses eaux et sa biologie*. Quae.
- Berglund, Olof, Per Larsson, Göran Ewald, et Lennart Okla. 2000. « Bioaccumulation and differential partitioning of polychlorinated biphenyls in freshwater, planktonic food webs ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 57 (6): 1160-68.
- Bettinetti, R, S Quadroni, E Boggio, et S Galassi. 2016. « Recent DDT and PCB contamination in the sediment and biota of the Como Bay (Lake Como, Italy) ». *Science of the Total Environment* 542: 404-10.
- Bettinetti, Roberta, Silvia Quadroni, Marina Manca, Roberta Piscia, Pietro Volta, Licia Guzzella, Claudio Roscioli, et Silvana Galassi. 2012. « Seasonal fluctuations of DDTs and PCBs in zooplankton and fish of Lake Maggiore (Northern Italy) ». *Chemosphere* 88 (3): 344-51.
- Bidleman, Terry F, et Laura L McConnell. 1995. « A review of field experiments to determine air-water gas exchange of persistent organic pollutants ». *Science of the total environment* 159 (2-3): 101-17.
- Binelli, A, F Ricciardi, et A Provini. 2004. « Present status of POP contamination in Lake Maggiore (Italy) ». *Chemosphere* 57 (1): 27-34.
- Blais, Jules M, David W Schindler, Martin Sharp, Eric Braekevelt, Melissa Lafrenière, Karen McDonald, Derek CG Muir, et William MJ Strachan. 2001. « Fluxes of semivolatile organochlorine compounds in Bow Lake, a high-altitude, glacier-fed, subalpine lake in the Canadian Rocky Mountains ». *Limnology and Oceanography* 46 (8): 2019-31.
- Bligh, E Graham, et W Justin Dyer. 1959. « A rapid method of total lipid extraction and purification ». *Canadian journal of biochemistry and physiology* 37 (8): 911-17.
- Bodiguel, Xavier, Olivier Maury, Capucine Mellon-Duval, François Roupsard, Anne-Marie Le Guellec, et Véronique Loizeau. 2009. « A dynamic and mechanistic model of PCB bioaccumulation in the European hake (*Merluccius merluccius*) ». *Journal of Sea Research* 62 (2-3): 124-34.
- Boon, Jan P, Ina Oostingh, Jaap van der Meer, et M Theo J Hillebrand. 1994. « A model for the bioaccumulation of chlorobiphenyl congeners in marine mammals ». *European Journal of Pharmacology: Environmental Toxicology and Pharmacology* 270 (2-3): 237-51.
- Boon, J.P., et J.C. Duinker. 1985. « Kinetics of polychlorinated biphenyl (PCB) components in juvenile sole (*Solea solea*) in relation to concentrations in water and to lipid metabolism under conditions of starvation ». *Aquatic Toxicology* 7 (1): 119-34. [https://doi.org/10.1016/0166-445X\(85\)90040-2](https://doi.org/10.1016/0166-445X(85)90040-2).
- Borgå, K, GW Gabrielsen, et JU Skaare. 2001. « Biomagnification of organochlorines along a Barents Sea food chain ». *Environmental Pollution* 113 (2): 187-98.
- Borgå, Katrine, Karen A Kidd, Derek CG Muir, Olof Berglund, Jason M Conder, Frank APC Gobas, John Kucklick, Olaf Malm, et David E Powell. 2012. « Trophic magnification factors: considerations of ecology, ecosystems, and study design ». *Integrated environmental assessment and management* 8 (1): 64-84.
- Borges, Alberto Vieira, Bruno Delille, Laure-Sophie Schiettecatte, Frédéric Gazeau, Gwenaël Abril, et Michel Frankignoulle. 2004. « Gas transfer velocities of CO<sub>2</sub> in three European estuaries (Randers Fjord, Scheldt, and Thames) ». *Limnology and Oceanography* 49 (5): 1630-41.
- Brandl, Simon J, William D Robbins, et David R Bellwood. 2015. « Exploring the nature of ecological specialization in a coral reef fish community: morphology, diet and foraging microhabitat use ». *Proc. R. Soc. B* 282 (1815): 20151147.

- Bremle, Gudrun, Lennart Okla, et Per Larsson. 1995. « Uptake of PCBs in fish in a contaminated river system: bioconcentration factors measured in the field ». *Environmental science & technology* 29 (8): 2010-15.
- Bright, Doug A, Stephen L Grundy, et Kenneth J Reimer. 1995. « Differential bioaccumulation of non-ortho-substituted and other PCB congeners in coastal Arctic invertebrates and fish ». *Environmental science & technology* 29 (10): 2504-12.
- Brown, James H, James F Gillooly, Andrew P Allen, Van M Savage, et Geoffrey B West. 2004. « Toward a metabolic theory of ecology ». *Ecology* 85 (7): 1771-89.
- Brown, John F, Donna L Bedard, Michael J Brennan, James C Carnahan, Helen Feng, et Robert E Wagner. 1987. « Polychlorinated biphenyl dechlorination in aquatic sediments ». *Science* 236 (4802): 709-12.
- Brunet, JF. 2007. « Etat des lieux sur la pollution des fleuves par les PCB dans le monde. Actions des pouvoirs publics. Exemples de décontamination ». *Rapp. Final*.
- Buckman, Andrea H, Scott B Brown, Paul F Hoekstra, et Aaron T Fisk. 2004. « Toxicokinetics of three polychlorinated biphenyl technical mixtures in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) ». *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 23 (7): 1725-36.
- Buckman, Andrea H, Scott B Brown, Jeff Small, Derek CG Muir, Joanne Parrott, Keith R Solomon, et Aaron T Fisk. 2007. « Role of temperature and enzyme induction in the biotransformation of polychlorinated biphenyls and bioformation of hydroxylated polychlorinated biphenyls by rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) ». *Environmental science & technology* 41 (11): 3856-63.
- Burkhardt, U., M. Bork, E. Balfanz, et J. Leidel. 1990. « Innenraumbelastung durch polychlorierte Biphenyle (PCB) in dauerelastischen Dichtungsmassen ». *Öff Gesundheitswes* 52.
- Burreau, Sven, Yngve Zebühr, Dag Broman, et Rasha Ishaq. 2004. « Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studied in pike (*Esox lucius*), perch (*Perca fluviatilis*) and roach (*Rutilus rutilus*) from the Baltic Sea ». *Chemosphere* 55 (7): 1043-52.
- . 2006. « Biomagnification of PBDEs and PCBs in food webs from the Baltic Sea and the northern Atlantic Ocean ». *Science of the Total Environment* 366 (2): 659-72.
- Cabrerizo, Ana, Derek CG Muir, Günter Köck, Deborah Iqaluk, et Xiaowa Wang. 2018. « Climatic Influence on Temporal Trends of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Landlocked Char from Lakes in the Canadian High Arctic ». *Environmental science & technology*.
- Cachera, Sébastien. 2017. « Etat de la population de lavarets au lac du Bourget ». [http://www.cisalb.com/data/file/site/fichiers/piscicole/note\\_etat\\_population\\_lavarets\\_2017.pdf](http://www.cisalb.com/data/file/site/fichiers/piscicole/note_etat_population_lavarets_2017.pdf).
- Calleja, M LI, Carlos M Duarte, Yves T Prairie, Susana Agustí, et Gerhard J Herndl. 2009. « Evidence for surface organic matter modulation of air-sea CO<sub>2</sub> gas exchange ». *Biogeosciences* 6 (6): 1105-14.
- Carcich, IG, et TJ Tofflemire. 1982. « Distribution and concentration of PCB in the Hudson River and associated management problems ». *Environment International* 7 (2): 73-85.
- Carrera, Guillem, Pilar Fernández, Joan O. Grimalt, Marc Ventura, Lluís Camarero, Jordi Catalan, Ulrike Nickus, Hansjörg Thies, et Roland Psenner. 2002. « Atmospheric Deposition of Organochlorine Compounds to Remote High Mountain Lakes of Europe ». *Environmental Science & Technology* 36 (12): 2581-88. <https://doi.org/10.1021/es0102585>.
- Castro-Jiménez, J., G. Mariani, S.J. Eisenreich, E.H. Christoph, G. Hanke, E. Canuti, H. Skejo, et G. Umlauf. 2008. « Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PCDD/F and dioxin-like PCB profiles and fluxes in the atmosphere and aquatic system ». *Halogenated Persistent Organic Pollutants Dioxin 2005 Selected Papers from the 25th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs held in Toronto*,

- Canada, August 2005 73 (1, Supplement): S122-30.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.097>.
- Castro-Jiménez, Javier, S Dueri, SJ Eisenreich, G Mariani, H Skejo, G Umlauf, et JM Zaldívar. 2009. « Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the atmosphere of sub-alpine northern Italy ». *Environmental Pollution* 157 (3): 1024-32.
- Catalan, Jordi, Marc Ventura, Ingrid Vives, et Joan O Grimalt. 2004. « The roles of food and water in the bioaccumulation of organochlorine compounds in high mountain lake fish ». *Environmental science & technology* 38 (16): 4269-75.
- Chaemfa, Chakra, Jonathan L Barber, Tilman Gocht, Tom Harner, Ivan Holoubek, Jana Klanova, et Kevin C Jones. 2008. « Field calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for PCBs and OC pesticides ». *Environmental Pollution* 156 (3): 1290-97.
- Chang, Fengchih, James J Pagano, Bernard S Crimmins, Michael S Milligan, Xiaoyan Xia, Philip K Hopke, et Thomas M Holsen. 2012. « Temporal trends of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Great Lakes fish, 1999–2009 ». *Science of the total environment* 439: 284-90.
- Chiou, Cary T, Paul E Porter, et David W Schmedding. 1983. « Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water ». *Environmental Science & Technology* 17 (4): 227-31.
- Clarke, A, et KPP Fraser. 2004. « Why does metabolism scale with temperature? » *Functional ecology* 18 (2): 243-51.
- Cole, Jonathan J, Darren L Bade, David Bastviken, Michael L Pace, et Matthew Van de Bogert. 2010. « Multiple approaches to estimating air-water gas exchange in small lakes ». *Limnology and Oceanography: Methods* 8 (6): 285-93.
- Colombo, Juan Carlos, Eric Damian Speranza, Malena Astoviza, M Carolina Migoya, Carlos Norberto Skorupka, Manuel Morrone, Santiago Heguilor, Leandro Martin Tatone, et Claudio Bilos. 2018. « Long-term (1970-2017) temporal trends of PCBs in fish, settling material and sediments from populated and remote sites from the Río de la Plata estuary, Argentina ». *Environmental science & technology* 52 (21): 12412-12418.
- Conder, Jason M, Frank APC Gobas, Katrine Borgå, Derek CG Muir, et David E Powell. 2012. « Use of trophic magnification factors and related measures to characterize bioaccumulation potential of chemicals ». *Integrated environmental assessment and management* 8 (1): 85-97.
- Corcoran, Margaret, Mahmoud I Sherif, Colin Smalley, An Li, Karl J Rockne, John P Giesy, et Neil C Sturchio. 2018. « Accumulation rates, focusing factors, and chronologies from depth profiles of 210Pb and 137Cs in sediments of the Laurentian Great Lakes ». *Journal of Great Lakes Research* 44 (4): 693-704.
- Corsolini, Simonetta, et Gianluca Sarà. 2017. « The trophic transfer of persistent pollutants (HCB, DDTs, PCBs) within polar marine food webs ». *Chemosphere* 177: 189-99.
- Crusius, John, et Rik Wanninkhof. 2003. « Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake ». *Limnology and Oceanography* 48 (3): 1010-17.
- Dabrowski, Konrad R. 1985. « Energy budget of coregonid (*Coregonus* spp.) fish growth, metabolism and reproduction ». *Oikos*, 358-64.
- Dachs, Jordi, Steven J. Eisenreich, Joel E. Baker, Fung-Chi Ko, et Jeff D. Jeremiason. 1999. « Coupling of Phytoplankton Uptake and Air–Water Exchange of Persistent Organic Pollutants ». *Environmental Science & Technology* 33 (20): 3653-60. <https://doi.org/10.1021/es990168o>.
- Daley, Jennifer M, Gordon Paterson, et Ken G Drouillard. 2014. « Bioamplification as a bioaccumulation mechanism for persistent organic pollutants (POPs) in wildlife ». In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Volume 227*, 107-55. Springer.
- Danckwerts, PV. 1951. « Significance of liquid-film coefficients in gas absorption ». *Industrial & Engineering Chemistry* 43 (6): 1460-67.

- Debruyn, Adrian MH, Michael G Ikonou, et Frank APC Gobas. 2004. « Magnification and toxicity of PCBs, PCDDs, and PCDFs in upriver-migrating Pacific salmon ». *Environmental science & technology* 38 (23): 6217-24.
- Dingemans, Niels J, Anahita JN Kazem, Denis Réale, et Jonathan Wright. 2010. « Behavioural reaction norms: animal personality meets individual plasticity ». *Trends in ecology & evolution* 25 (2): 81-89.
- Donelan, Mark A., et Rik Wanninkhof. 2002. « Gas Transfer at Water Surfaces—Concepts and Issues ». In *Gas Transfer at Water Surfaces*, 1-10. American Geophysical Union. <http://dx.doi.org/10.1029/GM127p0001>.
- Dou, Yueqin, Tian C Zhang, Jing Zeng, John Stansbury, Massoum Moussavi, Dana L Richter-Egger, et Mitchell R Klein. 2016. « Polyurethane foam (PUF) passive samplers for monitoring phenanthrene in stormwater ». *Environmental Science: Processes & Impacts* 18 (4): 473-81.
- Dueri, Sibylle, Javier Castro-Jiménez, et José-Manuel Zaldívar. 2009. « Modelling the influence of thermal stratification and complete mixing on the distribution and fluxes of polychlorinated biphenyls in the water column of Ispra Bay (Lake Maggiore) ». *Chemosphere* 75 (9): 1266-72.
- Eek, Espen, Gerard Cornelissen, et Gijs D Breedveld. 2010. « Field measurement of diffusional mass transfer of HOCs at the sediment-water interface ». *Environmental science & technology* 44 (17): 6752-59.
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), Helle Katrine Knutsen, Jan Alexander, Lars Barregård, Margherita Bignami, Beat Brüsweiler, Sandra Ceccatelli, Bruce Cottrill, Michael Dinovi, et Lutz Edler. 2018. « Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food ». *EFSA Journal* 16 (11): e05333.
- Eichinger, M, V Loizeau, F Rouspard, AM Le Guellec, et C Bacher. 2010. « Modelling growth and bioaccumulation of Polychlorinated biphenyls in common sole (*Solea solea*) ». *Journal of Sea Research* 64 (3): 373-85.
- Epa, US. 2000. « Guidance for data quality assessment. Practical methods for data analysis. Office of Environmental Information ». EPA QA/G-9, QA00 Version Washington, DC.
- Estoppey, Nicolas, Julien Omlin, Adrien Schopfer, Pierre Esseiva, Etienne L. M. Vermeirssen, Olivier Delemont, et Luiz F. De Alencastro. 2015. « Low Density Polyethylene (LDPE) Passive Samplers for the Investigation of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Point Sources in Rivers. » *Chemosphere* 118 (janvier): 268-76. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.032>.
- Estoppey, Nicolas, Adrien Schopfer, Julien Omlin, Pierre Esseiva, Etienne L.M. Vermeirssen, Olivier Delémont, et Luiz F. De Alencastro. 2014. « Effect of water velocity on the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) by silicone rubber (SR) and low-density polyethylene (LDPE) passive samplers: An assessment of the efficiency of performance reference compounds (PRCs) in river-like flow conditions ». *Science of The Total Environment* 499 (novembre): 319-26. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.047>.
- Eugster, Werner, George Kling, Tobias Jonas, Joseph P. McFadden, Alfred Wüest, Sally MacIntyre, et F. Stuart Chapin. 2003. « CO<sub>2</sub> Exchange between Air and Water in an Arctic Alaskan and Midlatitude Swiss Lake: Importance of Convective Mixing ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108 (D12): 4362. <https://doi.org/10.1029/2002JD002653>.
- Falconer, Renee L, et Terry F Bidleman. 1994. « Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution ». *Atmospheric Environment* 28 (3): 547-54.
- Fang, Meng-Der, Fung-Chi Ko, Joel E Baker, et Chon-Lin Lee. 2008. « Seasonality of diffusive exchange of polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene across the air–sea interface of Kaohsiung Harbor, Taiwan ». *Science of the total environment* 407 (1): 548-65.
- Fang, Meng-Der, Chon-Lin Lee, Jheng-Jie Jiang, Fung-Chi Ko, et Joel E Baker. 2012. « Diffusive exchange of PAHs across the air–water interface of the Kaohsiung Harbor lagoon, Taiwan ». *Journal of environmental management* 110: 179-87.

- Fernandez, Loretta A, Wenjian Lao, Keith A Maruya, et Robert M Burgess. 2014. « Calculating the diffusive flux of persistent organic pollutants between sediments and the water column on the Palos Verdes Shelf Superfund Site using polymeric passive samplers ». *Environmental science & technology* 48 (7): 3925-34.
- Fernández, Pilar, Guillem Carrera, et JoanO. Grimalt. 2005. « Persistent Organic Pollutants in Remote Freshwater Ecosystems ». *Aquatic Sciences* 67 (3): 263-73. <https://doi.org/10.1007/s00027-005-0747-8>.
- Fisson, C. 2016. « Imprégnation des cours d'eau haut-normands par les PCB ». GIP Seine-Aval
- France, RL. 1995. « Carbon-13 enrichment in benthic compared to planktonic algae: foodweb implications ». *Marine ecology progress series* 124: 307-12.
- France, Robert L. 1995. « Differentiation between littoral and pelagic food webs in lakes using stable carbon isotopes ». *Limnology and Oceanography* 40 (7): 1310-13.
- Fuoco, Roger, M Perla Colombini, Alessio Ceccarini, et Carlo Abete. 1996. « Polychlorobiphenyls in Antarctica ». *Microchemical journal* 54 (4): 384-90.
- Furukawa, Kensuke. 1982. « Microbial degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) ». *Biodegradation and detoxification of environmental pollutants*, 33-57.
- Galassi, S, S Valsecchi, et GA Tartari. 1997. « The distribution of PCB's and chlorinated pesticides in two connected Himalayan lakes ». *Water, Air, and Soil Pollution* 99 (1-4): 717-25.
- Gevao, Bondi, John Hamilton-Taylor, et Kevin C Jones. 1998. « Polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to and exchange at the air-water interface of Esthwaite Water, a small lake in Cumbria, UK ». *Environmental Pollution* 102 (1): 63-75.
- Gevao, Bondi, John Hamilton-Taylor, et Kevin C Jones. 2000. « Towards a complete mass balance and model for PCBs and PAHs in a small rural lake, Cumbria UK ». *Limnology and oceanography* 45 (4): 881-94.
- Gewurtz, Sarah B, Satyendra P Bhavsar, et Rachael Fletcher. 2011. « Influence of fish size and sex on mercury/PCB concentration: importance for fish consumption advisories ». *Environment international* 37 (2): 425-34.
- Giesy, John P, et Kurunthachalam Kannan. 1998. « Dioxin-like and non-dioxin-like toxic effects of polychlorinated biphenyls (PCBs): implications for risk assessment ». *Critical reviews in toxicology* 28 (6): 511-69.
- Gillooly, James F, James H Brown, Geoffrey B West, Van M Savage, et Eric L Charnov. 2001. « Effects of size and temperature on metabolic rate ». *science* 293 (5538): 2248-51.
- Gobas, Frank APC, et Donald MacKay. 1987. « Dynamics of hydrophobic organic chemical bioconcentration in fish ». *Environmental Toxicology and Chemistry* 6 (7): 495-504.
- Gobas, Frank APC, John B Wilcockson, Ronald W Russell, et G Douglas Haffner. 1999. « Mechanism of biomagnification in fish under laboratory and field conditions ». *Environmental science & technology* 33 (1): 133-41.
- Gobas, Frank APC, Watze de Wolf, Lawrence P Burkhard, Eric Verbruggen, et Kathleen Plotzke. 2009. « Revisiting bioaccumulation criteria for POPs and PBT assessments ». *Integrated Environmental Assessment and Management* 5 (4): 624-37.
- Gobas, Frank APC, et Xin Zhang. 1992. « Measuring bioconcentration factors and rate constants of chemicals in aquatic organisms under conditions of variable water concentrations and short exposure time ». *Chemosphere* 25 (12): 1961-71.
- Gobas, Frank APC, Xin Zhang, et Ralph Wells. 1993. « Gastrointestinal magnification: the mechanism of biomagnification and food chain accumulation of organic chemicals ». *Environmental Science & Technology* 27 (13): 2855-63.
- Goerke, Helmut, et Kurt Weber. 2001. « Species-specific elimination of polychlorinated biphenyls in estuarine animals and its impact on residue patterns ». *Marine environmental research* 51 (2): 131-49.

- Goerke, Helmut, Kurt Weber, Horst Bornemann, Sven Ramdohr, et Joachim Plötz. 2004. « Increasing levels and biomagnification of persistent organic pollutants (POPs) in Antarctic biota ». *Marine Pollution Bulletin* 48 (3-4): 295-302.
- Gorshkov, AG, OV Kustova, EV Dzyuba, Yu R Zakharova, SM Shishlyannikov, et VA Khutoryanskiy. 2017. « Polychlorinated Biphenyls in Lake Baikal Ecosystem ». *Chemistry for Sustainable Development* 25 (3): 255-64.
- Gorsky, Dimitry, Joseph Zydlewski, et David Basley. 2012. « Characterizing Seasonal Habitat Use and Diel Vertical Activity of Lake Whitefish in Clear Lake, Maine, as Determined with Acoustic Telemetry ». *Transactions of the American Fisheries Society* 141 (3): 761-71. <https://doi.org/10.1080/00028487.2012.675905>.
- Gouin, T, D Mackay, Kevin C Jones, T Harner, et Sandra N Meijer. 2004. « Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants ». *Environmental pollution* 128 (1-2): 139-48.
- Govarts, Eva, Nina Iszatt, Tomas Trnovec, Marijke de Cock, Merete Eggesbø, Lubica Palkovicova Murinova, Margot van de Bor, Mònica Guxens, Cécile Chevrier, et Gudrun Koppen. 2018. « Prenatal exposure to endocrine disrupting chemicals and risk of being born small for gestational age: Pooled analysis of seven European birth cohorts ». *Environment International* 115: 267-78.
- Greenwood, Richard, Graham Mills, et Bran Vrana. 2007. *Passive sampling techniques in environmental monitoring*. Vol. 48. Elsevier.
- Grimalt, Joan O, Pilar Fernandez, Lourdes Berdie, Rosa M Vilanova, Jordi Catalan, Roland Psenner, Rudolf Hofer, Peter G Appleby, Björn O Rosseland, et Leif Lien. 2001. « Selective trapping of organochlorine compounds in mountain lakes of temperate areas ». *Environmental Science & Technology* 35 (13): 2690-97.
- Guérin, Frédéric, Gwenaël Abril, Dominique Serça, Claire Delon, Sandrine Richard, Robert Delmas, Alain Tremblay, et Louis Varfalvy. 2007. « Gas transfer velocities of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in a tropical reservoir and its river downstream ». *Journal of Marine Systems* 66 (1-4): 161-72.
- Guiguer, KRRR, JD Reist, M Power, et JA Babaluk. 2002. « Using stable isotopes to confirm the trophic ecology of Arctic charr morphotypes from Lake Hazen, Nunavut, Canada ». *Journal of Fish Biology* 60 (2): 348-62.
- Guildford, SJ, DCG Muir, M Houde, MS Evans, KA Kidd, DM Whittle, K Drouillard, X Wang, MR Anderson, et CR Bronte. 2008. « PCB concentrations in lake trout (*Salvelinus namaycush*) are correlated to habitat use and lake characteristics ». *Environmental science & technology* 42 (22): 8239-44.
- Guo, Jiehong, Kevin Romanak, Stephen Westenbroek, An Li, Russell G Kreis Jr, Ronald A Hites, et Marta Venier. 2017. « Updated polychlorinated biphenyl mass budget for Lake Michigan ». *Environmental science & technology* 51 (21): 12455-65.
- Guzzella, Licia Maria, Stefano Novati, Nadia Casatta, Claudio Roscioli, Lucia Valsecchi, Andrea Binelli, Marco Parolini, Nicola Solcà, Roberta Bettinetti, et Marina Manca. 2018. « Spatial and temporal trends of target organic and inorganic micropollutants in Lake Maggiore and Lake Lugano (Italian-Swiss water bodies): contamination in sediments and biota ». *Hydrobiologia*, 1-20.
- Guzzella, Licia, Claudio Roscioli, et Andrea Binelli. 2008. « Contamination by polybrominated diphenyl ethers of sediments from the Lake Maggiore basin (Italy and Switzerland) ». *Chemosphere* 73 (10): 1684-91.
- Han, Jie, Wei Qiu, Saumya Tiwari, Rohit Bhargava, Wei Gao, et Baoshan Xing. 2015. « Consumer-grade polyurethane foam functions as a large and selective absorption sink for bisphenol A in aqueous media ». *Journal of Materials Chemistry A* 3 (16): 8870-81.
- Hao, Yanfen, Yingming Li, Xu Han, Thanh Wang, Ruiqiang Yang, Pu Wang, Ke Xiao, Wenjuan Li, Huili Lu, et Jianjie Fu. 2019. « Air monitoring of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl

- ethers and organochlorine pesticides in West Antarctica during 2011–2017: Concentrations, temporal trends and potential sources ». *Environmental Pollution* 249: 381-89.
- Hardy, John T. 1982. « The sea surface microlayer: biology, chemistry and anthropogenic enrichment ». *Progress in Oceanography* 11 (4): 307-28.
- Hare, Jeffrey E, Christopher W Fairall, Wade R McGillis, James B Edson, Brian Ward, et Rik Wanninkhof. 2004. « Evaluation of the National Oceanic and Atmospheric Administration/Coupled-Ocean Atmospheric Response Experiment (NOAA/COARE) air-sea gas transfer parameterization using GasEx data ». *Journal of Geophysical Research: Oceans* 109 (C8).
- Harner, Tom, Mahiba Shoeib, Miriam Diamond, Gary Stern, et Bruno Rosenberg. 2004. « Using Passive Air Samplers To Assess Urban–Rural Trends for Persistent Organic Pollutants. 1. Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides ». *Environmental Science & Technology* 38 (17): 4474-83. <https://doi.org/10.1021/es040302r>.
- Harrad, Stuart. 2001. *Persistent organic pollutants: Environmental behaviour and pathways of human exposure*. Springer Science & Business Media.
- Harrison, EL, F Veron, DT Ho, MC Reid, Philip Orton, et WR McGillis. 2012. « Nonlinear interaction between rain-and wind-induced air-water gas exchange ». *Journal of Geophysical Research: Oceans* 117 (C3).
- Hastie, TJ, et RJ Tibshirani. 1990. *Generalized Additive Models*. Vol. 43. CRC Press.
- Haukås, Marianne, Urs Berger, Haakon Hop, Bjørn Gulliksen, et Geir W Gabrielsen. 2007. « Bioaccumulation of per-and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in selected species from the Barents Sea food web ». *Environmental Pollution* 148 (1): 360-71.
- Hawker, Darryl W, et Des W Connell. 1988. « Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners ». *Environmental science & technology* 22 (4): 382-87.
- Hazrati, Sadegh, et Stuart Harrad. 2007. « Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Factors influencing sampling rates ». *Chemosphere* 67 (3): 448-55.
- Hebert, Craig E, et Karen A Keenleyside. 1995. « To normalize or not to normalize? Fat is the question ». *Environmental Toxicology and Chemistry* 14 (5): 801-7.
- Hennig, Bernhard, Bruce D Hammock, Rabih Slim, Michal Toborek, Viswanathan Saraswathi, et Larry W Robertson. 2002. « PCB-induced oxidative stress in endothelial cells: modulation by nutrients ». *International journal of hygiene and environmental health* 205 (1-2): 95-102.
- Herkert, Nicholas J, Scott N Spak, Austen Smith, Jasmin K Schuster, Tom Harner, Andres Martinez, et Keri C Hornbuckle. 2018. « Calibration and evaluation of PUF-PAS sampling rates across the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network ». *Environmental Science: Processes & Impacts* 20: 210-219.
- Hertz-Picciotto, Irva, Todd A Jusko, Eric J Willman, Rebecca J Baker, Jean A Keller, Stuart W Teplin, et M Judith Charles. 2008. « A Cohort Study of in Utero Polychlorinated Biphenyl (PCB) Exposures in Relation to Secondary Sex Ratio ». *Environmental Health : A Global Access Science Source* 7 (juillet): 37-37. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-7-37>.
- Higbie, Ralph. 1935. « The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure ». *Trans. AIChE* 31: 365-89.
- Hites, Ronald A, et Thomas M Holsen. 2019. « Temporal trends of PCBs and DDTs in Great Lakes fish compared to those in air ». *Science of The Total Environment* 646: 1413-18.
- Ho, David T., William E. Asher, Larry F. Bliven, Peter Schlosser, et Elizabeth L. Gordan. 2000. « On mechanisms of rain-induced air-water gas exchange ». *Journal of Geophysical Research: Oceans* 105 (C10): 24045-57. <https://doi.org/10.1029/1999JC000280>.
- Ho, David T, Christopher J Zappa, Wade R McGillis, Larry F Bliven, Brian Ward, John WH Dacey, Peter Schlosser, et Melissa B Hendricks. 2004. « Influence of rain on air-sea gas exchange: Lessons from a model ocean ». *Journal of Geophysical Research: Oceans* 109 (C8).
- Hornbuckle, K. C., D. R. Achman, et S. Eisenreich. 1993. *J. Environ. Sci. Technol.* 27: 96.

