



HAL
open science

Variations des concentrations en mercure dans les réseaux trophiques marins de l’Océan Pacifique Sud : état des lieux, caractérisation des sources et relations avec la dynamique trophique et physique du milieu

Patrick Houssard

► **To cite this version:**

Patrick Houssard. Variations des concentrations en mercure dans les réseaux trophiques marins de l’Océan Pacifique Sud : état des lieux, caractérisation des sources et relations avec la dynamique trophique et physique du milieu. Biodiversité et Ecologie. Université de la Nouvelle-Calédonie, 2017. Français. NNT : 2017NCAL0001 . tel-02934090

HAL Id: tel-02934090

<https://unc.hal.science/tel-02934090>

Submitted on 9 Sep 2020

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

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

Université de la Nouvelle-Calédonie

Ecole doctorale du Pacifique (ED 469)

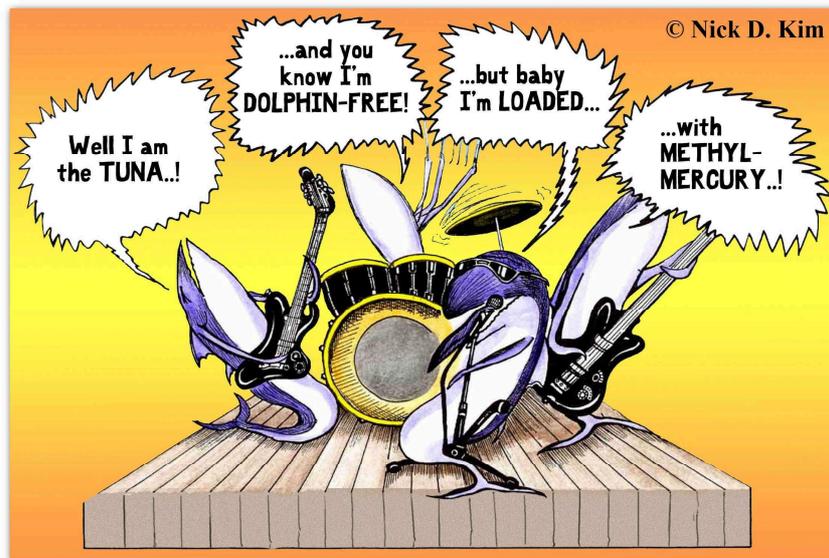
Thèse de doctorat

Spécialité: biologie des organismes

Présentée par Patrick Houssard

Pour l'obtention du grade de Docteur de l'université de Nouvelle-Calédonie

Variations des concentrations en mercure dans les réseaux trophiques marins de l'Océan Pacifique Sud: Etat des lieux, caractérisation des sources et relations avec la dynamique trophique et physique du milieu



HEAVY METAL IN THE MARINE ENVIRONMENT

Soutenue à Nouméa, le 13 avril 2017, devant le jury composé de:

Dr. Yves Cherel, CNRS, Chizé

Rapporteur

Dr. Frederic Ménard, IRD, Marseille

Rapporteur

Dr. Mireille Harmelin-Vivien, CNRS, Marseille

Examineur

Pr. Paco Bustamante, Université de la Rochelle

Examineur

Pr. Yves Letourneur, Université de la Nouvelle-Calédonie

Directeur de thèse

Dr. Anne Lorrain, IRD, Nouméa

Co-directeur de thèse

Dr. David Point, IRD, Toulouse

Encadrant de thèse

Université de la Nouvelle-Calédonie

Ecole doctorale du Pacifique (ED 469)

Thèse de doctorat

Spécialité: biologie des organismes

Présentée par Patrick Houssard

Pour l'obtention du grade de Docteur de l'université de Nouvelle-Calédonie

**Variations des concentrations en mercure dans les réseaux trophiques marins de
l'Océan Pacifique Sud: Etat des lieux, caractérisation des sources et relations avec la
dynamique trophique et physique du milieu**

Soutenue à Nouméa, le 13 avril 2017, devant le jury composé de:

| | |
|--|-----------------------|
| Dr. Yves Cherel, CNRS, Chizé | Rapporteur |
| Dr. Frederic Ménard, IRD, Marseille | Rapporteur |
| Dr. Mireille Harmelin-Vivien, CNRS, Marseille | Examineur |
| Pr. Paco Bustamante, Université de la Rochelle | Examineur |
| Pr. Yves Letourneur, Université de la Nouvelle-Calédonie | Directeur de thèse |
| Dr. Anne Lorrain, IRD, Nouméa | Co-directeur de thèse |
| Dr. David Point, IRD, Toulouse | Encadrant de thèse |

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mes deux directeurs de thèse, Anne Lorrain et Yves Letourneur qui m'ont offert la possibilité de travailler sur ce projet de thèse. Thèse à la fois riche par la quantité astronomique de données dont elle disposait avant même de commencer et épanouissante dans la diversité de thématiques qu'elle balaie. Je remercie aussi David Point pour avoir géré mon encadrement à distance et surtout de m'avoir donné l'opportunité de faire du labo. Merci à tous les trois pour votre disponibilité, vos conseils et votre patience pendant tout le déroulement de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de mon jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail et de se déplacer jusqu'en Nouvelle-Calédonie: Yves Cherel, Frédéric Ménard, Mireille Harmelin-Vivien et Paco Bustamante.

Je remercie également Valérie Allain pour m'avoir « ouvert » les congélateurs de la CPS et m'avoir permis de travailler à une échelle spatiale encore peu égalée dans le monde du mercure. Je tiens par la même occasion à remercier toutes les personnes affiliées à la communauté du Pacifique qui m'ont accordé de leur temps en ce qui concerne la collecte d'échantillons, François, Caroline, Elodie ou pour m'apporter un soutien scientifique, Valérie, Aurore, Bruno et surtout Laura Trembley-Boyer pour l'encadrement statistique.

Je tiens à remercier Joroen Sonke et David, pour m'avoir accueilli à la plateforme mercure de Toulouse. Merci à Christelle Lagane et Jeremy Masbou pour m'avoir formé aux manip de labo et merci Jeremy pour ta disponibilité même à quelques jours de ta soutenance. Merci à la totalité de la petite communauté mercure de Toulouse que j'ai rencontrée et avec qui j'ai passé de très bons moments.

Merci à Claude Payri, pour m'avoir fait une place dans les locaux doctoraux « entropie » de l'IRD. Merci à toutes les personnes de l'IRD de Nouméa (ou de passage) m'ayant apporté de l'aide scientifique: Christophe Eugène Menkes, Lydie Couturier, Magali Teurlai.

Sans m'étaler de trop je remercie toutes les personnes (qui se reconnaîtront) que j'ai rencontrées dans le cadre de cette thèse et avec qui j'ai passé du temps agréable en dehors de mon siège de travail, que ce soient des stagiaires, des doctorants, des techniciens ou des titulaires.

Merci à ma maman qui n'a pas hésité à mettre la main au porte feuille pour m'offrir la possibilité de m'instruire pendant toutes ces années, sans même que je n'ai à me trouver de boulot d'été. T'inquiète pas, maintenant je vais avoir tout le temps libre pour refaire la cloture de la maison et passer la tondeuse à gazon!

Merci à tous!

Avant propos

Contexte institutionnel

La thèse s'inscrit dans une démarche d'évaluation des concentrations en mercure dans les grands poissons pélagiques du Pacifique central et sud-ouest. Elle fait partie intégrante du projet VACOPA financé par le Fonds Pacifique depuis 2012 qui vise à faire un état des lieux de la contamination en mercure sur plusieurs espèces de poissons pélagiques à large échelle spatiale. Elle repose sur une forte collaboration avec les équipes de la CPS pour l'accès à la banque de données d'échantillons collectés depuis 2001, l'accès aux données de marques archives et le soutien aux analyses statistiques. Elle repose également sur une collaboration avec le NIWA (Nouvelle-Zélande) pour les analyses isotopiques des acides aminés.

Ce travail a été réalisé dans les locaux de l'IRD de Nouméa au sein de l'équipe LEMAR. L'équipe GET de l'IRD a également contribué à l'accueil et l'encadrement de cette thèse, notamment en m'accueillant lors de trois missions de 1 mois (2014, 2015 et 2016) pour l'analyse des échantillons de mercure total et de méthylmercure. Cette équipe a également fourni toutes les données concernant l'isotopie du mercure et les profils de méthylmercure dans la colonne d'eau exposés dans cette thèse. L'Université de la Nouvelle-Calédonie a fourni le cadre institutionnel via l'Ecole Doctorale du Pacifique (ED 469).

Articles issus de ces travaux de thèse:

Houssard, P. Lorrain, A., Tremblay-Boyer, L., Allain, V., Graham, B.S., Menkes, C., Pethybridge, H., Couturier, L. Point, D., Leroy, B., Receveur, A., Hunt, BPV., Vourey, E., Bonnet, S., Rodier, M., Raimbault, P., Feunteun, E., Kuhnert, P.M., Munaron, JM, Lebreton, B., Otake, T., Letourneur, Y., 2017. Trophic position increases with thermocline depth in tropical tunas across the Western and Central Pacific Ocean. *Progress in Oceanography* 154: 49-63 (**chapitre II**)

Houssard, P., Point, D., Tremblay-Boyer, L., Allain, V., Menkes, C., Masbou, J., Baya, A.P., Lagane, C., Letourneur, Y., Lorrain, A. Spatial analysis of mercury levels in commercial pelagic tunas from the Western and Central Pacific Ocean. *Environmental Science and Technology*, à soumettre (**chapitre III**)

Communications

Doctoriales 2014 de l'université de Nouvelle-Calédonie: présentation d'un poster

Doctoriales 2015 de l'université de Nouvelle-Calédonie: présentation orale

Campagne à la mer

14 jours de mer entre Nouméa et Pago-Pago sur le NO HAKUHO MARU lors de la campagne KH16

Enseignement:

120 heures de TP à l'Université de la Nouvelle-Calédonie

Citation du document

Houssard P., 2017. Variations des concentrations en mercure dans les réseaux trophiques marins de l'Océan Pacifique Sud: Etat des lieux, caractérisation des sources et relations avec la dynamique trophique et physique du milieu. Thèse de doctorat, spécialité biologie des organismes. Université de la Nouvelle-Calédonie, Nouméa, 175p.

Sommaire

| | |
|---|--------|
| Chapitre I. Introduction générale | 2 |
| I.1. Le mercure..... | 2 |
| I.1.1. Le cycle du mercure: cas de l'océan ouvert..... | 2 |
| I.1.2. Bioconcentration, bioaccumulation et bioamplification du MMHg dans les réseaux trophiques marins de l'océan ouvert | 9 |
| I.2. Les thons, bioindicateurs de la contamination en MMHg des réseaux trophiques pélagiques du Pacifique Sud..... | 15 |
| I.2.1. Caractéristiques océanographiques du Pacifique centre-ouest | 16 |
| I.2.2. Les thons du Pacifique centre-ouest..... | 19 |
| I.3. Utilisation des isotopes stables de l'azote et du mercure pour expliquer les variations des concentrations de mercure chez les thons du Pacifique centre-ouest..... | 23 |
| I.3.1. Les isotopes stables de l'azote, traceurs trophiques..... | 24 |
| I.3.2. Les isotopes stables du mercure, traceurs biogéochimiques de sources du mercure | 28 |
| I.4. Objectifs de cette thèse..... | 31 |
| Chapitre II. Augmentation du niveau trophique des thons tropicaux du Pacifique centre-ouest en lien avec l'approfondissement de la thermocline | 36 |
| II.1. Introduction | 42 |
| II.2. Methods | 44 |
| II.2.1. Sample collection..... | 44 |
| II.2.2. Bulk and compound-specific stable isotope analysis..... | 46 |
| II.2.3. Contour maps | 47 |
| II.2.4. Trophic position estimates of tuna..... | 48 |
| II.2.5. Biological and oceanographic drivers of tuna TP estimates | 48 |
| II.2.6. Tagging data for bigeye tuna | 49 |
| II.3. Results | 50 |

| | | |
|---------------|--|-----|
| II.3.1. | POM $\delta^{15}\text{N}$ spatial variability..... | 50 |
| II.3.2. | Tuna $\delta^{15}\text{N}$ values..... | 51 |
| II.3.3. | Trophic position estimates | 52 |
| II.3.4. | Drivers of tuna TP estimates..... | 55 |
| II.3.5. | Bigeye tuna tagging data..... | 58 |
| II.4. | Discussion | 60 |
| II.4.1. | POM $\delta^{15}\text{N}$ spatial patterns and utilization to estimate tuna TP | 61 |
| II.4.2. | Tuna $\delta^{15}\text{N}$ patterns and tuna movement..... | 62 |
| II.4.3. | Spatial variations of tuna TP estimates..... | 63 |
| II.5. | Etude du niveau trophique des thons germans du WCPO | 72 |
| | | |
| Chapitre III. | Variations spatiales des concentrations en mercure du muscle des thons du Pacifique centre-ouest | 78 |
| III.1. | Introduction | 83 |
| III.2. | Material and Methods..... | 85 |
| III.3. | Results and Discussion..... | 88 |
| III.4. | Apport des isotopes stables du Hg et des profils de méthylmercure dissous dans la compréhension de la bioaccumulation du MMHg dans les thons du WCPO | 105 |
| | | |
| Chapitre IV. | Variations spatiales de mercure dans deux tissus à taux de renouvellement différent | 116 |
| IV.1. | Introduction | 116 |
| IV.2. | Matériels et méthodes..... | 117 |
| IV.2.1. | Echantillonnage et analyses | 117 |
| IV.2.2. | Analyses statistiques | 118 |
| IV.3. | Résultats | 119 |
| IV.4. | Discussion | 123 |
| | | |
| Chapitre V. | Discussion générale: bilan, limites et perspectives | 126 |
| V.1. | La contamination en MMHg d'un prédateur reflète-t-elle la contamination du milieu?..... | 127 |

| | | |
|---|---|-----|
| V.1.1. | Influence de la taille | 127 |
| V.1.2. | Influence de l'écologie trophique | 129 |
| V.1.3. | Influence de la biodisponibilité du MMHg..... | 133 |
| V.2. | Limites et perspectives des ces travaux de thèse..... | 137 |
| V.2.1. | Limites de l'échantillonnage..... | 137 |
| V.2.2. | Limites de l'estimation du niveau trophique à partir des isotopes stables de l'azote total..... | 140 |
| V.2.3. | Impact des migrations verticales des prédateurs pélagiques et de leurs proies | 145 |
| V.2.4. | Conclusion | 147 |
| Références bibliographiques | | 150 |
| Annexes | | 168 |
| Figures | | 168 |
| Concentrations en mercure total chez les prédateurs pélagiques de Nouvelle-Calédonie? | | 170 |

Chapitre I.
Introduction générale

Chapitre I. Introduction générale

I.1. Le mercure

A l'aube du XXI^{ème} siècle, la pollution de l'environnement par des contaminants chimiques néfastes pour l'homme est devenue un problème de société majeur. Le mercure (Hg) est un métal présent naturellement dans l'environnement. Depuis la révolution industrielle, certaines activités anthropiques comme la combustion d'hydrocarbures et l'incinération des déchets, ont considérablement bouleversé le cycle biogéochimique du Hg, favorisant sa libération dans l'atmosphère et modifiant ses concentrations dans les différents compartiments de l'environnement (sols, atmosphère, lacs, océans, organismes). De ce fait, la quantité de Hg biodisponible dans l'environnement n'a cessé d'augmenter pendant le siècle dernier (Swain et al., 1992; Fitzgerald et al., 1998). Bien qu'utilisé dans des produits facilitant le mode de vie de la population humaine (thermomètres, amalgames dentaires, piles, ampoules etc.), le Hg demeure un métal globalement très toxique pour l'homme. L'intérêt porté à l'impact du Hg dans l'environnement, et plus particulièrement du risque lié à sa consommation, fait suite à l'empoisonnement majeur ayant eu lieu à partir de 1940 à Minamata (Japon). Pendant de longues années, une entreprise pétrochimique a rejeté un composé mercuriel utilisé comme catalyseur pour la production d'acétaldéhyde dans la baie de Minamata. Suite à la consommation de poissons¹ hautement intoxiqués en mercure, plus de 1000 personnes sont décédées (Ekino et al., 2007).

Cette prise de conscience de la dangerosité du Hg a poussé à la mise en place de réglementations concernant son utilisation, son relargage dans l'environnement et la vente de produit de la mer afin de minimiser l'exposition de l'homme au Hg.

I.1.1. Le cycle du mercure: cas de l'océan ouvert

Le Hg est un élément chimique de numéro atomique 80 et de masse atomique 200,59 g.mol⁻¹ qui a la particularité d'être sous forme liquide à température et pression ambiante. Le

¹ Dans ce manuscrit, le terme « poisson » (au sens populaire) sera utilisé pour désigner un téléostéen

Hg présente 3 états d'oxydation: 0 sous lequel il est inerte et peu soluble, +I et +II sous lesquels il est réactif et peut former des liaisons chimiques avec d'autres composés. On le retrouve sous 3 formes chimiques dans les océans: le Hg élémentaire (Hg^0), le Hg inorganique divalent (Hg^{2+}) souvent complexé à d'autres éléments (Cl^- , S^{2-} entre autres) et le Hg méthylé (MeHg) qui comprend majoritairement le monométhylmercure (MMHg) et minoritairement le diméthylmercure (DMHg). L'ensemble de ces formes sont liées entre elles par des réactions chimiques et biologiques telles que la méthylation/déméthylation et l'oxydation/réduction.

L'atmosphère est l'un des compartiments clés pour la dispersion globale du Hg et les dépôts atmosphériques représentent l'apport principal de Hg dans l'océan (Mason et al., 1994; Mason et Sheu, 2002). Ainsi la compréhension des émissions de Hg est nécessaire pour anticiper la production de sa forme organique toxique dans les océans, le MMHg, et son accumulation dans les chaînes alimentaires marines.

Le Hg est émis dans l'atmosphère principalement sous forme élémentaire gazeuse (Hg^0) à partir de sources naturelles et anthropiques (Figure 1.1) (Bloom et Fitzgerald, 1988). Le Hg est présent naturellement dans la croûte terrestre et les émissions naturelles consistent en la libération de Hg initialement stocké sous forme inerte. Parmi les émissions naturelles, on retrouve les éruptions volcaniques et les activités géothermiques qui représentent une faible part des contributions naturelles totales (Mason, 2009; Pirrone et al., 2010). La réémission de mercure dans l'atmosphère est souvent considérée comme source naturelle dans le sens où elle est le résultat de mécanismes naturels (réémission de Hg déposé à la surface des océans, des sols et de la végétation). Cependant, ce type de réémission mélange du Hg déposé avant et pendant la période industrielle ce qui rend la différenciation très complexe entre Hg émis naturellement ou non. Les eaux de surface océaniques, enrichies en Hg^0 dissous, sont une source majeure de Hg pour l'atmosphère avec environ 53% des contributions naturelles selon les travaux de Pirrone et al. (2010). Les incendies, qui sont majoritairement initiés par l'homme représentent aussi une large part des émissions naturelles de Hg dans l'atmosphère. L'ensemble de ces émissions de Hg d'origines naturelles sont cependant localisées et dépendent, entre autres, des conditions météorologiques, de l'altération des sols ou des radiations solaires à la surface des océans.

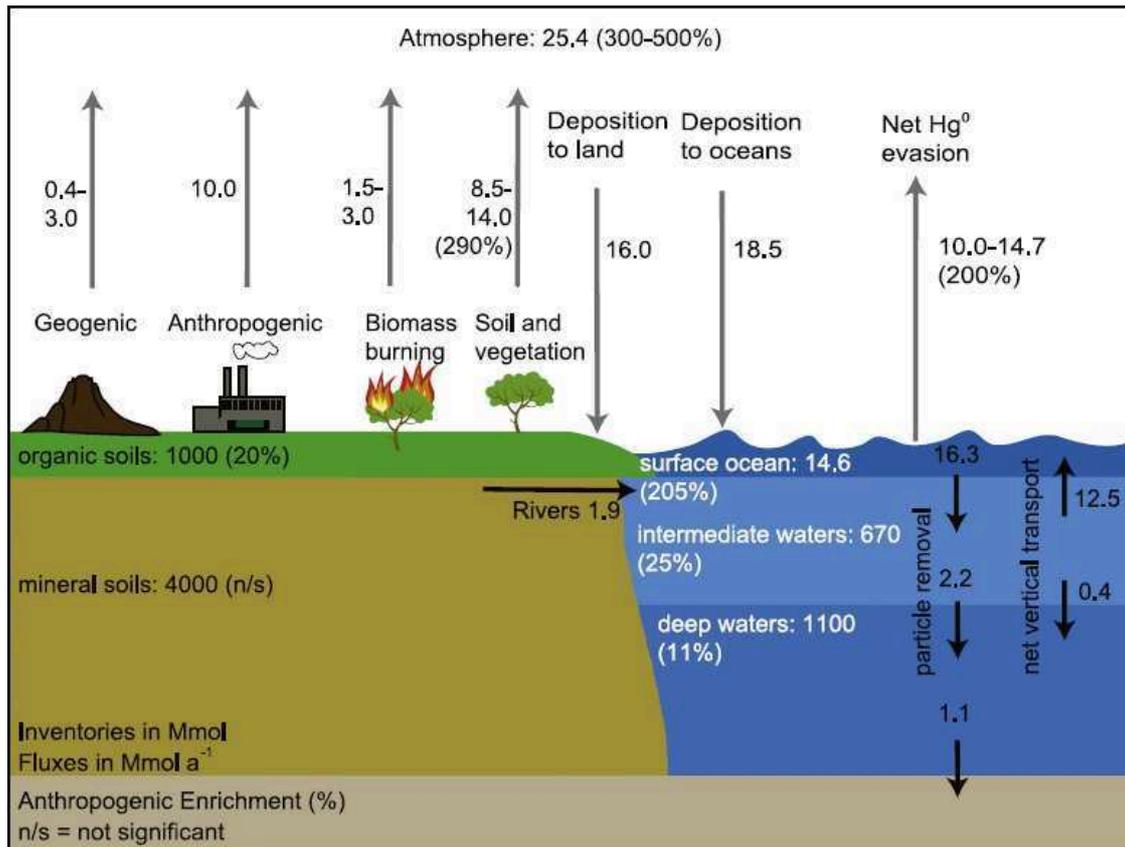


Figure 1.1. Estimation des flux de mercure à la surface de la planète basée sur des simulations du modèle global mercure GEOS-Chem d'après Mason et al. (2012). Les valeurs entre parenthèses représentent l'estimation de l'augmentation des concentrations et des flux de mercure lié à l'augmentation des émissions anthropiques du siècle dernier.

Les activités humaines ont bouleversé le cycle du mercure en augmentant les émissions de Hg dans l'atmosphère. Avant l'époque industrielle, le Hg a longtemps été utilisé pour ses propriétés d'amalgamation avec d'autres éléments comme l'argent et l'or (Nriagu, 1994). De nos jours, la combustion d'hydrocarbures comme le charbon représente la plus grande part des émissions de Hg anthropiques (Pacyna et al., 2006). Les autres types d'émissions anthropiques sont l'incinération de déchets urbains, hospitaliers et industriels, la fabrication de certains métaux par pyrométallurgie, la production de ciment et l'orpaillage (Pirrone et al., 1996; Selin, 2009; Figure 1.2a). Depuis 1990, les émissions anthropiques de Hg sont restées plus ou moins constantes mais présentent de fortes variabilités géographiques (Pacyna et al., 2006; Wilson et al., 2006). Suite à la mise en place de politiques de régulation des émissions de Hg, certains pays d'Europe et d'Amérique du Nord ont vu leurs émissions de Hg diminuer notamment grâce à un meilleur traitement de l'incinération des déchets et à la suppression du Hg dans certains produits commerciaux (Figure 1.2b). Cependant, les émissions des pays d'Asie ne cessent d'augmenter du fait qu'une grande partie de l'électricité provient de la combustion de charbon (Pirrone et al., 1996; Selin, 2009). A ce jour, l'Asie représente environ

50% des émissions anthropiques de Hg dans l'atmosphère (Pacyna et Pacyna, 2002). L'estimation de la part anthropique des émissions de Hg reste difficilement quantifiable du fait de la réémission continue du Hg. Cependant, différents modèles ont estimé une contribution actuelle de 30% à 50% des émissions anthropiques sur l'ensemble des émissions atmosphériques (Pacyna et al., 2006; Pirrone et al., 2010; Streets et al., 2011). Ainsi, l'augmentation des émissions anthropiques aurait augmenté par un facteur 3 la quantité de Hg dans le compartiment atmosphérique (Lamborg et al., 2002; Mason et al., 2012).

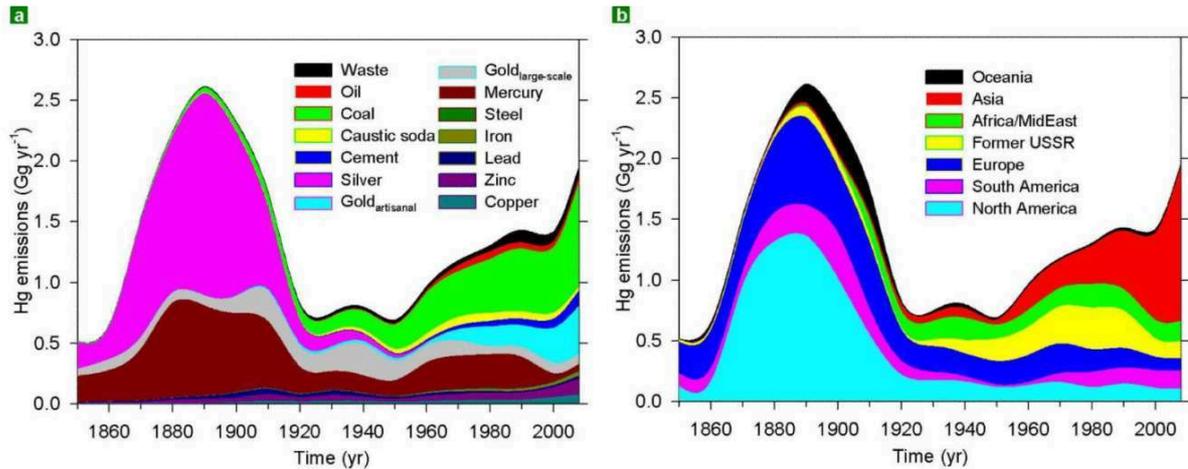


Figure 1.2. Estimation des émissions de mercure d'origine anthropique entre 1850 et 2008 par (a) domaine d'activité, (b) par région d'après Streets et al. (2011)

De part sa grande durée de vie dans l'atmosphère (0,5-1 an), le Hg⁰ émis localement peut être redistribué sur de longues distances via la circulation atmosphérique jusqu'à atteindre des régions éloignées de toute source anthropique (Lindqvist et Rodhe, 1985; Fitzgerald et al., 1998; Outridge et al., 2008; Selin et al., 2008). Cependant, l'hémisphère nord qui regroupe la majorité des pays pollueurs, est beaucoup plus affecté par les émissions anthropiques de Hg⁰ (Figure 1.3; Lindberg et al., 2007; Selin et al., 2007). Le Hg⁰ est ensuite oxydé en Hg²⁺ dans l'atmosphère et se dépose à la surface des océans principalement par déposition humide ou par déposition sèche après adsorption par des aérosols (Morel et al., 1998). Bien que l'apport de Hg par le déversement des rivières puisse être important dans certaines régions, l'influence de ces déversements à l'échelle globale des océans est considéré comme négligeable par rapport aux dépositions atmosphériques (Mason et Sheu, 2002; Fisher et al., 2012). De même, l'apport profond de Hg par l'hydrothermalisme ou les sédiments sous-marins ne contribuent potentiellement qu'à une faible proportion de l'apport de Hg dans l'océan ouvert (Lamborg et al., 2006; Hollweg et al., 2010).

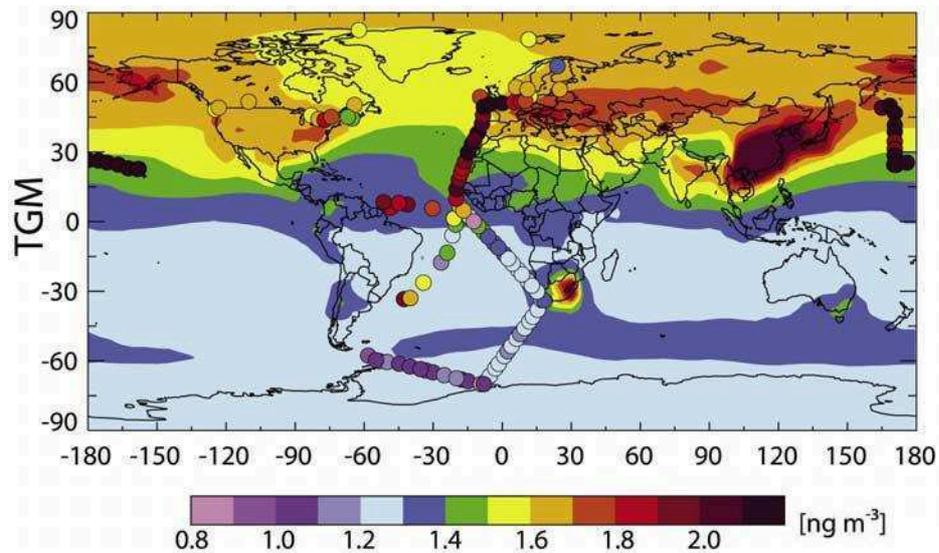


Figure 1.3. Estimation des concentrations annuelles moyennes (1998-2004) en mercure total gazeux (TGM) à la surface du globe d'après Selin et al. (2007).

Une fois dissous, le Hg^{2+} peut être photo-réduit en Hg^0 puis être réémis dans l'atmosphère sous l'action du rayonnement solaire (Costa et Liss, 1999). Cette réduction du Hg^{2+} est à l'origine de la sursaturation des eaux océaniques de surface en Hg^0 par rapport à l'atmosphère. D'autre part, le Hg^{2+} peut être aussi transporté latéralement par les courants océaniques ou se fixer à de la matière organique particulaire (POM) qui sera ensuite exportée en profondeur sous l'action de la pompe biologique.

La méthylation et la déméthylation sont 2 réactions naturelles clés, mais encore mal connues, qui régulent l'abondance de la forme la plus toxique du Hg, le MMHg, à la base des chaînes alimentaires. La méthylation, qui permet la transformation du Hg^{2+} en espèces méthylées, MMHg + diméthylmercure (DMHg), est considérée comme une réaction principalement biotique (Gilmour et al., 2013) au regard de la production abiotique de MMHg qui a été démontrée seulement dans des conditions bien particulières en milieu contrôlé (Celo et al., 2006). La production de MMHg a été documentée à l'interface eau/sédiment puis attribuée à l'action de bactéries sulfato-réductrices (Jensen et Jernelöv, 1969; Compeau et Bartha, 1985). Cependant d'autres travaux ont aussi montré la contribution des bactéries réductrices du fer et méthanogènes dans le processus de méthylation (Kerin et al., 2006; Hamelin et al., 2011). Ces organismes « méthylateurs » semble pouvoir capter activement le Hg^{2+} à travers leurs parois cellulaires, le transformer en MMHg dans leur cytosol et le relarguer dans la colonne d'eau.

Plus récemment, des travaux en biologie moléculaire ont permis d'isoler deux gènes (*hgcA* et *hgcB*) responsables de la méthylation chez différentes bactéries connues comme ayant la possibilité de méthyler le Hg, mais aussi chez d'autres micro-organismes dont cette capacité était encore inconnue (Parks et al., 2013a; Podar et al., 2015). Cependant, la présence de ces gènes chez ces derniers ne signifie pas qu'ils sont actifs mais souligne le fait que de nombreux organismes disposent de la capacité de méthyler le Hg. De par sa grande superficie, ses communautés bactériennes capable de méthyler le Hg et sa proportion de zones anoxiques qui constituent la principale zone de méthylation, l'environnement aquatique est bien plus propice à la méthylation par rapport à l'environnement terrestre. L'apparition de nouvelles techniques de mesure du MeHg dans les eaux océaniques a permis de mettre en évidence un profil type de MeHg dans la colonne d'eau. Dans différents bassins océaniques les concentrations de MeHg sont très faibles dans les eaux de surface, puis augmentent jusqu'à atteindre un pic dans les eaux intermédiaires pauvres en oxygène (500-1000 m) pour finalement diminuer et se stabiliser dans les eaux profondes (Figure 1.4) (Mason et Fitzgerald, 1990; Sunderland et al., 2009; Heimbürger et al., 2010; Cossa et al., 2011). Bien que la méthylation ait été observée dans l'atmosphère, dans les sédiments marins et dans les zones d'hydrothermalisme profondes, ce profil type de méthylmercure dans la colonne d'eau marque l'importance de la méthylation « *in-situ* » en profondeur, dans la zone de reminéralisation de la matière organique, au regard des autres apports de MMHg (Lamborg et al., 2006; Hammerschmidt et al., 2007).