- Hornbuckle, Keri C, Daniel L Carlson, Deborah L Swackhamer, Joel E Baker, et Steven J Eisenreich. 2006. « Polychlorinated biphenyls in the Great Lakes ». In *Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes*, 13-70. Springer.
- Hornbuckle, Keri C., Jeff D. Jeremiason, Clyde W. Sweet, et Steven J. Eisenreich. 1994. « Seasonal Variations in Air-Water Exchange of Polychlorinated Biphenyls in Lake Superior ». *Environmental Science & Technology* 28 (8): 1491-1501. <https://doi.org/10.1021/es00057a018>.
- Hornbuckle, Keri C, Clyde W Sweet, Roger F Pearson, Deborah L Swackhamer, et Steven J Eisenreich. 1995. « Assessing annual water-air fluxes of polychlorinated biphenyls in Lake Michigan ». *Environmental science & technology* 29 (4): 869-77.
- Horri, Khaled, Sébastien Alfonso, Xavier Cousin, Catherine Munsch, Véronique Loizeau, Salima Aroua, Marie-Laure Bégout, et Bruno Ernande. 2018. « Fish life-history traits are affected after chronic dietary exposure to an environmentally realistic marine mixture of PCBs and PBDEs ». *Science Of The Total Environment* 610: 531-45.
- Houde, Magali, Derek CG Muir, Karen A Kidd, Stephanie Guildford, Ken Drouillard, Marlene S Evans, Xiaowa Wang, D Michael Whittle, Doug Haffner, et Hedy Kling. 2008. « Influence of lake characteristics on the biomagnification of persistent organic pollutants in lake trout food webs ». *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 27 (10): 2169-78.
- Huckins, James N, Kees Booij, Walter L Cranor, David A Alvarez, Robert W Gale, Michael E Bartkow, Gary L Robertson, Randal C Clark, Roger E Stewart, et NERL EPA. 2005. « Fundamentals of the use of performance reference compounds (PRCs) in passive samplers ». In , 1-24.
- Hung, Hayley, Athanasios A Katsoyiannis, Eva Brorström-Lundén, Kristin Olafsdottir, Wenche Aas, Knut Breivik, Pernilla Bohlin-Nizzetto, Arni Sigurdsson, Hannele Hakola, et Rossana Bossi. 2016. « Temporal trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) ». *Environmental Pollution* 217: 52-61.
- IARC. 2016. « IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyls ».
- INERIS. 2011. « Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB), DRC-11-118962-11081A, 89 p. » <http://rsde.ineris.fr/>.
- Iwata, Hisato, Shinsuke Tanabe, Norio Sakai, et Ryo Tatsukawa. 1993. « Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate ». *Environmental Science & Technology* 27 (6): 1080-98.
- Jacquet. 2019. « Annual survey of the fish community of Lake Bourget ». *Suivi environnemental des eaux du lac du Bourget pour l'année 2018 Rapport INRA-CISALB-CALB*: 179.
- Jacquet, S., D. Barbet, C. Barbier, S. Cachera, M. Colon, L. Espinat, C. Girel, J. Guillard, V. Hamelet, J.C., et Hustache, D. Lacroix, L. Laine, B. Leberre, J. Neasat, G. Paolini, M. Perga, P. Perney, F. Rimet. 2009. « Suivi environnemental des eaux du lac du Bourget pour l'année 2008. »
- . 2018. « Suivi environnemental des eaux du lac du Bourget pour l'année 2017. »
- Jähne, Bernd, Karl Otto Münnich, Rainer Böisinger, Alfred Dutzi, Werner Huber, et Peter Libner. 1987. « On the parameters influencing air-water gas exchange ». *Journal of Geophysical Research: Oceans* 92 (C2): 1937-49. <https://doi.org/10.1029/JC092iC02p01937>.
- Jeffery, CD, IS Robinson, et DK Woolf. 2010. « Tuning a physically-based model of the air-sea gas transfer velocity ». *Ocean Modelling* 31 (1-2): 28-35.
- Jenjan, Hussain BB, Monica Garduño-Paz, Felicity A Huntingford, et Colin E Adams. 2017. « Gill development in sympatric morphs of Arctic charr from Loch Awe, Scotland: A hidden physiological cost of macrobenthos feeding? » *Ecology of Freshwater Fish*.
- Jenny, Jean-Philippe. 2013. « Réponses des grands lacs périalpins aux pressions anthropiques et climatiques récentes: reconstitutions spatio-temporelles à partir d'archives sédimentaires ».
- Jeremiason, Jeff D., Steven J. Eisenreich, Michael J. Paterson, Ken G. Beaty, Robert Hecky, et James J. Elser. 1999. « Biogeochemical cycling of PCBs in lakes of variable trophic status: A paired-lake

- experiment ». *Limnology and Oceanography* 44 (2): 889-902. [https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.3\\_part\\_2.0889](https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.3_part_2.0889).
- Jeremiason, Jeff D, Keri C Hornbuckle, et Steven J Eisenreich. 1994. « PCBs in Lake Superior, 1978-1992: decreases in water concentrations reflect loss by volatilization ». *Environmental science & technology* 28 (5): 903-14.
- Jessup, AT, Christopher J Zappa, et Harry Yeh. 1997. « Defining and quantifying microscale wave breaking with infrared imagery ». *Journal of Geophysical Research: Oceans* 102 (C10): 23145-53.
- Jobling, M, SJS Johansen, H Foshaug, IC Burkow, et EH Jørgensen. 1998. « Lipid dynamics in anadromous Arctic charr, *Salvelinus alpinus* (L.): seasonal variations in lipid storage depots and lipid class composition ». *Fish Physiology and Biochemistry* 18 (3): 225-40.
- Johnson, Glenn W., III Quensen John F., Jeffrey R. Chiarenzelli, et M. Coreen Hamilton. 1964. « 10 - Polychlorinated Biphenyls ». In *Environmental Forensics*, édité par Robert D. Morrison et Brian L. Murphy, 187-225. Burlington: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012507751-4/50032-X>.
- Johnson, MT. 2010. « A numerical scheme to calculate temperature and salinity dependent air-water transfer velocities for any gas ». *Ocean Science* 6 (4): 913.
- Johnston, Thomas A, Aaron T Fisk, D Michael Whittle, et Derek CG Muir. 2002. « Variation in organochlorine bioaccumulation by a predatory fish; gender, geography, and data analysis methods ». *Environmental science & technology* 36 (20): 4238-44.
- Jørgensen, Even H, Bjørn E Bye, et Malcolm Jobling. 1999. « Influence of nutritional status on biomarker responses to PCB in the Arctic charr (*Salvelinus alpinus*) ». *Aquatic Toxicology* 44 (4): 233-44.
- Jørgensen, Even H, Hanne Foshaug, Patrik Andersson, Ivan C Burkow, et Malcolm Jobling. 2002. « Polychlorinated biphenyl toxicokinetics and P4501A responses in anadromous Arctic charr during winter emaciation ». *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 21 (8): 1745-52.
- Jørgensen, Even H, Mathilakath M Vijayan, Jan-Eirik A Killie, Neelakanteswar Aluru, Øyvind Aas-Hansen, et Alec Maule. 2006. « Toxicokinetics and effects of PCBs in Arctic fish: a review of studies on Arctic charr ». *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 69 (1-2): 37-52.
- Jung, S, Ghassan Chebbo, C Lorgeoux, Bruno Tassin, Fabien Arnaud, Philippe Bonte, et T Winiarski. 2008. « Temporal evolution of urban wet weather pollution: analysis of PCB and PAH in sediment cores from Lake Bourget, France ». *Water Science and Technology* 57 (10): 1503-10.
- Jurado, Elena, Foday Jaward, Rainer Lohmann, Kevin C Jones, Rafel Simó, et Jordi Dachs. 2005. « Wet deposition of persistent organic pollutants to the global oceans ». *Environmental Science & Technology* 39 (8): 2426-35.
- Jurado, Elena, José-Manuel Zaldívar, Dimitar Marinov, et Jordi Dachs. 2007. « Fate of persistent organic pollutants in the water column: Does turbulent mixing matter? » *Marine Pollution Bulletin* 54 (4): 441-51.
- Kahilainen, Kimmo K, Stephen M Thomas, Elina KM Nystedt, Ossi Keva, Tommi Malinen, et Brian Hayden. 2017. « Ecomorphological divergence drives differential mercury bioaccumulation in polymorphic European whitefish (*Coregonus lavaretus*) populations of subarctic lakes ». *Science of the Total Environment* 599: 1768-78.
- Kallenborn, Roland, Rolf Ottesen, Geir Gabrielsen, Corinna Schrum, Anita EVenseth, Anders Ruus, Halfdan Benjaminsen, et al. 2010. *PCB på Svalbard*.
- Kelly, Barry C, Frank APC Gobas, et Michael S McLachlan. 2004. « Intestinal absorption and biomagnification of organic contaminants in fish, wildlife, and humans ». *Environmental Toxicology and Chemistry* 23 (10): 2324-36.

- Khairy, Mohammed A., et Rainer Lohmann. 2014. « Field calibration of low density polyethylene passive samplers for gaseous POPs ». *Environmental Science: Processes & Impacts* 16 (3): 414-21. <https://doi.org/10.1039/C3EM00493G>.
- Kidd, KA, RH Hesslein, BJ Ross, K Koczanski, GR Stephens, et Derek CG Muir. 1998. « Bioaccumulation of organochlorines through a remote freshwater food web in the Canadian Arctic ». *Environmental pollution* 102 (1): 91-103.
- Kidd, KA, DW Schindler, RH Hesslein, et DCG Muir. 1995. « Correlation between stable nitrogen isotope ratios and concentrations of organochlorines in biota from a freshwater food web ». *Science of the Total Environment* 160: 381-90.
- Kiriluk, Richard M, Mark R Servos, D Michael Whittle, Gilbert Cabana, et Joseph B Rasmussen. 1995. « Using ratios of stable nitrogen and carbon isotopes to characterize the biomagnification of DDE, mirex, and PCB in a Lake Ontario pelagic food web ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 52 (12): 2660-74.
- Kiuru, Petri. 2019. « Modeling CO2 emissions from boreal lakes in present and future ». *JYU dissertations*.
- Kobayashi, Jun, Yuki Imuta, Tomohiro Komorita, Katsumasa Yamada, Hiroshi Ishibashi, Fumitaka Ishihara, Naoya Nakashima, Jun Sakai, Koji Arizono, et Minoru Koga. 2015. « Trophic magnification of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in an estuarine food web of the Ariake Sea, Japan ». *Chemosphere* 118: 201-6.
- Kodavanti, PR, et HA Tilson. 1997. « Structure-activity relationships of potentially neurotoxic PCB congeners in the rat. » *Neurotoxicology* 18 (2): 425-41.
- Kooijman, SALM, et RJF Van Haren. 1990. « Animal energy budgets affect the kinetics of xenobiotics ». *Chemosphere* 21 (4-5): 681-93.
- Kowalski, Brandon M, James J Willacker, Christian E Zimmerman, et Collin A Eagles-Smith. 2014. « Mercury in fishes from Wrangell-St. Elias National Park and Preserve, Alaska ». 2331-1258. US Geological Survey.
- Kremer, James N., Scott W. Nixon, Betty Buckley, et Patrick Roques. 2003. « Technical note: Conditions for using the floating chamber method to estimate air-water gas exchange ». *Estuaries* 26 (4): 985-90. <https://doi.org/10.1007/BF02803357>.
- Lai, Te-Jen, Xianchen Liu, Yueliang Leon Guo, Nai-Wen Guo, Mei-Lin Yu, Chen-Chin Hsu, et Walter J Rogan. 2002. « A cohort study of behavioral problems and intelligence in children with high prenatal polychlorinated biphenyl exposure ». *Archives of general psychiatry* 59 (11): 1061-66.
- Larsson, Per, et Lennart Okla. 1987. « An attempt to measure the flow of chlorinated hydrocarbons, such as PCBs, from water to air in the field ». *Environmental Pollution* 44 (3): 219-25.
- LeBlanc, Gerald A. 1995. « Trophic-level differences in the bioconcentration of chemicals: implications in assessing environmental biomagnification ». *Environmental science & technology* 29 (1): 154-60.
- Lécrivain, Nathalie, Vincent Aurenche, Nathalie Cottin, Victor Frossard, et Bernard Clément. 2018. « Multi-contamination (heavy metals, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons) of littoral sediments and the associated ecological risk assessment in a large lake in France (Lake Bourget) ». *Science of the Total Environment* 619: 854-65.
- Lee, Robert GM, et Kevin C Jones. 1999. « The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a UK location ». *Environmental Science & Technology* 33 (5): 705-12.
- Li, Nanqin, Frank Wania, Ying D Lei, et Gillian L Daly. 2003. « A comprehensive and critical compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for selected polychlorinated biphenyls ». *Journal of physical and chemical reference data* 32 (4): 1545-90.
- Liss, P. S., et P. G. Slater. 1974. « Flux of Gases across the Air-Sea Interface ». *Nature* 247 (5438): 181-84. <https://doi.org/10.1038/247181a0>.

- Liss, Peter S, et Martin T Johnson. 2014. *Ocean-atmosphere interactions of gases and particles*. Springer.
- Liss, Peter S., et Liliane Merlivat. 1986. « Air-Sea Gas Exchange Rates: Introduction and Synthesis ». In *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, 113-27. Dordrecht: Springer Netherlands. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-4738-2\\_5](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-4738-2_5).
- Liu, Ying, Siyao Wang, Carrie A. McDonough, Mohammed Khairy, Derek C. G. Muir, Paul A. Helm, et Rainer Lohmann. 2016. « Gaseous and Freely-Dissolved PCBs in the Lower Great Lakes Based on Passive Sampling: Spatial Trends and Air-Water Exchange. » *Environmental Science & Technology* 50 (10): 4932-39. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04586>.
- Liu, Ying, Siyao Wang, Carrie A. McDonough, Mohammed Khairy, Derek Muir, et Rainer Lohmann. 2016. « Estimation of Uncertainty in Air-Water Exchange Flux and Gross Volatilization Loss of PCBs: A Case Study Based on Passive Sampling in the Lower Great Lakes. » *Environmental Science & Technology*, 50 (20): 10894-902. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02891>.
- Loganathan, Bommanna G, et Kurunthachalam Kannan. 1994. « Global organochlorine contamination trends: an overview ». *Ambio*, 187-91.
- Lohmann, Rainer. 2011. « Critical review of low-density polyethylene's partitioning and diffusion coefficients for trace organic contaminants and implications for its use as a passive sampler ». *Environmental science & technology* 46 (2): 606-18.
- Loizeau, EL, Stamatina MAKRI, Philippe ARPAGAU, Benoît FERRARI, Carmen CASADO-MARTINEZ, Tom BENEJAM, et Philippe MARCHAND. 2016. « Micropolluants métalliques et organiques dans les sédiments superficiels du léman (Metallic and organic micropolluants in the surface sediments of lake Geneva ». *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut, Campagne 2017*: 143-98.
- Lopes, Christelle, M-E Perga, A Peretti, M-C Roger, H Persat, et M Babut. 2011. « Is PCBs concentration variability between and within freshwater fish species explained by their contamination pathways? » *Chemosphere* 85 (3): 502-8.
- Lu, Guoqing, et Louis Bernatchez. 1999. « Correlated trophic specialization and genetic divergence in sympatric lake whitefish ecotypes (*Coregonus clupeaformis*): support for the ecological speciation hypothesis ». *Evolution* 53 (5): 1491-1505.
- Mackay, Donald., et Andrew T. K. Yeun. 1983. « Mass transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water ». *Environmental Science & Technology* 17 (4): 211-17. <https://doi.org/10.1021/es00110a006>.
- Madenjian, Charles P. 2011. « Sex effect on polychlorinated biphenyl concentrations in fish: a synthesis ». *Fish and Fisheries* 12 (4): 451-60.
- Madenjian, Charles P, Mark P Ebener, et Maria S Sepúlveda. 2015a. « PCB concentrations of lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*) vary by sex ». *Journal of Great Lakes Research* 41 (4): 1185-90.
- . 2015b. « PCB concentrations of lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*) vary by sex ». *Journal of Great Lakes Research* 41 (4): 1185-90.
- Madenjian, Charles P, Candy S Schrank, Linda J Begnoche, Robert F Elliott, et Richard T Quintal. 2010. « Sexual difference in PCB concentrations of coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) ». *Science of the total environment* 408 (7): 1719-24.
- Marçais, Johanna. 2017. Thèse : « Transferts des polluants organiques persistants de l'atmosphère aux milieux aquatiques de montagne ».
- Marino, Roxanne, et Robert W Howarth. 1993. « Atmospheric oxygen exchange in the Hudson River: Dome measurements and comparison with other natural waters ». *Estuaries* 16 (3): 433-45.
- Mariotti, André. 1983. « Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural <sup>15</sup>N abundance measurements ». *Nature* 303 (5919): 685.
- Matthews, Cory J. D., Vincent L. St.Louis, et Raymond H. Hesslein. 2003. « Comparison of Three Techniques Used To Measure Diffusive Gas Exchange from Sheltered Aquatic Surfaces ». *Environmental Science & Technology* 37 (4): 772-80. <https://doi.org/10.1021/es0205838>.

- McGillis, Wade R, JB Edson, JE Hare, et CW Fairall. 2001. « Direct covariance air-sea CO<sub>2</sub> fluxes ». *Journal of Geophysical Research: Oceans* 106 (C8): 16729-45.
- McKenna, Sean P. 2000. Thèse: « Free-surface turbulence and air-water gas exchange ».
- Meijer, Sandra N, Jordi Dachs, Pilar Fernandez, Luís Camarero, Jordi Catalan, Sabino Del Vento, Barend Van Drooge, Elena Jurado, et Joan O Grimalt. 2006. « Modelling the dynamic air–water–sediment coupled fluxes and occurrence of polychlorinated biphenyls in a high altitude lake ». *Environmental pollution* 140 (3): 546-60.
- Meijer, Sandra N, Joan O Grimalt, Pilar Fernandez, et Jordi Dachs. 2009. « Seasonal fluxes and temperature-dependent accumulation of persistent organic pollutants in lakes: The role of internal biogeochemical cycling ». *Environmental pollution* 157 (6): 1815-22.
- Melymuk, Lisa, Pernilla Bohlin, Ondřej Sáňka, Karla Pozo, et Jana Klánová. 2014. « Current challenges in air sampling of semivolatile organic contaminants: sampling artifacts and their influence on data comparability ». *Environmental science & technology* 48 (24): 14077-91.
- Meyer, Torsten, et Frank Wania. 2008. « Organic contaminant amplification during snowmelt ». *Water Research* 42 (8–9): 1847-65. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.12.016>.
- Miller, Sondra M, Mark L Green, Joseph V DePinto, et Keri C Hornbuckle. 2001. « Results from the Lake Michigan mass balance study: concentrations and fluxes of atmospheric polychlorinated biphenyls and trans-nonachlor ». *Environmental science & technology* 35 (2): 278-85.
- Moeckel, Claudia, Tom Harner, Luca Nizzetto, Bo Strandberg, Anders Lindroth, et Kevin C Jones. 2009. « Use of depuration compounds in passive air samplers: Results from active sampling-supported field deployment, potential uses, and recommendations ». *Environmental science & technology* 43 (9): 3227-32.
- Morris, Steven, et John N Lester. 1994. « Behaviour and fate of polychlorinated biphenyls in a pilot wastewater treatment plant ». *Water Research* 28 (7): 1553-61.
- Munoz, Gabriel. 2015. Thèse: « Ecodynamique des composés poly-et perfluoroalkylés dans les écosystèmes aquatiques ».
- Murphy, Thomas J, et Charles P Rzeszutko. 1977. « Precipitation inputs of PCBs to Lake Michigan ». *Journal of Great Lakes Research* 3 (3-4): 305-12.
- Naffrechoux, E. 2015. « Incidence de l'exposition pré-et périnatale aux PCBs sur les capacités intellectuelles des enfants ». *Bulletin de veille scientifique de l'ANSES* 26: 24-27.
- Naffrechoux, E, Benoît FERRARI, Lyautey, et M-E Perga. 2017. « Quantification des effets de la restauration d'un écosystème lacustre contaminé par des polluants organiques persistants (pollution aux PCB du lac du Bourget) ». action 48 programme 2015 ZABR-Agence de l'eau RMC.
- Naffrechoux, Emmanuel, Nathalie Cottin, Cécile Pignol, Fabien Arnaud, Jean-Philippe Jenny, et Marie-Elodie Perga. 2015. « Historical Profiles of PCB in Dated Sediment Cores Suggest Recent Lake Contamination through the "Halo Effect" ». *Environmental Science & Technology* 49 (3): 1303-10. <https://doi.org/10.1021/es5043996>.
- Nakata, H, M Kawazoe, K Arizono, S Abe, T Kitano, H Shimada, W Li, et X Ding. 2002. « Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl residues in foodstuffs and human tissues from China: status of contamination, historical trend, and human dietary exposure ». *Archives of environmental contamination and toxicology* 43 (4): 0473-80.
- Needham, Trevor, Rayford B Payne, Kevin R Sowers, et Upal Ghosh. 2019. « Kinetics of PCB Microbial Dechlorination Explained by Freely Dissolved Concentration in Sediment Microcosms. » *Environmental Science & Technology* 53 (13): 7432-41.
- Nellier, Yann-Michel, Marie-Elodie Perga, Nathalie Cottin, Philippe Fanget, Emmanuel Malet, et Emmanuel Naffrechoux. 2015a. « Mass Budget in Two High Altitude Lakes Reveals Their Role as Atmospheric PCB Sinks ». *Science of the Total Environment* 511 (avril): 203-13.
- . 2015b. « Mass budget in two high altitude lakes reveals their role as atmospheric PCB sinks ». *Science of The Total Environment* 511 (avril): 203-13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.052>.

- Nightingale, Philip D, Gill Malin, Cliff S Law, Andrew J Watson, Peter S Liss, Malcolm I Liddicoat, Jacqueline Boutin, et Robert C Upstill-Goddard. 2000. « In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers ». *Global Biogeochemical Cycles* 14 (1): 373-87.
- Niimi, AJ, et BG Oliver. 1983. « Biological half-lives of polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in whole fish and muscle of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 40 (9): 1388-94.
- Nizzetto, Luca, Rosalinda Gioia, Jun Li, Katrine Borgå, Francesco Pomati, Roberta Bettinetti, Jordi Dachs, et Kevin C Jones. 2012. « Biological pump control of the fate and distribution of hydrophobic organic pollutants in water and plankton ». *Environmental science & technology* 46 (6): 3204-11.
- NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). 2016. « NOAA CoastWatch, Great Lakes node. »
- Noguera-Oviedo, Katia, et Diana S Aga. 2016. « Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment ». *Journal of hazardous materials* 316: 242-51.
- « Official journal of the European Union No 1881/2006 ». 2006.
- Ojala, Anne, Jessica López Bellido, Tiina Tulonen, Paula Kankaala, et Jussi Huotari. 2011. « Carbon gas fluxes from a brown-water and a clear-water lake in the boreal zone during a summer with extreme rain events ». *Limnology and Oceanography* 56 (1): 61-76.
- Oliveira, Tiago, Gregory Santacrose, Richard Coleates, Stephen Hale, Paula Zevin, et Barbara Belasco. 2011. « Concentrations of polychlorinated biphenyls in water from US Lake Ontario tributaries between 2004 and 2008 ». *Chemosphere* 82 (9): 1314-20.
- Olsson, Anders, Karlis Valters, et Sven Burreau. 2000. « Concentrations of organochlorine substances in relation to fish size and trophic position: a study on perch (*Perca fluviatilis* L.) ». *Environmental science & technology* 34 (23): 4878-86.
- Olsson, M, S Jensen, et L Reutergård. 1978. « Seasonal variation of PCB levels in fish: an important factor in planning aquatic monitoring programs ». *Ambio*, 66-69.
- « Opinion of the Scientific Panel on contaminants in the food chain related to the presence of non dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) in feed and food ». 2005. *EFSA Journal* 3 (11). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2005.284>.
- O'Reilly, Catherine M, Sapna Sharma, Derek K Gray, Stephanie E Hampton, Jordan S Read, Rex J Rowley, Philipp Schneider, John D Lenters, Peter B McIntyre, et Benjamin M Kraemer. 2015. « Rapid and highly variable warming of lake surface waters around the globe ». *Geophysical Research Letters* 42 (24): 10-773.
- Pagano, James J, Andrew J Garner, Daryl McGoldrick, Bernard S Crimmins, Philip K Hopke, Michael S Milligan, et Thomas M Holsen. 2017. « Age-Corrected Trends and Toxic Equivalence of PCDD/F and CP-PCBs in Lake Trout and Walleye From the Great Lakes: 2004-2014 ». *Environmental science & technology* 52 (2): 712-21.
- Park, Sangkyu, Michael T Brett, Anke Müller-Solger, et Charles R Goldman. 2004. « Climatic forcing and primary productivity in a subalpine lake: Interannual variability as a natural experiment ». *Limnology and Oceanography* 49 (2): 614-19.
- Patandin, Svati, Pieter C Dagnelie, PG Mulder, E Op de Coul, Juul E van der Veen, Nynke Weisglas-Kuperus, et PJ Sauer. 1999. « Dietary exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins from infancy until adulthood: A comparison between breast-feeding, toddler, and long-term exposure. » *Environmental health perspectives* 107 (1): 45-51.
- Paterson, Gord, Ken G Drouillard, Todd A Leadley, et G Doug Haffner. 2007. « Long-term polychlorinated biphenyl elimination by three size classes of yellow perch (*Perca flavescens*) ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 64 (9): 1222-33.

- Paterson, Gordon, Kenneth G Drouillard, et G Douglas Haffner. 2007. « PCB elimination by yellow perch (*Perca flavescens*) during an annual temperature cycle ». *Environmental science & technology* 41 (3): 824-29.
- Pauer, James J, Amy M Anstead, Wilson Melendez, Katherine W Taunt, et Russell G Kreis Jr. 2011. « Revisiting the Great Lakes Water Quality Agreement phosphorus targets and predicting the trophic status of Lake Michigan ». *Journal of Great Lakes Research* 37 (1): 26-32.
- Peltonen, Heikki, Päivi Ruokojärvi, Markku Korhonen, Hannu Kiviranta, Juha Flinkman, et Matti Verta. 2014. « PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in zooplankton in the Baltic Sea—Spatial and temporal shifts in the congener-specific concentrations ». *Chemosphere* 114: 172-80.
- Perga, Marie-Elodie, Stephen C Maberly, Jean-Philippe Jenny, Benjamin Alric, Cécile Pignol, et Emmanuel Naffrechoux. 2016. « A century of human-driven changes in the carbon dioxide concentration of lakes ». *Global Biogeochemical Cycles* 30 (2): 93-104.
- Perga, Marie-Elodie, Yann-Michel Nellier, Nathalie Cottin, Philippe Fanget, et Emmanuel Naffrechoux. 2017. « Bioconcentration may be favoured over biomagnification for fish PCB contamination in high altitude lakes ». *Inland Waters* 7 (1): 14-26.
- Perlinger, Judith A, David E Tobias, Patrick S Morrow, et Paul V Doskey. 2005. « Evaluation of novel techniques for measurement of air– water exchange of persistent bioaccumulative toxicants in Lake Superior ». *Environmental science & technology* 39 (21): 8411-19.
- Person-Le Ruyet, J. 1986. « Les besoins en oxygène des poissons marins et leur comportement en conditions hypoxiques ». *Revue bibliographique. Rapp. Intern. Ifremer Brest, DRV/86-04*.
- Peterson, Bruce J, et Brian Fry. 1987. « Stable isotopes in ecosystem studies ». *Annual review of ecology and systematics* 18 (1): 293-320.
- Petrick, Gert, Detlef E Schulz-Bull, Volker Martens, K Scholz, et Jan C Duinker. 1996. « An in-situ filtration/extraction system for the recovery of trace organics in solution and on particles tested in deep ocean water ». *Marine Chemistry* 54 (1): 97-105.
- Post, David M. 2002. « Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods, and assumptions ». *Ecology* 83 (3): 703-18.
- Pothoven, Steven A, et Thomas F Nalepa. 2006. « Feeding ecology of lake whitefish in Lake Huron ». *Journal of Great Lakes Research* 32 (3): 489-501.
- Pozo, Karla, Tom Harner, Mahiba Shoeib, Roberto Urrutia, Ricardo Barra, Oscar Parra, et Silvano Focardi. 2004. « Passive-Sampler Derived Air Concentrations of Persistent Organic Pollutants on a North–South Transect in Chile ». *Environmental Science & Technology* 38 (24): 6529-37. <https://doi.org/10.1021/es049065i>.
- prefecture de la Savoie. 2009. « arrêté préfectoral portant interdiction de la pêche en vue de la consommation et de la commercialisation des poissons ». [http://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/docs/PCB/arretes/2009/2009-09-07\\_AP73\\_Bourget.pdf](http://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/docs/PCB/arretes/2009/2009-09-07_AP73_Bourget.pdf).
- Project Eurorun. « Project Eurorun ». <https://freshproject-eurorun.jimdo.com/eurorun/project-eurorun/methods/>.
- Provini, A, S Galassi, L Guzzella, et G Valli. 1995. « PCB profiles in sediments of lakes Maggiore, Como and Garda (Italy) ». *Marine and freshwater research* 46 (1): 129-36.
- Quémerais, Bernadette, Claire Lemieux, et Ken R Lum. 1994. « Temporal variation of PCB concentrations in the St. Lawrence river (Canada) and four of its tributaries ». *Chemosphere* 28 (5): 947-59.
- Rantakari, Miitta, Jouni Heiskanen, Ivan Mammarella, Tiina Tulonen, Jessica Linnaluoma, Paula Kankaala, et Anne Ojala. 2015. « Different apparent gas exchange coefficients for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>: Comparing a brown-water and a clear-water lake in the boreal zone during the whole growing season ». *Environmental Science & Technology* 49 (19): 11388-94.
- Rasmussen, JB, DJ Rowan, DRS Lean, et JH Carey. 1990. « Food chain structure in Ontario lakes determines PCB levels in lake trout (*Salvelinus namaycush*) and other pelagic fish ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 47 (10): 2030-38.

- Read, Jordan S, David P Hamilton, Ankur R Desai, Kevin C Rose, Sally MacIntyre, John D Lenters, Robyn L Smyth, Paul C Hanson, Jonathan J Cole, et Peter A Staehr. 2012. « Lake-size dependency of wind shear and convection as controls on gas exchange ». *Geophysical Research Letters* 39 (9).
- Rigét, Frank, Anders Bignert, Birgit Braune, Jason Stow, et Simon Wilson. 2010. « Temporal trends of legacy POPs in Arctic biota, an update ». *Science of the Total Environment* 408 (15): 2874-84.
- Rosenfeld, Paul E., et Lydia G. H. Feng. 2011. « 16 - Emerging Contaminants ». In *Risks of Hazardous Wastes*. 215-22. Boston: William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7842-7.00016-7>.
- Rossmann, Ronald. 2006. « Results of the Lake Michigan Mass Balance Project: Polychlorinated Biphenyls Modeling Report ».
- Rowe, M. D., et J. A. Perlinger. 2012. « Micrometeorological measurement of hexachlorobenzene and polychlorinated biphenyl compound air-water gas exchange in Lake Superior and comparison to model predictions ». *Atmos. Chem. Phys.* 12 (10): 4607-17. <https://doi.org/10.5194/acp-12-4607-2012>.
- Ruiz-Aguilar, Graciela ML, José M Fernández-Sánchez, Refugio Rodríguez-Vázquez, et Héctor Poggi-Varaldo. 2002. « Degradation by white-rot fungi of high concentrations of PCB extracted from a contaminated soil ». *Advances in Environmental Research* 6 (4): 559-68.
- Rusina, Tatsiana P, Foppe Smedes, Martina Koblizkova, et Jana Klanova. 2009. « Calibration of silicone rubber passive samplers: experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties ». *Environmental science & technology* 44 (1): 362-67.
- Salmaso, Nico, Orlane Anneville, Dietmar Straile, et Pierluigi Viaroli. 2018. « European large perialpine lakes under anthropogenic pressures and climate change: present status, research gaps and future challenges ». *Hydrobiologia* 824 (1): 1-32.
- Sander, R. 2015. « Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent ». *Atmos. Chem. Phys.* 15 (8): 4399-4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>.
- Sandy, Andy L., Jia Guo, Robert J. Miskewitz, Wade R. McGillis, et Lisa A. Rodenburg. 2012. « Fluxes of Polychlorinated Biphenyls Volatilizing from the Hudson River, New York Measured Using Micrometeorological Approaches ». *Environmental Science & Technology* 46 (2): 885-91. <https://doi.org/10.1021/es203446w>.
- Schwarzenbach, René P, Philip M Gschwend, et Dieter M Imboden. 1993. *Environmental organic chemistry First edition*. John Wiley & Sons.
- . 2016. *Environmental organic chemistry, Third edition*. John Wiley & Sons.
- Sebacher, Daniel I, Robert C Harriss, et Karen B Bartlett. 1983. « Methane flux across the air-water interface: Air velocity effects ». *Tellus B* 35 (2): 103-9.
- Shahpoury, Pourya, Kimberly J Hageman, Christoph D Matthaei, Robert E Alumbaugh, et Michelle E Cook. 2014. « Increased concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in Alpine streams during annual snowmelt: investigating effects of sampling method, site characteristics, and meteorology ». *Environmental science & technology* 48 (19): 11294-301.
- Sharif, Abubaker, Emmanuel Tessier, Sylvain Bouchet, Mathilde Monperrus, Hervé Pinaly, et David Amouroux. 2013. « Comparison of Different Air–Water Gas Exchange Models to Determine Gaseous Mercury Evasion from Different European Coastal Lagoons and Estuaries ». *Water, Air, & Soil Pollution* 224 (7): 1606. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1606-1>.
- Sharma, Brij Mohan, Luca Nizzetto, Girija K. Bharat, Shresth Tayal, Lisa Melymuk, Ondřej Sáňka, Petra Přibyllová, Ondřej Audy, et Thorjørn Larssen. 2015. « Melting Himalayan glaciers contaminated by legacy atmospheric depositions are important sources of PCBs and high-molecular-weight PAHs for the Ganges floodplain during dry periods ». *Environmental Pollution* 206 (novembre): 588-96. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.012>.
- Shoeib, Mahiba, et Tom Harner. 2002. « Characterization and Comparison of Three Passive Air Samplers for Persistent Organic Pollutants ». *Environmental Science & Technology* 36 (19): 4142-51. <https://doi.org/10.1021/es020635t>.

- Simcik, Matt F, Thomas P Franz, Huixiang Zhang, et Steven J Eisenreich. 1998. « Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium ». *Environmental science & technology* 32 (2): 251-57.
- Simonnet-Laprade, Caroline. 2017. Thèse: « Ecodynamique des substances poly-et perfluoroalkylées (PFAS) dans les systèmes aquatiques: identification des sources en milieu urbain et évaluation du transfert trophique ».
- Singleton, Adelia. 2016. « Carbon Isotopes and Orbital Changes in Deep Water ».
- Sinkkonen, Seija, et Jaakko Paasivirta. 2000. « Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling ». *Chemosphere* 40 (9–11): 943-49. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00337-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00337-9).
- Siwertsson, Anna, Rune Knudsen, Colin E Adams, Kim Præbel, et Per-Arne Amundsen. 2013. « Parallel and non-parallel morphological divergence among foraging specialists in European whitefish (*Coregonus lavaretus*) ». *Ecology and Evolution* 3 (6): 1590-1602.
- Smedes, F., et K. Booij. 2012. *Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers*. ICES techniques in marine environmental sciences;no. 52. Copenhagen: International Council for the Exploration of the Sea. <http://edepot.wur.nl/244404>.
- Smedes, Foppe, Rinze W. Geertsma, Ton van der Zande, et Kees Booij. 2009. « Polymer–Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation ». *Environmental Science & Technology* 43 (18): 7047-54. <https://doi.org/10.1021/es9009376>.
- Sobek, Anna, Örjan Gustafsson, et Johan Axelman. 2003. « An Evaluation of the Importance of the sampling Step to the Total Analytical Variance—a Four-System Field based sampling Intercomparison study for hydrophobic organic contaminants in the surface waters of the open Baltic Sea ». *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry* 83 (3): 177-87.
- Sørmo, Eugen Gravningen, Maria Pettersvik Salmer, Bjørn Munro Jensen, Haakon Hop, Kine Bæk, Kit Maureen Kovacs, Christian Lydersen, Stig Falk-Petersen, Geir Wing Gabrielsen, et Elisabeth Lie. 2006. « Biomagnification of polybrominated diphenyl ether and hexabromocyclododecane flame retardants in the polar bear food chain in Svalbard, Norway ». *Environmental toxicology and chemistry* 25 (9): 2502-11.
- Squadrone, S, V Ciccotelli, Livio Favaro, T Scanzio, M Prearo, et MC Abete. 2014. « Fish consumption as a source of human exposure to perfluorinated alkyl substances in Italy: Analysis of two edible fish from Lake Maggiore ». *Chemosphere* 114: 181-86.
- Stow, Craig A. 1995. « Factors associated with PCB concentrations in Lake Michigan fish ». *Environmental science & technology* 29 (2): 522-27.
- Streets, Summer S, Scott A Henderson, Amber D Stoner, Daniel L Carlson, Matt F Simcik, et Deborah L Swackhamer. 2006. « Partitioning and bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan ». *Environmental Science & Technology* 40 (23): 7263-69.
- Swackhamer, Deborah L, Bruce D McVeety, et Ronald A Hites. 1988. « Deposition and evaporation of polychlorobiphenyl congeners to and from Siskiwit Lake, Isle Royale, Lake Superior ». *Environmental science & technology* 22 (6): 664-72.
- Tadonlécé, Rémy D. 2010. « Evidence of warming effects on phytoplankton productivity rates and their dependence on eutrophication status ». *Limnology and Oceanography* 55 (3): 973-82.
- Tanabe, Shinsuke. 1985. « Distribution, behavior and fate of PCBs in the marine environment ». *Journal of the Oceanographical Society of Japan* 41 (5): 358-70.
- Tanabe, Shinsuke, Hideo Hidaka, et Ryo Tatsukawa. 1983. « PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere ». *Chemosphere* 12 (2): 277-88.
- Tasdemir, Yücel, Nedim Vardar, Mustafa Odabasi, et Thomas M Holsen. 2004. « Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago ». *Environmental Pollution* 131 (1): 35-44.