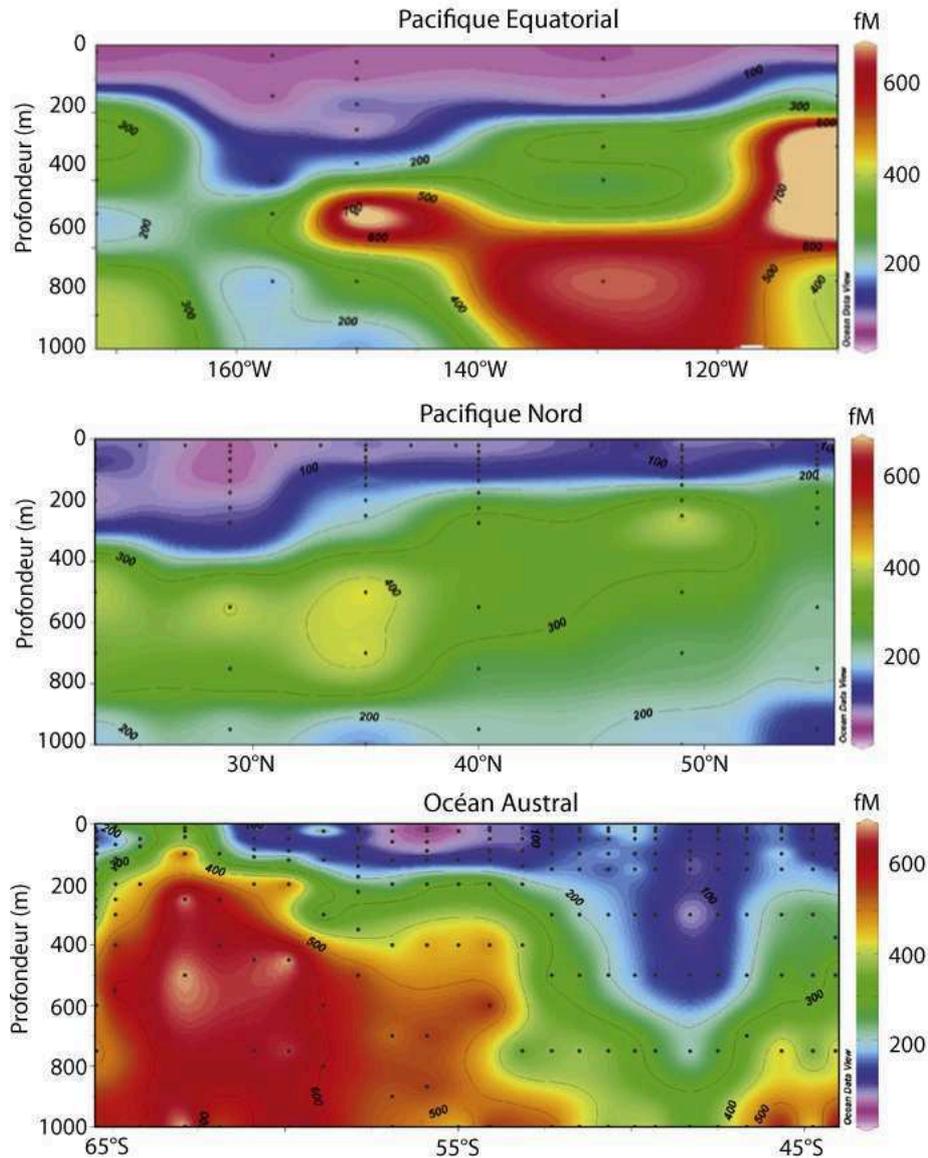


Figure 1.4. Distribution du méthylmercure (monométhylmercure + diméthylmercure) dans différents bassins océaniques d'après Mason et al. (2012). Ces profils océaniques de méthylmercure combinent différentes études: Pacifique Equatorial (Mason et Fitzgerald, 1993); Pacifique Nord (Sunderland et al., 2009); Océan Austral (Cossa et al., 2011).

De façon similaire à la méthylation, la déméthylation (qui permet la dégradation du DMHg en MMHg et du MMHg en Hg^{2+}) peut se produire par des mécanismes biotiques ou abiotiques. Dans les sédiments, la forme principale de déméthylation est biotique et concerne des bactéries aérobies et anaérobies (Monperrus et al., 2007). Bien qu'aussi observée dans toute la colonne d'eau, la déméthylation biotique serait négligeable dans la zone euphotique par rapport à la déméthylation abiotique photochimique (Seller et al., 1996; Monperrus et al., 2007). Le produit de la déméthylation du MMHg, le Hg^{2+} , pourra être photo-réduit en surface en présence de matière organique dissoute puis réémis dans l'atmosphère. C'est donc le bilan

entre méthylation en profondeur et déméthylation en surface qui régule la quantité de MMHg disponible à la base des chaînes alimentaires (Figure 1.5).

La quantité de Hg dans les océans a augmenté à la suite de la perturbation du cycle du Hg par les activités anthropiques. Cette augmentation est la plus marquée en surface avec une augmentation estimée d'un facteur 3 par rapport à la période préindustrielle (Lamborg et al., 2014). Cette augmentation est d'autant plus marquée que les eaux sont proches de l'interface air/eau. Les eaux intermédiaires entre 100 et 1000 m de profondeur présentent une augmentation de 150% et, de façon plus globale, le pool de Hg contenu dans les océans aurait ainsi augmenté de 110%. Cependant, bien que la quantité de mercure ait augmenté dans l'océan, il est encore très difficile de prévoir le comportement du MMHg dans les chaînes alimentaires, d'autant plus dans un contexte de changement climatique.

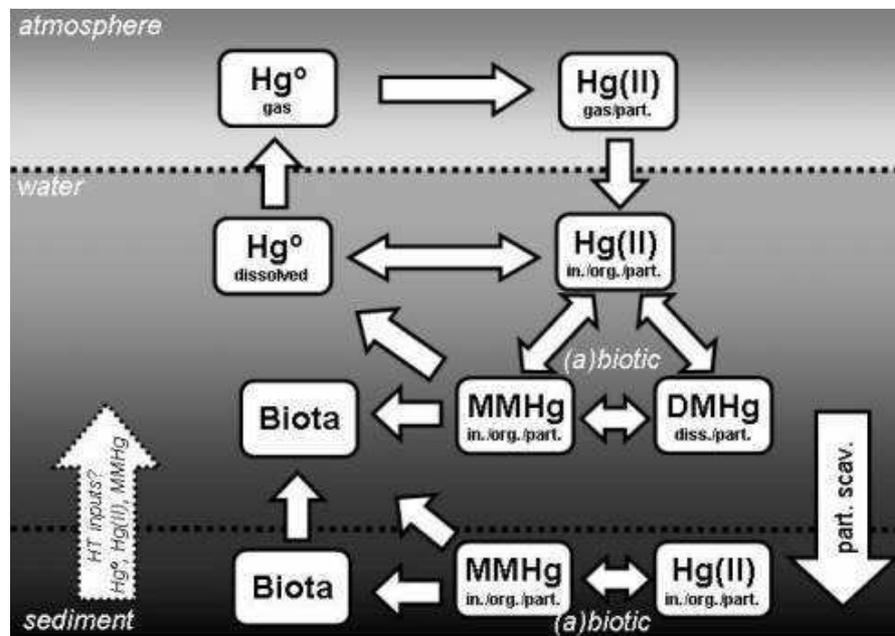


Figure 1.5. Schéma simplifié du cycle du mercure dans l'océan illustrant les différentes réactions biotiques et abiotiques, les transformations, les échanges entre les différents réservoirs et l'assimilation du mercure à la base des chaînes alimentaires d'après Fitzgerald et al. (2007).

I.1.2. Bioconcentration, bioaccumulation et bioamplification du MMHg dans les réseaux trophiques marins de l'océan ouvert

Le Hg, selon sa forme, a la particularité de se bioconcentrer et de se bioaccumuler dans les organismes ainsi que de se bioamplifier le long des chaînes alimentaires (Morel et al., 1998). De façon générale, la bioconcentration d'une substance signifie qu'elle est présente à une concentration plus élevée dans un organisme que dans le milieu dans lequel il vit. La

bioaccumulation est le processus par lequel une substance est davantage assimilée qu'elle n'est excrétée et donc s'accroît au cours de la vie d'un organisme. Enfin la bioamplification est le processus par lequel la concentration d'une substance augmente le long des chaînes alimentaires, en d'autres termes, la substance est présente en plus grande concentration chez un prédateur par rapport à sa proie.

Parmi toutes les formes de Hg présentes dans la colonne d'eau, seul le MMHg a la capacité de se bioamplifier dans les réseaux trophiques marins. L'entrée du MMHg dans le compartiment biologique se fait principalement par diffusion du MMHg dissous par les micro-organismes unicellulaires à la base des chaînes alimentaires (organismes photosynthétiques, bactéries) ou directement par les organismes responsables de la méthylation du MMHg (Pickhardt and Fisher, 2007; Lee and Fisher, 2016). Le MMHg est ensuite transféré et concentré de la base au reste de la chaîne alimentaire essentiellement par interactions trophiques (Mason et al., 1996; Hall et al., 1997). Le mercure inorganique (Hg^{2+}) et le MMHg, sous leurs formes complexées labiles et biodisponibles (HgCl_2 , CH_3HgCl), diffusent activement et passivement dans les cellules et se bioaccumulent grâce à leurs fortes affinités pour les groupement thiols et plus globalement les protéines (Pickhardt et Fisher, 2007). Cependant, de par leur différence d'affinité pour les groupements thiols, la bioaccumulation de ces deux composés est répartie différemment dans la cellule. Le mercure inorganique, très réactif, se fixe préférentiellement à la membrane cellulaire des micro-organismes alors que le MMHg, moins réactif, se fixe au matériel libre à l'intérieur des cellules (Mason et al., 1995). Lors du broutage par le zooplancton, la membrane des cellules est moins bien assimilée que le contenu des cellules (Morel et al., 1998). C'est donc la fixation différentielle de ces 2 formes de mercure qui permet d'expliquer que seul le MMHg est bioamplifié entre la base des chaînes alimentaires et les consommateurs primaires (Mason et al., 1996; Figure 1.6).

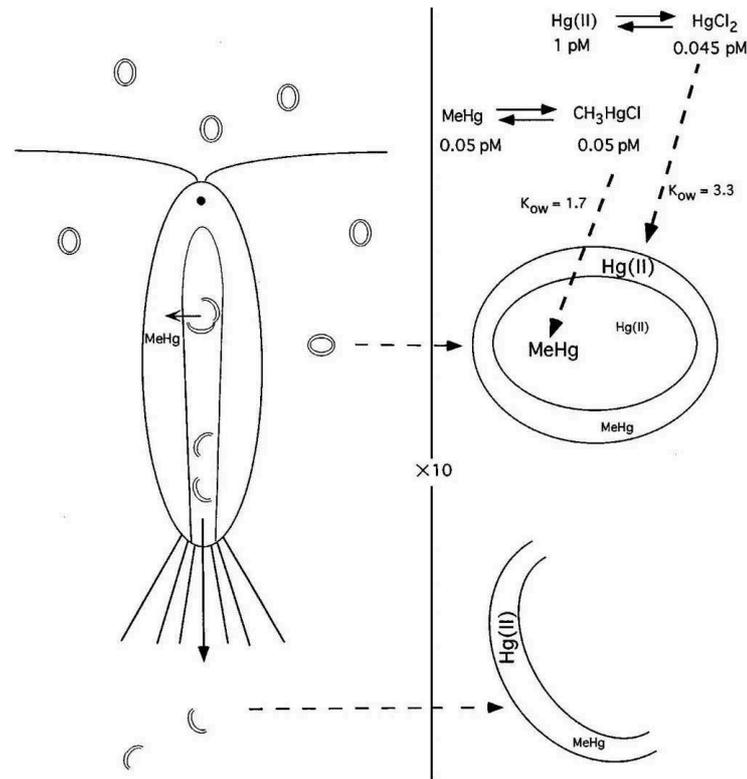


Figure 1.6. Bioaccumulation du monométhylmercure et du mercure inorganique à la base des chaînes alimentaires d'après Morel et al. (1998).

Pour les organismes de plus haut rang trophique, suite à la prédation, le MMHg complexé à des composés organiques thiolés, comme la cystéine, traverse la paroi du tube digestif et se bioaccumule dans le muscle de par sa forte affinité pour les protéines (Leaner et Mason, 2001). Ainsi, par interactions trophiques, les concentrations en MMHg augmentent le long des chaînes alimentaires de même que la proportion de MMHg par rapport au mercure total (HgT). Présent dans des concentrations parfois proches de la limite de détection dans l'océan ouvert (quelques dizaines de fM), le MMHg peut atteindre des concentrations très élevées dans le muscle des prédateurs apicaux (plusieurs dizaines de mg.kg^{-1}) représentant plus de 90% du HgT (Bloom, 1992; Munson et al., 2015) (Table 1.1). Le facteur de bioconcentration du MMHg augmente le long des chaînes alimentaires pour atteindre environ 10^8 chez les prédateurs terminaux, cependant le passage du MMHg dissous aux producteurs primaires représente la plus grande amplification de MMHg avec un facteur d'environ 10^5 . Bien que les mécanismes qui régulent la bioaccumulation du MMHg par les producteurs primaires soient encore flous et parfois contradictoires, certains travaux en milieux contrôlés ont montré l'importance de certains paramètres environnementaux et biologiques (pH, matière organique dissoute, taille des cellules phytoplanctoniques, bloom algal) dans la biodisponibilité et

l'assimilation du MMHg à la base des chaînes alimentaires (Watras et Bloom, 1992; Mason et al., 1996; Pickhardt et al., 2002; Pickhardt et Fisher, 2007).

De même, la structure des chaînes alimentaires détermine l'efficacité à laquelle le MMHg est transféré des producteurs primaires aux prédateurs terminaux. Dans différents lacs d'Amérique du Nord, la présence de certains organismes planctonophages, comme maillons supplémentaires dans la chaîne alimentaire, a conduit à l'augmentation du MMHg contenu dans le muscle de truites (Cabana et Rasmussen, 1994). Ce paramètre qui régit le transfert du MMHg par voie trophique dans les chaînes alimentaires est d'une importance majeure pour mieux appréhender les variations spatiales et temporelles de la contamination des prédateurs terminaux consommés par l'homme.

Table 1.1. Bioamplification du monométhylmercure (MMHg) dans 3 réseaux trophiques marins côtiers d'après Fitzgerald et al. (2007).

| Compartiment trophique | Princess Royal Harbour | | Long Island Sound | | North Sea | |
|---------------------------|---|-------|---|-------|---|-------|
| | MMHg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$, masse humide) | %MMHg | MMHg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$, masse humide) | %MMHg | MMHg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$, masse humide) | %MMHg |
| Poissons piscivores | 2300 | >95% | 140 | 98 | 150 | 94 |
| Poissons herbivores | 460 | 93 | 24 | 92 | 100 | 96 |
| Invertébrés benthiques | 140 | 45 | | | 51 | 63 |
| Zooplancton | | | 1.1 | | | |
| Microseston | 2 | 10 | 0.5 | 9 | 1.2 | 3 |
| Eau de surface | | | 0.00003 | 3 | 0.00002 | 5 |

A l'échelle individuelle, on observe généralement une augmentation de la concentration en MMHg dans les tissus de stockage au cours de la croissance des organismes multicellulaires. Cette bioaccumulation résulte du fait que l'élimination du MMHg se fait à une échelle de temps beaucoup plus longue que celle de l'assimilation. Contrairement aux producteurs primaires où la bioaccumulation du MMHg se fait par diffusion au travers des cellules, la bioaccumulation chez les consommateurs (même primaires) est contrôlée principalement par la prédation (Hall et al., 1997). Certaines études ont pu mettre en évidence la cinétique du MMHg dans certains poissons en contrôlant la quantité de MMHg contenu dans leur nourriture (Leaner et Mason, 2004; Amlund et al., 2007). D'après le modèle descriptif de la cinétique du MMHg chez un poisson d'eau douce (*Cyprinodon variegatus*) de Leaner et Mason (2004), la concentration en MMHg dans l'intestin augmente au bout de quelques heures suite à une prise alimentaire, témoignant d'un transfert rapide de MMHg de la proie au compartiment intestinal du prédateur (Figure 1.7).

La concentration maximale dans ce compartiment est atteinte au bout d'un jour puis diminue au détriment de la concentration dans le sang. L'intestin étant fortement vascularisé, le MMHg est ensuite transféré au sang après plusieurs heures. Cependant les échanges entre ces 2 compartiments peuvent se faire dans les 2 sens, l'échange intestin/sang étant privilégié à la suite d'une prise alimentaire. Une fois dans le sang, le MMHg s'associe principalement aux érythrocytes et se distribue dans les viscères et le reste du corps où le MMHg sera stocké, détoxifié ou redistribué. La diminution du MMHg dans le sang est corrélée à l'augmentation rapide du MMHg dans les branchies, le foie et de façon plus lente dans le muscle. Enfin au bout d'environ 5 jours le MMHg des viscères diminue pour se redistribuer lentement dans le muscle. Chez les poissons, l'augmentation significative de la concentration en MMHg dans le muscle se fait avec un temps de latence de plusieurs jours après ingestion d'une proie. Le muscle constitue le principal réservoir de MMHg avec plus de 90% du MMHg total associé à la fraction protéique. L'efficacité d'absorption du MMHg entre la proie et le muscle du prédateur a été estimée entre 20% et 40% selon l'espèce de poisson considérée ainsi que de la dose de MMHg ingéré (Houck et Cech, 2004; Amlund et al., 2007). Contrairement à l'assimilation et l'accumulation dans le muscle, l'élimination du MMHg est très lente. Bien que dépendant de la teneur de l'organisme en MMHg, certaines études font état d'un temps de demi vie de détoxification de l'ordre de l'année (Järvenpää et al., 1970; Lockhart et al., 1972; Amlund et al., 2007).