- Thomann, Robert V. 1989. « Bioaccumulation model of organic chemical distribution in aquatic food chains ». *Environmental Science & Technology* 23 (6): 699-707. <https://doi.org/10.1021/es00064a008>.
- Thomas, R. L., J. P. Vernet, et R. Frank. 1983. « ΣDDT, PCBs, and HCB in the sediments of Lake Geneva and the upper Rhône River ». *Environmental Geology* 5 (3): 103-13. <https://doi.org/10.1007/BF02381268>.
- Thompson, Roy, Christian Kamenik, et Roland SCHMIDT. 2005. « Ultra-sensitive Alpine lakes and climate change ». *Journal of Limnology* 64 (2): 139-52.
- Totten, Lisa A, Steven J Eisenreich, et Paul A Brunciak. 2002. « Evidence for destruction of PCBs by the OH radical in urban atmospheres ». *Chemosphere* 47 (7): 735-46.
- Totten, Lisa A., Cari L. Gigliotti, John H. Offenberg, Joel E. Baker, et Steven J. Eisenreich. 2003. « Reevaluation of Air-Water Exchange Fluxes of PCBs in Green Bay and Southern Lake Michigan ». *Environmental Science & Technology* 37 (9): 1739-43. <https://doi.org/10.1021/es026093x>.
- Tranvik, Lars J, John A Downing, James B Cotner, Steven A Loiselle, Robert G Striegl, Thomas J Ballatore, Peter Dillon, Kerri Finlay, Kenneth Fortino, et Lesley B Knoll. 2009. « Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate ». *Limnology and oceanography* 54 (6part2): 2298-2314.
- Tuduri, Ludovic, Tom Harner, et Hayley Hung. 2006. « Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates ». *Environmental Pollution* 144 (2): 377-83.
- Ueno, Daisuke, Colin Darling, Mehran Alaei, Grazina Pacepavicius, Camilla Teixeira, Linda Campbell, Robert James Letcher, Åke Bergman, Göran Marsh, et Derek Muir. 2008. « Hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) in the abiotic environment: surface water and precipitation from Ontario, Canada ». *Environmental science & technology* 42 (5): 1657-64.
- Ulrich, Kendra Lyn. 2013. *Trophic ecology of Arctic char (Salvelinus alpinus L.) in the Cumberland Sound region of the Canadian Arctic*. University of Manitoba (Canada).
- UNEP. 2009. « Listing of POPs in the Stockholm Convention [WWW Document] ». <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs>.
- Urbaniak, Magdalena, et Edyta Kiedrzyńska. 2015. « Concentrations and toxic equivalency of polychlorinated biphenyls in Polish wastewater treatment plant effluents ». *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 95 (4): 530-35.
- US Environmental Protection Agency. 2000. « Methodology for deriving ambient water quality criteria for the protection of human health ».
- Vachon, Dominic, et Yves T Prairie. 2013. « The ecosystem size and shape dependence of gas transfer velocity versus wind speed relationships in lakes ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 70 (12): 1757-64.
- Vachon, Dominic, Yves T. Prairie, et Jonathan J. Cole. 2010. « The relationship between near-surface turbulence and gas transfer velocity in freshwater systems and its implications for floating chamber measurements of gas exchange ». *Limnology and Oceanography* 55 (4): 1723-32. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.4.1723>.
- Vander Zanden, M Jake, Gilbert Cabana, et Joseph B Rasmussen. 1997. « Comparing trophic position of freshwater fish calculated using stable nitrogen isotope ratios ( $\delta^{15}\text{N}$ ) and literature dietary data ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 54 (5): 1142-58.
- Vander Zanden, M Jake, et Joseph B Rasmussen. 1996. « A trophic position model of pelagic food webs: impact on contaminant bioaccumulation in lake trout ». *Ecological monographs* 66 (4): 451-77.
- Veith, Gilman D, David L DeFoe, et Barbara V Bergstedt. 1979. « Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish ». *Journal of the Fisheries Board of Canada* 36 (9): 1040-48.

- Venier, Marta, Alice Dove, Kevin Romanak, Sean Backus, et Ronald Hites. 2014. « Flame retardants and legacy chemicals in Great Lakes' water ». *Environmental science & technology* 48 (16): 9563-72.
- Vici Valco. s. d. « Vici support manual ». <https://www.vici.com/support/manuals/d2.pdf>.
- Vigano, L, S Galassi, et A Arillo. 1994. « Bioconcentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in rainbow trout caged in the river Po ». *Ecotoxicology and environmental safety* 28 (3): 287-97.
- Visini, Vivian. 2008. « Salmonidés du lac du Bourget : Etude de leur reproduction ».
- Vives, Ingrid, Joan O Grimalt, Jordi Catalan, Björn O Rosseland, et Rick W Battarbee. 2004. « Influence of altitude and age in the accumulation of organochlorine compounds in fish from high mountain lakes ». *Environmental science & technology* 38 (3): 690-98.
- Volta, Pietro, Paolo Tremolada, Maria Chiara Neri, Gianluigi Giussani, et Silvana Galassi. 2009. « Age-dependent bioaccumulation of organochlorine compounds in fish and their selective biotransformation in top predators from Lake Maggiore (Italy) ». *Water, air, and soil pollution* 197 (1-4): 193-209.
- Vrana, Branislav, Ian J. Allan, Richard Greenwood, Graham A. Mills, Ewa Dominiak, Katarina Svensson, Jesper Knutsson, et Gregory Morrison. 2005. « Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24 (10): 845-68. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>.
- Walker, Sherry L, et Frank APC Gobas. 1999. « An investigation of the application of the Canadian water quality guidelines ». *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 18 (6): 1323-28.
- Walters, David M, Ken M Fritz, Brent R Johnson, James M Lazorchak, et Frank H McCormick. 2008. « Influence of trophic position and spatial location on polychlorinated biphenyl (PCB) bioaccumulation in a stream food web ». *Environmental science & technology* 42 (7): 2316-22.
- Wania, F., et D. Mackay. 1996. « Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutant ». *Environmental science & technology* 30 (9): 390-96.
- Wania, Frank. 2003. « Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in polar regions ». *Environmental science & technology* 37 (7): 1344-51.
- Wanninkhof, Rik. 1992. « Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean ». *Journal of Geophysical Research: Oceans* 97 (C5): 7373-82. <https://doi.org/10.1029/92JC00188>.
- . 2014. « Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited ». *Limnology and Oceanography: Methods* 12 (6): 351-62.
- Wanninkhof, Rik, Jim Ledwell, et John Crusius. 1990. « Gas transfer velocities on lakes measured with sulfur hexafluoride ». In , 441-58. ASCE.
- Warenik-Bany, Malgorzata, Pawel Strucinski, et Jadwiga Piskorska-Pliszczynska. 2016. « Dioxins and PCBs in game animals: interspecies comparison and related consumer exposure ». *Environment international* 89: 21-29.
- Watson, Andrew J, Robert C Upstill-Goddard, et Peter S Liss. 1991. « Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique ». *Nature* 349 (6305): 145.
- Whitman, Walter G. 1962. « The two film theory of gas absorption ». *International Journal of Heat and Mass Transfer* 5 (5): 429-33. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(62\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(62)90032-7).
- Winneke, G., J. Walkowiak, et H. Lilienthal. 2002. « PCB-induced neurodevelopmental toxicity in human infants and its potential mediation by endocrine dysfunction ». *Toxicol* 181-182. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(02\)00274-3](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(02)00274-3).
- Wolf, Max, et Franz J Weissing. 2012. « Animal personalities: consequences for ecology and evolution ». *Trends in ecology & evolution* 27 (8): 452-61.
- Wurl, Oliver, Subramanian Karuppiyah, et Jeffrey Philip Obbard. 2006. « The role of the sea-surface microlayer in the air-sea gas exchange of organochlorine compounds ». *Science of the total environment* 369 (1): 333-43.

- Yao, Min, Zhongjian Li, Xingwang Zhang, et Lecheng Lei. 2014. « Polychlorinated biphenyls in the centralized wastewater treatment plant in a chemical industry zone: source, distribution, and removal ». *Journal of Chemistry* 2014.
- Zappa, C. J., W. E. Asher, et A. T. Jessup. 2001. « Microscale wave breaking and air-water gas transfer ». *Journal of Geophysical Research: Oceans* 106 (C5): 9385-91. <https://doi.org/10.1029/2000JC000262>.
- Zappa, Christopher J, WE Asher, AT Jessup, J Klinke, et SR Long. 2004. « Microbreaking and the enhancement of air-water transfer velocity ». *Journal of Geophysical Research: Oceans* 109 (C8).
- Zappa, Christopher J, David T Ho, Wade R McGillis, Michael L Banner, John WH Dacey, Larry F Bliven, Barry Ma, et Jeff Nystuen. 2009. « Rain-induced turbulence and air-sea gas transfer ». *Journal of Geophysical Research: Oceans* 114 (C7).
- Zhou, Chuanlong, James Pagano, Bernard A Crimmins, Philip K Hopke, Michael S Milligan, Elizabeth W Murphy, et Thomas M Holsen. 2018. « Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides concentration patterns and trends in top predator fish of Laurentian Great Lakes from 1999 to 2014 ». *Journal of Great Lakes Research* 44 (4): 716-24.

# Annexe 1

Science of the Total Environment 693 (2019) 133590



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)



## PCB mass budget in a perialpine lake undergoing natural decontamination in a context of global change



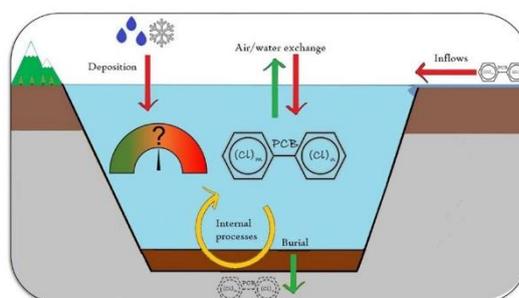
Thibault Masset\*, Nathalie Cottin, Christine Piot, Phillippe Fanget, Emmanuel Naffrechoux

Univ. Savoie Mont-Blanc, LCME, 73000 Chambéry, France

### HIGHLIGHTS

- A PCB mass budget was built for a french peri-alpine lake.
- Inputs, outputs and internal processes of PCBs were investigated and fluxes determined.
- Sediment burial and volatilization were responsible for the lake decontamination.
- The impacts of oligotrophication and global change on PCB dynamics were identified.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 June 2019  
Received in revised form 23 July 2019  
Accepted 24 July 2019  
Available online 29 July 2019

Editor: Damia Barcelo

#### Keywords:

Polychlorobiphenyls  
Peri-alpine lakes  
Mass budget  
Volatilization  
Oligotrophication  
Global change

### ABSTRACT

Despite the fact that PCB contamination of the global environment has been extensively studied in the last decades, the fate of these compounds in freshwater ecosystems is not fully understood and an important knowledge gap remains regarding the understanding of PCB dynamics and fate in perialpine lakes. This study relied on both field sampling performed and modeling to accurately identify the main fluxes involved in the PCB dynamics into the French perialpine Lake Bourget from 2013 to 2017. Our results show that the main inputs responsible for the PCB loading of the water column are tributaries inflows (~90%) rather than atmospheric inputs which could be related to the high catchment area over lake surface area ratio (i.e., 13). The main mechanism responsible for the lake natural decontamination was sediment burial (76%) due to the effect of the biological pump coupled with a high sedimentation rate. Volatilization represented 19% of the loss of PCBs from the water column and was mainly controlled by the high PCB concentration in water. These mechanisms are susceptible to be affected by the impact of the global change (increase of temperature, modification of the primary production rate) in the near future.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Lake PCB (polychlorobiphenyl) contamination has been extensively studied worldwide, and the mass budget was evaluated to highlight the

main fluxes driving the PCB dynamics in lakes. Many studies have investigated the American Great Lakes, which have been undergoing important PCB contamination since the 1970s. The PCB mass budget for Lake Michigan shows that the most important flux responsible for decontamination was volatilization followed by sedimentation (Rossmann, 2006; Guo et al., 2017a). The same pattern was observed in 1994 for Lake Superior (Jeremiason et al., 1994). In Europe, small rural Lake Cumbria

\* Corresponding author.

E-mail address: [Thibault.masset@univ-smb.fr](mailto:Thibault.masset@univ-smb.fr) (T. Masset).

(England) showed important PCB contamination resulting from surface water runoff. The mass budget indicated that a large part of the decontamination was due to outflow and volatilization (Gevao et al., 2000). The same conclusion was drawn for several high-altitude lakes (Grimalt et al., 2001; Nellier et al., 2015; Blais et al., 2001; Meijer et al., 2006). PCB mass budgets are based on a compilation of the measured and estimated fluxes to which uncertainties are inherently associated. Indeed, several fluxes (i.e., sediment resuspension and molecular diffusion at the air/water and sediment/water interfaces) are often modeled considering important uncertainties (Liu et al., 2016a; Totten et al., 2003). These uncertainties are related to the approximations of PCB quantification methods, analysis and partitioning constants (i.e., Henry's law constant and the octanol-water partition coefficient). The impacts of these uncertainties on the calculated fluxes should be identified and considered to build accurate PCB mass budgets.

PCB mass budgets are lake-dependent given that a lake's trophic and physical or chemical characteristics influence its contaminant flux. Although the American Great Lakes have been extensively studied and a few studies have focused on the particular case of high-altitude mountain lakes, information concerning medium-sized perialpine lakes remains scarce. A few studies have investigated Lake Geneva (France/Switzerland) (Corvi et al., 1985; Thomas et al., 1983; Loizeau et al., 2017) and Lake Maggiore, as well as Lake Lugano in Italy (Bettinetti et al., 2016; Guzzella et al., 2018), but PCB mass budgets were not obtained. These perialpine lakes are often used as resources for many activities (fishing, leisure sports, drinking water supply). In this context, it is of critical importance to identify the main fluxes driving PCB dynamics in such lakes. Lake Bourget (France) has similar physical and chemical characteristics to many other perialpine lakes contaminated with PCBs in Europe but greatly differs from the American Great Lakes. With a catchment area/lake surface area ratio of 13, a surface area/volume ratio of 12.3 and a residence time of 11 years, Lake Bourget is a medium-sized (44.5 km<sup>2</sup>) perialpine lake. It is currently considered meso-oligotrophic (Jacquet et al., 2018) (i.e., chlorophyll  $\alpha$  concentration = 3.3  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , total phosphorus concentration = 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  and total organic carbon concentration = 1.7  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). However, lake Bourget remains heavily contaminated with PCBs, and the water still exceeds the US-EPA recommended maximum concentration of 170  $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$  for the sum of the 7 indicator PCBs ( $\sum 7\text{PCBs}$ ) for the protection of aquatic wildlife.

To fill the knowledge gap regarding PCB dynamics in perialpine lakes, this study aimed to (i) establish a PCB mass budget to identify the main fluxes involved in the decontamination process and (ii) identify and accurately quantify the uncertainties associated with both measured and modeled PCB fluxes in Lake Bourget for the period of 2013–2017.

Our hypothesis was that volatilization and sediment burial were the main fluxes ruling the PCB decontamination process in Lake Bourget. Both flux intensities are susceptible to environmental factors. Indeed, as in many other perialpine lakes (Balvay and Laurent, 1990; Balvay, 1971; Morabito and Manca, 2013), Lake Bourget underwent a period of eutrophication and is currently facing reoligotrophication. Consequently, the diminution of primary production could impact the sedimentation flux of PCBs in Lake Bourget through the modification of the process of "biological pumping" (Galbán-Malagón et al., 2013; Nizzetto et al., 2012). Therefore, the oligotrophication of the lake could reduce the intensity of the flux of PCBs escaping the water column through settling and sediment burial. Alpine regions could be particularly affected by climate change with an exacerbated increase in temperature expected compared to the moderate increase in the northern hemisphere (Dumas, 2013). Hence, relatively small water bodies, such as perialpine lakes, could specifically experience increased water temperatures, as is already the case in Lake Bourget (Jacquet et al., 2018). This phenomenon will be amplified in the near future with perialpine lakes first affected by climate change. Since the volatilization flux of PCBs is dependent on the water temperature, an increase in the water

temperature could have an impact on the intensity of the volatilization flux. Therefore, in regards to the singular situation of perialpine lakes, this study considered (i) the impact of oligotrophication on the intensity of the settling and burial fluxes of PCBs and (ii) the impact of an increase in water temperature on the intensity of the volatilization flux of PCBs.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Study site

Lake Bourget is the largest natural lake in France, with a surface area of 44 km<sup>2</sup>, a length of 18 km, a width between 1.6 km and 3.5 km and a mean depth of 85 m (maximum: 145 m) (Fig. S1). Its main PCB source is the Tillet River running through the city of Aix les Bains. Lake Bourget was contaminated from 1930 to 1987 by an electrical transformer factory using Pyralène® (French equivalent for Aroclor®). Ever since, the PCBs contained in sediment have been slowly released into the lake and have spread throughout the whole water body. The PCB concentration could increase substantially to 250  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  during rain events, with up to 1500  $\text{g}\cdot\text{yr}^{-1}$  reaching the lake in that period (Cottin, 2015). Remediation measures have resulted in a decline in PCB input, but contamination still remains elevated today. The Terre-nue Canal and the Laysse River run through urbanized and industrialized areas and have been considered potential sources of PCBs for the lake (Fig. S1). As a direct consequence of climate change, an elevation of the water temperature in Lake Bourget has been highlighted since the first records. The average water temperature at 2 m depth was 13.0 °C in 1984 and rose constantly to 15.5 °C in 2017 (Jacquet et al., 2018). Following a period of eutrophication (1950–1990), Lake Bourget is currently on the way to oligotrophication (characterized by an increasing transparency: 3 m in 1981 and 6 m in 2017) (Jacquet et al., 2018).

### 2.2. Sampling

#### 2.2.1. Water sampling

Water from Lake Bourget was regularly sampled 5 times between May 2013 and March 2016 at an average depth of 5 m in the middle of the lake (point B, Fig. S3). Each time, 30 L was pumped and stored for 2 h at room temperature in a steel barrel until processing. Water from the Tillet River was sampled with a surface water automatic sampler (Portable sampler ISCO 3700, Ijinius®) for two and five weeks (in March–April 2014 and in October–November 2014, respectively) and enabled continuous suspended particulate matter (SPM) concentration determination for rainy ( $n = 4$ ) and dry ( $n = 5$ ) periods. A sediment trap was deployed alongside the automatic sampler to collect sufficient amounts of settling particles for integrative PCB concentration measurements. To ensure an exhaustive budget of PCB inputs through the Tillet River, three measurements of dissolved PCBs at the outlet were performed in 2017. A total of 60 L of water was pumped through precleaned glass fiber filters (GFF) (porosity 0.7  $\mu\text{m}$ , Whatman®) followed by precleaned polyethylene foam plugs (diameter = 20 mm,  $L = 100$  mm, Ecomesure®) for the adsorption and determination of dissolved PCBs. Water PCB concentrations from the Terre-Nue River and Laysse River were determined in 2014 and 2015 by the "Agence de l'eau RMC" (2008). Water samples from Lake Bourget were brought back to the laboratory and immediately pumped through precleaned (kiln-fired 2 h at 525 °C) GFF and C18 (Empore®) filters for the retention of particulate PCBs and dissolved PCBs, respectively. Every sample was wrapped in aluminum foil and stored at  $-16$  °C before analysis.

#### 2.2.2. Settling particles and sediment sampling

To evaluate the PCB settling rate, three experimental setups were performed from July 2016 to July 2017. An automated sediment trap (TECHNICAP® PPS6) was set at a depth of 40 m, 200 m from the coast (see S1). Two additional sediment traps were set up at 20 m depth, one at the same site as the automated trap and the other at the south

portion of the lake (GPS coordinates: 45.656°, 5.886°). They both operated in July 2016 and in October 2016, each time for an integrative period of one month. All settling particle samples ( $n = 6$ ) were stored in clean glass bottles at  $-16\text{ °C}$  before analysis.

Nine sediment cores were obtained using a gravity corer (UWITEC®) at five locations along a north-south transect in the lake ( $n = 4$  in May 2013 and  $n = 5$  in May 2015) (Fig. S3 in SI). The first centimeter of the core was collected and analyzed to determine the PCB concentration, as it represented the sedimentation of the last 2.5 years because the sedimentation rate of  $0.37\text{ cm}\cdot\text{yr}^{-1}$  in Lake Bourget is considered constant (Jenny, 2013). The PCB concentrations determined for these five locations were used for resuspension, sediment/water diffusion and sediment burial calculations.

### 2.2.3. Air sampling

The atmospheric bulk deposition flux was measured on the bank of Lake Bourget (GPS coordinates: 45.693°, 5.890°) positioned under the influence of the prevailing winds. Sampling was performed using a lab-designed stainless steel Owen gauge (surface =  $0.5\text{ m}^2$ ) equipped with a precleaned polyurethane foam (PUF) plug (diameter = 20 mm, L = 100 mm, Ecomasure®). Sixteen samples were collected, which enabled a follow-up period of 4 years from 2013 to 2016. The sampling of gaseous PCBs was performed with a precleaned PUF disk ( $\varnothing = 140\text{ mm}$ , H = 13 mm, Ecomasure®) housed in protective chambers as described by Harner et al. (2004) and deployed alongside the Owen gauge. After exposure, all PUFs were retrieved, wrapped in aluminum foil and stored at  $-16\text{ °C}$  before analysis. Samples ( $n = 9$ ) were collected by continuous follow up for a period of 3 years (2014–2016).

### 2.2.4. Fish sampling

Fish sampling was performed by professional fishermen year-round from 2013 to 2017 and was concerned with the two most emblematic fishes of Lake Bourget: the arctic char ( $n = 138$ ) and whitefish ( $n = 110$ ) used for human consumption (Masset et al., 2019). Due to their high lipid content, these species are susceptible to the bioaccumulation of large amounts of PCBs. Therefore, intensive fishing of these two species could represent a nonnegligible loss of PCBs from Lake Bourget.

## 2.3. Chemicals

Heptane, acetone, dichloromethane and methanol were of HPLC quality and purchased from Carlo Erba®. Anhydrous sodium sulfate was purchased from Fisher Chemical® (analytical reagent grade). Silica gel 60 (70–230 mesh) for column chromatography was purchased from Merck®. Copper was activated with 10 mL of 1 N sulfuric acid (Chimie Plus®) and then rinsed three times with Milli-Q® water to a neutral pH followed by rinses with acetone for water removal. A standard mixture of indicator PCB congeners (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) at  $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  in isooctane and the internal standard PCB116-d5 at  $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  in isooctane were purchased from Cluzeau Info Lab® (France).

## 2.4. PCB extraction and analysis

Prior to extraction, sediments were dried with anhydrous sodium sulfate and ground into fine powder. PCB 116-d5 was spiked before the extraction of all samples and used as an internal standard. Sediments, glass fiber filters, PUF plugs and PUF disks were extracted by an Accelerated Solvent Extractor (ASE 200 Dionex®) at  $100\text{ °C}$  and a pressure of 138 bar for 3 cycles with a mixture of acetone/dichloromethane (50:50 v/v). C18 filters were eluted with 10 mL of heptane/dichloromethane (80:20 v/v) followed by 10 mL of heptane/dichloromethane (98:2 v/v). The extraction and clean-up of fish samples are described elsewhere (Masset et al., 2019).

Prior to cleanup, only the sediment samples were treated with an acid-activated copper powder to remove sulfur. Then, all extracts were concentrated to 2 mL using a TurboVap® II and purified on an

SPE column loaded with 3 g of silica, eluted successively with 15 mL of a mixture of heptane/dichloromethane (98:2 v/v) and 10 mL of heptane/dichloromethane (80:20 v/v). Eluates were reconcentrated to 1 mL and passed through a  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  PTFE filter. They were evaporated near dryness with nitrogen and resuspended in  $100\text{ }\mu\text{L}$  of heptane for analysis. All PCB solutions were analyzed using a Clarus 580 gas chromatograph from Perkin-Elmer® with an Optima® HP-5-MS accent  $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$  nonpolar fused silica capillary column from Macherey-Nagel® coupled with a pulsed discharge detector in photoionization mode (Vici®). The samples were injected in splitless mode at  $300\text{ °C}$ . Helium was used as the carrier gas ( $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). After injection, the oven temperature was set to  $60\text{ °C}$  for 1 min and increased gradually at a rate of  $10\text{ °C}/\text{min}$  to  $240\text{ °C}$  and then at a rate of  $5\text{ °C}/\text{min}$  to  $320\text{ °C}$ , and then remained steady for 5 min.

## 2.5. Quality control

Quantification was ensured for the 7 indicator PCB congeners (PCBI = PCB28, 52, 101, 118, 153, 138, 180) as they represent approximately 50% of the compounds found in Pyralene® mixtures (Dargnat and Fisson, 2010). Calibration curves were established with authentic standards (Fig. S2). Extraction yields were determined from certified material (sediment) or from spiked material (water, air samples) (Table S1). Extraction yields were not used for correction, and normalization to PCB116-d5 values spiked before extraction accounted for extraction correction. Detection limits were determined as the mean response plus three times the standard deviation of procedural blanks for each PCB (Table S2). When appropriate, field blanks were subtracted from the sample concentrations to avoid false positives. Unless specified, every PCB concentration, flux and mass budget mentioned hereafter refer to  $\Sigma 7\text{PCB}_i$ .

## 2.6. Calculation

### 2.6.1. Air/water gaseous PCB exchange model

The net gas exchange of PCBs across the air–water interface,  $F_{aw}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ), is given by Eq. (1):

$$F_{aw} = K_{ol} \left( \frac{C_a}{H} - C_w \right) \quad (1)$$

where  $K_{ol}$  is the overall mass transfer coefficient ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $H$  is the temperature-corrected Henry's law coefficient (dimensionless), and  $C_a$  and  $C_w$  are the dissolved PCB concentrations ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) in air and water, respectively. A positive  $F_{aw}$  represented a net input of PCBs from the air into water, and a negative  $F_{aw}$  represents a net volatilization of PCBs. The Henry's law coefficient values ( $H$ ) presented in the literature can vary by two orders of magnitude. In this study,  $H$  values were collected from the compilation of Sander (2015). The minimum and maximum values were disregarded and mean  $\pm$  standard deviation values were obtained (Table S3) and used for air/water exchange calculations and propagation analysis.

More details regarding input parameter calculations for air/water exchange modeling (i.e.,  $K_{ol}$ ,  $H$ ,  $C_a$  and  $C_w$ ) are described in the Supporting Information.

### 2.6.2. Settling particle flow

The settling particle flow  $F_{sed}$  ( $\text{g}\cdot\text{yr}^{-1}$ ) was calculated as follows in Eq. (2):

$$F_{sed} = C_{sp} R_{sed85m} A_b \quad (2)$$

where  $F_{sed}$  is the PCB settling rate ( $\text{g}\cdot\text{yr}^{-1}$ ),  $C_{sp}$  is the mean PCB concentration of the settling particles ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),  $R_{sed85m}$  is the settling rate at the lake mean depth (85 m) ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ ), and  $A_b$  is the surficial sediment surface of lake Bourget ( $\text{m}^2$ ).

$Rsed_{85m}$  was calculated using Eq. (3) as recently proposed by Corcoran et al. (2018), suggesting that settling rates are related to depth, following a power-law relationship:

$$Rsed_x = 1.91x^{-0.90} \quad (3)$$

$Rsed_{40m}$  calculated with Eq. (3) (i.e.,  $0.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) was half of  $Rsed_{40m}$  experimentally determined from the sediment trap (i.e.,  $0.14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ ). This could be explained by (i) a much larger catchment area/lake surface area ratio in Lake Bourget (i.e., 13) compared to that of the American Great Lakes (Corcoran et al., 2018) (i.e., 1.8–3.37), which could result in higher suspended material loads to the lake (Corcoran et al., 2018) and (ii) a higher primary production rate enhanced by the important precipitation of calcium carbonate in summer (Vinçon-Leite et al., 2006). Therefore,  $Rsed_{85m}$  estimated from Eq. (3) was multiplied by a factor of 2 to offset this gap.

### 2.6.3. Tributary flows

The inflow of PCBs into Lake Bourget was due to three main sources, identified as the Leysse River, the Tillet River and Terre-Nue Canal.

PCBs entering the lake through the three tributaries could be estimated individually as follows in Eq. (4):

$$Fin_{Trib} = Cw_{Trib} * Qm_{Trib} * 365 \quad (4)$$

where  $Fin_{Trib}$  is the annual PCB input through the tributary,  $Cw_{Trib}$  is the total PCB concentration in the water at the tributary output ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $Qm_{Trib}$  is the water flow ( $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$ ) and  $t_{Trib}$  is the time of the experiment (d).

For the Tillet River, the fluxes were determined considering two distinct meteorological situations (i.e., dry and rainy weather), as inputs could be impacted by a change of flow and a change of water PCB concentration due to the remobilization of contaminated particles from the riverbed sediment.

### 2.6.4. Atmospheric deposition

PCB input by deposition onto the lake surface ( $F_{ad}$  in  $\text{ng} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) was calculated as follows in Eq. (5):

$$F_{ad} = F_a A_l \quad (5)$$

where  $F_a$  is the measured bulk deposition mean flux ( $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) deduced from the PUF collected in the Owen Gauge and  $A_l$  is the Lake surface area ( $\text{m}^2$ ).

### 2.6.5. Outflow

The Savières Canal was identified as the sole outlet for Lake Bourget water. PCB annually outflowing the lake through the Savières Canal,  $F_{out}$  ( $\text{g} \cdot \text{yr}^{-1}$ ), could be estimated using Eq. (6):

$$F_{out} = C_w * Q_m * 365 \quad (6)$$

where  $C_w$  is the mean total (dissolved + particulate) PCB concentration of the lake water ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $Q_m$  is the mean river flow ( $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$ ) and  $t$  (d) is the time of the experiment.

### 2.6.6. Output through fishing activity

The quantity of PCBs withdrawn from the lake via fishing ( $F_{fish}$  in  $\text{g} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) was estimated with Eq. (7):

$$F_{fish} = C_{fish} m_{fish} \quad (7)$$

where  $C_{fish}$  is the concentration in the fish filets ( $\text{ng} \cdot \text{gW} \cdot \text{W}^{-1}$ ) and  $m_{fish}$  is the mass of fish captured each year ( $\text{g} \cdot \text{yr}^{-1}$ ).

### 2.6.7. Sediment-water diffusion flux

Sediment-water diffusion flux,  $F_{sw}$  ( $\text{g} \cdot \text{yr}^{-1}$ ), was calculated using Eq. (8):

$$F_{sw} = [-V_{diff} (C_w - C_{wp})] A_b \quad (8)$$

where  $A_b$  is the surficial sediment surface ( $\text{m}^2$ ),  $C_w$  is the lake water-dissolved PCB concentration ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $C_{wp}$  is the pore water PCB dissolved concentration ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ), and  $V_{diff}$  is the estimated sediment-water exchange velocity ( $\text{m} \cdot \text{yr}^{-1}$ ). A positive  $F_{sw}$  value corresponds to a net flux of PCBs from the sediment to the water column. The sediment surface  $A_b$  was divided into five zones (zones I – V) of the same surface around the five sediment sampling locations along the north-south transect to account for heterogeneous sediment contamination (Fig. S3). More information about the calculation of  $V_{diff}$  and  $C_{wp}$  can be found in the SI.

### 2.6.8. Resuspension

The resuspension of PCBs from the surficial sediment,  $F_{res}$  ( $\text{g} \cdot \text{yr}^{-1}$ ), was calculated with Eq. (9):

$$F_{res} = C_s R_{res} A_b \quad (9)$$

where  $C_s$  is the surficial sediment PCB concentration ( $\text{g} \cdot \text{g}_{DW}^{-1}$ ),  $A_b$  is the lake sediment surface, and  $R_{res}$  ( $547 \text{ g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{yr}^{-1}$ ) is the resuspension rate estimated by Eadie et al. (1990) for lake Michigan. This value was used to calculate of  $F_{res}$  since the main parameters affecting resuspension rates (i.e., water column depth, wind speed, bioturbation) were relatively similar for both Lake Michigan and Lake Bourget.

### 2.6.9. Sediment burial flow

The sediment burial flow represents the quantity of PCBs being buried and no longer accessible for resuspension or bioturbation, as they are supposed to be permanently removed from the water column (Eisenreich, 1987).

The sediment burial flow was calculated with Eq. (10):

$$F_{sed} = C_s A_{acc} R_{sed(acc)}' \quad (10)$$

where  $C_s$  is the mean sediment PCB concentration ( $\text{g} \cdot \text{kg}_{DW}^{-1}$ ),  $A_{acc}$  is the surface of the bottom of the lake that allows sediment accumulation, calculated as described by Blais and Kalff (1995). The  $A_{acc}$  for lake Bourget was estimated to be  $11 \text{ km}^2$ .

$R_{sed(Aacc)}'$  is the converted accumulation rate ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) calculated with Eq. (11):

$$R_{sed(Aacc)}' = R_{sed(Aacc)} \rho_{sed} \quad (11)$$

where  $R_{sed(Aacc)}$  is the accumulation rate ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) previously measured at the deepest point of Lake Bourget (Jenny, 2013) and  $\rho_{sed}$  is the sediment density ( $\text{kg} \cdot \text{m}^3$ ).

### 2.6.10. Net PCB mass balance

The net PCB mass balance,  $F_{net}$  ( $\text{g} \cdot \text{yr}^{-1}$ ), was calculated with Eq. (12) by subtracting the outputs from the inputs without accounting for internal processes:

$$F_{net} = F_{trib} + F_{ad} - (F_{aw} + F_{sed} + F_{fish} + F_{out}) \quad (12)$$

A positive  $F_{net}$  means that the lake is accumulating PCBs, whereas a negative  $F_{net}$  shows a decrease in PCB contamination.

An appropriate conversion factor was applied to all fluxes to express the results in ( $\text{g} \Sigma 7\text{PCB}_i \cdot \text{yr}^{-1}$ ) to facilitate intercomparison.

### 2.6.11. Water inventory

The total mass of the PCBs in water  $I_{water}$  (g) was calculated as follows using Eq. (13):

$$I_{water} = C_w V_w \quad (13)$$

where  $C_w$  is the total (dissolved + particulate) PCB concentration in the lake water ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) and  $V_w$  is the volume of the lake water ( $3.6 \times 10^9 \text{ m}^3$ ).

### 2.6.12. Sediment inventory

The total mass of the PCBs in the surficial sediment,  $I_{sediment}$  (kg) (0–4 cm), was estimated with Eq. (14):

$$I_{sediment} = \sum_{i=1}^V 4(C_{s_i} \rho_{s_i}) \quad (14)$$

where  $C_{s_i}$  is the PCB concentration in the sediment in the first centimeter of the five cores corresponding to zones I to V ( $\text{kg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) and  $\rho_{s_i}$  is the sediment density in zones I to V ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). A factor of 4 is applied to expand the stock in the first centimeter of sediment to the 4 cm of the surficial sediment.

### 2.6.13. Residence time of PCBs

The residence times in the water ( $\tau_{water}$ ) and in sediment ( $\tau_{sed}$ ) (in days) were calculated as follows in order to be consistent with the methodology applied for the Lake Michigan Mass Balance Project (Rossmann, 2006):

$$\tau_{water} = \frac{I_{water}}{F_{aw} + F_{out} + F_{set} + F_{sw}}$$

and

$$\tau_{sed} = \frac{I_{sediment}}{F_{sed} + F_{res}}$$

## 2.7. Error propagation analysis

To estimate the impact of the uncertainty of the input parameters on the PCB fluxes, error propagation analysis was performed considering uncertainties in the input parameters ( $C_w$ ,  $C_a$ ,  $H$ ,  $K_{ol}$ ,  $f_{OM}$  and  $C_s$ ). Uncertainties in  $C_s$ ,  $C_w$  and  $C_a$  were linked to year-to-year variability, measurement errors and random analysis errors (see Table 1), whereas the uncertainties in  $H$ ,  $K_{ow}$  and the diffusive boundary layer thickness ( $\delta_{bl}$ ) values were discussed above and mentioned in Table S3. An uncertainty of 40% for  $K_{ol}$  (including the uncertainty in wind speed and water ( $K_w$ ) and air ( $K_a$ ) mass transfer coefficient estimates) was assumed as commonly accepted (Liu et al., 2016a; Rowe and Perlinger, 2012; Fang et al., 2012; Chang et al., 2012). Error propagation analysis was performed with R software using the package “propagate” (<https://cran.r-project.org/web/packages/propagate/propagate.pdf>). The software calculated the error propagation using first-order Taylor expansion accounting for a full covariance structure using a matrix-based approach.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Inputs

#### 3.1.1. Tributaries

SPM-bound PCBs entering the lake for both the dry and rainy periods were estimated at  $23 \pm 3 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$  and  $146 \pm 85 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$ , respectively. A nonnegligible part of the PCB input could be attributed to freely dissolved PCBs with fluxes of  $15 \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$  and  $61 \pm 8 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$  in the dry and rainy periods, respectively. Therefore, the total input into the lake (SPM-bound + dissolved PCBs) was estimated at  $21 \pm 6 \text{ g} \cdot \text{yr}^{-1}$ . Larger fluxes recorded for the rainy period were due to (i) riverbank

**Table 1**

$\Sigma 7$ PCBs concentrations in the Lake Bourget ecosystem and meteorological parameters used for model computation ( $n$  = number of samples,  $sd$  = standard deviation).

Compartment	n	Monitoring period	Mean $\pm$ sd
Water, tributary ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )			
Terre-Nue canal	2	2014–2015	$5.3 \pm 1.0$
Leyse River	4	2010–2014	$3.5 \pm 0.5$
Tillet River (dissolved fraction only)	3	2017	$1.8 \pm 0.2$
Water, Lake (dissolved) ( $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	5	2015–2016	$384 \pm 170$
Water, Lake (total) ( $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	3	2015–2016	$518 \pm 96$
Air, gas ( $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	9	2014–2016	$47 \pm 18$ (summer) $106 \pm 70$ (winter)
Sediment core, Lake (0–1 cm) ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )			
Zone I	2	2013–2015	$47 \pm 43$
Zone II	1	2015	52
Zone III	2	2013–2015	$59 \pm 64$
Zone IV	3	2013–2016	$121 \pm 15$
Zone V	3	2013–2016	$61 \pm 82$
Fish filet ( $\text{ng} \cdot \text{g} \cdot \text{w} \cdot \text{w}^{-1}$ )	248	2013–2017	$258 \pm 90$ (arctic char) $47 \pm 26$ (whitefish) $18 \pm 4$ (summer) $8.1 \pm 2.3$ (winter)
Water Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	24	2015–2016	$2.1 \pm 0.3$ (summer) $2.4 \pm 0.4$ (winter)
Wind speed ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	24	2015–2016	

erosion, (ii) a higher water flow due to precipitation and (iii) a substantial resuspension of the highly contaminated riverbed sediment.

The annual flow of the Terre-nue canal over the 2014–2015 period was  $0.15 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (CISALB, personal communication). The PCB (dissolved + particulate) concentrations in the river water were  $6.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $4.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  in 2014 and 2015, respectively (“Agence de l’eau RMC”). Therefore, the PCB fluxes entering the lake through Terre-nue canal could be estimated at  $24 \pm 5 \text{ g} \cdot \text{yr}^{-1}$ .

The PCB (dissolved + particulate) concentrations were measured in the Leyse River by the “Agence de l’eau RMC” in water from 2011 to 2014 ( $n = 27$ ) (Agence de l’eau RMC, 2008). Unfortunately, water PCB concentration data were not available for the period 2015–2017. PCB concentrations for 2015–2017 were estimated from the mean value of the data from 2011 to 2014 since a steady contamination was observed for this period. Nondetectable values in the “Agence de l’eau RMC” dataset were substituted by  $LQ/2$ , as generally accepted (Epa, U, 2000), and were suitable for basic data processing (Helsel, 2006). Therefore, the mean PCB concentration was estimated at  $3.5 \pm 0.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  and was mainly represented by high-molecular-weight PCBs. The mean water flow (2015–2016) of the Leyse River was  $6.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (CISALB, personal communication). Hence, the annual flux of PCBs entering the lake through the Leyse River was estimated at  $724 \pm 100 \text{ g} \cdot \text{yr}^{-1}$ .

PCB annual inflows through the three main tributaries can be estimated at  $769 \pm 100 \text{ g} \cdot \text{yr}^{-1}$ . The major contributor to PCB inflow in the lake was identified as the Leyse River, mainly because of a higher water flow since the PCB water concentration was on the same order as in the Tillet River and Terre-Nue Canal.

#### 3.1.2. Atmospheric deposition

Eighteen samples were analyzed and showed a mean deposition flux of  $1.4 \pm 0.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ . A seasonal variation was observed, with higher fluxes recorded in the winter than in the summer (i.e.,  $1.6 \pm 0.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  and  $1.0 \pm 0.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , respectively). The PCB profile was dominated by PCB153 (27%) but was evenly distributed between low- and high-molecular weight congeners. An increase in the contributions of PCB101, 153, and 138 was observed in the winter compared to the summer. A possible explanation is that heavy PCBs represent a lower proportion of the total gaseous PCBs in the summer (data not shown). Consequently, the heavy PCBs are less exposed to dry and/or wet deposition during this period. Altogether, the average PCB

input to the lake through atmospheric deposition for the period 2013–2016 was  $23 \pm 12 \text{ g} \cdot \text{yr}^{-1}$ .

Uncertainties related to the inputs from rivers and the atmosphere were rather restricted. Indeed, every parameter necessary for the flux calculation was measured, and the need for modeling or extrapolating data was limited. However, uncertainty regarding the inputs through the Leyse River remains nonnegligible. The quantification limits communicated by "Agence de l'eau RMC" for individual PCBs were elevated (i.e., from 0.3 to  $1.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Therefore, the substantial number of nondetectable values (replaced by LQ/2 in the calculations) in the dataset could have led to an overestimation of the PCB concentration, and consequently, to an overestimation of PCB inputs. However, the sediment concentration of the Leyse river sediments recorded by "Agence de l'eau RMC" ( $5\text{--}33.5 \text{ ng} \cdot \text{gD} \cdot \text{W}^{-1}$ ) for the period 2013 to 2017 and the concentration measured in the Leyse River plume zone in Lake Bourget ( $75 \text{ ng} \cdot \text{gD} \cdot \text{W}^{-1}$ ) in 2005 (Jung et al., 2008) are important. These results support the high levels of PCB contamination recorded in the water and strengthen our hypothesis that the Leyse River is currently the major source of PCBs in Lake Bourget.

### 3.2. Internal flows

#### 3.2.1. Settling

Samples representing an integrative settling particle flux for a full year (July 2016 to June 2017) could be retrieved from the automatic sediment trap and analyzed. The total sediment dry weight collected was 1400 g, and the settling rate was  $0.14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ . The mean PCB concentration in the settling particles from the three sediment traps across the lake ( $n = 5$ ) was  $56 \pm 39 \text{ ng} \cdot \text{gD}^{-1}$  and was assumed to be representative of the whole lake. The PCB congener profile was mainly composed of heavy PCBs (PCB 153, 138, 180 > 75%  $\Sigma 7\text{PCB}_i$ ). Hence, the annual flux of PCBs to the sediment through settling was estimated at  $1721 \pm 1214 \text{ g} \cdot \text{yr}^{-1}$ .

#### 3.2.2. Resuspension

The resuspension of PCBs from the sediment was calculated for zones I–V to account for discrepancies in sediment PCB concentration at the five sampling locations (Table 1). Resuspension from the sediment concerned mostly PCBs with a high affinity for organic matter (i.e., PCB153, 138, 180 > 75%). By adding the results for zones I–V, an annual resuspension flux of  $1648 \pm 549 \text{ g} \cdot \text{yr}^{-1}$  was deduced.

#### 3.2.3. Diffusive water/sediment PCB exchange flux

Diffusive water/sediment PCB exchange flux was estimated for zones I to V. Every PCB congener showed sorption to surficial sediment in every zone except for PCB28, which diffused from the sediment to the water in zones II, IV and V. Generally, the PCB flux profile was relatively similar between sites and was dominated by PCB101 (20%) and PCB138 (25%) (Fig. S4 in SI). The sorption rates of PCBs were similar in zones I, II, III and V, with a flux of  $3.25\text{--}4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ . However, a lower flux was calculated for zone IV ( $1.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ ). This was due to the higher PCB concentration in the sediment of zone IV compared to the other zones. Overall, the sorption flux from water to sediment was estimated at  $143 \pm 62 \text{ g} \cdot \text{yr}^{-1}$ .

Error propagation analysis was performed and included a measurement in the uncertainty of  $C_w$ ,  $C_s$ ,  $f_{OM}$ ,  $K_{ow}$  and  $\delta_{bl}$ . An uncertainty of 76–100% was associated with the flux of PCBs in every zone except zone IV (191%). The relative contribution of input parameter uncertainty to the sorption flux uncertainty was investigated. The flux uncertainty was mainly associated with  $C_w$  (45%),  $\delta_{bl}$  (16%) and  $K_{ow}$  (14%). In the case of the diffusion from sediment to water, the flux uncertainty was related to  $C_s$  (41%),  $K_{ow}$  (26%),  $C_w$  (15%) and  $\delta_{bl}$  (14%). Thus, it is critical to correctly assess  $C_s$  and  $C_w$  to perform the modeling of this flux, but a wise choice of  $\delta_{bl}$  and  $K_{ow}$  values also enhances the accuracy of the model.

Overall, the internal flux ( $F_{set} + F_{sw} - F_{res}$ ) was  $70 \pm 1334 \text{ g} \cdot \text{yr}^{-1}$ . Therefore, this system could be considered at equilibrium and was not included in the net PCB mass budget hereafter.

### 3.3. Outputs

#### 3.3.1. Air/water gaseous PCB exchange

The model showed a mean net PCB volatilization of  $54 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  from the surface of Lake Bourget. Every PCB congener outgassed, and the volatilization profile was evenly represented by low- and high-molecular weight PCBs (i.e., mainly PCB28, 52 and 153, Fig. S5 in SI). A seasonal pattern was observed since monthly fluxes of PCB volatilization were on average 35% higher in the period of May to August than in the rest of the year. However, the PCB volatilization profile remained fairly constant throughout the year. The higher fluxes observed in the summer were due to (i) a warmer lake water temperature and (ii) a lower gaseous PCB concentration (i.e., mean  $\Sigma 7\text{PCB}_i$  (summer) =  $35.0 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$  and mean  $\Sigma 7\text{PCB}_i$  (winter) =  $127.3 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

The influence of the input parameters can vary depending on the direction of the flux (i.e., volatilization or absorption), as recently demonstrated by Liu et al. (2016a). Therefore, measurement errors regarding the input parameters or an unwise choice in H values for computing could critically affect the flux calculation because it could lead to great uncertainties in the resulting flux. According to Liu et al. (2016a), when volatilization dominated, the main input parameters influencing the flux were  $C_w$  and  $K_{oi}$ .

To identify the relative contribution and the effects of the uncertainty from the input parameters to the flux uncertainty, an error propagation analysis was performed for individual PCB congeners. Overall, an uncertainty of 55% was computed for the yearly flux of PCB. This output was similar for Lake Ontario and Lake Erie (Liu et al., 2016a). The relative contribution of parameter uncertainty to the flux uncertainty was mainly related to  $C_w$  (86%) and  $K_{oi}$  (13%). This result was consistent with the control of  $C_w$  and  $K_{oi}$  over the flux intensity in the case of volatilization (Liu et al., 2016a). Nonetheless, the importance in the choice of H value for modeling should not be minimized. Indeed, flux modeling with the minimum and maximum individual PCB H values (among those retained for this study ( $n = 10$ ) from the Henry's law compilation from Sander (2015)) led to a variation of 209% in the PCB volatilization flux when every other input parameter was fixed. Altogether, the volatilization flux of PCBs was  $861 \pm 473 \text{ g} \cdot \text{yr}^{-1}$ .

#### 3.3.2. Sediment burial

The sediment burial flow was calculated for the accumulation zone of Lake Bourget (i.e.,  $11 \text{ km}^2$ ). The PCB congener profile of the buried sediment was mainly composed of heavy PCBs (PCB153, 138, 180 > 80%, Fig. S6), as could be expected from the high affinity of these highly chlorinated molecules for organic particles. An annual flux definitively incorporating the anoxic sediment of  $3408 \pm 2404 \text{ g} \cdot \text{yr}^{-1}$  was estimated. This elevated flux was mainly due to the intensity of the accumulation rate as a result of a high settling rate combined with an important resuspension of SPM-bound particles eventually accumulated at the bottom of the lake.

#### 3.3.3. Outflow

Outflow was only possible through the Savières Canal. The mean water flow was  $13.4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , and the total lake water concentration was  $518 \pm 96 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Therefore, the average annual flow of PCBs exiting the lake was estimated to be  $220 \pm 41 \text{ g} \cdot \text{yr}^{-1}$ .

#### 3.3.4. Output through fishing activity

The mean PCB concentration in fish filets for the period 2013–2017 was  $258 \pm 90 \text{ ng} \cdot \text{gW} \cdot \text{W}^{-1}$  and  $47 \pm 26 \text{ ng} \cdot \text{gW} \cdot \text{W}^{-1}$  for arctic char and whitefish, respectively. The average annual capture (professional and recreational) of arctic char and whitefish was 4 and 95 tons,

respectively, for the period 2014–2017 (S. Cachera, personal communication). Therefore, the annual output through fishing activity was  $5 \pm 1 \text{ g}\cdot\text{yr}^{-1}$ .

### 3.4. PCB inventory in Lake Bourget

The net flow of PCBs in Lake Bourget exiting the lake water column for the period 2013–2017 was  $3701 \pm 2452 \text{ g}\cdot\text{yr}^{-1}$  and was mainly due to sediment burial and volatilization (Fig. 1). This net output was consistent with a diminution of the lake contamination, as suggested by the decreasing PCB contamination observed in the biota since 2008 (Masset et al., 2019).

The stock of PCBs in the lake water column was estimated from the water total PCB concentration and the volume of the lake. A stock of  $1865 \pm 353 \text{ g}$  of PCBs was estimated to remain in the water column, both in dissolved and particulate form, potentially susceptible to bioaccumulation in the biota. This stock is expected to decline due to the negative net flow of PCBs in Lake Bourget. The residence time of PCBs in the water column was estimated at  $231 \pm 72$  days. This result is similar to that of Guo et al. (2017b) in Lake Michigan and highlights the relatively rapid dynamics of PCBs in water. A stock of PCBs in the lake surficial sediment (0–4 cm) for zones I to V of  $181 \pm 60 \text{ kg}$  was estimated. This represents the quantity of PCBs potentially available for resuspension, bioturbation or diffusion to the water column. Moreover, the residence time of PCBs in the surficial sediment was estimated at  $36 \pm 20$  years. Therefore, the high quantity of PCBs in the sediment associated with a long residence time cannot be neglected and raises concern even though this stock is expected to become progressively lower with the progressive deposition of cleaner sediment due to the continuous decrease in the PCB concentration in the water column.

In this work, photo-degradation of PCBs in the euphotic zone as well as biodegradation processes in the anoxic compartment of the sediment were considered negligible. Therefore, the impact of these processes in the removal of PCBs from these two compartments was neglected.

### 3.5. Main fluxes driving PCB decontamination in Lake Bourget

Importance of PCB loads from tributaries to perialpine lake contamination.

The input of PCBs into Lake Bourget was mainly due to inflow from contaminated tributaries rather than from atmospheric inputs (i.e., dry and wet deposition + gaseous absorption). This is in contrast with other lakes, such as lake Michigan and Lake Superior, where atmospheric inputs contribute more than tributaries (Guo et al., 2017a; Jeremiason et al., 1994). Two possible explanations are (i) the catchment area over the lake surface area ratio was 13 for Lake Bourget and 0.6–1.5 for the American Great Lakes, which enabled a larger contribution from atmospheric deposition in the latter and (ii) the much higher water residence time (i.e., 99 years in Lake Michigan and 8 years for Lake Bourget) could justify the lower PCB input through tributaries. However, our results were consistent with those of Gevaio et al. (2000) for a small rural lake (Lake Cumbria) in the UK with a high catchment area to lake surface area ratio (i.e., 17). As expected, the contribution of the Tillet River was very low ( $21 \text{ g}\cdot\text{yr}^{-1}$ ) and diminished drastically compared to the prior sediment clean-up ( $1500 \text{ g}\cdot\text{yr}^{-1}$ ). Consequently, the Lysse River should currently be considered as the main source of PCBs in Lake Bourget.

Altogether, our results suggest that as in the American Great Lakes (Guo et al., 2017a; Jeremiason et al., 1994), losses through sediment burial and volatilization largely overcame any other fluxes. This observation was rather consistent with previous studies reporting the PCB mass budget of several American Great Lakes exhibiting high levels of PCBs in the water column. However, some discrepancies about the relative contributions of these fluxes to the PCB net losses were noted.

#### 3.5.1. Sediment burial as a driver for the loss of PCBs

The sediment burial contribution was larger in Lake Bourget (i.e., 76%) than in the American Great Lakes (i.e., 27% (Guo et al., 2017a)). This observation was mainly related to dissimilarities in the accumulation rates rather than in the PCB contamination of surficial sediment. The high accumulation rate recorded in Lake Bourget could be related to the fact that despite a constant decrease since the peak eutrophication in the 1970s, Lake Bourget primary production remains higher than in the American Great Lakes (Chlorophyll  $\alpha$  concentration =  $3.3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  vs  $0.75 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively (Fahnenstiel et al., 2016) and total phosphorus =  $9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  vs  $7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  respectively (Jacquet et al., 2018; Pauer et al., 2011)). Therefore, the effect of the biological pump coupled with a high settling flux that drives organic

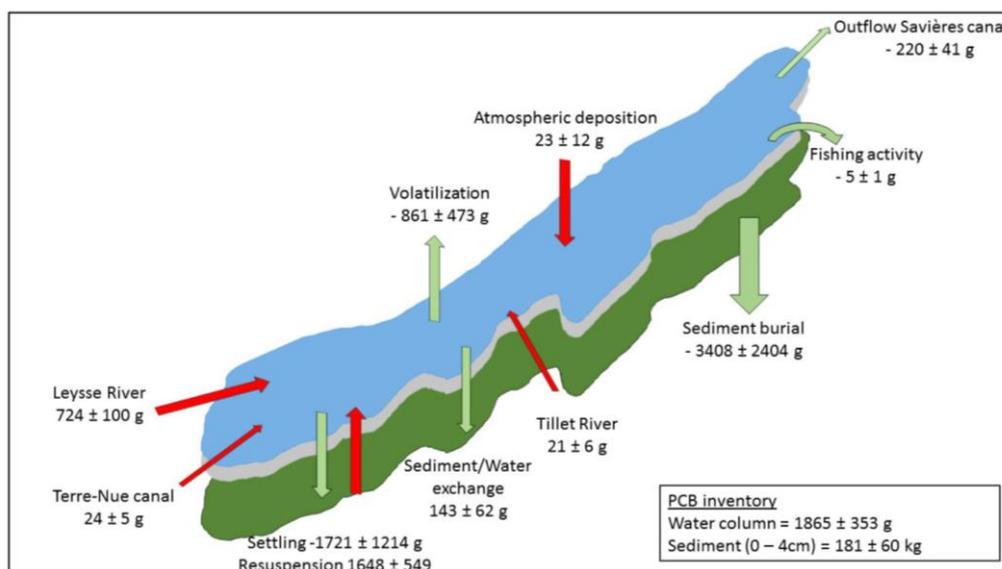


Fig. 1. PCB mass budget (mean  $\pm$  sd) of Lake Bourget (2013–2017). The green area represents the surficial sediment of the lake. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.) (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

contaminants from the euphotic zone to the sediment could partly explain the intensity of the sediment burial flux of PCBs. In addition, the important SPM loads from the tributaries contributed in part to the high accumulation rate. Furthermore, the binding of the more hydrophobic PCBs to the suspended particles should directly impact the intensity of the sediment burial of PCBs and its contribution to lake decontamination. If the efforts towards reoligotrophication remain effective in the future, primary production and PCB sediment burial flux should continue to decline. However, in the context of climate change, an increase in the water temperature could enhance the primary production and counterbalance or overcome the former effect.

### 3.5.2. Impact of volatilization in the lacustrine decontamination process: observations and perspectives

The estimated net volatilization rate of  $54 \pm 30 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  was high compared to Lake Erie and Lake Ontario ( $2.9$  and  $9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , respectively) (Liu et al., 2016b) but was on the same order as that of Lake Michigan ( $52 \pm 22 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) (Guo et al., 2017a) and Lake Cumbria (Gevao et al., 2000) ( $192 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ). This net volatilization is closely related to the dissimilarities in PCB water concentration because it is the main parameter driving the flux intensity in the case of volatilization, as stated earlier. Indeed, the water concentrations were low in Lake Erie and Lake Ontario ( $33.9$  and  $29.1 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively) (Liu et al., 2016b) compared to Lake Michigan ( $190\text{--}300 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (Guo et al., 2017a) and Lake Cumbria ( $2000 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (Gevao et al., 1998). Considering that the surface area/volume ratio of Lake Bourget is comparable to Lake Michigan ( $12.8$  and  $11.8$ , respectively) and that the volatilization rate is of the same order, volatilization contributes similarly to the PCB decontamination of the water column in both lakes. The higher average water surface temperature in Lake Bourget compared to Lake Michigan (i.e.,  $15.5 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively (Jacquet et al., 2018; NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), 2016)) did not significantly impact the magnitude of the volatilization process or its relative contribution to the loss of PCBs from the lake. Even though it was not investigated in this study, a seasonal variability of the volatilization process is expected to occur. Indeed, volatilization has been shown to be related to processes that are season-dependent such as temperature (Hornbuckle et al., 1994), thermal stratification (Dueri et al., 2009; Jurado et al., 2007) or plankton abundance (Dachs et al., 1999; Jeremiason et al., 1999).

An important rise in the water temperature is expected in the near future. These trends will be magnified in small- to medium-sized water bodies, such as perialpine lakes, which are more sensitive to variations in the air temperature than large lakes. An increase in surface water temperature will impact the biogeochemical processes of PCBs. Among the perturbation of other mechanisms such as partitioning to particulate matter or enhanced uptake by the biota such as described in the work of Meijer et al. (2009), an increase of temperature could also thermodynamically favor the volatilization of PCBs. Therefore, it could ultimately enhance the relative contribution of this flux to the overall PCB mass budget.

This PCB mass budget revealed important discrepancies compared to previously investigated ecosystems (i.e., the American Great Lakes and high-altitude lakes) and brings new insights into the processes ruling PCB dynamics in perialpine lakes. Most of the perialpine lakes in Europe present similar characteristics (i.e., high catchment basin/lake surface area ratio, similar surface area/volume ratio, low water residence time, highly urbanized and industrialized watershed) to Lake Bourget. Therefore, the PCB mass budget investigated in this work should be applicable to similar lakes across the world (e.g., Lake Geneva, Lake Maggiore).

### 3.5.3. Impact of uncertainties in the estimation of PCB fluxes

The contribution of uncertainties in the PCB concentration of environmental samples to the modeled flux uncertainties highlighted the importance of an accurate determination of PCB concentration in

every studied matrix. As an example, PCB concentration in sediment must be precisely measured for the calculation of diffusion at the water/sediment interface and sediment burial fluxes. Similarly, measurements of the truly dissolved PCB concentration for air/water exchange modeling are also recommended since only truly dissolved PCBs are available for volatilization. This measurement remains challenging, and it has been shown that ~35% of PCBs were not retained by conventional filtration of particles due to binding to colloids (Baker et al., 1986). Colloid-bound PCBs included in the dissolved PCB fraction would lead to an overestimation of the dissolved PCB concentration and volatilization flux. Therefore, the determination of the water-dissolved PCB concentration using passive sampling techniques is recommended and leads to robust results (Liu et al., 2016b; Vrana et al., 2005). These cheap and easily operated techniques should encourage the performance of triplicate measurements to reduce measurement uncertainties. Moreover, these techniques allow time-weighted average concentration measurements and could be used to obtain mean water concentration with a moderate temporal resolution within a timeframe of a few weeks. The error propagation analysis also highlighted the importance of the wise choice of constants for the accurate estimation of modeled fluxes. Consequently, a careful, exhaustive review of the literature available should be performed before assigning  $H$  and  $K_{ow}$  values to the flux calculation. Relying on at least a review paper rather than on only one source is highly recommended. When possible and appropriate, field measurements should be performed to lessen the use of inconsistent constant values or partition coefficients in flux modeling.

### Declaration of Competing Interest

The authors declare no conflict of interest.

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133590>.

### References

- Agence de l'eau RMC, 2008. Base de Données Micropolluants Du Programme PCB. Agence de l'eau RMC, FRANCE.
- Baker, J.E., Capel, P.D., Eisenreich, S.J., 1986. Influence of colloids on sediment-water partition coefficients of polychlorobiphenyl congeners in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 20 (11), 1136–1143.
- Balvay, G., 1971. Eutrophisation et Phytoplancton Du Lac d'Annecy. Terre-Vive, pp. 13–16.
- Balvay, G., Laurent, M., 1990. Evolution Quantitative à Long Terme Des Rotifères Au Cours de l'eutrophisation Du Lac Léman. *Aquat. Sci.-Res. Boundaries* 52 (2), 162–175.
- Bettinetti, R., Quadroni, S., Boggio, E., Galassi, S., 2016. Recent DDT and PCB contamination in the sediment and biota of the Como Bay (Lake Como, Italy). *Sci. Total Environ.* 542, 404–410.
- Blais, J.M., Kalff, J., 1995. The influence of lake morphometry on sediment focusing. *Limnol. Oceanogr.* 40 (3), 582–588.
- Blais, J.M., Schindler, D.W., Sharp, M., Braekelvel, E., Lafrenière, M., McDonald, K., Muir, D.C., Strachan, W.M., 2001. Fluxes of semivolatile organochlorine compounds in Bow Lake, a high-altitude, glacier-fed, subalpine Lake in the Canadian Rocky Mountains. *Limnol. Oceanogr.* 46 (8), 2019–2031.
- Cachera, personal communication, .. [http://www.cisalb.com/data/file/site/fichiers/piscicole/note\\_etat\\_population\\_lavarets\\_2017.pdf](http://www.cisalb.com/data/file/site/fichiers/piscicole/note_etat_population_lavarets_2017.pdf).
- Chang, F., Pagano, J.J., Crimmins, B.S., Milligan, M.S., Xia, X., Hopke, P.K., Holsen, T.M., 2012. Temporal trends of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Great Lakes fish, 1999–2009. *Sci. Total Environ.* 439, 284–290.
- Corcoran, M., Sherif, M.J., Smalley, C., Li, A., Rockne, K.J., Giesy, J.P., Sturchio, N.C., 2018. Accumulation rates, focusing factors, and chronologies from depth profiles of 210Pb and 137Cs in sediments of the Laurentian Great Lakes. *J. Great Lakes Res.* 44 (4), 693–704.
- Corvi, C., Majeux, C., Vogel, J., 1985. Les Polychlorobiphényles et Le DDE Dans Les Sédiments Superficiels Du Léman et de Ses Affluents. *Rapp Comm Int Prot Eaux Léman Centre Pollut Camp.* 1986, 207–216.
- Cottin, N., 2015. ContaSed2015. Monte Verità, Ascona (Switzerland).
- Dachs, J., Eisenreich, S.J., Baker, J.E., Ko, F.-C., Jeremiason, J.D., 1999. Coupling of phytoplankton uptake and air–water exchange of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 33 (20), 3653–3660. <https://doi.org/10.1021/es9901680>.
- Dargnat, C., Fisson, C., March 2010. Les PolyChloroBiphényles (PCB) Dans Le Bassin de La Seine et Son Estuaire.
- Dueri, S., Castro-Jiménez, J., Zaldivar, J.-M., 2009. Modelling the influence of thermal stratification and complete mixing on the distribution and fluxes of polychlorinated