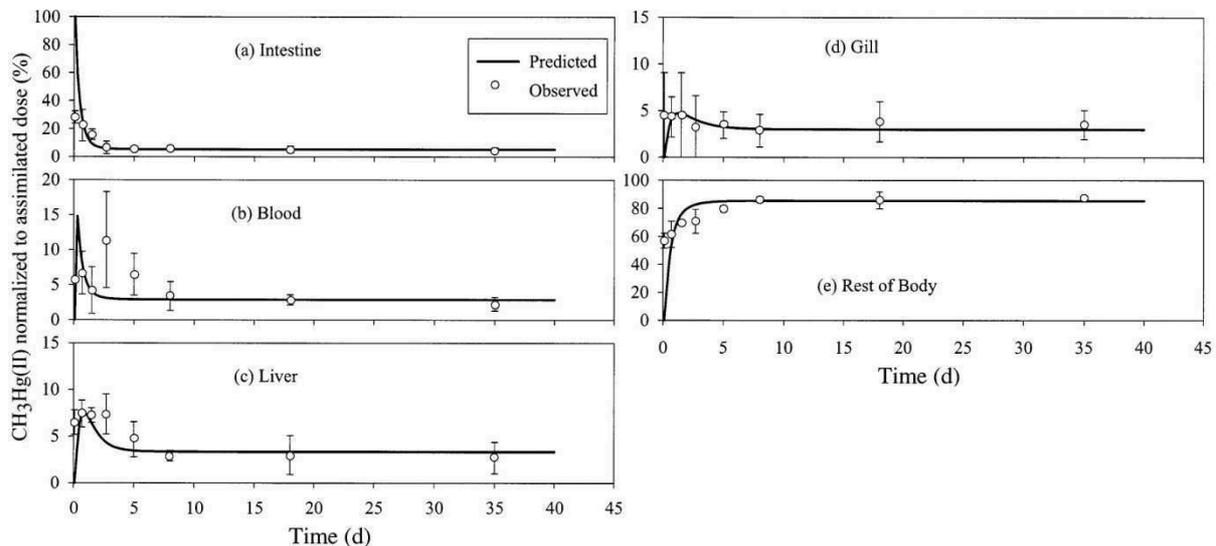


Figure 1.7. Cinétique du monométhylmercure ($\text{CH}_3\text{Hg}(\text{II})$) dans différents organes de *Cyprinodon variegates* après ingestion d'une dose de phytoplancton enrichi d'après Leaner et Mason (2004). Les courbes ont été obtenues à partir du modèle pharmacocinétique SAAM II. Organes: (a) intestin, (b) sang, (c) foie, (d) branchies, et (e) reste du corps (muscle majoritairement).

La toxicité du Hg pour l'homme dépend de la forme assimilée, de la dose, de la fréquence d'exposition et de l'âge de la personne contaminée. La toxicité du Hg^0 est faible et résulte

souvent de son oxydation *in-vivo* en Hg^{2+} . Une intoxication aigue entraîne une bronchite alors qu'une intoxication chronique peut provoquer des dysfonctionnements du système nerveux. Les intoxications chroniques sont généralement rencontrées en milieu minier ou industriel. Les amalgames dentaires représentent aussi une source non négligeable de Hg^0 pour l'organisme. La toxicité du Hg^{2+} est plus importante que celle du Hg^0 et peut provoquer la mort dans les cas extrêmes. L'exposition au Hg^{2+} peut se faire par l'ingestion de sels de mercure (HgCl_2) ou indirectement par oxydation *in-vivo* du Hg^0 . Sa forte affinité pour les protéines soufrées fait qu'il se concentre essentiellement dans les reins, le foie et le système nerveux. Les symptômes peuvent varier de troubles digestifs et rénaux à des disfonctionnements nerveux entraînant la mort. Le MMHg est la forme de Hg la plus toxique pour l'homme et son exposition se fait quasi exclusivement par la consommation alimentaire de poissons (Mahaffey et al., 2004; Sunderland, 2007). De ce fait, les doses de MMHg assimilées (au préalable bioamplifiées dans les chaînes alimentaires) sont bien plus importantes que celles du Hg^0 et Hg^{2+} . Une fois assimilé, le MMHg passe d'abord dans le sang puis rejoint les tissus de stockage comme évoqué chez les poissons (Kershaw et al., 1980). Plusieurs jours après un repas, les concentrations du sang et des organes de stockage s'équilibrent. La liposolubilité du MMHg lui permet de traverser la membrane sang-cerveau et celle du placenta (Sullivan Jr et al., 1992). Une fois dans le cerveau, le MMHg interfère avec les neurones et limite leurs proliférations ainsi que leurs migrations. La barrière sang-cerveau se développe jusqu'à la première année d'un nourrisson et les connections synaptiques augmentent considérablement pendant les premières années de vie. Ainsi cette toxine représente un réel danger pour la période pré et post-natale (Rodier, 1995). Les symptômes d'une intoxication au MMHg peuvent être: des tremblements, des pertes de mémoire, des paralysies cérébrales et la mort. L'exposition au MMHg du fœtus peut entraîner une limitation du neurodéveloppement, une baisse du quotient intellectuel du nouveau né aboutissant à des problèmes sociaux-économiques (Trasande et al., 2005). Trasande et al. (2005) ont estimé que la diminution de la productivité économique, liée aux retards mentaux produits par l'exposition pré-natale au MMHg, pouvait engendrer une perte annuelle de 8,7 milliards de dollars US pour les Etats Unis.

En plus de diminuer les émissions anthropiques de Hg, les gouvernements ont mis en place des recommandations et des valeurs réglementaires de référence pour la consommation de produits de la mer. En parallèle de mesures de prévention chez les femmes enceintes, l'organisation mondiale pour la santé recommande de ne pas dépasser une dose hebdomadaire

de 200 μg de MMHg pour un adulte (WHO, 2008). Il s'en est suivi des mises en place de concentrations limites à ne pas dépasser pour la vente de poisson. Dans le cas des prédateurs pélagiques, l'Union Européenne et les Etats Unis ont fixé une concentration réglementaire limite de 1 mg.kg^{-1} de HgT (masse humide) et 1 mg.kg^{-1} de MMHg (masse humide), respectivement (US FDA, 2006; WHO, 2008).

I.2. Les thons, bioindicateurs de la contamination en MMHg des réseaux trophiques pélagiques du Pacifique Sud

La surveillance des taux de Hg dans les différents compartiments de l'environnement est devenue courante compte tenu des effets néfastes du MMHg pour l'homme décrits précédemment (Kraepiel et al., 2003; Sunderland et al., 2009; Streets et al., 2011; Gosnell et Mason, 2015). L'effort est surtout porté sur la forme organique contenue dans les organismes marins qui représentent la principale source de contamination pour l'homme (Mahaffey et al., 2004). Cette surveillance est d'autant plus importante que le taux de MMHg des organismes marins peut varier dans l'espace et dans le temps en fonction de la biodisponibilité du MMHg à la base des chaînes alimentaires, du régime alimentaire de l'organisme considéré, le tout dans un contexte de changement climatique lié à un développement industriel et des émissions anthropiques croissantes qui rendent la plupart des prédictions incertaines sur le devenir du MMHg dans les écosystèmes marins. La quantification du MMHg dans les compartiments non biologiques est rendue difficile à cause de leurs très faibles teneurs. A titre d'exemple, les concentrations en MMHg dans les eaux de surface (de l'ordre de la dizaine de fM; Figure 1.4) sont parfois inférieures aux limites de détection, nécessitant ainsi la mise en place de protocoles d'analyses plus complexes (Heimbürger et al., 2010; Cossa et al., 2011). De plus, à large échelle spatiale ce suivi peut être chronophage et très onéreux, autant en termes d'analyse chimique que de logistique d'échantillonnage pour couvrir de vastes zones océaniques.

L'utilisation d'espèces à forte valeur commerciale comme espèces bioindicatrices représente une bonne alternative pour la surveillance du MMHg dans l'environnement. Les thons, en tant que prédateurs en bout de chaîne alimentaire accumulent une très grande

quantité de MMHg au regard de la concentration dissoute dans l'eau, rendant ainsi les mesures chimiques beaucoup plus simples et précises. En intégrant le MMHg par voie alimentaire, l'étude des taux de MMHg chez les prédateurs de haut rang trophique permet donc d'appréhender la contamination en MMHg de l'ensemble du réseau trophique intégré. L'avantage indéniable à utiliser des espèces commerciales, comme les thons, est dû à leur pêche intensive dans la plupart des bassins océaniques mondiaux. La pêche industrielle fournit donc un échantillonnage à très large échelle et de façon quasi continue, rendant les études spatiales et temporelles possibles et robustes en termes d'effectifs (Figure 1.8). Cependant dans des endroits plus reculés comme les pôles, les mammifères et les oiseaux marins sont plus communément utilisés comme espèces bioindicatrices (Point et al., 2011; Carravieri et al., 2014; Masbou et al., 2015).

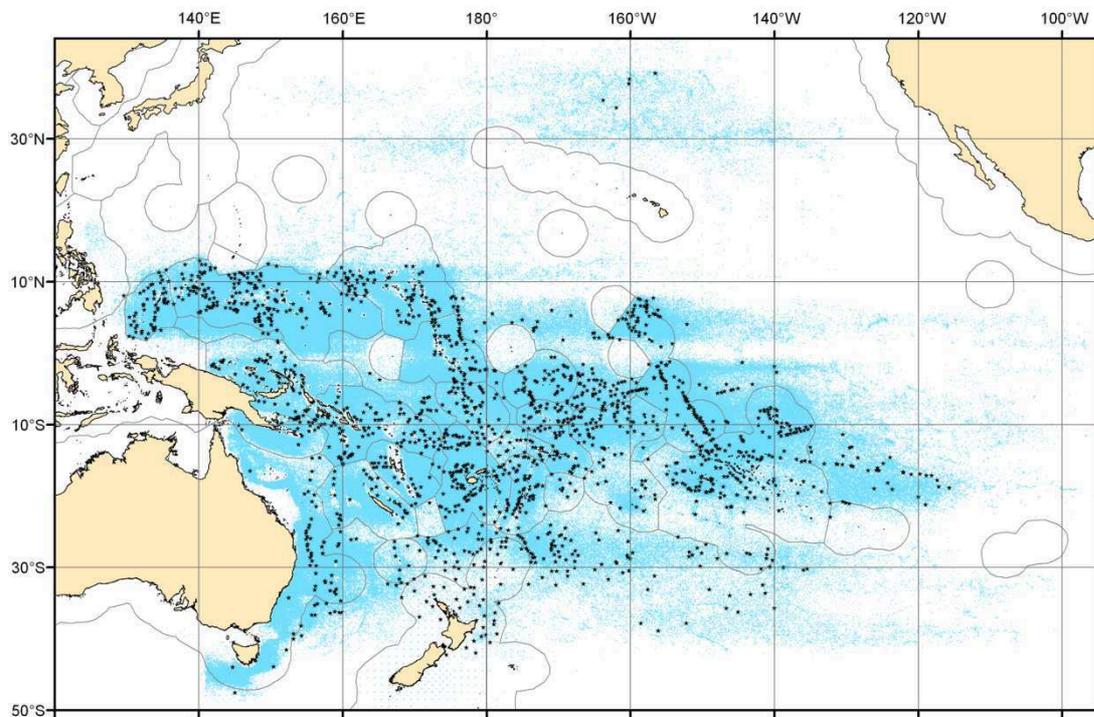


Figure 1.8. Localisation de 1,8 millions de traits de palangre (points bleus) répertoriés par la communauté du Pacifique (CPS) entre 1960 et 2007 autour de monts sous-marins (points noirs) de l'océan Pacifique d'après Morato et al. (2010).

I.2.1. Caractéristiques océanographiques du Pacifique centre-ouest

Le Pacifique centre-ouest (WCPO) est balayé par 2 régimes de vents principaux, les alizés orientés sud-est et les vents associés aux moussons orientés nord-ouest. Les alizés sont intensifiés à l'équateur et dans le Pacifique sud pendant l'hiver austral (mai-novembre) alors que les vents associés aux moussons s'intensifient pendant l'été austral (décembre-avril). Les

courants océaniques de surface dans le WCPO résultent de l'action conjointe de ces 2 régimes de vents (Figure 1.9). L'espace océanique abordé dans cette thèse recouvre la partie tropicale du WCPO et comprend la plupart des pays et territoires des îles du Pacifique, des îles Marshall au nord (10°N) jusqu'à la Nouvelle-Calédonie au sud (22°S) et de la Papouasie Nouvelle Guinée à l'ouest (140°E) jusqu'aux îles Pitcairn à l'est (130°O), recouvrant plusieurs provinces biogéographiques définies par Longhurst (2007) (Figure 1.8). Ces provinces sont majoritairement délimitées par des zones de convergence de courants océaniques de surface et sont caractérisées par des régimes de vents et des structures hydrologiques particulières. De ce fait, la disponibilité des nutriments à la base des chaînes alimentaires ainsi que les transports verticaux de matière organique peuvent varier d'une province à l'autre et avoir des répercussions sur le reste de la chaîne alimentaire jusqu'aux prédateurs terminaux. Enfin, il est à noter que le sud-ouest de la zone d'étude est traversé par un ensemble d'arcs volcaniques: les arcs des Kermadec, Tonga, Vanuatu et Salomons.

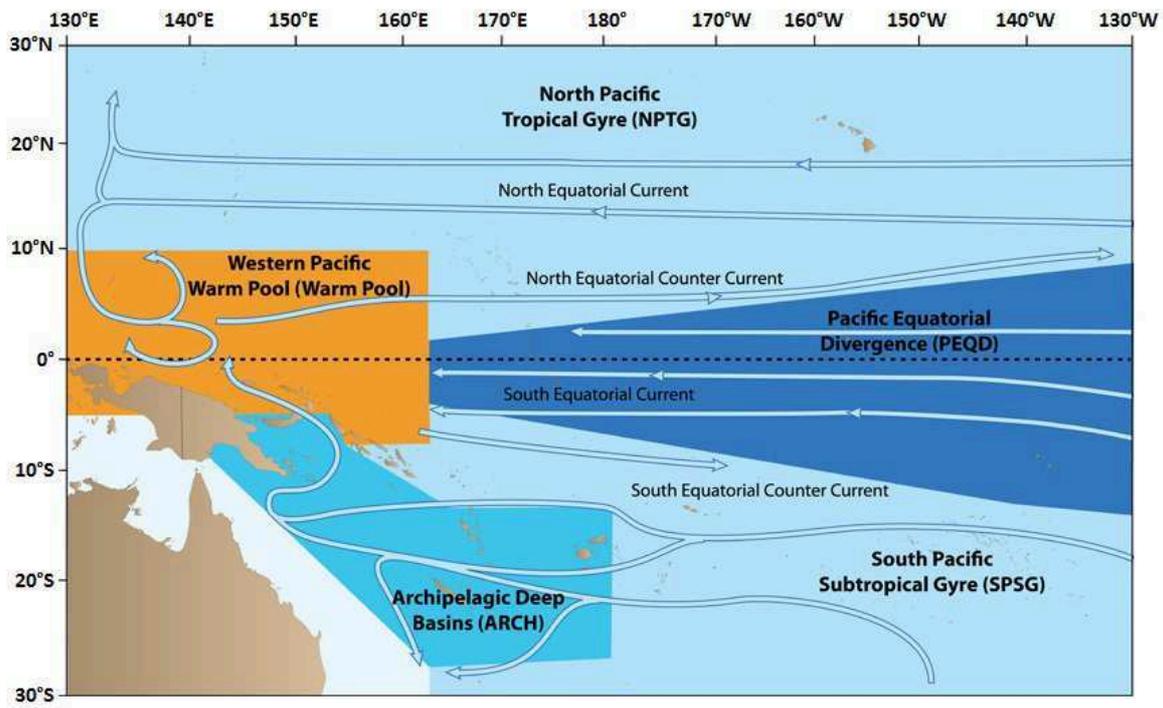


Figure 1.9. Représentation simplifiée des différentes provinces biogéographiques de Longhurst (2007) et des courants océaniques de surface dans le Pacifique centre-ouest d'après Le Borgne et al. (2011).

Au sud-est, le gyre subtropical sud (SPSG) est souvent défini comme un « désert océanique » avec une très faible densité d'îles, des eaux ultra-oligotrophes et une thermocline de faible intensité mais très profonde. Dans la zone euphotique, la quantité de nutriments est proche du seuil de détection et la quantité de phytoplancton est faible rendant la délimitation spatiale de cette région très simple par image satellite de la couleur de l'océan (Raimbault et

al., 2008; Figure 1.10). Dans la partie équatoriale et, sous l'effet de Coriolis, le courant équatorial sud (courant orienté ouest) crée une zone de divergence caractérisée par un upwelling: c'est la zone de divergence équatoriale (PEQD, encore appelée « cold tongue » en anglais). Cette région bénéficie d'un important apport en nutriments dans la zone euphotique provenant de la remontée en surface du sous courant équatorial, un fort courant de subsurface (orienté est) qui prend naissance en Indonésie (Le Borgne et al., 2002). La production primaire y est plus importante par rapport à l'ensemble du WCPO, mais reste toutefois limitée par la quantité de fer et repose principalement sur les nitrates (Coale et al., 1996). Une fois en surface, ce surplus de nitrates, non utilisé par le phytoplancton, peut être redistribué autour de la province par des courants d'advection (Altabet, 2001; Yoshikawa et al., 2006). En périphérie de l'upwelling, la matière organique particulaire est exportée en profondeur et s'en suit une reminéralisation occasionnant une diminution de l'oxygène dissous (Rafter et al., 2013).