- biphenyls in the water column of Ispra Bay (Lake Maggiore). *Chemosphere* 75 (9), 1266–1272.
- Dumas, M.D., 2013. Changes in temperature and temperature gradients in the French Northern Alps during the Last Century. *Theor. Appl. Climatol.* 111 (1–2), 223–233.
- Eadie, B.J., Vanderploeg, H.A., Robbins, J.A., Bell, G.L., 1990. Significance of sediment resuspension and particle settling. *Large Lakes*. Springer, pp. 196–209.
- Eisenreich, S.J., 1987. The chemical limnology of nonpolar organic contaminants: polychlorinated biphenyls in Lake Superior. *Adv. Chem. Ser. USA* 216, 393–469.
- Epa, U., 2000. Guidance for Data Quality Assessment. Practical Methods for Data Analysis. Office of Environmental Information; EPA QA/G-9, QA00 Version, Washington, DC.
- Fahnenstiel, G.L., Sayers, M.J., Shuchman, R.A., Yousef, F., Pothoven, S.A., 2016. Lake-wide phytoplankton production and abundance in the upper Great Lakes: 2010–2013. *J. Great Lakes Res.* 42 (3), 619–629.
- Fang, M.-D., Lee, C.-L., Jiang, J.-J., Ko, F.-C., Baker, J.E., 2012. Diffusive exchange of PAHs across the air–water interface of the Kaohsiung Harbor Lagoon, Taiwan. *J. Environ. Manag.* 110, 179–187.
- Galbán-Malagón, C., Del Vento, S., Cabrero, A., Dachs, J., 2013. Factors affecting the atmospheric occurrence and deposition of polychlorinated biphenyls in the Southern Ocean. *Atmospheric Chem. Phys.* 13 (23), 12029–12041.
- Gevaio, B., Hamilton-Taylor, J., Jones, K.C., 1998. Polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to and exchange at the air–water interface of Esthwaite water, a small lake in Cumbria, UK. *Environ. Pollut.* 102 (1), 63–75.
- Gevaio, B., Hamilton-Taylor, J., Jones, K.C., 2000. Towards a complete mass balance and model for PCBs and PAHs in a small rural lake, Cumbria UK. *Limnol. Oceanogr.* 45 (4), 881–894.
- Grimalt, J.O., Fernandez, P., Berdie, L., Vilanova, R.M., Catalan, J., Psenner, R., Hofer, R., Appleby, P.G., Rosseland, B.O., Lien, L., et al., 2001. Selective trapping of organochlorine compounds in Mountain Lakes of temperate areas. *Environ. Sci. Technol.* 35 (13), 2690–2697. <https://doi.org/10.1021/es000278r>.
- Guo, J., Romanak, K., Westenbroek, S., Li, A., Kreis Jr., R.G., Hites, R.A., Venier, M., 2017a. *Environ. Sci. Technol.* 51 (21), 12455–12465.
- Guo, J., Romanak, K., Westenbroek, S., Li, A., Kreis Jr., R.G., Hites, R.A., Venier, M., 2017b. Updated polychlorinated biphenyl mass budget for Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 51 (21), 12455–12465.
- Guzzella, L.M., Novati, S., Casatta, N., Roscioli, C., Valsecchi, L., Binelli, A., Parolini, M., Solcà, N., Bettinetti, R., Manca, M., 2018. Spatial and temporal trends of target organic and inorganic micropollutants in Lake Maggiore and Lake Lugano (Italian-Swiss water bodies): contamination in sediments and biota. *Hydrobiologia* 1–20.
- Hamer, T., Shoeb, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B., 2004. Using passive air samplers to assess urban–rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 38 (17), 4474–4483. <https://doi.org/10.1021/es040302r>.
- Helsel, D.R., 2006. Fabricating data: how substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere* 65 (11), 2434–2439.
- Hornbuckle, K.C., Jeremiason, J.D., Sweet, C.W., Eisenreich, S.J., 1994. Seasonal variations in air–water exchange of polychlorinated biphenyls in Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.* 28 (8), 1491–1501. <https://doi.org/10.1021/es00057a018>.
- Jacquet, S., D. Barbet, C. Barbier, S. Cachera, M. Colon, L. Espinat, C. Girel, J. Guillard, V. Hamelet, J.C. Hustache, D. Lacroix, L. Laine, B. Leberre, J. Neasat, G. Paolini, M. Perga, P. Perney, F. Rimet. *Suivi Environnemental Des Eaux Du Lac Du Bourget Pour l'année 2017*. 2018.
- Jenny, J.-P., 2013. Réponses Des Grands Lacs Périalpains Aux Pressions Anthropiques et Climatiques Récentes: Reconstitutions Spatio-Temporelles à Partir d'archives Sédimentaires.
- Jeremiason, J.D., Hornbuckle, K.C., Eisenreich, S.J., 1994. PCBs in Lake Superior, 1978–1992: decreases in water concentrations reflect loss by volatilization. *Environ. Sci. Technol.* 28 (5), 903–914.
- Jeremiason, J.D., Eisenreich, S.J., Paterson, M.J., Beaty, K.G., Hecky, R., Elser, J.J., 1999. Biogeochemical cycling of PCBs in lakes of variable trophic status: a paired-Lake experiment. *Limnol. Oceanogr.* 44 (3part2), 889–902. [https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.3\\_part\\_2.0889](https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.3_part_2.0889).
- Jung, S., Chebbo, G., Lorgeoux, C., Tassin, B., Arnaud, F., Bonte, P., Winiarski, T., 2008. Temporal evolution of urban wet weather pollution: analysis of PCB and PAH in sediment cores from Lake Bourget, France. *Water Sci. Technol.* 57 (10), 1503–1510.
- Jurado, E., Zaldivar, J.-M., Marinov, D., Dachs, J., 2007. Fate of persistent organic pollutants in the water column: does turbulent mixing matter? *Mar. Pollut. Bull.* 54 (4), 441–451.
- Liu, Y., Wang, S., McDonough, C.A., Khairy, M., Muir, D., Lohmann, R., 2016a. Estimation of uncertainty in air–water exchange flux and gross volatilization loss of PCBs: a case study based on passive sampling in the lower Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02891>.
- Liu, Y., Wang, S., McDonough, C.A., Khairy, M., Muir, D.C.G., Helm, P.A., Lohmann, R., 2016b. Gaseous and freely-dissolved PCBs in the lower Great Lakes based on passive sampling: spatial trends and air–water exchange. *Environ. Sci. Technol.* 50 (10), 4932–4939. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04586>.
- Loizeau, E., Makri, S., Arpagaus, P., Ferrari, B., Casado-Martinez, C., Benejam, T., Marchand, P., 2017. Micropolluants Métalliques et Organiques Dans Les Sédiments Superficiels Du Léman (Métallique and organic micropollutants in the surface Sédiments of Lake Geneva). *Rapp Comm Int Prot Eaux Léman Contre Pollut Camp.* 2016, 143–198.
- Masset, T., Frossard, V., Perga, M., Cottin, N., Piot, C., Cachera, S., Naffrechoux, E., 2019. Trophic position and individual feeding habits as drivers of differential PCB bioaccumulation in fish populations. *Sci. Total Environ.* 674, 472–481.
- Meijer, S.N., Dachs, J., Fernandez, P., Camarero, L., Catalan, J., Del Vento, S., Van Drooge, B., Jurado, E., Grimalt, J.O., 2006. Modelling the dynamic air–water–sediment coupled fluxes and occurrence of polychlorinated biphenyls in a high altitude lake. *Environ. Pollut.* 140 (3), 546–560.
- Meijer, S.N., Grimalt, J.O., Fernandez, P., Dachs, J., 2009. Seasonal fluxes and temperature-dependent accumulation of persistent organic pollutants in lakes: the role of internal biogeochemical cycling. *Environ. Pollut.* 157 (6), 1815–1822.
- Morabito, G., Manca, M., 2013. Eutrophication and recovery of the large and deep subalpine Lake Maggiore: patterns, trends and interactions of planktonic organisms between trophic and climatic forcings. *Eutrophication Causes Econ. Implic. Future Chall. Environ. Sci. Lambert Roux C Eds* 183–214.
- Nellier, Y.-M., Perga, M.-E., Cottin, N., Fanget, P., Malet, E., Naffrechoux, E., 2015. Mass budget in two high altitude lakes reveals their role as atmospheric PCB sinks. *Sci. Total Environ.* 511, 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.052>.
- Nizzetto, L., Gioia, R., Li, J., Borgà, K., Pomati, F., Bettinetti, R., Dachs, J., Jones, K.C., 2012. Biological pump control of the fate and distribution of hydrophobic organic pollutants in water and plankton. *Environ. Sci. Technol.* 46 (6), 3204–3211.
- NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), 2016. NOAA CoastWatch, Great Lakes Node.
- Pauer, J. J.; Anstead, A. M.; Melendez, W.; Taunt, K. W.; Kreis Jr, R. G. Revisiting the Great Lakes water quality agreement phosphorus targets and predicting the trophic status of Lake Michigan. *J. Great Lakes Res.* 2011, 37 (1), 26–32.
- Rossmann, R., 2006. Results of the Lake Michigan Mass Balance Project: Polychlorinated Biphenyls Modeling Report.
- Rowe, M.D., Perlinger, J.A., 2012. Micrometeorological measurement of hexachlorobenzene and polychlorinated biphenyl compound air–water gas exchange in Lake Superior and comparison to model predictions. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (10), 4607–4617. <https://doi.org/10.5194/acp-12-4607-2012>.
- Sander, R., 2015. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (8), 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>.
- Thomas, R.L., Vernet, J.P., Frank, R., 1983. ΣDDT, PCBs, and HCB in the sediments of Lake Geneva and the upper Rhône River. *Environ. Geol.* 5 (3), 103–113. <https://doi.org/10.1007/BF02381268>.
- Totten, L.A., Gigliotti, C.L., Offenberger, J.H., Baker, J.E., Eisenreich, S.J., 2003. Reevaluation of air–water exchange fluxes of PCBs in Green Bay and southern Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 37 (9), 1739–1743. <https://doi.org/10.1021/es026093x>.
- Vinçon-Leite, B., Groleau, A., Sarazin, G., Quiblier, C., Paolini, G., Tassin, B., 2006. Fonctionnement Biogéochimique Du Lac Du Bourget: Phosphore, Phytoplancton Calcite et Taux de Sédimentation. La page blanche. pp. 65–73.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends Anal. Chem.* 24 (10), 845–868. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>.



## Annexe 2

---

### Supporting information

#### **PCB mass budget in a perialpine lake undergoing natural decontamination in a context of climate change.**

**MASSET T.**<sup>a \*</sup>, **PIOT C.**<sup>a</sup>, **COTTIN N.**<sup>a</sup>, **FANGET P.**<sup>a</sup> **NAFFRECHOUX E.**<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ. Savoie Mont-Blanc, LCME, 73000 Chambéry, France

**Table S1:** Extraction and analysis yield of certified sediment samples and of spiked aqueous samples (%).

**Table S2:** Detection limit for water dissolved phase, certified sediment and fish filet. Quantification limits were calculated as three times the standard deviation of the detection limit.

**Table S3:** Mean  $\pm$  sd values of Henry's law (H) constants and octanol-water partition coefficients ( $K_{ow}$ ) used for flux modelling and error propagation analysis (from Sander et Al.<sup>1</sup> and Mackay et Al.<sup>2</sup> respectively).

**Figure S1:** Localization, catchment area and main tributaries of Lake Bourget

**Figure S2:** Example of chromatogram in PDID mode (standard sample ( $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )).

**Figure S3:** Zones I to V of Lake Bourget represented by 5 sediment cores along a north-south transect.

**Figure S4:** Diffusion of PCB congeners at the sediment/water interface. Mean of the sediment core zones I to V. Error bars represents the variability of PCB profiles obtained for the five zones. Negative values represent sorption from water to sediment and positive values represent diffusion from the sediment to water.

**Figure S5:** Volatilization PCB profile variability (2015-2016).

**Figure S6:** Profile of PCB congeners undergoing sediment burial in Lake Bourget for the period 2015-2016. Error bars represents the variability of PCB profiles obtained for the five zones.

**Page S6:** Details regarding diffusion at the air/water and sediment/water interface details for fluxes calculations.

	SEDIMENT BCR-536		Particulate phase		Dissolved phase	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
PCB28	155.64	14.21	43.75	22.32	12.79	5.01
PCB52	72.69	17.48	13.25	8.89	25.17	3.70
PCB101	92.53	5.11	43.41	18.96	35.79	50.61
PCB118	75.02	19.76	83.32	24.26	59.62	18.25
PCB153	132.31	11.26	72.63	22.70	47.77	7.80
PCB138	47.02	2.91	87.60	25.59	78.14	21.16
PCB180	53.39	8.08	80.05	25.01	104.65	30.10
MEAN	89.80	11.26	60.57	21.10	51.99	19.52

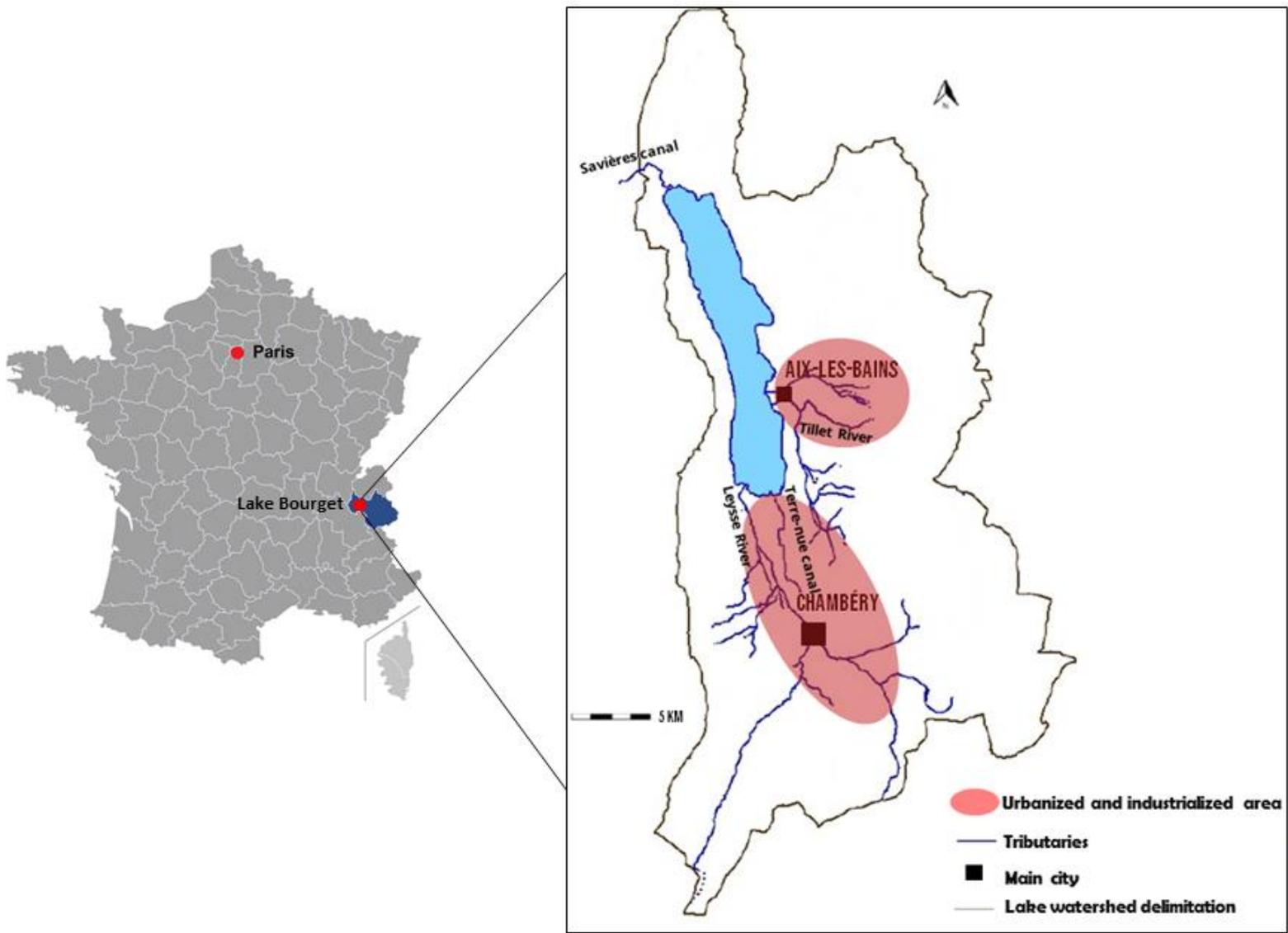
**Table S1:** Extraction and analysis yield of certified sediment samples and of spiked aqueous samples (%).

	Dissolved phase	SEDIMENT BCR-536	Fish filet
	pg.L <sup>-1</sup>	ng.g <sup>-1</sup>	ng.g <sup>-1</sup>
PCB28	0.13	0.006	0.072
PCB52	0.41	0.025	0.722
PCB101	0.01	0.004	0.059
PCB118	0.06	0.004	0.064
PCB153	0.07	0.008	0.094
PCB138	0.29	0.001	0.010
PCB180	0.06	0.002	0.018

**Table S2:** Detection limit for water dissolved phase, certified sediment and fish filet. Quantification limits were calculated as three times the standard deviation of the detection limit.

	n	H (Pa.m <sup>-3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	n	K <sub>ow</sub>
PCB 28	10	35 ± 16	14	5.58 ± 0.35
PCB 52	10	26 ± 21	16	6.17 ± 1.11
PCB 101	10	33 ± 27	26	6.39 ± 0.65
PCB 118	10	40 ± 48	10	6.70 ± 0.34
PCB 153	10	26 ± 24	31	7.02 ± 0.45
PCB 138	10	23 ± 19	16	6.94 ± 0.36
PCB 180	10	18 ± 21	12	7.10 ± 0.26

**Table S3:** Mean ± sd values of Henry's law (H) constants and octanol-water partition coefficients (K<sub>ow</sub>) used for flux modelling and error propagation analysis (from Sander et Al.<sup>1</sup> and Mackay et Al.<sup>2</sup> respectively).



**Figure S1:** Localization, catchment area and main tributaries of Lake Bourget

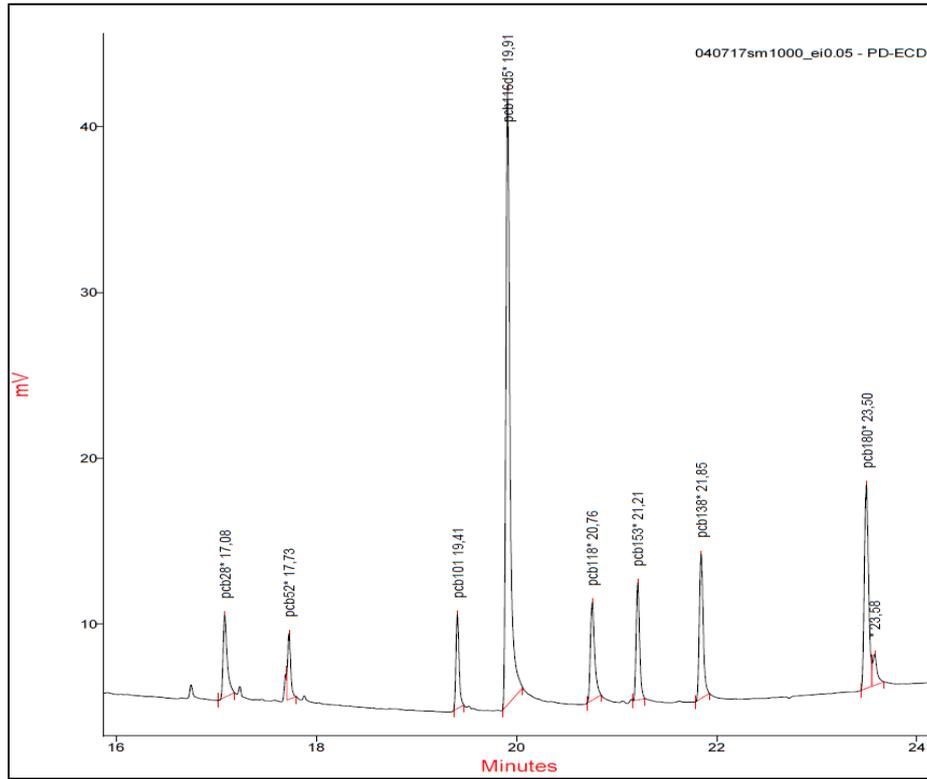


Figure S2: Example of chromatogram in PDID mode (standard sample ( $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )).

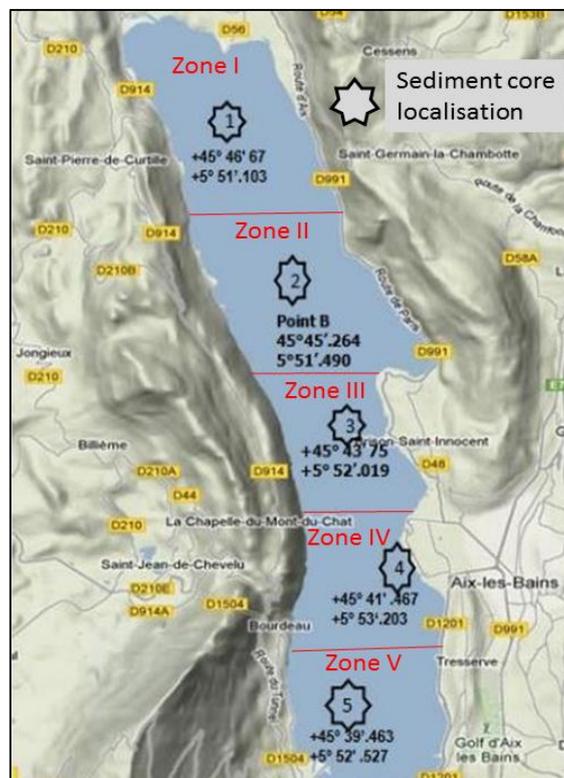
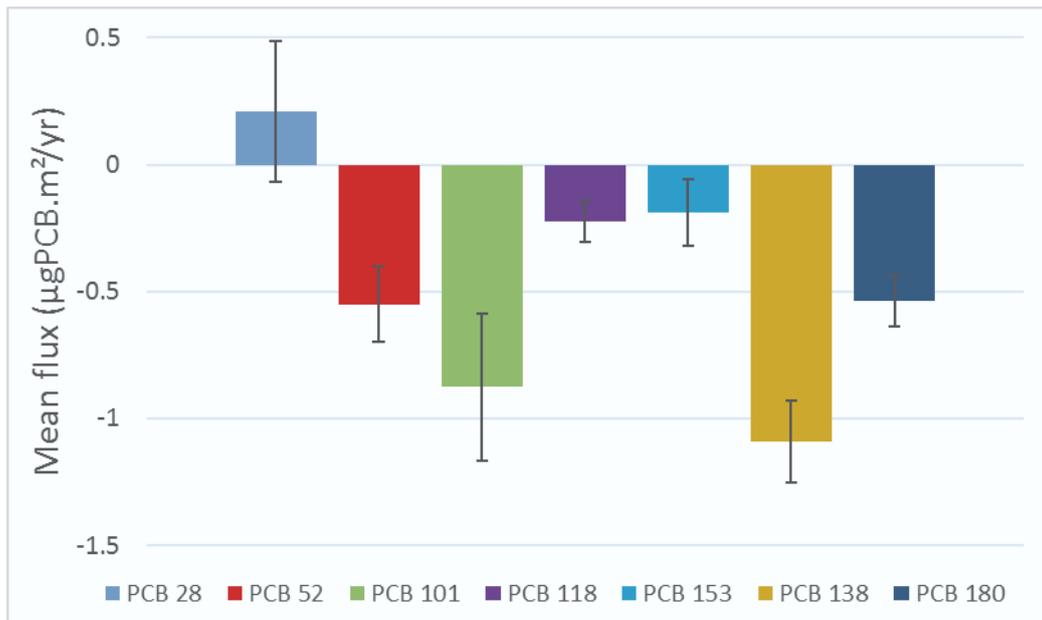
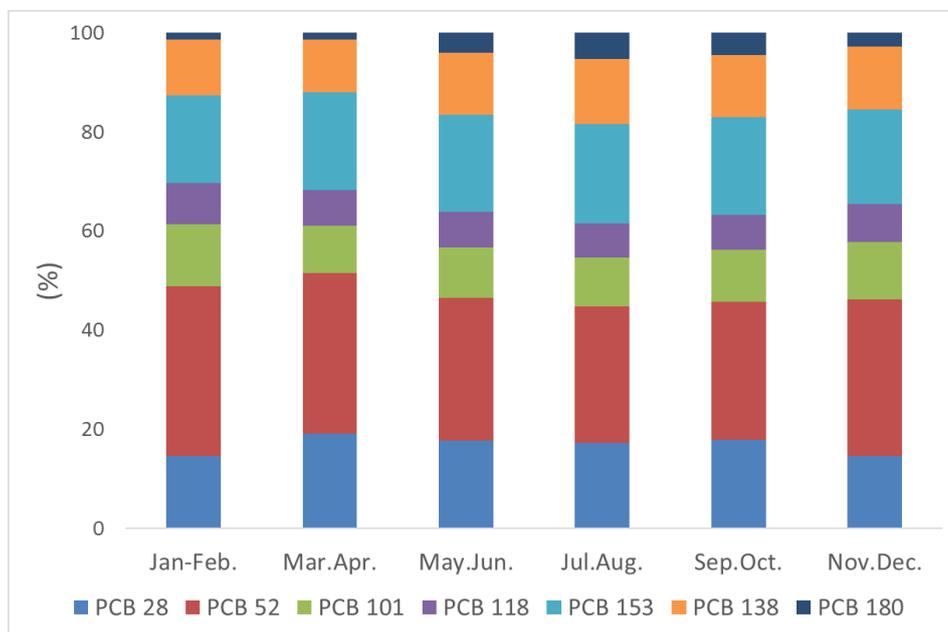


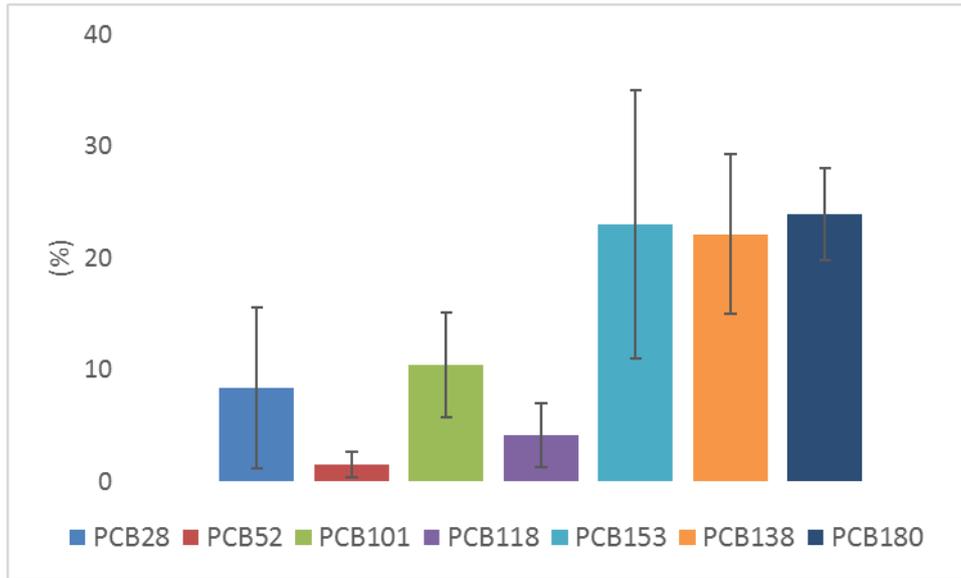
Figure S3: Zones I to V of Lake Bourget represented by 5 sediment cores along a north-south transect.



**Figure S4:** Diffusion of PCB congeners at the sediment/water interface. Mean of the sediment core zones I to V. Error bars represents the variability of PCB profiles obtained for the five zones. Negative values represent sorption from water to sediment and positive values represent diffusion from the sediment to water.



**Figure S5:** Volatilization PCB profile variability (2015-2016).



**Figure S6:** Profile of PCB congeners undergoing sediment burial in Lake Bourget for the period 2015-2016. Error bars represents the variability of PCB profiles obtained for the five zones.

### Air/water exchange:

The mass transfer coefficient  $K_{ol}$  ( $m.s^{-1}$ ) is given by equation (S1):

$$\frac{1}{K_{ol}} = \frac{1}{K_a H'} + \frac{1}{K_w} \quad (S1)$$

Where  $K_a$  ( $m.s^{-1}$ ) and  $K_w$  ( $m.s^{-1}$ ) are the mass transfer coefficient across the air and the water layer, respectively and  $H'$  is the Henry's law constant (dimensionless) calculated with equation (S2):

$$H' = \frac{H_T}{RT_w} \quad (S2)$$

With  $H_T$  as the Henry's law constant corrected by temperature ( $Pa.m^3.mol^{-1}$ ),  $R$  is the gas constant ( $Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1}$ ) and  $T_w$  is the temperature of interest of water (K).

$K_a$  was calculated with equation (x) from Liu et al.<sup>3</sup> with equation (S3):

$$K_a = (0.2U_{10} + 0.3) \left( \frac{Mw_x}{Mw_{water}} \right)^{-0.5*0.67} \quad (S3)$$

$K_w$  was calculated with equation (x) from Schwarzenbach et al.<sup>4</sup> and adapted from Liu et al.<sup>3</sup> with equation (S4):

$$K_w = (0.45U_{10}^{1.64}) \left( \frac{Sc_x}{Sc_{CO_2}} \right)^{-0.5} \quad (S4)$$

With  $U_{10}$  as the wind speed at 10 meters over the water surface ( $m.s^{-1}$ ) and  $Mw_x$  and  $Mw_{water}$  the molecular weight of the target compound  $x$  and water ( $g.mol^{-1}$ ) respectively.  $Sc_{CO_2}$  is the Schmidt Number of CO<sub>2</sub> (600 in freshwater at 25°C).

$Sc_x$  is the Schmidt Number of the target compound  $x$  corrected by temperature with equation (S5)<sup>3</sup>:

$$Sc_x = Sc_{x\ 298} \left( \frac{v_w^{\circ K}}{v_w\ 298K} \right)^2 \left( \frac{298}{T_w} \right) \quad (S5)$$

Where  $Sc_{x\ 298}$  is the Schmidt Number of the target compound  $x$  at a temperature of 298 Kelvin,  $v_w^{\circ K}$  is the dynamic viscosity of water ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) at the temperature of interest and  $v_w\ 298K$  is the dynamic viscosity of water ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) at the temperature of 298 Kelvin.  $T_w$  is the temperature of interest of water (K).

### **Sediment/water diffusive exchange:**

$V_{diff}$  was calculated with equation (S6):

$$V_{diff} = \frac{Dxwater}{\delta bl} \quad (S6)$$

with  $Dxwater$  as the calculated diffusivity of the compound in water ( $\text{m}.\text{s}^{-1}$ ) and  $\delta bl$  as the estimated thickness of the diffusive boundary layer (DBL) (m). As the  $\delta bl$  was not calculated for Bourget Lake, a mean value of  $5.10^{-4}$  m was retained since a large number of experimental field studies showed values between  $1.10^{-4}$  and  $1.10^{-3}$   $\text{m}^{5-8}$ .

$C_{wp}$  was estimated using equation (S7):

$$C_{wp} = \frac{C_s}{K_d} \quad (S7)$$

With  $C_s$  as the surficial sediment PCB concentration ( $\text{g}.\text{m}^{-3}$ ) and  $K_d$  the partition coefficient of the compound between sediment and water ( $\text{L}.\text{kg}^{-1}$ ) defined using equation (S8):

$$K_d = f_{OM}K_{OM} \quad (S8)$$

Where  $f_{OM}$  is the fraction of organic matter in the sediment ( $\text{gOM}.\text{gdW}^{-1}$ ) and  $K_{OM}$  is the partition coefficient between particulate organic matter and the dissolved phase ( $\text{m}^3.\text{kgOM}^{-1}$ ). The  $K_{OM}$  was derived from the octanol-water partition coefficient ( $K_{OW}$ ) as described in equation (S9) by Chiou et Al<sup>9</sup>:

$$\log K_{OM} = 0.904 \log K_{OW} + 0.779 \quad (S9)$$

$K_{OW}$  values were obtained from Mackay et Al<sup>2</sup>. Since  $K_{OW}$  values for individual PCB congener summarized in this review varied among a wide range of values, a mean value was calculated and used for calculation. Mean values and standard deviation values were used for error propagation analysis.



# Annexe 3

Science of the Total Environment 674 (2019) 472–481



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)



## Trophic position and individual feeding habits as drivers of differential PCB bioaccumulation in fish populations



T. Masset<sup>a,\*</sup>, V. Frossard<sup>b</sup>, M.E. Perga<sup>c</sup>, N. Cottin<sup>a</sup>, C. Piot<sup>a</sup>, S. Cachera<sup>d</sup>, E. Naffrechoux<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ. Savoie Mont-Blanc, LCME, 73000 Chambéry, France

<sup>b</sup> Univ. Savoie Mont-Blanc, INRA, CARRTEL, 73000 Chambéry, France

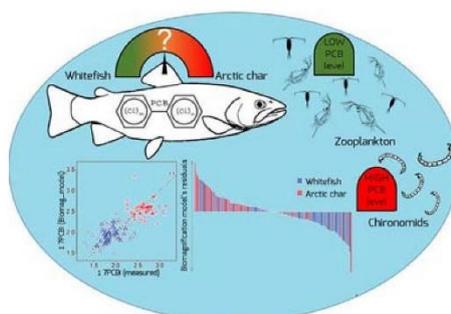
<sup>c</sup> UNIL, IDYST, CH-1015 Lausanne, Switzerland

<sup>d</sup> CISALB, 73000 Chambéry, France

### HIGHLIGHTS

- Lipid content and trophic position explained most of fish PCB contamination
- A Bayesian mixing model based on  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  was used to estimate the relative contribution of preys in the fish diet
- A biomagnification model compared measured and predicted PCB concentration in fish and showed good agreement ( $r^2_{\text{adj}} = 0.64$ )
- Contribution of preys in the model improved the correlation, showing the importance of feeding habits in PCB burden in fish

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 8 March 2019

Received in revised form 12 April 2019

Accepted 12 April 2019

Available online 14 April 2019

Editor: Damia Barcelo

#### Keywords:

Biomagnification

Polychlorobiphenyls

Peri-alpine lake

Arctic char

Whitefish

Bayesian mixing model

### ABSTRACT

Despite PCBs being banned since the 1980's, some European peri-alpine lakes, and consequently their fish populations, are still contaminated by these xenobiotics. We investigated the relative contribution of physiological and trophic factors that could be implicated in fish PCB bioaccumulation in Lake Bourget (France), one of the most contaminated in Europe, by collecting Arctic char ( $n = 55$ ) and European whitefish ( $n = 89$ ) from 2013 to 2016. Concentrations of 7 indicator PCBs were  $9\text{--}168 \text{ ng.g.w.}^{-1}$  in whitefish and  $90\text{--}701 \text{ ng.g.w.}^{-1}$  in Arctic char. The fish trophic positions calculated from  $\delta^{15}\text{N}$  values were positively correlated with PCB concentrations ( $r^2 = 0.45$ ;  $p < 0.001$ ). A biomagnification model relying on TP and lipid content of fish was then designed, and it confirmed this result. A Bayesian mixing model based on  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values was used to estimate the relative contribution of preys in the fish diet, which explained a significant proportion of the biomagnification model residuals (i.e., 17%). Zooplankton consumption was negatively correlated with PCB concentrations, whereas consumption of chironomids enhanced the PCB burden in fish. Correction of the biomagnification model for individual diets of fish increased the correlation between the predicted and measured fish PCB contents ( $R^2 = 0.71$ ;  $p < 0.001$ ), highlighting the importance of fish feeding habits in the bioaccumulation process.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

As in numerous places around the world, some lakes in Europe are still contaminated by polychlorinated biphenyls (PCBs), either from

\* Corresponding author.

E-mail address: [Thibault.masset@univ-smb.fr](mailto:Thibault.masset@univ-smb.fr) (T. Masset).

primary sources or from global atmospheric pollution (Nellier et al., 2015; Carrera et al., 2002; Castro-Jiménez et al., 2008). Lake Geneva in Switzerland (Mathieu and Babut, 2012), and Lake Como (Bettinetti et al., 2016) and Lake Maggiore in Italy (Binelli et al., 2004) were found to be highly contaminated with PCBs. Of all the subalpine lakes, Lake Bourget is probably the most heavily polluted (Naffrechoux et al., 2015).

Fish PCB exposure has numerous consequences: reduction of their metabolic capacities (Jørgensen et al., 2006; Gauthier et al., 2017), induction of genotoxic effects (Marabini et al., 2011) and introduction of intersex occurrence (Hinck et al., 2009). Bioaccumulation of pollutants in fish can occur through two distinct mechanisms. First, bioconcentration describes the accumulation process of water-dissolved compounds via tegumentary and branchial absorption. Second, when the thermodynamic activity of a compound in an organism exceeds its diet, bioaccumulation of the pollutant can be attributed to biomagnification. In contrast to bioconcentration, biomagnification varies with the contamination level of the diet. It depends on the species feeding preferences, increasing with each food-web trophic level (Gobas, 2000; Vander Zanden and Rasmussen, 1996). Therefore, through biomagnification, predation on contaminated fish can also enhance the PCB burden of the upper trophic food chain. (Rasmussen et al., 1990; Kidd et al., 1998; Sørmo et al., 2006; Alava et al., 2012). Biomagnification of lipophilic compounds such as PCBs has been related to three different factors: (i), the nature of the contaminant itself, commonly quantified by the octanol-water coefficient ( $K_{ow}$ ); (ii) the physiology of the exposed individual, i.e., its lipid content (as fatter fish tend to accumulate more contaminant), body size and age (as the contaminant gets diluted with individual growth), and sex (as spawning could decrease concentration in females) (Johnston et al., 2002; Borgå et al., 2004); and (iii) trophic factors such as living habitat (i.e., feeding location) and diet preferences (Lopes et al., 2011; Kahilainen et al., 2017), food chain length and therefore trophic position (TP) (Borgå et al., 2001).

The relative contribution of mechanisms by which contaminants bioaccumulate in fish has been extensively studied but remains quite uncertain in alpine lakes, where environmental conditions (carbon sources, temperature, contaminant concentrations) can greatly differ yearly and seasonally. Some studies could not link PCB levels in fish to any biomagnification processes, as PCB contamination was neither correlated with body size, living habitat nor TP, especially in mountain lakes. Indeed, Catalan et al. (2004) questioned the relative importance of biomagnification in contamination of salmonids in high-altitude Lake Redo and suggested that bioconcentration could be a significant mechanism for PCB bioaccumulation. Perga et al. (2017) concluded that PCB contamination may be mainly due to a nontrophic (i.e., bioconcentration) process in Lake Muzelle. In contrast, numerous studies have shown that a contaminated diet was responsible for bioaccumulation in fish in the American Great Lakes (Kidd et al., 1998; Oliver and Niimi, 1988; Madenjian et al., 1998) and that contamination levels increased with TP (Rasmussen et al., 1990; Borgå et al., 2001). As a lipophilic contaminant, differences in fat content result in differences in PCB contamination within the same species (Rasmussen et al., 1990). Living habitat and particularly carbon sources (benthic or planktonic) were environmental factors directly linked to discrepancies in PCB contamination between individuals and between species (Lopes et al., 2011) when PCB contamination is heterogeneous between trophic habitats. Even though their work did not focus on PCBs, Kahilainen et al. (2017) went further and recently showed that ecomorphological divergences in whitefish could be responsible for a large part of the intraspecific variability in mercury bioaccumulation.

PCB contamination in our study lake (Lake Bourget), remains considerable today; water concentrations exceed US-EPA guidelines for the protection of aquatic wildlife (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000) and the sediment is highly contaminated. Therefore, Arctic char (*Salvelinus alpinus*) fishing is prohibited by a

prefectural decree, despite being the most emblematic fish species of Alpine lakes (Batias, 1954). European whitefish (*Coregonus lavaretus*), the other typical fish of Alpine lakes, represents 90% (91 tons/year) of the fish caught in Lake Bourget since 2014 (S. Cachera, personal communication 2017). These species feed from pelagic and littoral food-web and are suspected to venture into the benthic zone (Visini, 2008), which make them vulnerable to PCB biomagnification, possibly to different extents. For these reasons, Arctic char and whitefish were identified as the most relevant species to investigate for the research hypothesis of the present study. Herein, we assumed that biomagnification necessarily implies that fish PCB contamination can be related to fish physiological and trophic parameters, i.e., under the biomagnification hypothesis, interspecies, interindividual and interannual PCB contamination levels shall be determined by (i) physiological parameters (body size or lipid content), (ii) living habitat (determined from carbon isotope composition  $\delta^{13}C$ ), or (iii) fish TP (estimated from nitrogen stable isotope composition  $\delta^{15}N$ ). We investigated the potential importance of the fish feeding habits (Dingemans et al., 2010; Wolf and Weissing, 2012) (different foraging behavior leading to a differential use of carbon sources) on the interindividual variability of the PCB burden. Finally, we strove to highlight how a combination of those parameters could result in important PCB contamination discrepancies in fish from a single lake.

## 2. Material and methods

### 2.1. Study site

Lake Bourget is located on the northwest edge of the French Alps. It is the largest natural lake in France, with a surface of 44 km<sup>2</sup>, a length of 18 km and a width of between 1.6 and 3.5 km, for a mean depth of 85 m (maximum: 145 m). Lake Bourget is a meso-oligotrophic lake with a mean temperature of 14.7 °C and 4.5 to 10.1 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> of dissolved oxygen at 140 and 2 m depth, respectively. Its pH is 8.3 and the conductivity is 299  $\mu S.cm^{-1}$  for the period 2015–2017 (Jacquet et al., 2016; SOERE OLA-IS et al., n.d.). PCB inputs are mainly due to a point source located upstream on the Tillet River, which was contaminated from 1930 to 1987 by an electrical transformer factory using Pylalène™. Despite the cessation of the industrial activity and the recent clean-up of the downstream section of the river from 2012 to 2014, Lake Bourget is still contaminated. Even though contamination decreased in the last decades, superficial sediments remain polluted with a mean indicator PCB concentration (sum of PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180) of  $12.1 \pm 6.4 ng.g^{-1} d.w.$  with yet heterogeneous contamination of the lake, reaching 113 ng.g<sup>-1</sup> d.w at the Tillet River outlet (Fig. S1). Consequently, the lake water still exceeds the USEPA recommended maximum concentration of 170 pg.L<sup>-1</sup> for the protection of aquatic wildlife (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000), with a mean dissolved  $\Sigma 7PCBi$  concentration of  $322 \pm 102 pg.L^{-1}$ .

### 2.2. Processing

#### 2.2.1. Sampling and preparation of organisms

European whitefish (n = 89) and Arctic char (n = 55) were collected from 2013 to 2016 using net fishing (fish physiological characteristics can be found in Table S1). The two species are suspected to be mobile in the water body, and exact locations were not reported. Diverse stomach content analyses (i.e., volumetric and qualitative estimations) punctually performed on fishes obtained from recreational and professional fishers revealed that the two fish species shared common prey in the lake, such as aquatic insects and zooplankton, with some piscivory also detected for Arctic char (data not shown). Consequently, similar resources were considered as possibly supporting whitefish and Arctic char in Lake Bourget: littoral (i.e., -2 m to -5 m in depth) and deep (i.e., -20 m and -40 m in depth) chironomids larvae, zooplankton (i.e., composite samples of *Daphnia* sp. and *Bythotrophes* sp.) plus young-of-the-year (yoy) perch for Arctic char. Yoy perch (5–7.5 cm)

were caught in the pelagic compartment at approximately 15 m in depth. Chironomids ( $n = 48$ ) were collected at two depths (2–5 m and 20–40 m) in September 2015 using an Ekman grab and sieved using a 500- $\mu\text{m}$  net. Zooplankton ( $n = 14$ ) were sampled alongside with a 50- $\mu\text{m}$  net at the depth range of 0–20 m.

All samples were transferred to the laboratory in a cooling box and immediately processed or stored at  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  until further analysis. Organism processing has already been described previously (Nellier et al., 2015). Briefly, fish were dissected and filets ground using Ultraturax (3000 rpm). The same process was applied to chironomids with the whole organism. Five g of filet (1 g of chironomids) were spiked with an internal standard (PCB 116-d5), and an appropriate amount of anhydrous sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) was added for water removal. PCB extraction was performed in heptane/acetone mixture (75:25 v/v) for 1 h at  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  in an ultrasonic bath. The solvent mixture was removed and the extraction procedure repeated once. Extracts were then purified on a SPE cartridge loaded with silica (previously acidified with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to ensure lipid elimination of the extract) using a heptane/dichloromethane mixture, concentrated with TurboVap II and resuspended in 500  $\mu\text{L}$  of heptane. The lipid content in the fish filets were determined for every sample. After the PCB extraction procedure above-mentioned and before the purification step, 5 mL of the extract was transferred in a pre-weighted vial and evaporated under a gentle stream of nitrogen until steady weight. The mass collected in the vial corresponded to lipids and was ultimately used for calculation of lipid content in the fish filets.

## 2.2.2. Chemicals

Heptane, acetone, dichloromethane and methanol were HPLC quality and purchased from Carlo Erba. Anhydrous sodium sulfate was purchased from Fisher Chemical (analytical reagent grade). Silica gel 60 (70–230 mesh) for column chromatography was from Merck. Copper was activated with 10 mL of sulfuric acid 1 N (Chimie-Plus) and then rinsed three times with Milli-Q water to neutral pH and, subsequently, with acetone for water removal. Standard mixture of indicator PCB congeners (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) at  $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  in isooctane and internal standard PCB 116-d5 at  $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  in isooctane were purchased from Cluzeau Info Lab (France).

## 2.2.3. PCB analysis

All PCB solutions were analyzed using a Gas-Chromatography Clarus 580 from Perkin-Elmer with a nonpolar fused silica capillary column Optima® HP-5-MS accent  $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$  from Machery-Nagel®, coupled with a Pulsed Discharge Detector in photoionization mode (Vici®). The samples were injected in split/splitless mode at  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Helium was used as the carrier gas ( $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). After injection, the oven temperature was set at  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 1 min, and it was increased gradually at  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  to  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  and at  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  to  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  and kept steady for 5 min. Quantification was ensured for the 7 indicator PCB congeners (PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180), because they represent a vast majority of the compounds found in Pyralene® mixtures commercialized in France (Dargnat and Fisson, 2010). Calibration curves were established with authentic standards, and PCB 116-d5 was used as the internal standard (Fig. S2). Extraction yields for each PCB are presented in Table S2 but were not used for result correction; normalization to PCB116-d5 values spiked before extraction accounted for extraction correction. Detection limits were determined as the mean response + three times the standard deviation of procedural blanks for each PCB (Table S3). These concentrations were subtracted from the samples concentrations to avoid false positives.

## 2.2.4. Stable isotope analysis

After sampling and dissection, fish filets, chironomids and zooplankton were dried at  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ground into fine powder using a mortar and pestle and kept in tin capsules away from humidity prior to isotopic analysis. Samples in tin capsules were sent to SINLAB (NB, Canada).

One mg was analyzed on a Finnigan Delta Plus mass spectrometer coupled with a ConFlo II NC2500 Elemental Analyzer for  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  quantification. Samples were calibrated against 7 plant and animal laboratory standards covering a wide range of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values (i.e., from  $-35.08\text{‰}$  to  $-13.25\text{‰}$  and  $0.02\text{‰}$  to  $16.14\text{‰}$ , respectively). Three replicates for each sample were run. The precision values of the C and N isotope analyses were  $< 0.2\text{‰}$ .

## 2.2.5. Statistical analysis

All statistical tests were performed using the OriginPro 8 SR0 software and R 3.5.0 software. All data were tested for normality using the Shapiro test and, if appropriate, for homoscedasticity using the Bartlett test. When appropriate, data were log-transformed to ensure normality and homoscedasticity. Differences in fish PCB concentrations and fish size, lipid content,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  between year and season were tested using an ANOVA or the Kruskal-Wallis test. Post hoc comparisons were performed using Tukey's honest significant difference (HSD) or Dunnett tests. The relationship between fish PCB concentrations and the measured parameters (size, lipid content,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) were tested using Pearson correlations for normal variables or Spearman correlations otherwise.

## 2.3. Modeling

### 2.3.1. Resource contributions

Bayesian mixing models (BMM) based on a Markov chain Monte Carlo simulation were used to assess prey contributions to the diet of the two species at an individual level. BMM offer the opportunity to account for the uncertainty (i.e., standard deviations) of the different data involved in the computation (i.e., isotope composition of prey, trophic fractionation, elemental concentration) and provide robust and accurate estimates of prey contributions to fish diets. The different resources considered as possibly supporting whitefish and Arctic char in Lake Bourget were littoral ( $n = 16$ ) and deep ( $n = 26$ ) chironomids, zooplankton ( $n = 14$ ), plus yoy perch ( $n = 15$ ) for Arctic char.  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  isotopic values were used for computations. The trophic fractionations retained for carbon and nitrogen were those widely reported in the literature (Minagawa and Wada, 1984; Vander Zanden et al., 1997):  $\Delta\delta^{13}\text{C} = 0.8 \pm 1\text{ sd}$  and  $\Delta\delta^{15}\text{N} = 3.4 \pm 1\text{ sd}$ . The computation of the Bayesian mixing models were performed using the R package *simmr* (Parnell, 2016) and considered  $1.10^4$  iterations, four Markov chains and a burn-in period of  $10^3$ . Seasonal variability may bias prey contributions to fish diets, especially for short-lived prey. To account for this possible bias, BMM were also performed (data not shown) by increasing the standard deviation of zooplankton by 2 and 4 (i.e., to mimic possible seasonal variability of their isotopic values) which led to minor (i.e., a few percent) and nonsignificant (i.e., Kruskal-Wallis tests,  $p > 0.4$ ) changes in zooplankton contributions to the fish diets. Consequently, the prey contributions estimated from the BMM were poorly affected by changes in the spread of their isotopic values that would be expected if prey sampling would account for different seasons.

Salmonid muscle can exhibit high lipid contents that are typically (Vander Zanden and Rasmussen, 1996) C-depleted and may alter the  $\delta^{13}\text{C}$  values of their dorsal muscle (Post et al., 2007). Consequently,  $\delta^{13}\text{C}$  values for both whitefish and Arctic char were corrected according to Post et al. (2007), considering the sample C/N ratio to estimate lipid content in the sample used for isotopic analysis following Eq. (1):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{corrected}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{measured}} - 3.32 + 0.99 \times \text{CN}_{\text{ratio}} \quad (1)$$

### 2.3.2. Trophic position

The estimations of the trophic position at an individual level were performed based on the  $\delta^{15}\text{N}$  values of the different preys weighted by their respective contributions to individual fish diets estimated by the BMM, as suggested by Post (Post, 2002). This approach enabled

estimates of the trophic position of each whitefish ( $TP_{WFind}$ ) and Arctic char ( $TP_{ACind}$ ) individual according to Eqs. (2) and (3), which generalized the initial formula of Vander Zanden (Vander Zanden et al., 1997) for multiple baselines:

$$TP_{WFind} = \left[ \delta^{15}N_{WFind} - \left( \alpha_{zoo} \times \delta^{15}N_{zoo} + \alpha_{invdeep} \times \delta^{15}N_{invdeep} + \alpha_{invlitto} \times \delta^{15}N_{invlitto} \right) \right] / 3.4 + \overline{TP}_{resources} \quad (2)$$

$$TP_{ACind} = \left[ \delta^{15}N_{ACind} - \left( \alpha_{zoo} \times \delta^{15}N_{zoo} + \alpha_{invdeep} \times \delta^{15}N_{invdeep} + \alpha_{invlitto} \times \delta^{15}N_{invlitto} + \alpha_{perch} \times \delta^{15}N_{perch} \right) \right] / 3.4 + \overline{TP}_{resources} \quad (3)$$

with  $\delta^{15}N_{WFind}$  or  $\delta^{15}N_{ACind}$  as the  $\delta^{15}N$  values of individual fish, and  $\alpha \times \delta^{15}N$  as the product of the proportions of the different resources to their  $\delta^{15}N$  values. The mean trophic position of resources (i.e.,  $\overline{TP}_{resources}$ ) of whitefish was 2, because zooplankton and invertebrate are typical primary consumers.  $\overline{TP}_{resources}$  of Arctic char was 2.125, because yoy perch is considered to have a trophic position of 2.5.

At a population level, the mean trophic positions for the two fish species were compared to those estimated from a Bayesian framework recently developed by Quezada-Romegialli et al. (Quezada-Romegialli et al., 2018) to ensure the robustness of the results and support their trophic differences. This Bayesian approach considers the  $\delta^{13}C$  and  $\delta^{15}N$  values of both whitefish and Arctic char, as well as those of their putative prey. The trophic fractionations of  $\delta^{13}C$  and  $\delta^{15}N$  consisted of a vector of 188 simulated trophic fractionations (i.e., equal length of the total number of isotope data for the two fish species) following a normal distribution with the same mean and standard deviation as the BMM. Bayesian trophic positions were computed using the R package *tRophicposition* (Quezada-Romegialli et al., 2018) considering  $2.10^4$  iterations and four Markov chains. In the model current implementation, consideration of more than two different baselines was not possible, while the two species feed at least on three or four different main resources. To be consistent in the computation of the trophic position for the two species, the two different baselines considered were zooplankton (i.e., pelagic resource) and deep invertebrates (i.e., benthic resource), since these resources had the highest contributions according to the BMM and accounted for the main differences in the  $\delta^{15}N$  values of the resources.

### 2.3.3. Biomagnification model

Total PCB concentrations in fish muscle used in our model were estimated as twice the measured  $\Sigma 7PCBi$  in our samples (EFSA J., 2005). As we expect that fish physiology, feeding habits and bioaccumulation mechanisms should not differ among years and remain similar over time, one single biomagnification model was built for the period 2013–2016. The biomagnification model was built considering TP, measured lipid contents and their putative interactions from every individual fish of both species together as follows:

$$\log_{10}PCB_{estimated} = \alpha \times TP + \beta \times \text{lipid content} + \gamma \times (TP \times \text{lipid content}) \quad (4)$$

with  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  as the regression coefficients estimated by the model and TP estimated from Eqs. (2) and (3).

To examine individual data more precisely, the residuals were extracted (i.e., Eq. (5)) and could help highlight the different processes of contamination. Specifically, negative residuals would indicate lower contamination than expected, whereas positive residuals would indicate higher contamination than expected.

$$Residuals = \log_{10}PCB_{obs} - \log_{10}PCB_{estimated} \quad (5)$$

To identify the origin of these different processes (i.e., under and over contamination), residuals were modeled as a function of the different common resource contributions shared by the two species previously estimated using the BMM (i.e., Eq. (6)), which could highlight the influence of prey type on the variability of fish contamination levels.

$$Residuals = f(a \times \alpha_{zoo} + b \times \alpha_{invdeep} + c \times \alpha_{invlitto} + \varepsilon) \quad (6)$$

The difference in the proportions of preys in the diet of the different individuals could reflect specific feeding habits (i.e., FH). Consequently, Eq. (6) could also be formulated as follows:

$$Residuals = f(FH + \varepsilon) \quad (7)$$

Following these different steps, Eq. (8) provided a general formulation of the PCB concentration in the different fish muscles at an individual level accounting for the generic biomagnification (i.e.,  $\log_{10}PCB_{estimated}$ ) refined by a correction considering the individual feeding habits of the fish (i.e., FH):

$$\log_{10}PCB_{obs} = \log_{10}PCB_{estimated} + FH + \varepsilon \quad (8)$$

## 3. Results and discussion

### 3.1. Temporal, interspecies and interindividual variability in PCB contamination

Arctic char was significantly more contaminated than whitefish (Fig. 1), both when wet weight and lipid-normalized concentrations were considered (*t*-test,  $p < 0.0001$  for both tests). In light of the relationship between lipid content and PCB<sub>i</sub> contamination ( $r^2 = 0.52$ ;  $p < 0.001$ ) and of the important discrepancies regarding lipid contents between both species (i.e., mean lipid composition of 3.2% for whitefish and 8.9% for Arctic char, Table S1), only lipid-normalized PCB<sub>i</sub> concentrations in fish were considered thereafter. Interspecies and interindividual PCB<sub>i</sub> profiles were consistent between years, with a major contribution (i.e., 80%) of heavy PCB<sub>i</sub> (Fig. S3).

Differences were observed between years for both species (ANOVA,  $F_{3,51} p < 0.05$  for Arctic char and  $F_{2,76} p < 0.05$  for whitefish (Fig. 1)). Combining our data with data from 2008 from the French PCB follow-up program (Agence de l'eau RMC, 2008) emphasized the important decline of lake fish contamination due to the clean-up of the Tillet River between September 2012 and December 2013. Subsequently, a steady level of contamination was observed for both species.

Within both species, the interindividual variability of the PCB<sub>i</sub> concentrations was large (standard deviation of normalized PCB<sub>i</sub> concentration was 54% and 52% for whitefish and Arctic char, respectively). Those results encouraged us to determine the relative importance of trophic and physiological parameters potentially implicated in such interindividual variability.

### 3.2. Physiological parameters and relationship with PCB<sub>i</sub> contamination

For both species, no strong relationship could be drawn between the physiological fish parameters (size and age) and the PCB contamination (data not shown). Fish physiology appeared to be different between both species. The relatively narrow range of sizes (255 mm – 480 mm) and ages (1 year – 5 years) for the target fish species sampled might be a reason behind the lack of a relationship with PCBs. A lack of increasing PCB contamination with size was observed by Olsson et al. in small perch (<20 cm) in a Latvian lake (Olsson et al., 2000). An absence of contaminant-size relationship was also found for rainbow trout in Lake Michigan (Stow, 1995). Metabolism of PCBs and elimination rates did not differ between Arctic char and whitefish since PCB profiles

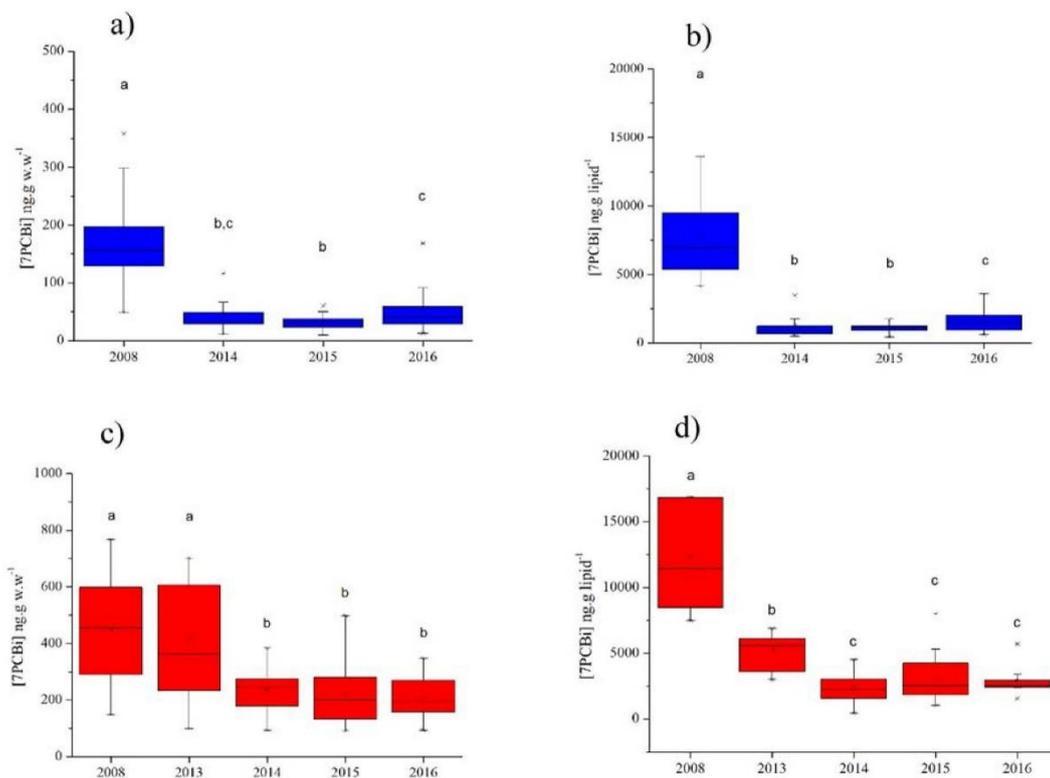


Fig. 1. Boxplots of whitefish a) and b), and Arctic char c) and d) wet weight and lipid-normalized PCBi contamination. Letters are used to show statistically significant differences.

and particularly metabolizable PCB (PCB 28 and PCB 52) percentages were very similar for both species (Fig. S3).

### 3.3. Trophic plasticity of Arctic char and whitefish

Overall the two fish species had relatively similar  $\delta^{13}\text{C}$  values, ranging from  $-34\%$  to  $-31\%$ . Mean annual  $\delta^{13}\text{C}$  values showed significant variabilities between years (one-way ANOVA,  $F_{3,51} = 5$ ;  $p < 0.01$  and  $F_{2,76} = 32$ ;  $p < 0.001$  for Arctic char and whitefish, respectively). Arctic char had a higher  $\delta^{15}\text{N}$  than whitefish (mean value of  $15.7\%$  and  $13.7\%$ ,

respectively, Wilcox test  $p < 0.0001$ ) confirming a piscivory behavior resulting in a higher trophic status. The isotopic measurements for the different resources considered to be consumed by whitefish and Arctic char did not overlap, although zooplankton and yoy perch exhibited lower variability than the benthic invertebrates (Fig. 2). The main differences in the isotopic compositions of these resources lay in their different  $\delta^{15}\text{N}$  values, with pelagic resources (i.e., zooplankton and yoy perch) enriched by approximately  $6\%$  compared to benthic resources.

The BMMs applied at an individual level highlighted similar general patterns for the two fish species, with a dominant contribution of

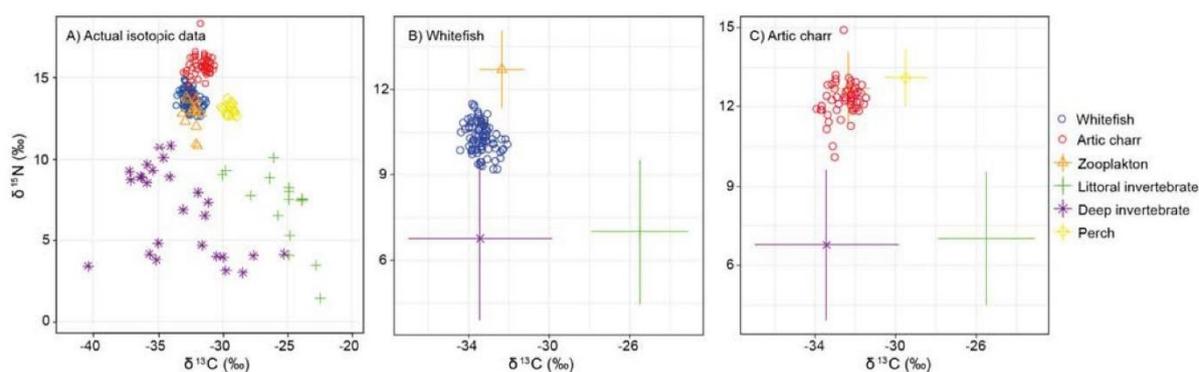
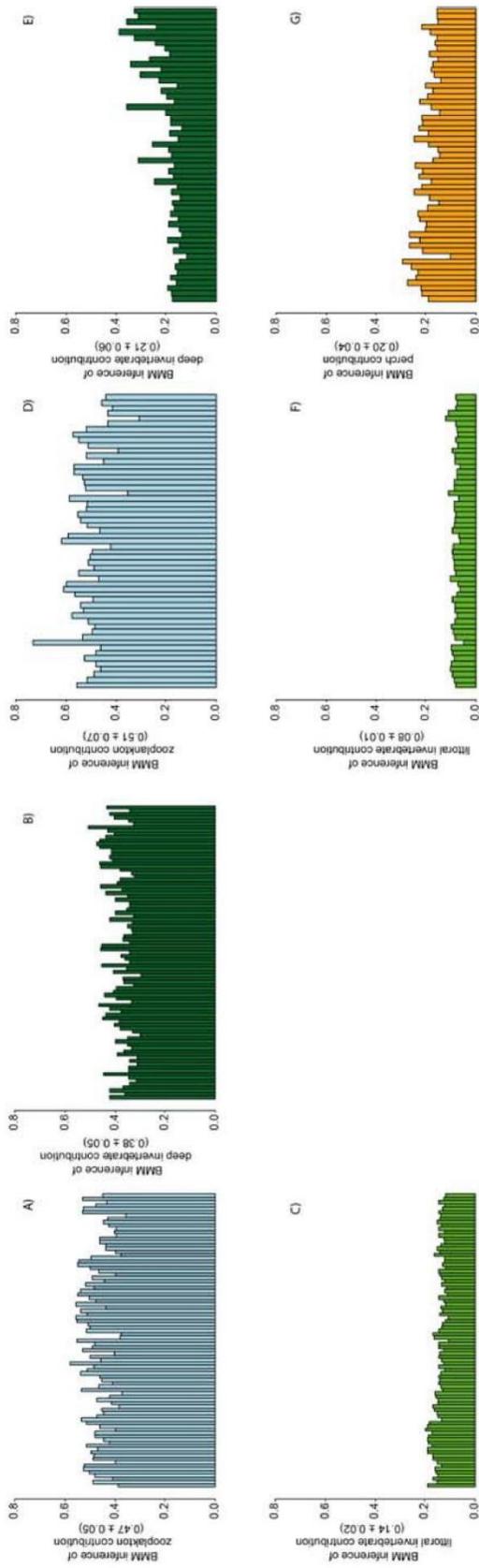


Fig. 2. Isotopic space  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$  showing the different isotopic measurements. A) Actual isotopic data, and isotopic values for B) whitefish and C) Arctic char corrected for isotopic fractionation, highlighting their embedding within isotopic values of putative preys (i.e., 96% and 89% of isotopic embedding for Arctic char and whitefish, respectively, when considering the standard deviation of  $\pm 1\%$  for trophic fractionation). Vertical and horizontal lines in B) and C) indicate standard deviations of the isotopic values for the different resources considered in Bayesian mixing models.



**Fig. 3.** Barplots representing the proportions of the different resources consumed by each individual for the two fish species inferred from the BMMs. For whitefish, barplots represent A) contribution of zooplankton, B) contribution of deep invertebrates and C) contribution of littoral invertebrates. For Arctic char, barplots represent D) contribution of zooplankton, E) contribution of deep invertebrates and G) contribution of yoy perch. Numbers in brackets indicate the mean  $\pm$  sd for the different resources.

zooplankton followed by deep invertebrate, while the littoral invertebrates had a low although nonnegligible contribution (Fig. 3). For Arctic char, yoy perch appeared as a nonnegligible resource, approaching the deep invertebrate contribution.

The interindividual variability in resource contribution was substantial for both species, although it was higher for Arctic char than for whitefish regarding the two main resources (i.e., zooplankton and deep invertebrates). The standard deviations of the zooplankton contribution were 13% and 11%, and they were 31% and 13% in the deep invertebrate contribution for Arctic char and whitefish, respectively.

The TP calculated according to Post (2002) was significantly higher for Arctic char than for whitefish (Wilcoxon test,  $p < 0.01$ ), with a mean TP of  $3.21 \pm 0.09$  for whitefish and  $3.48 \pm 0.13$  for Arctic char (Fig. S4 A, B). Whitefish and Arctic char exhibited similar TP ranges of approximately 0.4, although one Arctic char individual had an especially high TP of 4.04. No significant relationship could be identified between TP and fish size (ANOVA,  $p > 0.05$  for both species, Fig. S4 C, D). Bayesian inferences provided highly similar results to Post's estimates for TP statistics at a population level, with mean TP of  $3.28 \pm 0.37$  for whitefish and  $3.58 \pm 0.48$  for Arctic char (Fig. S4 E).

### 3.4. Trophic parameters and relationship with PCBi contamination

$\delta^{13}\text{C}$  and TP were not correlated ( $r^2 = 0.18$ ;  $p > 0.05$  and  $r^2 = 0.03$ ;  $p > 0.05$ , respectively) with PCBi concentrations in whitefish for all samples considered (Fig. 4). A finer analysis for each year was performed and showed the same negative results (Fig. S5 and S6). The same analyses were performed for Arctic char, and both trophic parameters  $\delta^{13}\text{C}$  and TP were unrelated to PCBi concentrations ( $r^2 = 0$ ;  $p > 0.05$  and  $r^2 = 0.22$ ;  $p > 0.05$ , respectively) (Fig. 4).