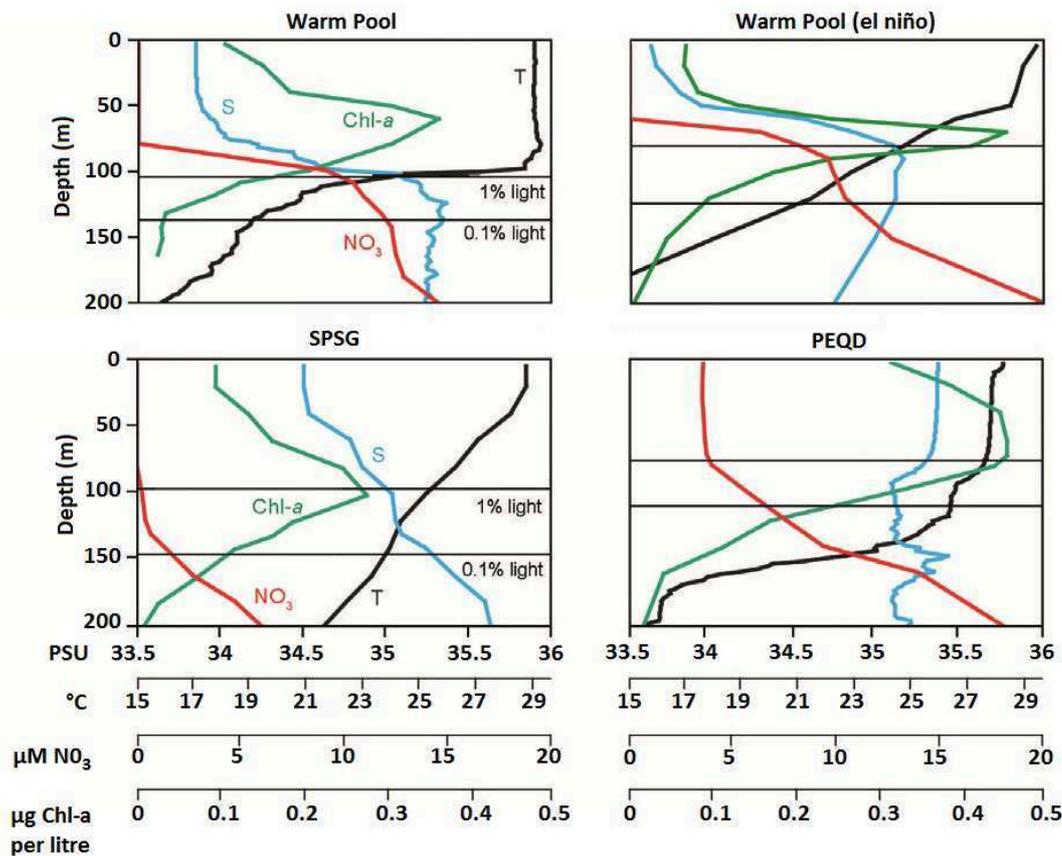


Figure 1.10. Profils de salinité, température, concentration en nitrate et chlorophylle *a* dans différentes provinces biogéographiques du Pacifique centre-ouest définies par Longhurst (2007), d'après Le Borgne et al. (2011).

Plus à l'ouest de l'équateur, la « warm pool » (WARM) est caractérisée par des eaux de surface très chaudes (>29°C), un fort taux d'humidité du coté de l'Indonésie et une salinité

plus faible (<35). La forte stratification verticale des eaux limite les échanges de nutriments entre les eaux profondes riches et la zone euphotique, rendant cette région oligotrophe. Ainsi, la production régénérée représente une large part de la production primaire de la province WARM. A l'équateur, la délimitation entre WARM en PEQD se situe en moyenne autour du 180^{ème} méridien mais reste cependant très variable et dépend de l'intensité du courant équatorial sud et surtout du phénomène climatique « El Niño Southern Oscillation ». Pendant un épisode « La Niña », la délimitation de WARM est décalée à l'ouest alors que, pendant un épisode « El Niño », celle-ci est décalée vers l'est induisant une diminution de l'intensité de l'upwelling équatorial (Le Borgne et al., 2011). Cependant, durant les épisodes « El Niño », la production primaire augmente du fait du rapprochement de la thermocline en surface, ce qui permet un apport en nutriments dans le bas de la zone euphotique de la WARM (Le Borgne et al., 2002; Figure 1.10). Enfin, au sud-ouest, la zone « Archipelagic deep bassins » (ARCH) regroupe de grandes îles, archipels et monts sous-marins qui modifient la courantologie locale et produisent des gyres à mesoéchelle (Allain et al., 2008). Cette zone bénéficie d'un apport terrestre de nutriments et de fer et héberge des micro-organismes capables de fixer le diazote atmosphérique, les diazotrophes (notamment du genre *Trichodesmium*; Shiozaki et al., 2014).

I.2.2. Les thons du Pacifique centre-ouest

Le Pacifique regroupe plusieurs espèces de thons tropicaux et tempérés appartenant au genre *Thunnus*: le thon rouge du Pacifique (*Thunnus orientalis*; Temminck et Schlegel, 1844), le thon rouge du sud (*Thunnus maccoyii*; Castelnau, 1872), le thon germon (*Thunnus alalunga*; Bonnaterre, 1788), le thon obèse (*Thunnus obesus*; Lowe, 1839) et le thon jaune (*Thunnus albacares*; Bonnaterre, 1788). Seuls les thons obèses, jaunes et germons feront l'objet de cette étude.

Les thons sont de larges prédateurs spécialisés qui ont développé des adaptations anatomiques et physiologiques (forme hydrodynamique, *rete mirabile*, vessie natatoire, endothermie, vision...) dans le but d'optimiser la recherche et la capture de proies pour survenir à leurs demandes métaboliques élevées (Olson et Boggs, 1986; Graham et Dickson, 2004). Evoluant dans des eaux de l'océan ouvert souvent considérées comme oligotrophes et avec une distribution de proies pouvant être très fragmentée dans l'espace, les thons ont développé un comportement alimentaire plutôt opportuniste en termes d'espèces de proies capturées (Bertrand et al., 2002; Ménard et al., 2006). Le micronecton rassemble des

organismes de petite taille (1-20 cm), capables de se déplacer activement dans la colonne d'eau (Ménard et al., 2014). On y retrouve principalement des poissons, des crustacés et des mollusques qui constituent les principales proies des thons. Ces organismes sont rencontrés à différentes profondeurs, soit continuellement dans la couche épipelagique (0-200 m de profondeur), soit dans la couche mésopélagique (200-1000 m), soit effectuant des migrations nyctémérales entre ces 2 couches d'eau. Souvent considérés comme « grands migrateurs », les thons tropicaux migrent pour trouver des proies mais leurs déplacements restent plus modestes par rapport aux migrations trans-océaniques des thons tempérés comme les thons rouges du Pacifique et d'Atlantique (Block et al., 2005; Fuller et al., 2015; Madigan, 2015). Ces organismes effectuent par ailleurs des migrations nyctémérales en occupant les eaux de surface la nuit et des eaux plus profondes la journée (Bertrand et al., 2002; Fuller et al., 2015; Williams et al., 2015).

Les thons jaunes (YFT) et obèses (BET) sont répartis de façon homogène sur l'ensemble du WCPO. Cependant, chaque espèce a ses propres tolérances par rapport à la température et l'oxygène qui constituent 2 paramètres environnementaux restreignant l'habitat vertical des thons tropicaux (Graham et Dickson, 2004). Les YFT adultes sont principalement rencontrés dans les 250 premiers mètres de la colonne d'eau et ne s'aventurent que très peu dans des eaux plus profondes dont la température est inférieure de 6°C par rapport à la température de surface (Dagorn et al., 2006; Weng et al., 2009). Les BET adultes sont plus tolérants aux faibles températures et aux faibles taux d'oxygène dissous, on les retrouve généralement entre 350 et 500 m de profondeur en journée. Cette différence de profondeur d'habitat entre ces 2 espèces permet d'expliquer leurs différents régimes alimentaires (Figure 1.11). De nombreux travaux portant sur l'analyse des contenus stomacaux de thons ont montré une plus grande proportion de proies mésopélagiques chez les BET par rapport aux YFT dans différents bassins océaniques (Potier et al., 2004; Young et al., 2010; Olson et al., 2016).

La distribution spatiale des thons germons (ALB) est, quant à elle, plutôt subtropicale-tempérée (10°S-40°S) dans le WCPO, rares sont les individus rencontrés au niveau de l'équateur. Cette espèce effectue des migrations latitudinales liées à la reproduction. Les adultes se reproduisent dans les eaux subtropicales où sont retrouvées les larves d'ALB, puis les juvéniles retournent dans les eaux tempérées de surface (30°S-40°S) plus froides mais plus riches (Williams et al., 2015). Les ALB adultes, tout comme les BET, effectuent aussi des migrations nyctémérales et occupent des eaux mésopélagiques en journée (200-400 m). Leur

régime alimentaire est principalement constitué de proies épipélagiques et mésopélagiques. A titre de comparaison, la profondeur de plongée (durant le jour) et la proportion moyenne de proies mésopélagiques de l'ALB se situeraient entre celles du YFT et du BET.

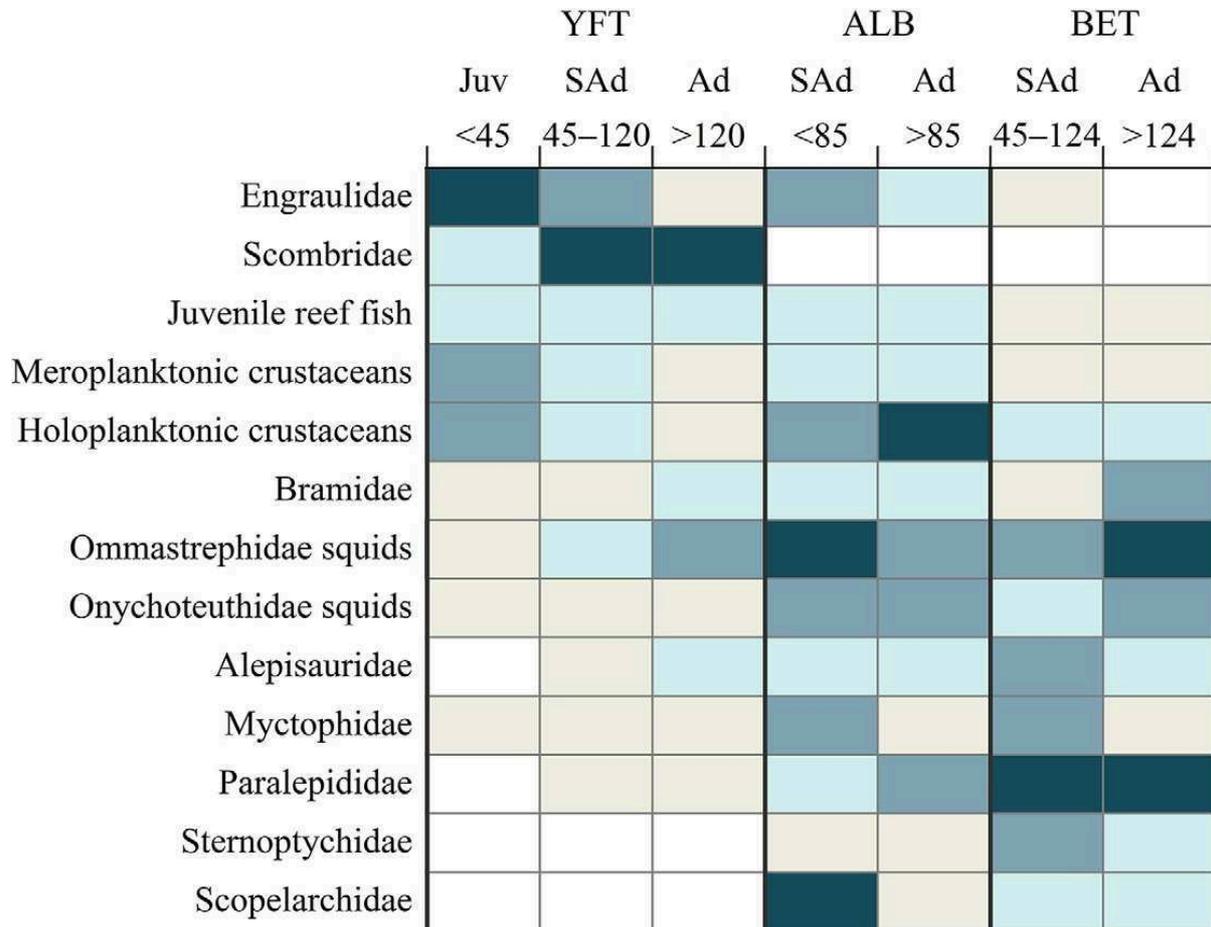


Figure 1.11. Proies principales des thons jaunes (YFT), germons (ALB) et obèses (BET) selon différents stade de vie (Ad, Adulte; Juv, juvénile; SAd, subadulte) définis par classe de taille (en cm) dans le Pacifique centre-ouest selon Olson et al. (2016). L'organisation des proies (haut en bas) est fonction de leur profondeur d'habitat. L'échelle de couleur indique l'importance de la proie dans le régime alimentaire du prédateur: non existant (blanc), faible (bleu clair), élevé (bleu foncé).

Cependant l'alimentation des thons peut aussi être influencée par le stade de vie ou encore l'association à des dispositifs de concentration de poissons (DCP). Les thons juvéniles (longueur < 45 cm) sont généralement restreints à la surface de la colonne d'eau et se nourrissent de crustacés et de petits poissons planctonophages comme les Engraulidae (Figure 1.11). Une des hypothèses pouvant expliquer cette ségrégation est le fort ratio surface/volume de leurs corps qui ne leur permettrait pas de garder une température corporelle élevée lors de plongée en eaux profondes et froides (Graham et al., 2006). Les thons obèses juvéniles sont d'ailleurs capturés en tant que prises accessoires par les senneurs dans le Pacifique équatorial.

L'impact des DCP est encore difficile à appréhender en raison de l'effet confondu associé à leur proximité à la côte. Toutefois Leroy et al. (2013) ont mis en évidence une proportion de proies mésopélagiques plus faible dans les contenus stomacaux de YFT associés aux DCP par rapport aux YFT non associés. Cette différence n'a cependant pas été observée pour le BET.

Dans le WCPO, la pêche thonière est l'une des plus importantes au monde en termes de biomasse pêchée. En 2009, 58% des prises mondiales ont été effectuées dans le WCPO (représentant une valeur marchande d'environ 4 milliards \$US) et concerne majoritairement la bonite à ventre rayé (Bell et al., 2011; Table 1.2). La bonite est principalement pêchée dans les eaux chaudes de surface de la « warm pool » par les senneurs autour d'objets flottants ou de DCP. Grâce à la collaboration avec des institutions locales (le gouvernement de la Nouvelle-Calédonie) et internationales (la communauté du Pacifique, CPS) ainsi qu'à la mise en place du programme d'observateurs embarqués, cette thèse a pu bénéficier de nombreux échantillons dispersés dans une grande partie du WCPO.

Table 1.2. Captures totales par différentes techniques de pêche et valeurs marchandes estimées pour 4 espèces de thons pêchées dans le Pacifique centre-ouest d'après Bell et al. (2011).

| Espèce | Capture (tonnes) | Valeur marchande (\$US) (×1000) |
|----------------------|---------------------|------------------------------------|
| Bonite à ventre rayé | 1 789 979 | 2 193 000 |
| Thon jaune | 433 788 | 1 023 000 |
| Thon obèse | 118 657 | 650 000 |
| Thon germon | 125 479 | 320 000 |
| Total | 2 467 933 | 4 186 000 |
| Technique de pêche | | |
| Senne | 1 894 500 | 2 354 000 |
| Palangre | 223 792 | 1 296 000 |
| Canne | 165 814 | 344 000 |
| Autre | 183 797 | 192 000 |
| Total | 2 467 903 | 4 186 000 |

I.3. Utilisation des isotopes stables de l'azote et du mercure pour expliquer les variations des concentrations de mercure chez les thons du Pacifique centre-ouest

De nombreuses études ont montré l'utilité des isotopes stables comme traceurs écologiques et biogéochimiques afin: de mettre en évidence les relations trophiques entre les différents maillons des chaînes alimentaires et d'estimer des niveaux trophiques (Cabana et Rasmussen, 1994; Choy et al., 2015; Hunt et al., 2015), d'estimer des migrations récentes d'organismes (Cherel et Hobson, 2007; Graham et al., 2010; Madigan et al., 2016) ou encore de tracer l'origine de formation du MMHg intégré dans les chaînes alimentaires (Senn et al., 2010; Point et al., 2011; Blum et al., 2013; Masbou et al., 2015). Ainsi, lorsque les données de MMHg dissous dans la colonne d'eau étaient encore sporadiques, les isotopes stables de l'azote et du carbone ont été utilisés conjointement avec des mesures de HgT pour expliquer des variations de MMHg chez des prédateurs en lien avec des changements de régime alimentaire ou d'habitat (influence côtière et pélagique). Plus tard, avec la multiplication des mesures de méthylmercure dans la colonne d'eau et de la compréhension de la méthylation en profondeur, l'utilisation des isotopes stables du Hg permet de proposer des hypothèses sur les transformations biogéochimiques du Hg dans la colonne d'eau et son incorporation dans les organismes marins (Blum et al., 2013).