As in our study, a lack of intraspecies relationships between PCB concentrations and TP was also observed in Salmonids from the Great Lakes (Vander Zanden and Rasmussen, 1996; Kiriluk et al., 1995). The authors hypothesized that this could be related to the trophic structure and dynamic of the food web. Vander Zanden and Rasmussen (1996) found that in a short-length food chain, no relationship between PCB concentrations and TP were observed in Lake Trout. However, our data showed that TP and PCB concentration data were correlated ( $r^2 = 0.45$ ;  $p < 0.001$ ) when both species were examined together, with an increase of the PCBi contamination with trophic position. This followed the findings of Vander Zanden and Rasmussen (1996), for which an increasing range of TP values could also enable the observation of a positive relationship between TP and PCB concentrations. The increase of PCB concentrations with TP could be an indicator of the biomagnification process. The Trophic Magnification Factor (TMF) is a reliable metric to assess biomagnification (i.e.,  $\text{TMF} > 1$ ) in aquatic food webs (Borgå et al., 2012). TMF can be determined as the regression slope of the

following equation:  $\log[\text{PCB}] = a\text{TP} + b$ . In our study, a TMF value of 1.8 confirmed biomagnification.

At least two parameters (lipid content and TP) seem to account for a significant part of the PCB variability in fish. To clear up the different processes involved and the relative importance of biomagnification in fish contamination, we built a model to which our data were compared.

### 3.5. Data comparison with a biomagnification model

This model was based on the correlation described by Vander Zanden and Rasmussen (1996), taking into account TP and lipid content. It enabled to estimate PCB concentrations in fish (a comparison between our model and the model of Vander Zanden and Rasmussen (1996) can be found in Fig. S7). PCB concentrations of fish individuals were estimated and compared with the measured PCB values (calculated as twice the measured  $\Sigma 7\text{PCBi}$  concentration, see above). The biomagnification model using TP and the lipid content exhibited high performance ( $r^2_{\text{adj}} = 0.64$ , Fig. 6A). Ordering the residuals of the biomagnification model enabled us to highlight possible differences in contamination mechanisms (Fig. 5). A large proportion of Arctic char (i.e., 64%) tended to have positive residuals, indicating that they were more contaminated than predicted by the model. In contrast, 58% of whitefish exhibited the opposite patterns (i.e., less contaminated than predicted).

The origin of the individual differences between measured contamination and modeled contamination (i.e., model residuals) was investigated regarding the different resources shared by the two species, which reflected their feeding habits. The fitted linear model shown in Eq. (7) indicated that the three shared resources could explain a significant proportion of the residuals of the biomagnification model ( $r^2_{\text{adj}} = 0.17$ ,  $p < 0.001$ ). The model estimates provided important insights in the way the different resources could influence fish contamination. Both zooplankton and deep invertebrates were characterized by negative estimates suggesting that an increasing contribution of these resources would lead to lower contamination (PCB concentration in zooplankton was not measured in this work). In contrast, littoral invertebrates were associated with positive estimates, indicating that this resource may support positive residuals; that is, there were higher PCB concentrations than expected ( $\Sigma 7\text{PCBi}$  concentration of chironomids decreased from  $541 \pm 378 \text{ ng.g.w.w}^{-1}$  at the outlet of the Tillet River in 2015 down to  $41 \pm 30 \text{ ng.g.w.w}^{-1}$  at  $-20 \text{ m}$  to  $-40 \text{ m}$ ).

Predicted contamination of the biomagnification model associated with corrections for feeding habits indicated that most Arctic char (i.e., 78%) had positive corrections, while most whitefish (i.e., 78%) had negative corrections (Fig. 5). This result suggested that the feeding habits of fish may partly explain the discrepancies between observed and predicted PCB concentrations. Specifically, feeding habits of fish

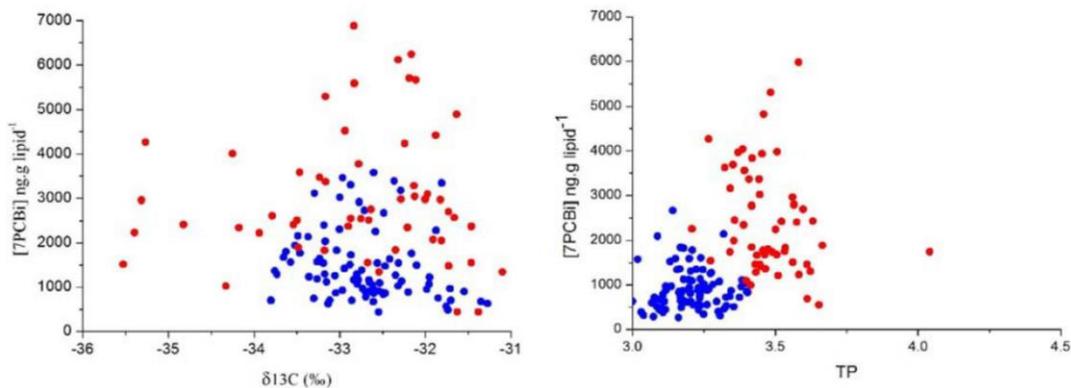


Fig. 4. Plots of  $\delta^{13}\text{C}$  (a) and TP (b) vs  $\Sigma 7\text{PCBi}$  concentration for Arctic char (●) and whitefish (●).

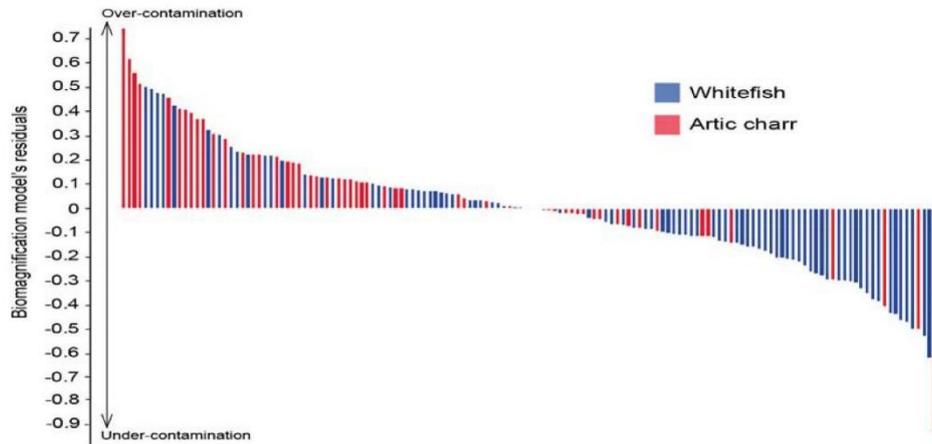


Fig. 5. Individual residuals of the biomagnification model ranging from positive to negative residuals, representing a gradient of over- to undercontamination.

would tend to increase the predicted concentrations of the biomagnification model for Arctic char and decrease those predicted for whitefish.

The biomagnification model provided valuable information regarding the general variables responsible for PCB variability in fish muscles. Nonetheless, the complementary corrections for individual feeding habits allowed even more accurate predictions ( $r^2_{adj} = 0.71$ ), which may be especially important considering the  $\log_{10}$ -scale (Fig. 6B). This was exemplified by the three highest concentrations in Arctic char (i.e., boxes in Fig. 6), for which the residuals were the most penalizing on a  $\log_{10}$ -scale. For these individuals, the biomagnification model alone showed a mean difference between predicted and measured PCB concentrations of  $637 \pm 55 \text{ ng.g}^{-1}$ , while once the feeding habits correction is applied, the difference decreases down to  $253 \pm 83 \text{ ng.g}^{-1}$ .

Altogether, the lipid content and trophic position accounted for a large part of the variability in the PCB contamination in fish from Lake Bourget. Our modeling, including correction for feeding habits, allowed us to account for significant complementary PCB variations not accounted for by the lipid content or trophic position and highlight that some fishes (mainly Arctic char) were highly contaminated due

to feeding on benthic littoral invertebrate, whereas less contaminated fish (mainly whitefish) fed predominantly on zooplankton.

Intraspecies specialization in aquatic animals has been an emerging topic of interest the past few years (Dingemans et al., 2010). Numerous studies have shown that ecological specialization could occur in fish (Wolf and Weissing, 2012; Brandl et al., 2015). Arctic char ecology is extremely difficult to encompass, because the intrapopulation variability of diverse aspects (morphology, feeding strategies, life-history strategies) can be complex (Brandl et al., 2015; Guiguer et al., 2002; Ulrich, 2013). Similarly, whitefish was also proved to exhibit various morphs in the lacustrine systems (Lu and Bernatchez, 1999; Pothoven and Nalepa, 2006; Siwertsson et al., 2013). Recently, Kahilainen et al. (2017) showed that ecomorphological divergence could be responsible for differential mercury bioaccumulation in whitefish. Moreover, fish respiratory capacity can vary between species and also between individuals (Jenjan et al., 2017; Amundsen et al., 2004), leading to possible difference in PCB metabolism rates. Therefore, intra and interspecies variation in PCB bioaccumulation could be partially explained by intra and interspecies physiological differences at the gills level. Hence, the diversity of behaviors and morphology potentially encountered for the

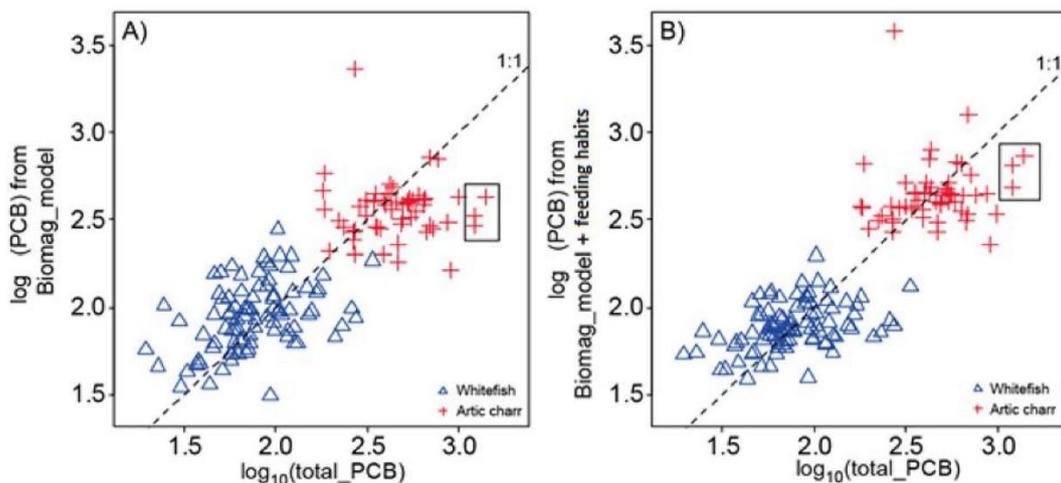


Fig. 6. Biplot of A) the relationships between the predicted PCB concentrations by the biomagnification model (i.e., Eq. (4)) and the measured total PCB concentrations and B) the relationships between the predicted PCB concentrations inferred by the biomagnification model corrected by the individual feeding habits (i.e., Eq. (8)) and the measured total PCB concentrations. Boxes indicated the most important corrections applied to three Arctic char individuals.

same population could be partly responsible for the large span of PCB contamination observed, as different individuals could develop in high or low contamination environments in Lake Bourget.

Altogether, our results suggested that trophic parameters have a significant effect on PCB contamination variability between Arctic char and whitefish. Within species, feeding habits were shown to be responsible for a substantial part of the PCB burden. This study emphasized the importance of the feeding habits in the bioaccumulation process for Arctic char and whitefish in Lake Bourget.

Modeling or empirical studies based on the prediction of fish PCB burden according to the environmental compartment PCB concentration (water, sediment) are useful tools for managers. However, it should be kept in mind that considerable inter- and intraspecies variability exists that can be partly related to feeding habits. Consequently, estimates can greatly differ from actual measured values, especially in the most contaminated organisms, which are particularly concerning per safety guidelines. Therefore, as recently stressed by Mackay et al. (2018), caution should be taken when using models for regulatory purposes and field monitoring accounting for inter- and intraspecies variability, and spatial variability seems to remain a reliable way to assess the ecological state of lacustrine ecosystems. Field monitoring should include sampling of at least 7 fish per target species, as suggested by Amiard (1994), and it should be performed seasonally at several locations and depths within the lake in order to account for feeding habits and to prevent biases resulting from seasonal and spatial fish contamination.

### Acknowledgements

The authors would like to thank ZABR CNRS and Agence de l'eau RMC, funders of the research program RESTOLAC (2013–2016) as well as OLA (Observatory on Lakes), © OLA-IS, AnaEE-France, INRA Thonon-les-Bains, CISALB for IS OLA Data.

### Appendix A. Supplementary data

Sediment sampling locations and associated congeners profile; example of chromatogram in ECD-PDID mode; whitefish and arctic char physiological characteristics; extraction yields and detection limits for the different matrices; mean PCB concentration and mean fish 7 indicator PCB congeners repartition; trophic positions determined with frequency; plots with yearly relationships between  $\delta^{13}\text{C}$  and TP with PCB concentration; bayesian approaches and relationship between biomagnification model developed in this study and Vander Zanden and Rasmussen (1996) model. Supplementary data to this article can be found online at doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.196>.

### References

Agence de l'eau RMC, 2008. Base de Données Micropolluants Du Programme PCB. Agence de l'eau RMC, FRANCE.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, November 2000. Public Health Statement for Polychlorinated Biphenyls (PCBS).

Alava, J.J., Ross, P.S., Lachmuth, C., Ford, J.K., Hickie, B.E., Gobas, F.A., 2012. Habitat-based PCB environmental quality criteria for the protection of endangered killer whales (*Orcinus Orca*). *Environ. Sci. Technol.* 46 (22), 12655–12663.

Amiard, J.-C., 1994. Les Problèmes Liés à l'échantillonnage et à la Détection Des Éléments Traces En Écotoxicologie.

Amundsen, P.-A., Bøhn, T., Våga, G.H., 2004. Gill Raker Morphology and Feeding Ecology of Two Sympatric Morphs of European Whitefish (*Coregonus lavaretus*). *JSTOR*, pp. 291–300.

Batias, A., 1954. Le Lavaret Du Lac Du Bourget. Productivité et Alevinage. *Bull. Fr. Piscic.* (173), 150–163.

Bettinetti, R., Quadroni, S., Boggio, E., Galassi, S., 2016. Recent DDT and PCB contamination in the sediment and biota of the Como Bay (Lake Como, Italy). *Sci. Total Environ.* 542, 404–410.

Binelli, A., Ricciardi, F., Provini, A., 2004. Present status of POP contamination in Lake Maggiore (Italy). *Chemosphere* 57 (1), 27–34.

Borgå, K., Gabrielsen, G., Skaare, J., 2001. Biomagnification of organochlorines along a Barents Sea food chain. *Environ. Pollut.* 113 (2), 187–198.

Borgå, K., Fisk, A.T., Hoekstra, P.F., Muir, D.C., 2004. Biological and chemical factors of importance in the bioaccumulation and trophic transfer of persistent organochlorine

contaminants in Arctic marine food webs. *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (10), 2367–2385.

Borgå, K., Kidd, K.A., Muir, D.C., Berglund, O., Conder, J.M., Gobas, F.A., Kucklick, J., Malm, O., Powell, D.E., 2012. Trophic magnification factors: considerations of ecology, ecosystems, and study design. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8 (1), 64–84.

Brandl, S.J., Robbins, W.D., Bellwood, D.R., 2015. Exploring the nature of ecological specialization in a coral reef fish community: morphology, diet and foraging microhabitat use. *Proc. R. Soc. B* 282 (1815), 20151147.

Carrera, G., Fernández, P., Grimalt, J.O., Ventura, M., Camarero, L., Catalan, J., Nickus, U., Thies, H., Psenner, R., 2002. Atmospheric deposition of organochlorine compounds to remote High Mountain lakes of Europe. *Environ. Sci. Technol.* 36 (12), 2581–2588.

Castro-Jiménez, J., Mariani, G., Eisenreich, S.J., Christoph, E.H., Hanke, G., Canuti, E., Skejo, H., Umlauf, G., 2008. Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (northern Italy): PCDD/F and dioxin-like PCB profiles and fluxes in the atmosphere and aquatic system. *Halogenated Persistent Org. Pollut. Dioxin 2005 Selected Pap. 25th Int. Symp. Halogenated Environ. Org. Pollut. POPs Held Tor. Can. August 2005*. vol. 73, pp. S122–S130 (1, Supplement).

Catalan, J., Ventura, M., Vives, I., Grimalt, J.O., 2004. The roles of food and water in the bioaccumulation of organochlorine compounds in High Mountain Lake fish. *Environ. Sci. Technol.* 38 (16), 4269–4275.

Dargnat, C., Fisson, C., 2010. Les PolyChloroBiphényles (PCB) Dans Le Bassin de La Seine et Son Estuaire. *Etude Réalis. Par GIP Seine-Aval*.

Dingemans, N.J., Kazem, A.J., Réale, D., Wright, J., 2010. Behavioural reaction norms: animal personality meets individual plasticity. *Trends Ecol. Evol.* 25 (2), 81–89.

Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain related to the presence of non dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) in feed and food. *EFSA J.* 3 (11).

Gauthier, P.T., Evensen, A., Christensen, G.N., Jørgensen, E.H., Vijayan, M.M., 2017. Lifelong exposure to PCBs in the remote Norwegian Arctic disrupts the plasma stress metabolome in Arctic Charr. *Environ. Sci. Technol.* 52, 868–876.

Gobas, F.A., 2000. Bioconcentration and biomagnification in the aquatic environment. *Handb. Prop. Estim. Methods Chem. Environ. Health Sci.*

Guiguer, K., Reist, J., Power, M., Babaluk, J., 2002. Using stable isotopes to confirm the trophic ecology of Arctic Charr Morphotypes from Lake Hazen, Nunavut, Canada. *J. Fish Biol.* 60 (2), 348–362.

Hinck, J.E., Blazer, V.S., Schmitt, C.J., Papoulias, D.M., Tillitt, D.E., 2009. Widespread occurrence of intersex in black basses (*Micropterus* Spp.) from US Rivers, 1995–2004. *Aquat. Toxicol.* 95 (1), 60–70.

Jacquet, S., et al., 2016. Suivi Environnemental Des Eaux Du Lac Du Bourget Pour l'année 2015.

Jenjan, H.B., Garduño-Paz, M., Huntingford, F.A., Adams, C.E., 2017. Gill development in sympatric morphs of Arctic Charr from loch awe, Scotland: a hidden physiological cost of macrobenthos feeding? *Ecol. Freshw. Fish* 27, 732–736.

Johnston, T.A., Fisk, A.T., Whittle, D.M., Muir, D.C., 2002. Variation in organochlorine bioaccumulation by a predatory fish: gender, geography, and data analysis methods. *Environ. Sci. Technol.* 36 (20), 4238–4244.

Jørgensen, E.H., Vijayan, M.M., Killie, J.-E.A., Aluru, N., Aas-Hansen, Ø., Maule, A., 2006. Toxicokinetics and effects of PCBs in Arctic fish: a review of studies on Arctic Charr. *J. Toxicol. Environ. Health A* 69 (1–2), 37–52.

Kahilainen, K.K., Thomas, S.M., Nystedt, E.K., Keve, O., Malinen, T., Hayden, B., 2017. Ecomorphological divergence drives differential mercury bioaccumulation in polymorphic European whitefish (*Coregonus Lavaretus*) populations of Subarctic Lakes. *Sci. Total Environ.* 599, 1768–1778.

Kidd, K., Hesselin, R., Ross, B., Koczanski, K., Stephens, G., Muir, D.C., 1998. Bioaccumulation of organochlorines through a remote freshwater food web in the Canadian Arctic. *Environ. Pollut.* 102 (1), 91–103.

Kiriluk, R.M., Servos, M.R., Whittle, D.M., Cabana, G., Rasmussen, J.B., 1995. Using ratios of stable nitrogen and carbon isotopes to characterize the biomagnification of DDE, Mirex, and PCB in a Lake Ontario pelagic food web. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 52 (12), 2660–2674.

Lopes, C., Perga, M.-E., Peretti, A., Roger, M.-C., Persat, H., Babut, M., 2011. Is PCBs concentration variability between and within freshwater fish species explained by their contamination pathways? *Chemosphere* 85 (3), 502–508.

Lu, G., Bernatchez, L., 1999. Correlated trophic specialization and genetic divergence in sympatric Lake whitefish ecotypes (*Coregonus Clupeaformis*): support for the ecological speciation hypothesis. *Evolution* 53 (5), 1491–1505.

Mackay, D., Celsie, A.K., Powell, D.E., Parnis, J.M., 2018. Bioconcentration, bioaccumulation, biomagnification and trophic magnification: a modelling perspective. *Environ. Sci. Process. Impacts* 20, 72–85.

Madenjian, C.P., Elliott, R.F., Schmidt, L.J., Desorcie, T.J., Hesselberg, R.J., Quintal, R.T., Begnoche, L.J., Bouchard, P.M., Holey, M.E., 1998. Net trophic transfer efficiency of PCBs to Lake Michigan Coho Salmon from their prey. *Environ. Sci. Technol.* 32 (20), 3063–3067.

Marabini, L., Calò, R., Fucile, S., 2011. Genotoxic effects of polychlorinated biphenyls (PCB 153, 138, 101, 118) in a fish cell line (RTG-2). *Toxicol. in Vitro* 25 (5), 1045–1052.

Mathieu, A., Babut, M., 2012. Contamination Des Poissons d'eau Douce Par Des Contaminants Persistants: Polychlorobiphényles (PCB), Dioxines, Furanes, Mercure. *Etude Des Relations Biote-Sédiment Pour Les PCB*.

Minagawa, M., Wada, E., 1984. Stepwise enrichment of  $\delta^{15}\text{N}$  along food chains: further evidence and the relation between  $\Delta^{15}\text{N}$  and animal age. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48 (5), 1135–1140.

Naffrechoux, E., Cottin, N., Pignol, C., Arnaud, F., Jenny, J.-P., Perga, M.-E., 2015. Historical profiles of PCB in dated sediment cores suggest recent Lake contamination through the "halo effect". *Environ. Sci. Technol.* 49 (3), 1303–1310.

Nellier, Y.-M., Perga, M.-E., Cottin, N., Fanget, P., Malet, E., Naffrechoux, E., 2015. Mass budget in two high Altitude Lakes reveals their role as atmospheric PCB sinks. *Sci. Total Environ.* 511, 203–213.

- Oliver, B.G., Niimi, A.J., 1988. Trophodynamic analysis of polychlorinated biphenyl congeners and other chlorinated hydrocarbons in the Lake Ontario ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* 22 (4), 388–397.
- Olsson, A., Valters, K., Burreau, S., 2000. Concentrations of organochlorine substances in relation to fish size and trophic position: a study on perch (*Perca fluviatilis* L.). *Environ. Sci. Technol.* 34 (23), 4878–4886.
- Parnell, A., 2016. *Simmr: A Stable Isotope Mixing Model*. R Package Version 0.3.1.
- Perga, M.-E., Nellier, Y.-M., Cottin, N., Fanget, P., Naffrechoux, E., 2017. Bioconcentration may be Favoured over biomagnification for fish PCB contamination in high Altitude Lakes. *Inland Waters* 7 (1), 14–26.
- Post, D.M., 2002. Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods, and assumptions. *Ecology* 83 (3), 703–718.
- Post, D.M., Layman, C.A., Arrington, D.A., Takimoto, G., Quattrochi, J., Montana, C.G., 2007. Getting to the fat of the matter: models, methods and assumptions for dealing with lipids in stable isotope analyses. *Oecologia* 152 (1), 179–189.
- Pothoven, S.A., Nalepa, T.F., 2006. Feeding ecology of Lake whitefish in Lake Huron. *J. Gt. Lakes Res.* 32 (3), 489–501.
- Quezada-Romegialli, C., Jackson, A.L., Hayden, B., Kahilainen, K.K., Lopes, C., Harrod, C., 2018. *TrophicPosition*, an r package for the Bayesian estimation of trophic position from consumer stable isotope ratios. *Methods Ecol. Evol.* 9, 1292–1299.
- Rasmussen, J., Rowan, D., Lean, D., Carey, J., 1990. Food chain structure in Ontario Lakes determines PCB levels in Lake trout (*Salvelinus namaycush*) and other pelagic fish. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 47 (10), 2030–2038.
- Siwertsson, A., Knudsen, R., Adams, C.E., Præbel, K., Amundsen, P., 2013. Parallel and non-parallel morphological divergence among foraging specialists in European whitefish (*Coregonus lavaretus*). *Ecol. Evol.* 3 (6), 1590–1602.
- SOERE OLA-IS, AnaEE-France, INRA of Thonon-Les-Bains, CISALB, 09/04/2019, Developed by the Eco-Informatique ORE System of the INRA.
- Sørmo, E.G., Salmer, M.P., Jenssen, B.M., Hop, H., Bæk, K., Kovacs, K.M., Lydersen, C., Falk-Petersen, S., Gabrielsen, G.W., Lie, E., 2006. Biomagnification of Polybrominated diphenyl ether and Hexabromocyclododecane flame retardants in the polar bear food chain in Svalbard, Norway. *Environ. Toxicol. Chem.* 25 (9), 2502–2511.
- Stow, C.A., 1995. Factors associated with PCB concentrations in Lake Michigan fish. *Environ. Sci. Technol.* 29 (2), 522–527.
- Ulrich, K.L., 2013. *Trophic Ecology of Arctic Char (*Salvelinus alpinus* L.) in the Cumberland Sound Region of the Canadian Arctic*. University of Manitoba, Canada.
- Vander Zanden, M.J., Rasmussen, J.B., 1996. A trophic position model of pelagic food webs: impact on contaminant bioaccumulation in Lake trout. *Ecol. Monogr.* 66 (4), 451–477.
- Vander Zanden, M.J., Cabana, G., Rasmussen, J.B., 1997. Comparing trophic position of freshwater fish calculated using stable nitrogen isotope ratios ( $\Delta^{15}N$ ) and literature dietary data. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 54 (5), 1142–1158.
- Visini, V., 2008. *Salmonidés du lac du Bourget. ETUDE DE LEUR REPRODUCTION* August 20.
- Wolf, M., Weissing, F.J., 2012. Animal personalities: consequences for ecology and evolution. *Trends Ecol. Evol.* 27 (8), 452–461.

## Annexe 4

---

### Supporting information

Trophic position and individual feeding habits as drivers for differential PCB bioaccumulation in fish populations.

Masset T.<sup>a\*</sup>, Frossard V.<sup>b</sup>, Perga M.E<sup>c</sup>, Cottin N.<sup>a</sup>, Piot C.<sup>a</sup>, Cachera S.<sup>d</sup> and Naffrechoux E.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ. Savoie Mont-Blanc, LCME, 73000 Chambéry, France

<sup>b</sup> Univ. Savoie Mont-Blanc, INRA, CARTELE, 73000 Chambéry, France

<sup>c</sup> UNIL, IDYST, CH-1015 Lausanne, Suisse

<sup>d</sup>CISALB, 73000 Chambéry, France

**Figure S1:** Sediment sampling transect locations (LDB I,II,III,IV) and PCB congeners profile in lake Bourget.

**Figure S2:** Example of chromatogram in PDID mode (standard sample (0.01  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )).

**Figure S3:** Mean PCB concentration and mean fish 7 indicator PCB congeners repartition for all individuals.

**Figure S4:** Trophic positions according to equations 2 and 3 for whitefish and arctic char. Biplots representing the relationships between trophic positions and size for whitefish and arctic char. Density distributions of the Bayesian inferences of trophic positions of whitefish and arctic char.

**Figure S5:** Plots of  $\delta^{13}\text{C}$  vs vs  $\Sigma 7\text{PCBi}$  concentration for arctic char and whitefish.

**Figure S6:** Plots of TP vs vs  $\Sigma 7\text{PCBi}$  concentration for arctic char and whitefish.

**Figure S7:** Relationship between the biomagnification model developed in this study (y-axis) and the biomagnification model developed by (Zanden and Rasmussen 1996) (x-axis).

**Table S1:** Whitefish (COR) and arctic char (OBL) physiological characteristics (average value  $\pm$  sd).

**Table S2:** Extraction and analysis yield of certified mussel, sediment samples and of spiked aqueous samples (%).

**Table S3:** Detection limit for water dissolved phase, certified sediment and fish fileet. Quantification limits were calculated as 10 times the standard deviation of the detection limit.

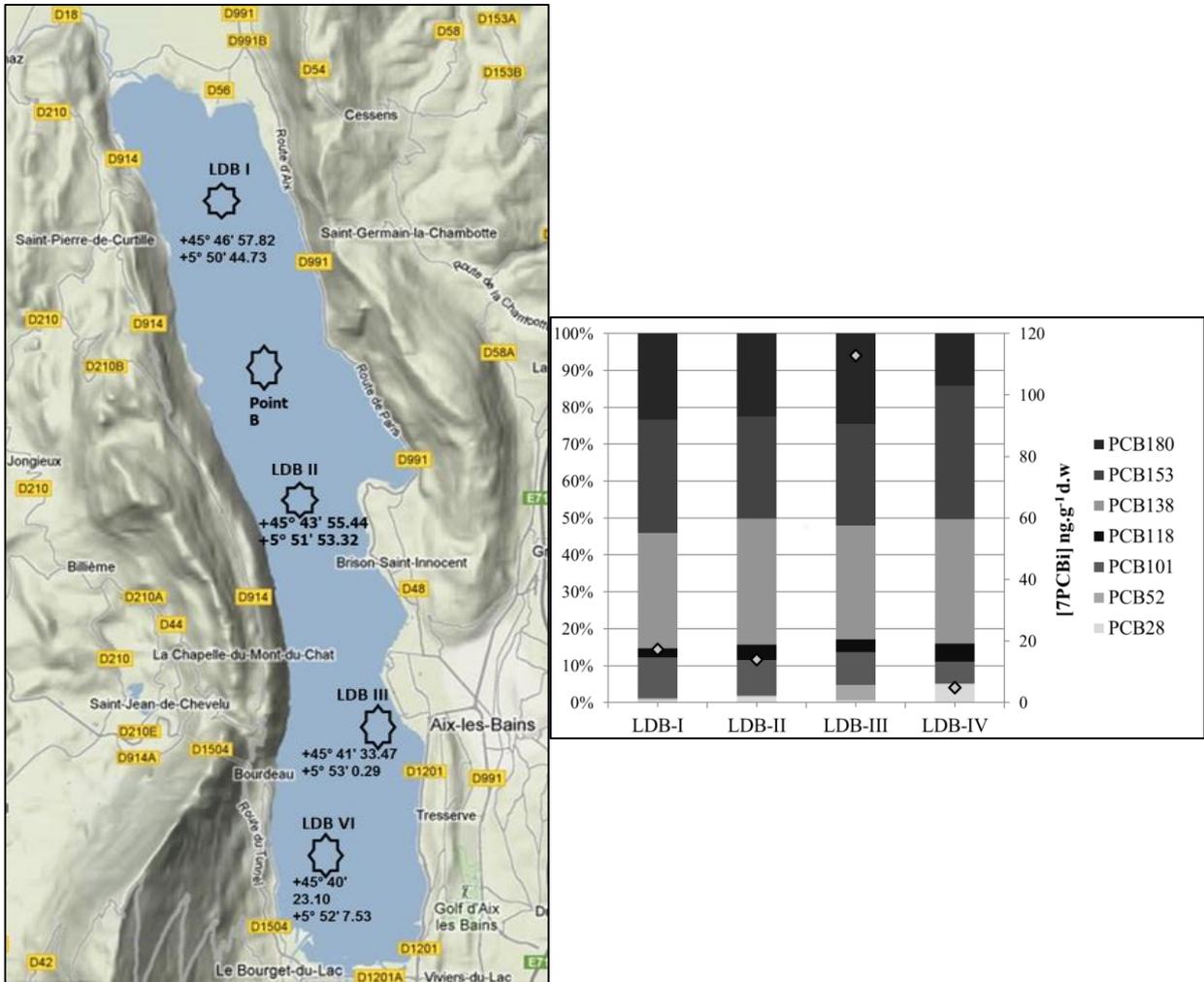


Figure S1: Sediment sampling transect locations (LDB I,II,III,IV) and PCB congeners profile in lake Bourget.

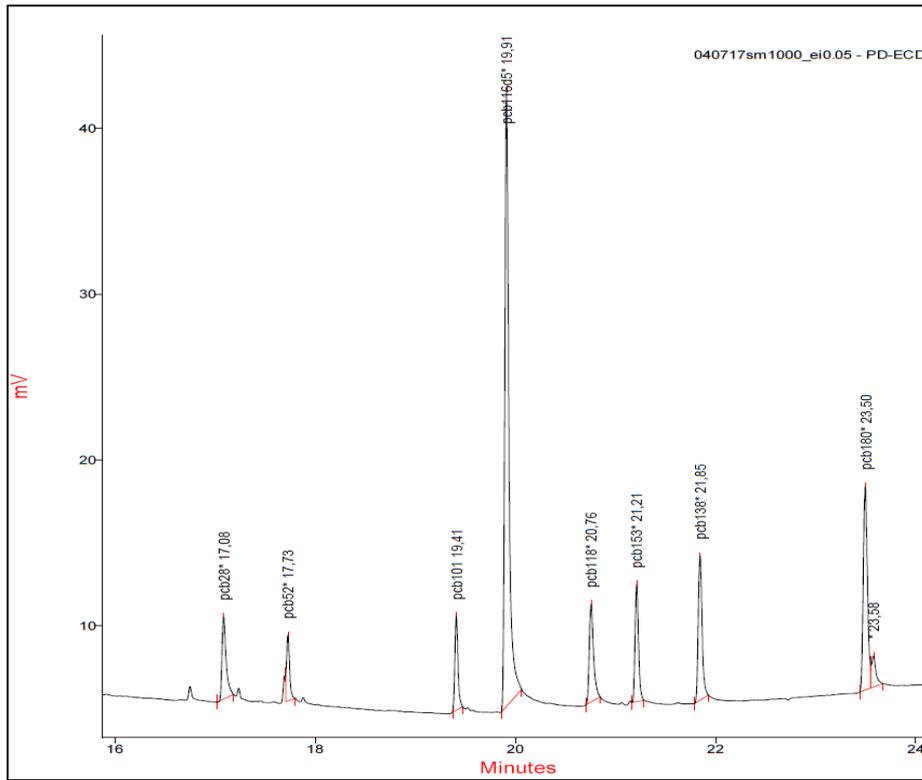


Figure S2: Example of chromatogram in PDID mode (standard sample ( $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )).

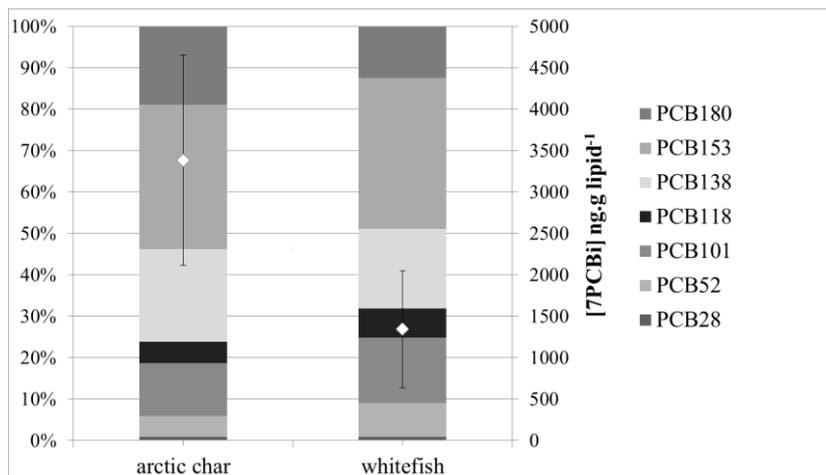


Figure S3: Mean PCB concentration and mean fish 7 indicator PCB congeners repartition for all individuals.

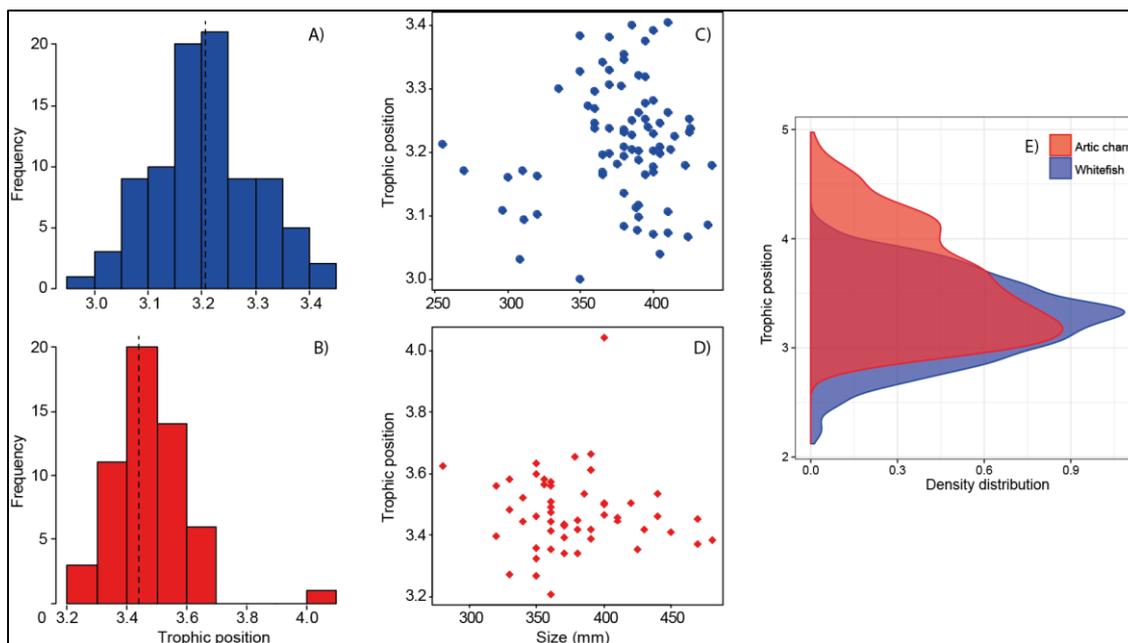


Figure S4: Trophic positions according to equations 2 and 3 for A) whitefish and B) arctic char. Vertical dashed lines indicate modal values of trophic positions. Biplots representing the relationships between trophic positions and size for C) whitefish and D) arctic char. E) Density distributions of the Bayesian inferences of trophic positions of whitefish and arctic char.

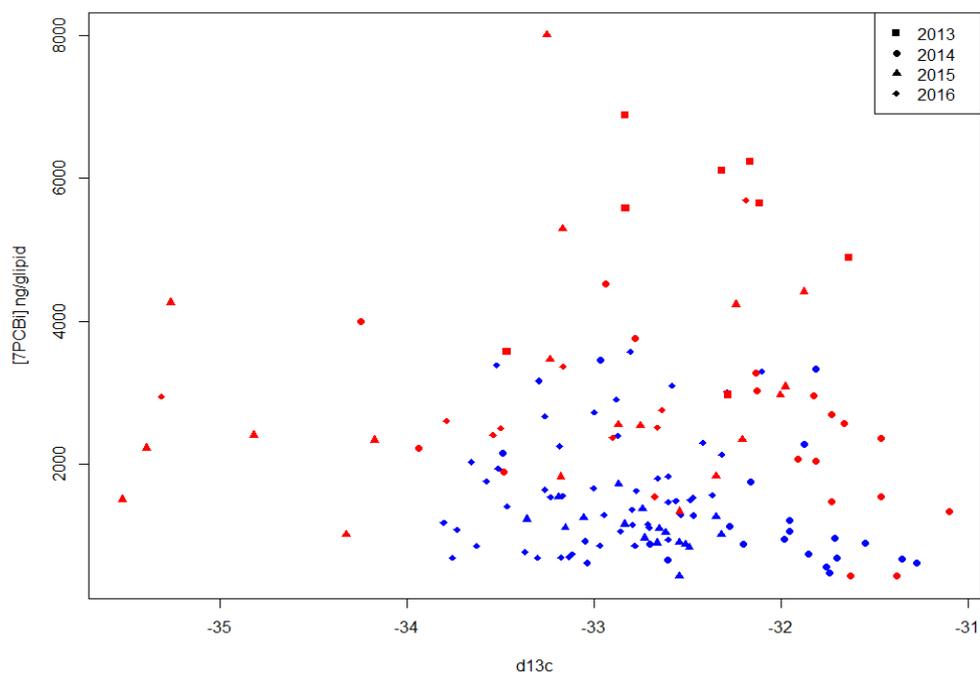


Figure S5: Plots of  $\delta^{13}C$  vs  $\Sigma 7PCBi$  concentration for arctic char (red) and whitefish (blue) for each year.

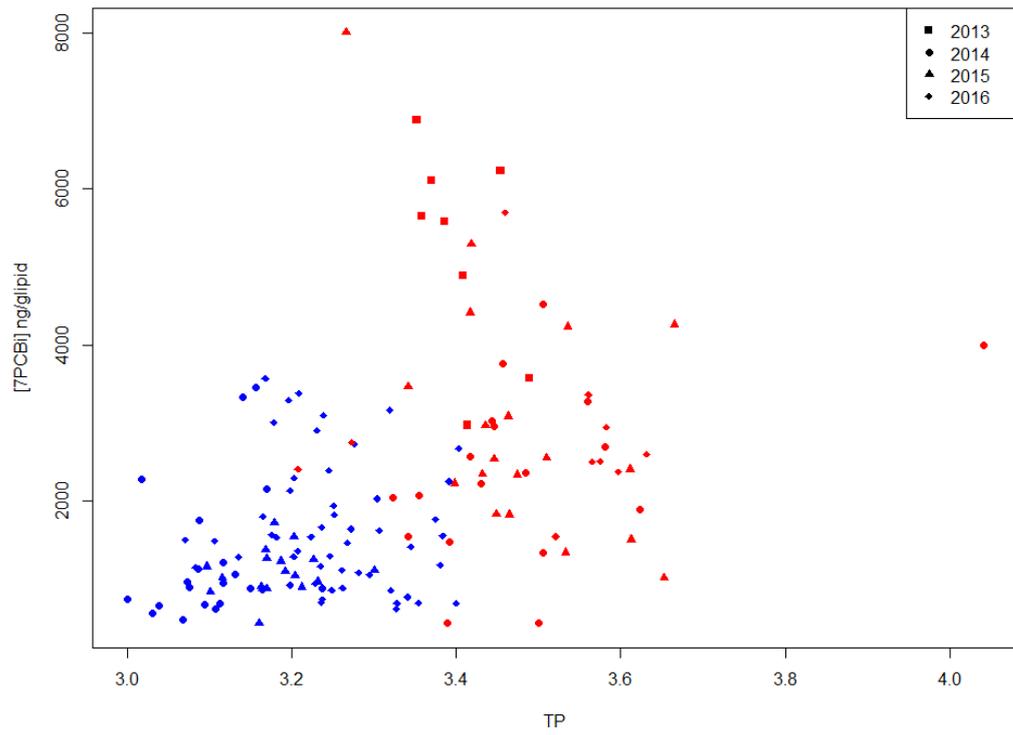


Figure S6: Plots of TP vs  $\Sigma 7PCBi$  concentration for arctic char (red) and whitefish (blue) for each year.

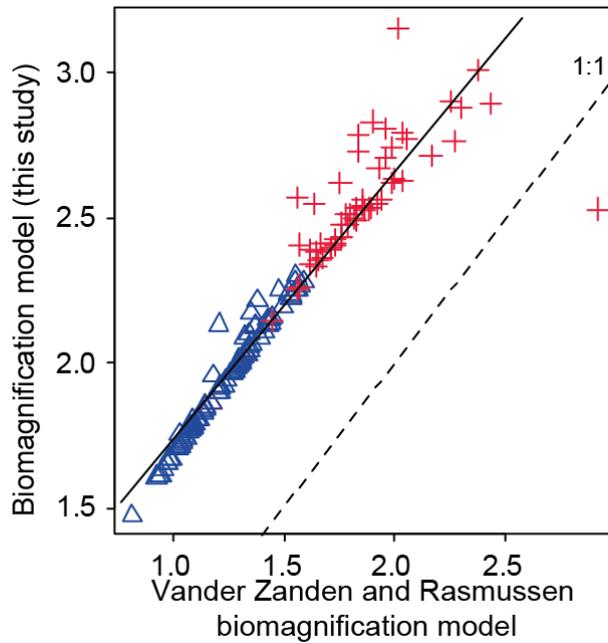


Figure S7: Relationship between the biomagnification model developed in this study (y-axis) and the biomagnification model developed by (Zanden and Rasmussen 1996) (x-axis). Black line indicates the fitted linear model between the two models ( $R^2_{adj} = 0.90$ ) and dashed line indicate the 1:1 ratio.

		$n$ (♀,♂)	Age (years)	Size (mm)	Lipid (%)
<b>COR</b>	<b>2014</b>	20 (10,10)	$2.3 \pm 0.9$	$371.9 \pm 51.9$	$3.57 \pm 1.2$
	<b>2015</b>	17 (nd,nd)	$2.1 \pm 1.1$	$353.8 \pm 50.7$	$2.74 \pm 0.6$
	<b>2016</b>	52 (nd,nd)	$3.2 \pm 0.9$	$387.6 \pm 20.3$	$3.21 \pm 1.2$
<b>OBL</b>	<b>2013</b>	8 (4,4)	$4.0 \pm 1.0$	$420.6 \pm 55.6$	$7.67 \pm 3$
	<b>2014</b>	18 (4,14)	$3.2 \pm 0.9$	$371.7 \pm 35$	$12.2 \pm 6.2$
	<b>2015</b>	19 (8,11)	$3.6 \pm 0.7$	$382.3 \pm 31.2$	$8.2 \pm 3.4$
	<b>2016</b>	10 (nd,nd)	$2.9 \pm 0.5$	$347 \pm 13.16$	$7.7 \pm 2.6$

Table S1: Whitefish (COR) and arctic char (OBL) physiological characteristics (average value  $\pm$  sd).

Whitefish and arctic char physiological characteristics are summarized in table S1. For arctic char, both lipid content and size were significantly different between sampling campaigns (One way ANOVA,  $F_{3,51} = 3.6$ ;  $p < 0.05$  and  $F_{3,51} = 6.9$ ;  $p < 0.001$  respectively) whereas whitefish size and age varied between campaigns ( $F_{2,76} = 6.6$ ;  $p < 0.001$  and  $F_{2,75} = 9$ ;  $p < 0.001$  respectively). No correlation was found between size and lipid content for both species (figure S4). As expected according to species ecology, arctic char was fatter than whitefish (ANOVA,  $F_{1,142} = 134$ ;  $p = 0$ ).

	MUSSEL BCR-682		SEDIMENT BCR-536		Particulate phase		Dissolved phase	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
PCB28	77.10	36.69	155.64	14.21	43.75	22.32	12.79	5.01
PCB52	47.93	17.85	72.69	17.48	13.25	8.89	25.17	3.70
PCB101	/	/	92.53	5.11	43.41	18.96	35.79	50.61
PCB118	122.50	3.01	75.02	19.76	83.32	24.26	59.62	18.25
PCB153	115.35	2.45	132.31	11.26	72.63	22.70	47.77	7.80
PCB138	132.02	9.25	47.02	2.91	87.60	25.59	78.14	21.16
PCB180	86.81	14.67	53.39	8.08	80.05	25.01	104.65	30.10
MEAN	96.95	11.77	89.80	11.26	60.57	21.10	51.99	19.52

Table S2: Extraction and analysis yield of certified mussel, sediment samples and of spiked aqueous samples (%).

	Fish file
	ng.g <sup>-1</sup>
PCB28	0.072
PCB52	0.722
PCB101	0.059
PCB118	0.064
PCB153	0.094
PCB138	0.010
PCB180	0.018

Table S3: Detection limit for fish file. Quantification limits were calculated as 10 times the standard deviation of the detection limit.



## Tableau des figures

Figure 1 : Les différents mécanismes de transports des POP dans l'atmosphère (d'après Wania et Mackay (1996)).	18
Figure 2: (a) représentation de l'interface air/eau adaptée de Harrad (2001) selon la théorie des 2 films développée par Whitman (1962) et (b) représentation schématique du mouvement des molécules dans une interface à « double goulot d'étranglement » d'après Schwarzenbach, Gschwend, et Imboden (1993).	24
Figure 3 : Représentation schématique de la formation de « micro vagues » et de l'induction de la turbulence associée (Jessup, Zappa, et Yeh 1997).	26
Figure 4: Comparaison des principales observations et modélisations de l'augmentation de la conductance de transfert de masse dans l'eau (Kw) normalisé pour le CO <sub>2</sub> (nombre de Schmidt = 660) en fonction de la vitesse de vent parues dans la littérature d'après Johnson (2010).	26
Figure 5: Représentation schématique du phénomène de convection non-pénétrante (gauche) et pénétrante (droite). Les lignes horizontales en pointillé représentent les limites supérieures et inférieures du métalimnion. Le panneau central représente un profil de concentration théorique. Une convection non pénétrante ne permet pas d'atteindre les eaux plus concentrées en profondeur à l'inverse d'une convection pénétrante permettant le brassage, la mobilisation d'eaux riches en gaz dissous et l'augmentation du flux à l'interface air/eau (Eugster et al. 2003)	28
Figure 6: Schéma du système de mesure de la volatilisation des gaz à l'interface air/eau à l'aide d'une chambre à flux équipée d'un capteur de mesure portable (Project Eurorun).	31
Figure 7 : BCF de <i>C. Migratorius</i> du lac Baïkal âgés de 1 à 3 ans pour les sept PCB <sub>i</sub> (i.e. PCB28, 52, 101, 118, 153, 138, 180). D'après Gorshkov et al. (2017).	33
Figure 8: Schéma représentant le fractionnement de l'azote (i.e. 3,4 ‰ en moyenne avec la chaîne trophique aquatique (Oceanic fisheries Program)	38
Figure 9 : Valeurs du fractionnement isotopiques du carbone dans les différents compartiments environnementaux d'après Singleton (2016)	39
Figure 10 : Carte de localisation du lac du Bourget et zoom sur les caractéristiques de son bassin versant. ...	41
Figure 11: Evolution de la concentration en phosphate (µg.L <sup>-1</sup> ) dans le lac du Bourget (1981 – 2016) d'après (Jacquet et al.2018).	41
Figure 12 : Etat et tendance des principaux indicateurs de l'état écologique du lac du Bourget d'après (Jacquet et al. 2018) Oxy : concentration en oxygène dissous au fond du lac, Ptot : concentration en phosphate total, Chla : Concentration en chlorophylle a, phyto : abondance du phytoplancton, pico : pourcentage de picoplancton dans la biomasse planctonique totale, transp : transparence moyenne annuelle, Cor : abondance de la population de corégones, IBL : Indice Biologique Lacustre.	42
Figure 13 : Carte de la localisation de l'ancienne industrie « Savoienne de Constructions Electriques » ainsi que le tracé emprunté par la rivière du Tillet drainant les PCB jusqu'au lac du Bourget.	43
Figure 14: Historique de la contamination au PCB des sédiments du lac du Bourget et profils des congénères de PCB observés pour la période 1870 - 2010. D'après Naffrechoux et al. (2015).	48
Figure 15: Principaux affluents, villes et espaces urbanisés composant le bassin versant du lac du Bourget (cf annexe 2, figure S1).	51
Figure 16: Cinétique générale d'adsorption de composés sur l'échantillonneur passif (PUF) dans l'air. D'après Shoeib et Harner (2002).	53
Figure 17 : Localisation des deux sites de prélèvements des trappes à sédiments.	56
Figure 18: Schéma du fonctionnement général du détecteur d'ionisation à décharge pulsée. Adapté de (Vici Valco).	57
Figure 19 : Schéma représentatif des différents flux de PCB estimés pour établir le bilan de masse de l'écosystème du lac du Bourget.	59
Figure 20 : Profil des 7PCBi dans les échantillonneurs de la jauge Owen (dépôts atmosphériques) pour la période juin 2013 – avril 2016. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type (n = 16).	62
Figure 21 : Profil des 7PCBi dans les cinq échantillons de MES sédimentés sur les sites A et B.	63
Figure 22 : Flux des 7 PCB <sub>i</sub> à l'interface eau / sédiment estimé pour les zones I – V à l'aide d'un modèle de diffusion. Un flux négatif représente une adsorption des PCB depuis l'eau vers le sédiment.	64

Figure 23 : Variabilité saisonnière de la volatilisation à l'échelle du lac de la somme des 7PCB <sub>i</sub> calculé bimensuellement pour la période 2015 – 2016. ....	66
Figure 24: Bilan des masses des flux annuels de la somme des 7 PCB <sub>i</sub> pour le lac du Bourget (2013 – 2017). Les zones bleues et vertes représentent l'eau et le sédiment, respectivement. ....	68
Figure 25 : Maquette 3D de la chambre à flux composée d'une enceinte fixée aux flotteurs par une armature. ....	81
Figure 26: Schéma de la « chambre à flux » et son système de fixation avec les capteurs et échantillonneurs ....	82
Figure 27 : Localisation de la chambre à flux sur le lac du Bourget .....	82
Figure 28 : Localisation du site en aval de la rivière du Tillet pour la mise en place de la calibration de la PUF comme échantillonneur passif des PCB dans l'eau. ....	84
Figure 29 : Cinétique d'adsorption des 7PCB <sub>i</sub> sur disques de PUF dans l'eau. ....	85
Figure 30: Principe de l'échange isotrope de composés d'après Huckins et al. (2005). Cs représente la concentration des composés dans l'échantillonneur passif. ....	87
Figure 31: comparatif entre le flux mesuré en vert, la concentration dans l'eau des 7PCB <sub>i</sub> (x 100 ng.L <sup>-1</sup> ) en bleu, la concentration dans l'air des 7 PCB <sub>i</sub> (pg.m <sup>3</sup> ) en gris et la température de l'eau à 2m (courbe bleue) pour les différentes campagnes. Les barres d'erreurs représentent la variabilité déduite des triplicats.....	94
Figure 32 : Profil de volatilisation des congénères de PCB ainsi que les constantes de Henry moyennes (points verts). Les barres d'erreurs représentent l'écart type des valeurs des différentes campagnes (n = 6). ...	95
Figure 33: Principaux mécanismes susceptibles d'impacter le flux de volatilisation des PCB et leur impact positif (+) ou négatif (-) pour (a) la période estivale lorsque la stratification du lac est établie et (b) la période hivernale lors du brassage de la masse d'eau. H = Constante de Henry des PCB, Sch = nombre de Schmidt des PCB, T° = température de l'eau .....	98
Figure 34 : a) relation entre le Kw normalisé pour un nombre de Schmidt de 660 (K <sub>w</sub> 660) à 20°C et la vitesse de vent déterminée par différentes méthodes (M. Johnson 2010) b) comparaison du <i>Kwexp(660)</i> « estival » (jaune) mesuré avec la chambre à flux avec les valeurs de la littérature. La barre d'erreur verticale représente l'incertitude autour du Kw estimé par l'analyse de propagation d'erreur et la barre d'erreur horizontale représente la gamme de la valeur de vitesse de vent pour laquelle le Kw est déterminé. ....	101
Figure 35: Concentrations des PCB-DL exprimées en équivalent toxique (TEQ) dans cinq espèces de poissons (n = 90) du lac du Bourget d'après Jacquet et al. (2009). La ligne rouge représente la norme de 8 pgTEQ.g <sup>-1</sup> . ....	109
Figure 36: Boxplot de la contamination en 7PCB <sub>i</sub> des corégones a) sans et b) après normalisation au taux de lipides et des ombles chevaliers c) avant et d) après normalisation au taux de lipides. ....	116
Figure 37: Espace isotopique δ <sup>13</sup> C-δ <sup>15</sup> N avec A) les données isotopiques non corrigées et les données pour B) les corégones et C) les ombles chevaliers, corrigées pour le fractionnement isotopique (89 % et 96 % des données incluent dans le polygone des ressources, respectivement). Les lignes verticales et horizontales représentent les écart-types des valeurs des différentes ressources considérées dans le modèle de mélange bayésien. ....	117
Figure 38 : Histogrammes représentant la proportion des différentes ressources consommées par les spécimens des deux espèces estimées par le modèle de mélange bayésien. A) B) C) représentent les contributions des différentes ressources pour les corégones et D) E) F) G) représentent les contributions des différentes ressources pour les ombles chevaliers. Les chiffres entre parenthèses représentent les moyennes ± écarts-types des différentes ressources. ....	118
Figure 39 : résidus du modèle de bioamplification ordonnés du plus positif au plus négatif. Un résidu positif représente une concentration mesurée supérieure à celle estimée par le modèle. ....	120
Figure 40: A) concentrations en PCB estimées par le modèle de bioamplification en fonction des concentrations en PCB mesurées pour l'omble chevalier et le corégone et B) concentrations en PCB estimées par le modèle de bioamplification corrigées par les habitudes alimentaires en fonction des concentrations en PCB mesurées. Les valeurs encadrées représentent les valeurs de trois ombles chevaliers pour lesquelles la correction appliquée est la plus importante. ....	121
Figure 41: Niveaux de contamination en PCB des corégones (gauche) et des ombles chevaliers (droite) selon le sexe.....	123

Figure 42 : concentration en PCB des corégones (gauche) et des ombles chevaliers (droite) pour les campagnes réalisées sur la période 2017 – 2019.....	123
Figure 43: Variabilité spatiale de la contamination des Corégones.....	124
Figure 44 : Evolution annuelle de la teneur en lipides dans le muscle des corégones mâles (bleu) et femelles (rouge). La ligne rouge représente le meilleur ajustement par fonction de lissage (i.e. regression loess) et la zone colorée représente l'intervalle de confiance à 95 %. JDL = Jour de l'année. ....	127
Figure 45: corrélation entre le $r^2$ de la relation « concentration en PCB en fonction de la teneur en lipides » et le $K_{ow}$ pour les 7 PCB <sub>i</sub> . L'ajout de la constante de 0,02 en ordonnée est la correction apportée afin de pouvoir exprimer le $r^2_{adj}$ négatif du PCB 52 sur une échelle logarithmique. ....	128
Figure 46: Variabilité saisonnière de la concentration en PCB lourds (a) et en PCB légers (b) dans le muscle des corégones. La ligne rouge représente le meilleur ajustement par fonction de lissage (i.e. régression loess) et la zone colorée représente l'intervalle de confiance à 95 % de cette fonction. JDL = jour de l'année.....	128
Figure 47: Evolution du taux métabolique annuel des corégones estimée par l'équation (1). La ligne rouge représente le meilleur ajustement par fonction de lissage (i.e. regression loess) et la zone colorée représente l'intervalle de confiance à 95 %. (J = Joules et JDL = Jour de l'année). ....	131
Figure 48 : Représentations graphiques du modèle <i>mod0légers</i> . L'axe des ordonnées représente l'effet du prédicteur en fonction des variables explicatives centré sur 0 et l'espace grisé représente l'intervalle de confiance à 95 %. Les traits le long de l'axe des abscisses représentent la distribution des résidus partiels du modèle. ....	132
Figure 49 : Variabilité de la concentration des 7PCB <sub>i</sub> dans le muscle des corégones en fonction des jours de l'année avec a) les concentrations non-normalisées aux lipides et b) les concentrations normalisées aux lipides. La ligne rouge représente le meilleur ajustement par fonction de lissage (i.e. regression loess) et la zone colorée représente l'intervalle de confiance à 95 %. ....	135
Figure 50: Evolution annuelle de la contamination aux 7PCB <sub>i</sub> des corégones pour la période 2008 – 2019. La ligne bleue représente la tendance de décroissance linéaire et les lignes pointillées rouges représentent l'intervalle de confiance à 95% de la régression linéaire. ....	138
Figure 51: Evolution annuelle de la contamination aux 7PCB <sub>i</sub> des ombles chevaliers pour la période 2008 - 2019.....	139
Figure 52 : Prédictions de la production de nouvelles molécules par l'industrie chimique à l'échelle mondiale par rapport à l'augmentation de la population (Alpizar et al. 2019).....	143



## Table des tableaux

Tableau 1 : Taux d'échantillonnage moyens déterminés pour les PAS-PUF par Chaemfa et al. (2008).....	54
Tableau 2 : Limites de détection analytique des 7 PCB <sub>i</sub> et des 4 PRC utilisés dans cette étude. ....	58
Tableau 3: Concentration des 7PCB <sub>i</sub> et principaux paramètres météorologiques de l'écosystème du lac du Bourget utilisés dans les calculs de flux.....	61
Tableau 4 : Tableau récapitulatif des concentrations en 7 PCB <sub>i</sub> des MES prélevées sur deux sites du lac du Bourget. ....	62
Tableau 5: Concentration de la somme des 7 PCB <sub>i</sub> du sédiment de surface (0 – 1 cm) mesuré en 2013 et 2015 sur les 5 sites représentant un transect nord – sud. ....	63
Tableau 6 : flux de resuspension depuis le sédiment de la somme des 7 PCB <sub>i</sub> calculé pour les cinq zones du lac pour les années 2013 et 2015. ....	64
Tableau 7 : Incertitudes (%) du flux de la somme des 7PCB <sub>i</sub> à l'interface eau/sédiment pour les cinq zones du lac calculées par propagation d'erreur. ....	65
Tableau 8: Taux d'échantillonnage moyen (Rs) des disques PUF dans l'eau. ....	86
Tableau 9: Proportion du mélange H <sub>2</sub> O/MeOH (v : v) au cours du processus de dopage des PUF et des feuilles de silicone et de LDPE. ....	88
Tableau 10: Récapitulatif des échantillons collectés et des mesures effectués pour les différentes campagnes d'échantillonnages. (v) = échantillon ou mesure exploitable, (X) = échantillon perdu/endommagé ou mesure inexploitable. ....	91
Tableau 11 : Taux d'échantillonnages pour les feuilles de LDPE calculés à partir des PRC .....	92
Tableau 12: Tableau récapitulatif des données exploitables pour la détermination des concentrations de PCB dans l'eau. Les valeurs de concentrations « C18 » ont été déterminées par filtration de 30 L d'eau sur filtres SPE C18. n.c = non concerné.....	92
Tableau 13: Taux d'échantillonnages pour les PUF obtenus à partir des PRC .....	93
Tableau 14 : Tableau comparatif des valeurs de K <sub>w</sub> normalisées au nombre de Schmidt de 660 obtenues par différentes méthodes pour des vitesses de vents similaires.....	103
Tableau 15 : Caractéristiques principales des corégones et des ombles chevaliers prélevés sur la période 2013 - 2019.....	114
Tableau 16: Résultats de modèle linéaire mixte mettant en évidence l'absence de variabilité spatiale de la contamination aux PCB du Corégones. ....	125
Tableau 17: Résultats principaux des trois modèles GAM pour les PCB légers.....	132



## Communications scientifiques internationales et nationales

---

Poster – Congrès de la Société Chimique de France (SCF), 15 Juin 2017, Le Bourget du Lac, France. *Potentiel des mousses polyuréthane (PUF) pour l'échantillonnage passif des organohalogénés en phase aqueuse.* **T.Masset**, C.Piot, P.Fanget, E.Naffrechoux.

Poster - 16<sup>th</sup> International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE), 18 – 22 Juin 2017, Oslo, Norvège. *Natural PCB decontamination of lakes: first estimates and direct measurements of volatilization fluxes in Lake Bourget (France).* **T.Masset**, C.Piot, N.Cottin, P.Fanget, E.Naffrechoux.

Poster - SETAC Europe 28th annual meeting, 13 – 17 Mai 2018, Rome, Italie. *Bioconcentration as the predominant mechanism for fish PCB contamination in alpine lakes?* **T.Masset**, ME. Perga, V.Frossard, C.Piot, S.Cachera, E.Naffrechoux.

Communication orale – Journée des doctorants de la Fédération de Recherche en Environnement et Ecologie, 26 Juin 2018, Fort-Barrau, France. *Contamination des espèces piscicoles aux PCB : L'exemple du Lac du Bourget.* **T.Masset**, V.Frossard, ME. Perga, C.Piot, S.Cachera, E.Naffrechoux.

Communication orale - 17<sup>th</sup> International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE), 16 - 20 Juin 2019, Thessalonique, Grèce. *First estimation of PCB mass budget in a contaminated perialpine lake undergoing natural decontamination.* **T.Masset**, N.Cottin, C.Piot, P.Fanget, E.Naffrechoux.

Poster - Colloque 2019 de la Société Française d'Ecotoxicologie (SEFA) 24 – 25 Juin 2019, Lyon, France. *Contamination aux PCB chez les Salmonidés du lac du Bourget : facteurs impactant la variabilité de contamination saisonnière, inter-espèces et interindividuelle.* **T.Masset**, C.Piot, E.Naffrechoux.



## Glossaire

AFSSA	Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
Ah (recepteur)	Recepteur d'Aryl Hydrocarbone
ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du Travail
BAF	BioAccumulation Factor
BamF	BioAmplification Factor
BCF	BioConcentration Factor
BMF	BioMagnification Factor
CISALB	Comité InterSyndical pour l'Assainissement du Lac du Bourget
COSV	Composé Organique Semi-Volatil
CV	Coefficient de Variation
DDSV	Direction Départementale des Services Vétérinaires
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DHT	Dose Hebdomadaire Tolérable
EFSA	European Food Safety Authority
GC	Gas Chromatography
H	Constante de Henry
H'	Constante de Henry adimensionnelle
HCH	Hexachlorocyclohexane
IARC	International Agency for Research on Cancer
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
K <sub>a</sub>	Conductance de transfert de masse dans l'air

$K_{oa}$	Coefficient de partition octanol - air
$K_{ol}$	Coefficient de transfert de masse total
$K_{om}$	Coefficient de partition eau – matière organique
$K_{ow}$	Coefficient de partition eau – octanol
$K_{PUF-AIR}$	Coefficient de partage PUF-Air
$K_w$	Conductance de transfert de masse dans l'eau
LDPE	Low Density PolyEthylene
LRAT	Long Range Atmospheric Transport
MES	Matière En Suspension
OC	Organic Carbon
PAS-PUF	Passive Air Sampler - PolyUréthane Foam
PCB-DL	Polychlorobiphényle "Dioxin-Like"
PCB-NDL	Polychlorobiphényle "Non Dioxin-Like"
PDID	Pulsed Discharge Detector
POP	Polluant Organique Persistant
PRC	Performance Reference Compound
PUF	PolyUréthane Foam
TEQ	Toxic EQuivalent
TMF	Trophic Magnification Factor
TP	Trophic Position
US-EPA	Environmental Protection Agency of the United States
VTR	Valeur Toxique de Référence