Les isotopes d'un élément sont des atomes possédant le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différents. En d'autres termes, leur numéro atomique (Z) est identique alors que leur nombre de masse (A) est différent. Cette légère différence leur confère des propriétés physico-chimiques légèrement différentes et, généralement, une différence de proportions isotopiques apparaît entre les réactifs et les produits d'une réaction: c'est ce que l'on appelle le fractionnement isotopique. Ce fractionnement peut être soit dépendant de la masse de l'isotope (MDF pour « mass dependent fractionation ») ou indépendant de la masse de l'isotope (MIF pour « mass independant fractionation »). Certains isotopes dits stables sont des isotopes qui ne se désintègrent pas à l'échelle des temps géologiques et qui ne sont pas dangereux pour l'homme, à l'inverse des isotopes radioactifs. La composition isotopique d'un élément chimique dans un échantillon est exprimée en notation δ et correspond au ratio de

l'abondance de l'isotope X de l'élément Y de cet échantillon sur l'abondance de l'isotope de référence Z par rapport à ce même ratio dans un matériel de référence certifié (standard de référence):

$$\delta^{XY} = \left(\frac{\frac{x_Y}{z_Y} \text{ échantillon}}{\frac{x_Y}{z_Y} \text{ standard}} - 1 \right) \times 1000 \text{ (‰)}$$

Pour les isotopes des éléments chimiques HCNOS, l'isotope léger de l'élément étudié correspond à l'isotope de référence. Pour ces éléments, la formule ci-dessus correspond donc au ratio de l'isotope lourd sur l'isotope léger d'un échantillon par rapport à un standard de référence. Ces standards diffèrent selon l'isotope étudié (Table 1.3).

Table 1.3. Composition isotopique de différents matériaux de référence certifiés d'après Fry (2006). H et L correspondent aux isotopes lourds (heavy) et légers (light), respectivement.

| Standard | Ratio, H/L | Value, H/L | %H | %L |
|--|-------------------------------|------------|----------|-----------|
| Standard mean ocean water | $^2\text{H}/^1\text{H}$ | 0,00015576 | 0,015574 | 99,984426 |
| | $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ | 0,0003799 | 0,03790 | 99,76206 |
| | $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ | 0,0020052 | 0,20004 | 99,76206 |
| PeeDee Belemnite and Vienna-PDB | $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ | 0,011180 | 1,1056 | 98,8944 |
| | $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ | 0,0003859 | 0,0385 | 99,7553 |
| | $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ | 0,0020672 | 0,2062 | 99,7553 |
| Air | $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ | 0,0036765 | 0,36630 | 99,63370 |
| Canyon Diablo Troilite and Vienna-Canyon Diablo Troilite | $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ | 0,0078772 | 0,74865 | 95,03957 |
| | $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ | 0,0441626 | 4,19719 | 95,03957 |
| | $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ | 0,0001533 | 0,01459 | 95,03957 |

I.3.1. Les isotopes stables de l'azote, traceurs trophiques

Du fait que le MMHg soit accumulé dans les organismes marins essentiellement par voie alimentaire, la compréhension de l'écologie trophique des thons est primordiale pour comprendre l'exposition au MMHg de ces organismes (Mason et al., 1996; Hall et al., 1997). Différents outils sont utilisés pour étudier l'écologie trophique de nombreux prédateurs, parmi lesquels on retrouve plus communément les contenus stomacaux et le marquage électronique. Ces deux techniques ont pour limites qu'elles ne renseignent pas directement sur ce qui est assimilé par le prédateur. L'analyse des contenus stomacaux est chronophage et demande une

bonne connaissance en taxonomie. De plus, cette technique ne renseigne que sur le dernier repas de l'organisme étudié. Le marquage électronique a pour avantage de renseigner sur l'habitat vertical qu'occupe un prédateur pélagique, cependant cette technique est très coûteuse et ne peut pas être utilisée sur des juvéniles (Graham et al., 2006). Une alternative pour l'étude de l'écologie alimentaire d'un prédateur est l'utilisation des isotopes stables de l'azote pour estimer le niveau trophique d'un consommateur. Cette technique repose dans le fait que les isotopes stables fractionnent de façon plus ou moins prévisible entre une proie et son prédateur: « you are what you eat plus a few ‰ » (DeNiro et Epstein, 1976).

L'azote possède 2 isotopes stables, ^{14}N et ^{15}N dont l'abondance dans l'environnement est de 99,64 et 0,36%, respectivement (Table 3). Comme tous les éléments chimiques, les isotopes de l'azote fractionnent de par leurs différences de masse selon 2 mécanismes. L'effet cinétique intervient dans les réactions chimiques unidirectionnelles comme l'évaporation, la diffusion, les réactions de dissociation ou enzymatiques. Ce type de fractionnement est le plus abondant et résulte dans le fait que les isotopes légers réagissent plus rapidement que les isotopes lourds. De ce fait, les produits sont enrichis en isotopes lourds par rapport aux réactifs. L'effet isotopique à l'équilibre correspond au changement de distribution des isotopes entre différentes substance chimiques ou phases quand une réaction est à l'équilibre. Dans ce cas, l'isotope lourd a tendance à s'accumuler là où les liaisons sont les plus fortes (le composé avec la plus grande masse moléculaire ou la phase avec le plus grand degré d'oxydation; Michener et Lajtha, 2007). Un prédateur de type thonidé excrète préférentiellement l'isotope léger (^{14}N) de l'azote sous forme d'urée suite à la désamination des acides aminés (AA), ce qui a pour conséquence un enrichissement du prédateur en ^{15}N par rapport à sa proie (DeNiro et Epstein, 1981). Pour les chaînes alimentaires marines, le fractionnement moyen de l'azote (toute formes d'azotes comprises) entre une proie et son prédateur est de 3,4‰ (Minagawa et Wada, 1984; Post, 2002). Cependant, cette valeur couramment utilisée peut varier selon le tissu considéré, la forme d'azote excrétée par l'organisme (ammoniac, acide urique, urée) et son régime alimentaire (carnivore, herbivore, détritivore) (Figure 1.12; Tieszen et al., 1983; Vanderklift et Ponsard, 2003). Le $\delta^{15}\text{N}$ d'un prédateur peut également varier en fonction de son alimentation ou du $\delta^{15}\text{N}$ de la base de la chaîne alimentaire (la ligne de base), les aspects spatiaux et temporels sont donc potentiellement déterminants pour bien interpréter les résultats obtenus

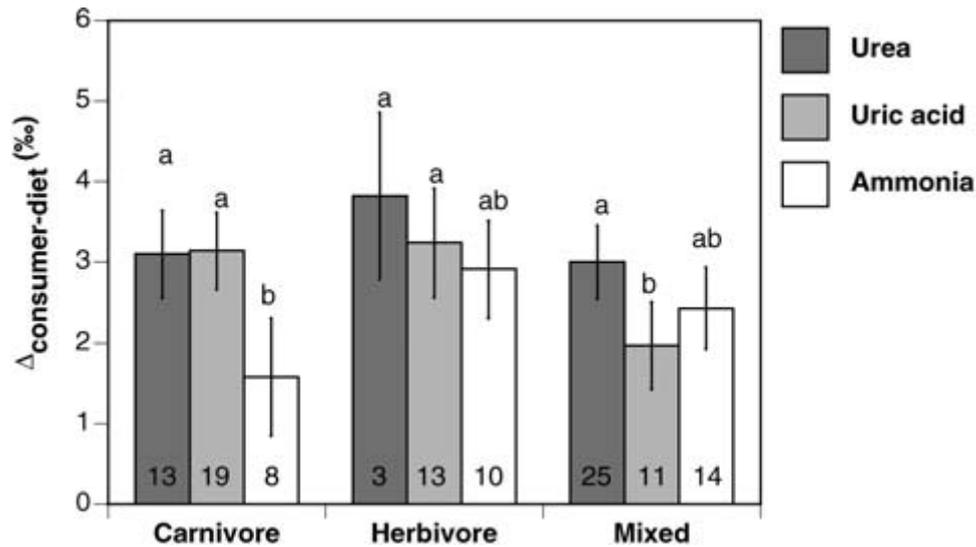


Figure 1.12. Enrichissement moyen en $\delta^{15}\text{N}$ entre un prédateur et sa proie (toutes formes d'azote confondues) en fonction de sa forme d'excrétion et de son régime alimentaire d'après Vanderklift et Ponsard (2003). Les groupes partageants la même lettre ne diffèrent pas significativement. Les traits représentent l'intervalle de confiance à 95% autour de la valeur moyenne.

La matière organique particulaire (POM), qui est en fait un mélange de phytoplancton, neige marine et bactéries, est considérée comme la ligne de base des chaînes alimentaires pélagiques. Le $\delta^{15}\text{N}$ de la ligne de base est très variable autant dans l'espace que dans le temps et est fortement influencé par le type de nutriment utilisé par les producteurs primaires (N_2 , NH_4^+ , NO_3^- ...) ainsi que par la biodisponibilité de ces nutriments (Rolff, 2000; Altabet, 2001; Sigman et al., 2009; Shiozaki et al., 2014). Cette variabilité se répercute ensuite dans les échelons trophiques supérieurs jusqu'aux prédateurs terminaux.

Cependant, certains organismes sont susceptibles de changer d'habitat et de régime alimentaire au cours de leurs vies, en lien avec des migrations ou l'ontogenèse, modifiant leur niveau trophique (Olson et al., 2010). Ainsi, en connaissant le $\delta^{15}\text{N}$ de l'organisme considéré, celui de la ligne de base et le facteur d'enrichissement trophique, le niveau trophique d'un organisme peut être estimé. Lorsque l'analyse isotopique est effectuée sur la totalité de l'azote contenu dans un tissu d'un organisme pélagique (plus couramment dans le muscle), l'estimation du niveau trophique requiert à minima l'échantillonnage et l'analyse de POM. Cependant, à très large échelle spatiale, cet échantillonnage peut être bien plus complexe que celui d'un prédateur à haute valeur commerciale capturé par des navires de pêche professionnels. Actuellement très peu de données sont disponibles à l'échelle mondiale. McMahon et al. (2013a) ont produit une carte de la distribution spatiale de $\delta^{15}\text{N}$ (isoscape) pour le zooplancton en Atlantique et dans d'autres bassins océaniques, cependant très peu de

données sont disponibles dans le WCPO (Figure 1.13). De plus, ces échantillons de POM ne sont bien souvent pas prélevés dans la même fenêtre temporelle que les prédateurs d'intérêt. Une alternative possible à ce souci d'échantillonnage est l'utilisation de données issues de modèles mathématiques construits à partir de divers paramètres physico-chimiques collectés dans différents bassins océaniques (Somes et al., 2010). Une des limitations dans l'utilisation de la POM comme ligne de base repose sur la grande différence de temps de renouvellement (turnover) de l'azote entre la POM et les prédateurs apicaux: quelques semaines pour la POM contre plusieurs mois pour l'azote contenu dans le muscle de thon par exemple (Rolff, 2000; Dore et al., 2002; Madigan et al., 2012). Cette différence de temps de réponse peut aboutir à une variation plus rapide du $\delta^{15}\text{N}$ de la ligne de base par rapport au $\delta^{15}\text{N}$ d'organismes en fin de chaîne alimentaire, posant de ce fait des soucis potentiels d'interprétation (O'Reilly et al., 2002).

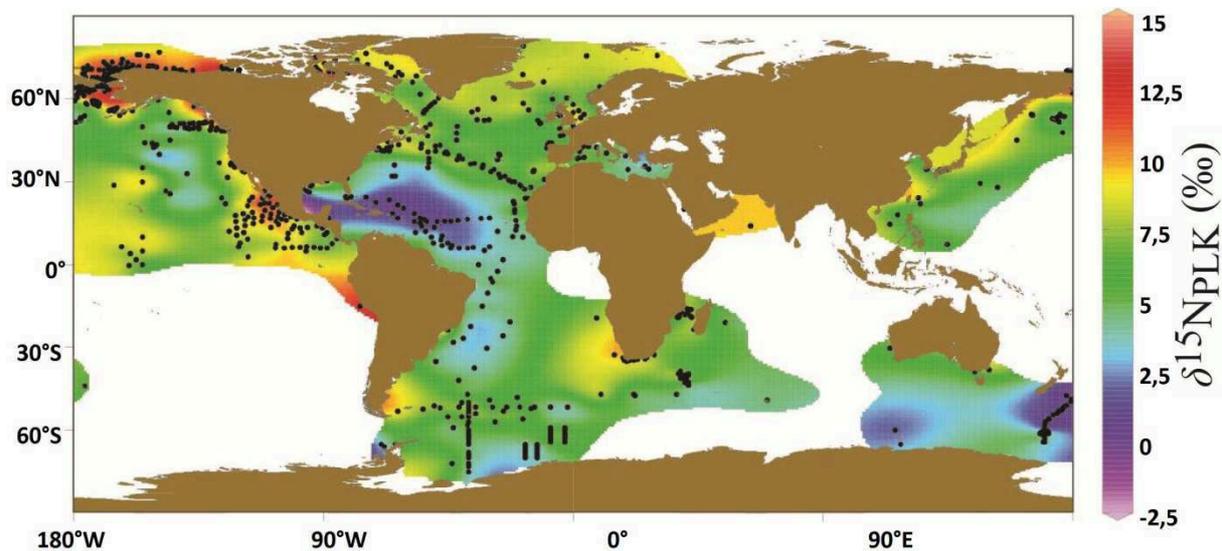


Figure 1.13. Isoscape du $\delta^{15}\text{N}$ mesuré dans le zooplancton de différents bassins océaniques d'après McMahon et al. (2013b).

Avec le développement des techniques analytiques, l'analyse isotopique des composés spécifiques a offert de nouvelles perspectives pour l'estimation du niveau trophique d'organismes (McClelland et Montoya, 2002; Popp et al., 2007; Chikaraishi et al., 2009). L'analyse isotopique de l'azote à l'échelle de l'AA a pu mettre en évidence un comportement différentiel entre certains groupes d'AA (Figure 1.14). Certains AA fractionnent très peu avec le transfert trophique et conservent donc une signature typique de la ligne de base: ce sont les AA dits « sources » (ex: phenylalanine, glycine). D'autres AA ont une signature isotopique qui varie beaucoup (jusqu'à 6‰) avec le transfert trophique: ce sont les AA dits « trophiques » (ex: acide glutamique, leucine). Cette technique offre la possibilité d'avoir une

information sur le $\delta^{15}\text{N}$ de la ligne de base au travers de certains AA contenus dans l'organisme d'intérêt et permet d'estimer un niveau trophique en s'affranchissant des soucis de turnover mentionnés plus haut. Cependant la préparation des échantillons et l'analyse de chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse à ratio isotopique (GC-IRMS pour « gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometer ») est chronophage, coûteuse et n'est pas encore utilisée en routine comme les analyses isotopiques sur l'azote total.

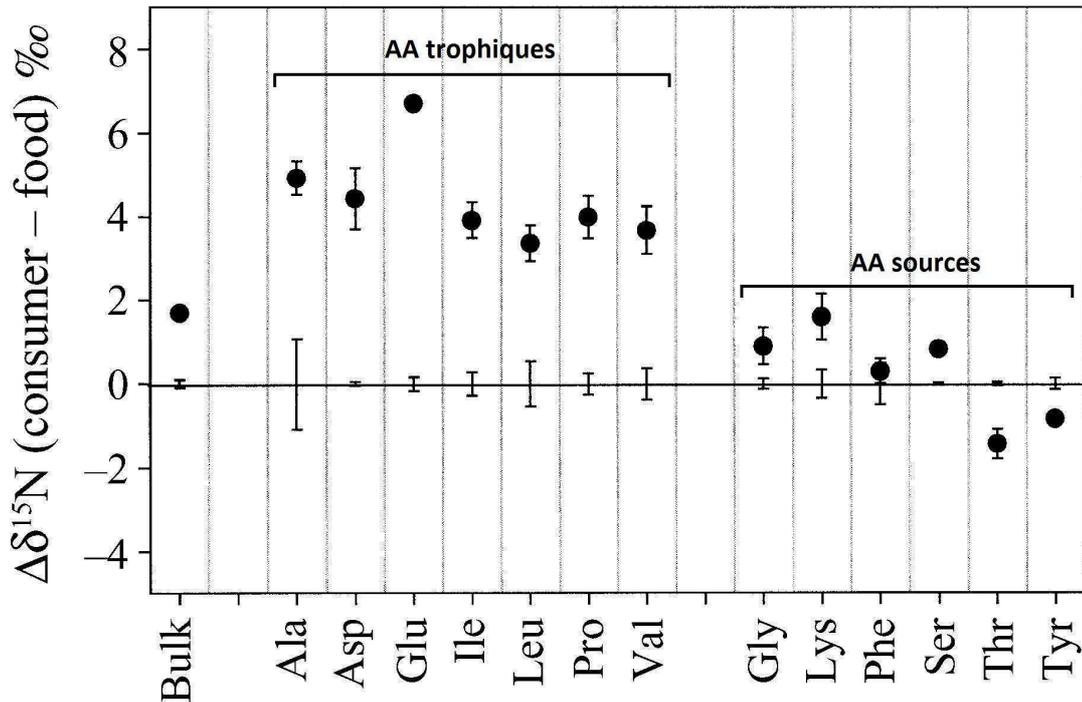


Figure 1.14. Fractionnement isotopique de différents acides aminés (AA) et de l'azote total (bulk) entre un consommateur (*Brachionus plicatilis*) et sa proie (*Tetraselmis suecica*) d'après McClelland et Montoya (2002).

I.3.2. Les isotopes stables du mercure, traceurs biogéochimiques de sources du mercure

Le Hg possède 7 isotopes stables: ^{196}Hg (abondance=0,15%), ^{198}Hg qui est l'isotope de référence (10,04%), ^{199}Hg (16,94%), ^{200}Hg (23,14%), ^{201}Hg (13,17%), ^{202}Hg (29,74%), ^{204}Hg (6,82%). Contrairement aux éléments chimiques légers ($Z < 40$), la différence de masse entre les différents isotopes d'un élément chimique lourd est beaucoup plus faible. Ainsi l'étude des isotopes stables d'éléments lourds a commencé bien plus tard avec l'apparition de spectromètres de masse à multi collection (MC-ICPMS pour « Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer ». Les isotopes du Hg ont la très rare particularité de

fractionner dépendamment et aussi indépendamment de leurs masses comme l'oxygène et le soufre (Thiemens et Heidenreich, 1983; Pavlov et Kasting, 2002; Bergquist et Blum, 2007). Le MIF est principalement associé aux réactions photochimiques affectant les isotopes impairs du MeHg et du Hg^{2+} (Bergquist et Blum, 2007).

Pour le Hg, les signatures de MDF sont reportées sous la notation $\delta^{202}\text{Hg}$ qui est le rapport entre le ratio isotopique $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ d'un échantillon et celui du standard NIST-3133 de référence. Les signatures de MIF sont reportées sous les notations $\Delta^{199}\text{Hg}$ et $\Delta^{201}\text{Hg}$ qui sont les différences de ratio isotopique $^{199}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ mesuré dans un échantillon par rapport au ratio estimé par le MDF seulement. Deux mécanismes sont à l'origine du MIF: l'effet du volume nucléaire («nuclear volume effect») et l'effet magnétique («magnetic isotope effect»). Ces 2 effets mènent à un fractionnement différent entre les isotopes du Hg pairs et impairs. L'effet du volume nucléaire repose sur le fait que le volume du noyau et le rayon de charge des isotopes du Hg n'augmentent pas de façon linéaire avec l'augmentation du nombre de neutrons (Schauble, 2007). De ce fait, le rayon de charge des isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg est plus proche des isotopes pairs inférieurs (^{198}Hg et ^{200}Hg , respectivement) conduisant à une densité de charge plus importante pour le noyau des isotopes impairs. Pour les isotopes impairs, l'ensemble du spin nucléaire et du champ magnétique est non nul ce qui produit un effet cinétique dans les réactions chimiques radicalaires. Cet effet magnétique est considéré comme le principal mécanisme produisant du MIF lors de réactions photochimiques (Bergquist et Blum, 2007).

La réduction et déméthylation photochimique du Hg^{2+} et du MeHg provoquent, dans le même temps, du MDF en favorisant la réduction/déméthylation des isotopes légers et principalement du MIF en favorisant la réduction/déméthylation des isotopes pairs. Ces réactions photochimiques laissent donc un pool de Hg résiduel (non réduit) enrichi en isotopes lourds et impairs avec par opposition du Hg^0 enrichi en isotopes légers et appauvris en isotopes impairs. Expérimentalement, les réductions biotique et abiotique non photochimiques n'ont mis en évidence que du MDF renforçant l'idée que la signature en MIF ($\Delta^{199}\text{Hg}$) est lié principalement aux réactions photochimiques (Bergquist et Blum, 2007; Kritee et al., 2007). Il en est de même pour la méthylation biologique et abiotique qui ne produit que du MDF (Rodríguez-González et al., 2009). De ce fait, une fois le MMHg intégré à la base des chaînes alimentaires, le $\Delta^{199}\text{Hg}$ du Hg reste inchangé lorsqu'il transite par voie trophique jusqu'aux

prédateurs apicaux et dépend de l'intensité des réactions photochimiques qui sont plus importantes dans la zone euphotique qu'en profondeur.

Ainsi, Blum et al. (2013) ont pu relier les larges variations de $\Delta^{199}\text{Hg}$ enregistrées chez différents organismes pélagiques avec leurs habitats verticaux. Les poissons épipelagiques sont caractérisés par une valeur de $\Delta^{199}\text{Hg}$ élevée qui témoigne d'un MMHg assimilé en surface là où la photochimie est la plus intense par opposition aux poissons mésopélagiques dont le $\Delta^{199}\text{Hg}$ est plus faible (Figure 1.15). Cette particularité du MIF en fait un bon moyen d'investigation des différentes réactions photochimiques subit par le MMHg enregistré dans les organismes marins et ainsi peut permettre de tracer leurs expositions à des réservoirs de MMHg plus ou moins photoréduits dans l'environnement (surface vs. fond ou côtier vs. large; Blum et al., 2013; Senn et al., 2010). De façon similaire Point et al. (2011) et Masbou et al. (2015) ont pu montrer comment les variations de concentration en glace dans l'océan Arctique, qui contrôlent les processus de photodégradation du Hg, modifient la composition isotopique du Hg intégrée dans les réseaux trophiques arctiques et subarctiques.

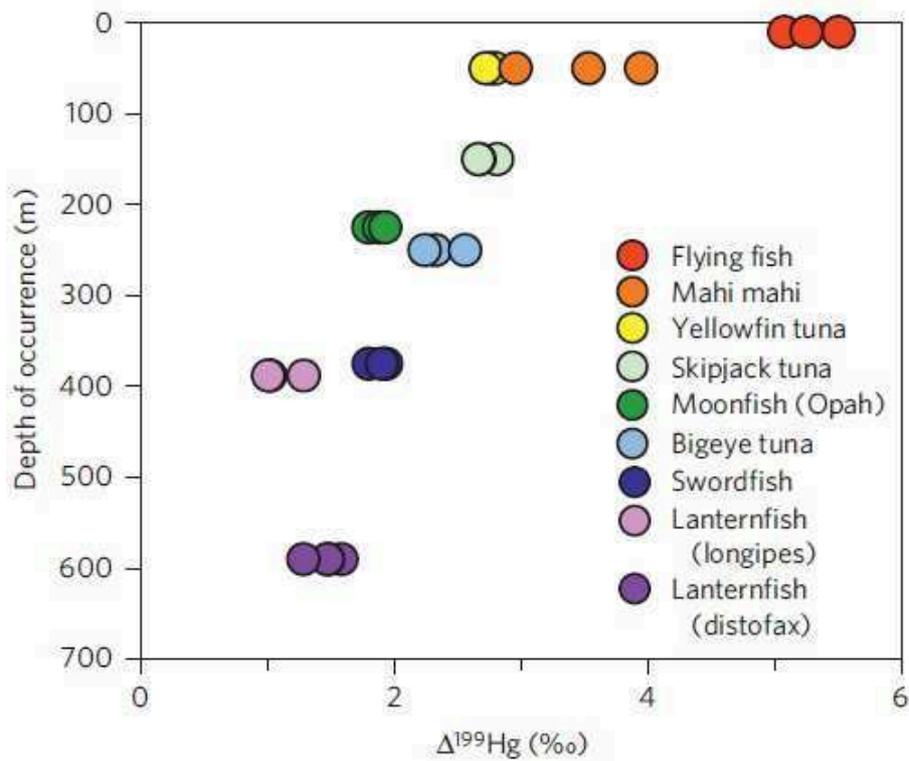


Figure 1.15. Variation du fractionnement indépendant de la masse ($\Delta^{199}\text{Hg}$) en relation avec la profondeur d'habitat de différents prédateurs du Pacifique Nord d'après Blum et al. (2013).

Par opposition, le MDF est produit lors de nombreuses réactions biotiques et abiotiques comme la diffusion, la méthylation, la déméthylation (photochimique et non photochimique), la métabolisation et l'excrétion. Ainsi, la mesure des signatures de MDF ($\delta^{202}\text{Hg}$) d'un

prédateur ne constitue pas un marqueur spécifique d'un processus particulier comme pour le $\Delta^{199}\text{Hg}$, mais résulte de l'accumulation de processus qui peuvent intervenir dans la colonne d'eau ou dans les chaînes alimentaires (Figure 1.16)

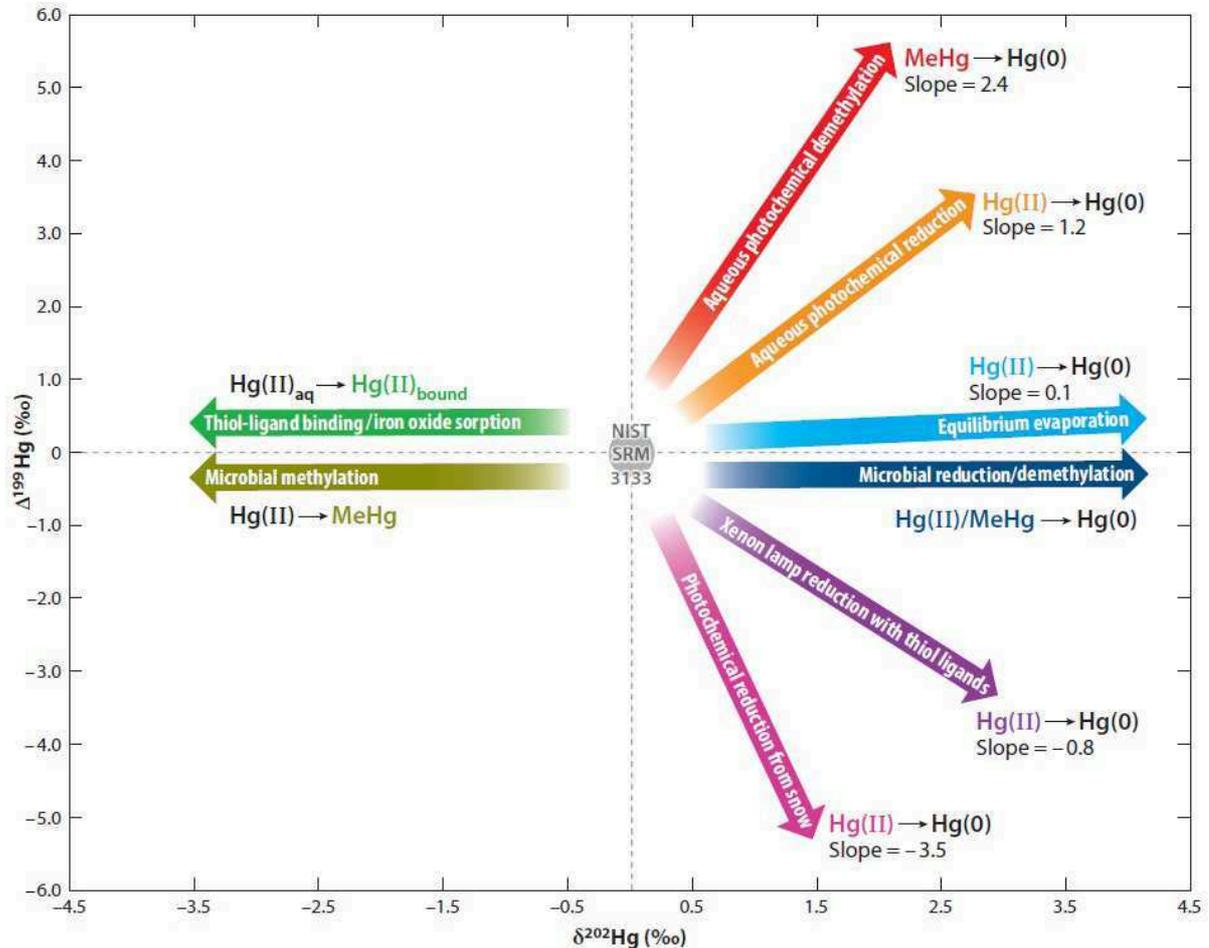


Figure 1.16. Schéma récapitulatif des différentes réactions chimiques, observées en laboratoire, produisant du fractionnement dépendant ($\delta^{202}\text{Hg}$) et indépendant ($\Delta^{199}\text{Hg}$) de la masse sur un standard de référence de mercure (NIST SRM 3133).

I.4. Objectifs de cette thèse

A l'échelle du WCPO, la forte dynamique en termes de structuration physico-chimique (salinité, température, oxygène), production primaire, volcanisme, exports verticaux de matière organique peut aboutir, d'une part à des modifications de la structure trophique des chaînes alimentaires pélagiques et, d'autre part, à des différences d'intensité de méthylation du Hg dans la colonne d'eau. En choisissant des espèces qui occupent différentes profondeurs d'habitats et d'alimentation, les thons pourraient être de bons bioindicateurs de la

contamination de l'océan ouvert et des réseaux trophiques par le MMHg. Contrairement à d'autres régions du Pacifique, le mercure n'a été que très peu documenté dans le WCPO. Les études concernant le MMHg contenu dans les prédateurs de hauts rangs trophiques ont porté principalement sur la partie équatoriale à l'est et le Pacifique nord (cote américaine, Hawaii, Japon) (Kraepiel et al., 2003; Choy et al., 2009; Ferriss et Essington, 2011; Ordiano-Flores et al., 2011; Chen et al., 2014). De même, les mesures de MMHg dans la colonne d'eau restent rares et concernent le Pacifique équatorial et le Pacifique nord (Mason et Fitzgerald, 1990; Sunderland et al., 2009; Munson et al., 2015; Bowman et al., 2016).

Au cours de cette thèse, le HgT (proxy du MMHg) contenu dans le muscle de différentes espèces de thons a été mesuré à l'échelle du WCPO venant compléter une banque de données initiée en 2013 dans le cadre du projet Fonds Pacifique « VACOPA ». L'objectif principal de cette thèse est l'étude de la contamination en HgT des réseaux trophique marins du Pacifique Sud en utilisant les thons comme bioindicateurs.

Plus précisément, ce travail de doctorat a consisté à :

- i) décrire les variations spatiales de concentrations en HgT chez les thons du WCPO;
- ii) expliquer ces variations au regard des facteurs trophiques (niveau trophique, profondeur de plongée), océanographiques et de la biodisponibilité du MMHg dans la colonne d'eau à la base des chaînes alimentaires.

Ainsi, dans le chapitre II, l'écologie alimentaire des thons est d'abord décrite et présentée sous forme d'article scientifique. Ce chapitre regroupe différents outils analytiques (isotopie de l'azote, marquage satellite) pour renseigner sur le niveau trophique et l'habitat des thons dans le WCPO.

Le chapitre III décrit spatialement les concentrations en HgT contenues dans le muscle des thons et discute de l'effet de facteurs biotiques (longueur, niveau trophique, habitat) et abiotiques sur ces patrons spatiaux. Une première partie sur les variations de HgT est présentée sous forme d'article, une deuxième confronte des données d'isotopie du Hg et de MeHg dissous à ces variations.

L'analyse du HgT dans des tissus métaboliquement différents d'un même organisme permet d'obtenir des informations intégrées sur des périodes de temps différentes. Le sang, en

tant que tissu de transit, possède un taux de renouvellement élevé qui reflétera l'assimilation de MMHg à court terme. Inversement, on peut penser que le muscle reflète un compartiment de stockage, au renouvellement plus lent qui reflétera une assimilation de proies sur du plus long terme. Dans le chapitre IV, les variations spatiales de HgT et de $\delta^{15}\text{N}$ du couple sang-muscle d'un sous échantillon ($n = 139$) sont comparés afin d'appréhender le possible impact des migrations de thons sur les patrons spatiaux développés précédemment.

Les conclusions générales et les perspectives de ce travail de thèse seront présentées dans le chapitre V.

Enfin un état des lieux de la contamination en HgT de l'ensemble des prédateurs pélagiques capturés en Nouvelle-Calédonie au regard des normes de santé publique établies par l'Union Européenne est abordé en annexe. Cette partie purement descriptive intègre des échantillons collectés dans le cadre du projet VACOPA ainsi que des échantillons provenant des services ad hoc du Gouvernement de la Nouvelle-Calédonie (en l'occurrence de la direction des affaires vétérinaires, alimentaires et rurale de Nouvelle-Calédonie).

Chapitre II.

Augmentation du niveau trophique des thons tropicaux du Pacifique centre-ouest en lien avec l'approfondissement de la thermocline

Chapitre II. Augmentation du niveau trophique des thons tropicaux du Pacifique centre-ouest en lien avec l'approfondissement de la thermocline

Ce chapitre a été soumis à Progress in Oceanography le 6 septembre 2016 et accepté le 19 avril 2017.

Le monométhylmercure (MMHg) a la particularité de se bioamplifier le long des chaînes alimentaires et d'être quasi exclusivement bioaccumulé dans les organismes marins par voie trophique. De ce fait, la détermination de la position occupée par un organisme dans une chaîne alimentaire (son niveau trophique) est indispensable pour comprendre son exposition au MMHg. Dans le cas des prédateurs en bout de chaîne alimentaire, l'estimation du niveau trophique renseigne sur la structure et la longueur des chaînes alimentaires. Cette information permet, entre autres, d'étudier la vulnérabilité des réseaux trophiques pélagiques dans un contexte de changement global (climatique, effort de pêche croissant, etc.). Le niveau trophique d'un consommateur est communément estimé à partir de la signature isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) mesurée dans ses tissus après s'être affranchi du $\delta^{15}\text{N}$ de la ligne de base.

Le Pacifique centre-ouest (WCPO) est une région très dynamique qui présente une grande variabilité en termes de structures hydrographiques, ce qui peut influencer la disponibilité des nutriments, la diversité des communautés phytoplanctoniques et l'habitat vertical de certains consommateurs. Cette variabilité peut potentiellement modifier la structure des chaînes alimentaires et se répercuter sur le niveau trophique des prédateurs. Ainsi ce chapitre porte sur l'estimation du niveau trophique de 2 espèces de thons tropicaux et se décompose en 2 parties: (i) la description spatiale des niveaux trophiques estimés à partir du $\delta^{15}\text{N}$ et (ii) l'explication de ces patrons de variabilité par des facteurs biologiques et/ou environnementaux.

Pour la première fois, une carte isotopique de la ligne de base (isoscape) a été présentée à partir d'échantillons de matière organique particulaire (POM) de surface collectés dans le WCPO. Cette carte met en évidence une très grande variation spatiale du $\delta^{15}\text{N}$ (~10‰) qui

peut être attribuée aux formes de nutriments (NO_3^-/N_2) utilisées par les producteurs primaires et à leurs disponibilités. Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ mesurées dans le muscle de 1039 thons obèses et jaunes montrent globalement des variations spatiales similaires à celle de la POM, témoignant du transfert de la variation de la ligne de base dans tout le reste de la chaîne alimentaire. Cependant, à plus fine échelle, les cartes de niveaux trophiques estimés mettent en évidence une augmentation significative d'environ 1 niveau trophique entre les individus capturés proche de la partie ouest de l'équateur et le sud (10°S - 25°S) pour les 2 espèces étudiées. L'estimation du niveau trophique à partir du $\delta^{15}\text{N}$ mesuré dans les acides aminés permet de limiter le biais lié à la différence de taux de renouvellement entre le $\delta^{15}\text{N}$ des producteurs primaires et celui des prédateurs. Les résultats du $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés mesurés sur un sous échantillon de thons confirment la variation spatiale de niveau trophique pour les thons obèses. Cependant, aucune tendance spatiale n'est observée pour les thons jaunes avec cette méthode.

Le changement de niveau trophique d'un organisme peut être expliqué par un changement de régime alimentaire ou par une modification des interactions trophiques dans les premiers échelons trophiques liée à la présence de picophytoplancton. Différents paramètres environnementaux et biologiques ont été utilisés dans des modèles additifs généralisés pour expliquer ces patrons spatiaux. Il en ressort que la profondeur de l'isotherme 20°C (d20; un proxy de la thermocline) est la variable expliquant le mieux cette variabilité spatiale, avec une augmentation du niveau trophique avec l'approfondissement de la d20. La température est un paramètre clé limitant la profondeur de plongée de nombreux prédateurs pélagiques. Certaines espèces, comme les thons obèses, ont développé des adaptations pour aller rechercher des proies dans des eaux plus profondes et plus froides. L'hypothèse privilégiée pour expliquer ces patrons spatiaux de niveau trophique est un changement de régime alimentaire lié à l'augmentation de l'habitat vertical. Dans la partie sud de la zone d'étude, où la d20 est plus profonde, les thons pourraient se nourrir en profondeur sur des proies mésopélagiques de niveau trophique plus élevé. Des données de marquage électronique provenant de thons obèses capturés dans des régions contrastées en d20 supportent cette hypothèse, avec une différence de 50 m-90 m entre l'équateur et la Nouvelle-Calédonie (mer de corail). Pour les thons jaunes, la contradiction entre les patrons spatiaux entre les 2 techniques isotopiques et le manque de données de marquage électronique ne nous permet pas d'extrapoler l'hypothèse précédente à cette espèce.

Bien que les valeurs de niveaux trophiques estimées par l'analyse du $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total puissent être parfois irréalistes (<2 ou >7), cette technique met en relief des variations

moyennes spatiales importantes à l'échelle des sous bassins océaniques qui peuvent ensuite être affinées par l'analyse du $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés.

Ce chapitre suggère ainsi le rôle clé de la profondeur de la thermocline, et donc de l'habitat des thons, sur le régime alimentaire et le niveau trophique des thons tropicaux du WCPO, ce qui peut directement modifier leur exposition au MMHg.

Trophic position increases with thermocline depth in tropical tunas across the Western and Central Pacific Ocean

Patrick Houssard^{1,2}, Anne Lorrain^{1*}, Laura Tremblay-Boyer³, Valérie Allain³, Brittany S Graham⁴, Christophe E Menkes⁵, Heidi Pethybridge⁶, Lydie Couturier⁷, David Point⁸, Bruno Leroy³, Aurore Receveur³, Brian PV Hunt^{9,10}, Elodie Vourey³, Sophie Bonnet¹¹, Martine Rodier¹², Patrick Raimbault¹³, Eric Feunteun¹⁴, Petra M Kuhnert¹⁵, Jean-Marie Munaron⁷, Benoit Lebreton¹⁶, Tsuguo Otake¹⁷, Yves Letourneur²

* corresponding author, E-mail: anne.lorrain@ird.fr, Tel: (+687) 260 786

¹Institut de Recherche pour le Développement (IRD), LEMAR - UMR 6539 (UBO, CNRS, IRD, IFREMER), BP A5, 98848 Nouméa cedex, New Caledonia

²Université de la Nouvelle-Calédonie, LIVE - EA 4243, LabEx « Corail », BP R4, 98851 Nouméa cedex, New Caledonia

³Pacific Community, Oceanic Fisheries Programme, BP D5, 98848 Nouméa, New Caledonia

⁴**National Institute of Water and Atmospheric Research (NIWA)**, Wellington, New Zealand

⁵IRD / Sorbonne Universités (UPMC, Université Paris 06) / CNRS / MNHN, LOCEAN – UMR 7159, BP A5, 98848 Nouméa cedex, New Caledonia

⁶CSIRO Oceans and Atmosphere Flagship, Hobart, Australia

⁷Université de Brest, Laboratoire des Sciences de l'Environnement Marin (LEMAR, UMR 6539 IRD/ UBO/ CNRS/ Ifremer), Institut Universitaire Européen de la Mer, 29280 Plouzané, France

⁸Observatoire Midi-Pyrénées, GET, UMR CNRS 5563 / IRD 234 / Université Paul Sabatier Toulouse 3, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

⁹Department of Earth and Ocean Sciences, University of British Columbia, 6339 Stores Road, Vancouver, British Columbia, Canada, V6T 1Z4

¹⁰Hakai Institute, P.O. Box 309, Heriot Bay, BC, V0P 1H0, Canada

¹¹IRD / Mediterranean Institute of Oceanography (MIO) UMR 110, BP A5, 98848 Nouméa cedex, New Caledonia

¹²IRD / Université de la Polynésie Française / Institut Malmarmé / Ifremer, EIO - UMR 241 98700), Papeete, French Polynesia

¹³Aix Marseille Université, CNRS/INSU, Université de Toulon, IRD, Mediterranean Institute of Oceanography (MIO) UM 110, 13288, Marseille, France

¹⁴Muséum national d'Histoire Naturelle, BOREA - UMR 207, France

¹⁵CSIRO Data61, GPO Box 664, Canberra ACT 2601, Australia

¹⁶UMR 7266 Littoral, Environnement et Sociétés (CNRS - Université de la Rochelle), Institut du littoral et de l'environnement, 17000 La Rochelle, France

¹⁷Department of Fishery Science, Faculty of Agricultural Life Science, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan

Abstract

Estimates of trophic position (TP) are used to validate ecosystem models and understand food web structure. A consumer's TP can be estimated by the stable nitrogen isotope values ($\delta^{15}\text{N}$) of an organism's tissue after accounting for baseline isotopic variability. Our study established the first data-driven baseline $\delta^{15}\text{N}$ isoscape for the Western and Central Pacific Ocean using particulate organic matter (POM). Bulk $\delta^{15}\text{N}$ analysis on 1039 muscle tissue of bigeye (BET) and yellowfin (YFT) tunas were conducted together with amino acid compound-specific $\delta^{15}\text{N}$ analysis (AA-CSIA). Both POM and tuna bulk $\delta^{15}\text{N}$ values varied by more than 10‰ across the entire study area. Fine-scaled TP contour maps were constructed and revealed higher TP (by ~ 1) in the southern latitudes (10 to 25°S) for BET and YFT. AA-CSIA confirmed the latitudinal gradient only for BET. Using generalized additive models, spatial variations of TP estimates for both tuna species were found to be driven mainly by the depth of the 20°C isotherm (d20), a proxy for the thermocline behavior, with higher TP estimates at deeper d20. We hypothesized that a deeper thermocline would increase tuna vertical habitat and access to mesopelagic prey of higher TP. Archival tagging data further suggested that the vertical habitat of BET was deeper (by 50 to 90 m) in the southern latitudes than at the equator. Even if more AA-CSIA is needed, these results suggest the importance of thermocline depth in influencing tropical tuna diet, which affects their vulnerability to fisheries, and may be altered by climate change.

Keywords: nitrogen isotopes; POM; isoscapes; bigeye tuna; yellowfin tuna; depth of the 20°C isotherm; amino acid; compound-specific isotope analysis; biochemical markers.

II.1. Introduction

Food web structure in oceanic environments can be altered by fishing at the top of the food web (Marasco et al., 2007; Baum and Worm, 2009; Estes et al., 2011) and by climate variability (Hays et al., 2005; Polovina et al., 2008). Long-term and progressive changes in food web structure have been shown to impact higher trophic levels, including commercially valuable tuna (Olson et al., 2014), and can affect the functioning, resilience and health of an ecosystem (e.g., productivity and services). Understanding the effects of fishing and climate on the trophic structure of marine exploited ecosystems is of worldwide interest to identify the most affected areas and species, and develop ecosystem-based management scenarios and strategies (Hobday et al., 2015; Young et al., 2015). Measures of trophic position in top predators can be used as a powerful metric to describe aspects of food web and ecosystem structure, and detect changes at time scales relevant to management (year to multi-years).

In the tropical Pacific Ocean, tuna contribute significantly to the livelihoods, food and economic security of many island nations (Bell et al., 2015). Yellowfin (*Thunnus albacares*) primarily occupy the epipelagic zone (Brill et al., 1999; Gunn and Block, 2001), hence exploiting prey resources near the surface (Schaefer et al., 2009) while bigeye tuna (*Thunnus obesus*) have physiological capabilities (Brill et al., 2005) that allow them to dive deeper and to exploit meso- and bathypelagic prey resources (Schaefer and Fuller, 2002; Young et al., 2010; Lam et al., 2014; Fuller et al., 2015). Despite apparent generalist feeding in tunas, previous studies have shown that differences in vertical feeding behavior, due to difference in thermocline depth, could explain inter and intra-specific dietary differences over relatively short distances (Olson et al., 2010; Williams et al., 2015). The Western and Central Pacific Ocean (WCPO) is a highly dynamic oceanic region with strong latitudinal and longitudinal variations in mixed layer depth, thermocline depth, oxygen, nutrients and, in turn, phytoplankton communities (Longhurst, 2007; Le Borgne et al., 2011). These differences largely determine the distribution of tuna species and could influence their feeding strategies through alterations in these fundamental ecosystem properties (e.g., Ganachaud et al., 2013; Fuller et al., 2015). Knowledge of spatial variability in tuna foraging strategies across those regions is an important step to predicting how climate is likely to affect fish stocks and the viability of the fishing industries.

Stable isotope ratios of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) have been widely used to examine the trophic ecology and migrations of marine organisms (Fry, 2006). In particular, $\delta^{15}\text{N}$ values are used to estimate the trophic position (TP) of consumers, and food chain length

when communities are assessed (Hunt et al., 2015). To calculate a TP, the consumer $\delta^{15}\text{N}$ values must be corrected for the $\delta^{15}\text{N}$ value at the base of marine food webs (i.e., the isotopic baseline, Graham et al., 2010) and by an averaged trophic enrichment factor (TEF) between the consumer and its prey (Minagawa and Wada, 1984; Post, 2002). This nitrogen (N) isotopic baseline can show large spatial and temporal variations due to variability in the dominant dissolved N species present, demand for the nitrogenous nutrients by primary producers and N biogeochemical cycling (Lorrain et al., 2015). For example, water-column denitrification has a large isotope effect of 25-30‰, which increases the $\delta^{15}\text{N}$ value of all organisms in areas where this process is important (Sigman et al., 2009). By contrast, dinitrogen (N_2) fixation has a small isotope effect and produces sea surface particulate organic matter (POM) $\delta^{15}\text{N}$ values close to 0‰ (Sigman et al., 2009).

To determine the TP of top predators over a broad spatial scale, it is necessary to know the spatial variability of the $\delta^{15}\text{N}$ values of the ecosystem baseline. Few detailed maps of measured $\delta^{15}\text{N}$ baseline values, or isoscapes, are available in oceanic waters (e.g., Olson et al., 2010), with the most comprehensive provided by McMahon et al. (2013) on zooplankton but with no data for the WCPO. The isotopic baseline can be derived from primary producers, generally POM, or by primary consumers such as zooplankton or barnacles (see Lorrain et al., 2015 for a review). Biogeochemical models can also be used to provide baseline $\delta^{15}\text{N}$ estimates (Somes et al., 2010; Navarro et al., 2013; Young et al., 2015). Finally, amino acid (AA) compound-specific $\delta^{15}\text{N}$ analysis (AA-CSIA) has been used to account for baseline effects and produce measures of a consumer's TP (e.g., Choy et al., 2015). Within a consumer, the $\delta^{15}\text{N}$ values of individual source AAs (e.g., phenylalanine and glycine) track $\delta^{15}\text{N}$ values at the base of the food web (McClelland and Montoya, 2002; Popp et al., 2007; Hannides et al., 2009) while trophic AAs (e.g., glutamic acid, alanine) fractionate predictably with each trophic level. Subtraction of source from trophic AA values allows TP to be estimated using known enrichment factors between these AAs (Popp et al., 2007; Hannides et al., 2009; Nielsen et al., 2015).

In the WCPO, large spatial variations in the POM $\delta^{15}\text{N}$ values have been observed along a trans-Pacific transect from South America to Australia at 17°S (Shiozaki et al., 2014). Active N_2 fixation from diazotrophs have been proposed to explain the lower report of POM $\delta^{15}\text{N}$ values in the South-Western Pacific Ocean (~0‰) compared to the higher POM $\delta^{15}\text{N}$ values in the Eastern Pacific Ocean (Shiozaki et al., 2014). By combining two stable isotope techniques (bulk $\delta^{15}\text{N}$ analysis and AA-CSIA), the main aim of this study was to provide

robust tuna TP estimates accounting for isotopic baseline variability. We analyzed the $\delta^{15}\text{N}$ values of bulk tissues and individual amino acids of 2 commercially important tropical tuna species: bigeye (BET, *Thunnus obesus*) and yellowfin tuna (YFT, *Thunnus albacares*), and compiled a large dataset for POM $\delta^{15}\text{N}$ values within the WCPO. The specific aims of this study were to: i) generate fine-scale $\delta^{15}\text{N}$ isoscapes and identify spatial patterns in POM, tuna bulk muscle $\delta^{15}\text{N}$ values and TP estimates, ii) provide and compare TP estimates based on bulk POM $\delta^{15}\text{N}$ values and AA $\delta^{15}\text{N}$ of tuna muscle, and iii) examine the influence of environmental and biological variables on tuna TP across the WCPO using a generalized additive model (GAM). Tagging data for BET were also used to validate the generated hypotheses regarding vertical and horizontal habitats.

II.2. Methods

II.2.1. Sample collection

White muscle tissue samples ($n = 1039$) were collected from 416 BET and 623 YFT within the WCPO between 2001 and 2015. Sample collection was performed onboard commercial fishing boats (purse seine and longline) by scientific observers. Tuna were captured from 138°E to 140°W and from 10°N to 26°S covering the different biogeographical provinces defined by Longhurst, 2007 (Figure 2.1). Fork length (FL) was measured to the nearest cm for each tuna, and white muscle samples were extracted from the anal fin region. Tuna FL range was 19-175 cm (84 ± 33 cm; mean \pm SD) and 27-160 cm (101 ± 33 cm) for BET and YFT, respectively. Samples were then kept frozen at -20°C and freeze-dried before analyses. Bulk $\delta^{15}\text{N}$ analysis was performed on all samples and a subset of 16 individuals (10 BET from 2012-2013 and 3 YFT from 2013) were analyzed for AA-CSIA (Figure 2.1). This subset of 13 individuals was composed of tuna of similar sizes (110 ± 11 cm and 118 ± 1 cm for BET and YFT, respectively) and years of study (2012-2013). Their $\delta^{15}\text{N}$ values were representative of the mean value of other tuna in the same close region (Tables 2.S1 and 2.S2). Five supplementary YFT AA $\delta^{15}\text{N}$ values (from 2002 and 2003) from Lorrain et al. (2015) were added to the dataset (Figure 2.1).

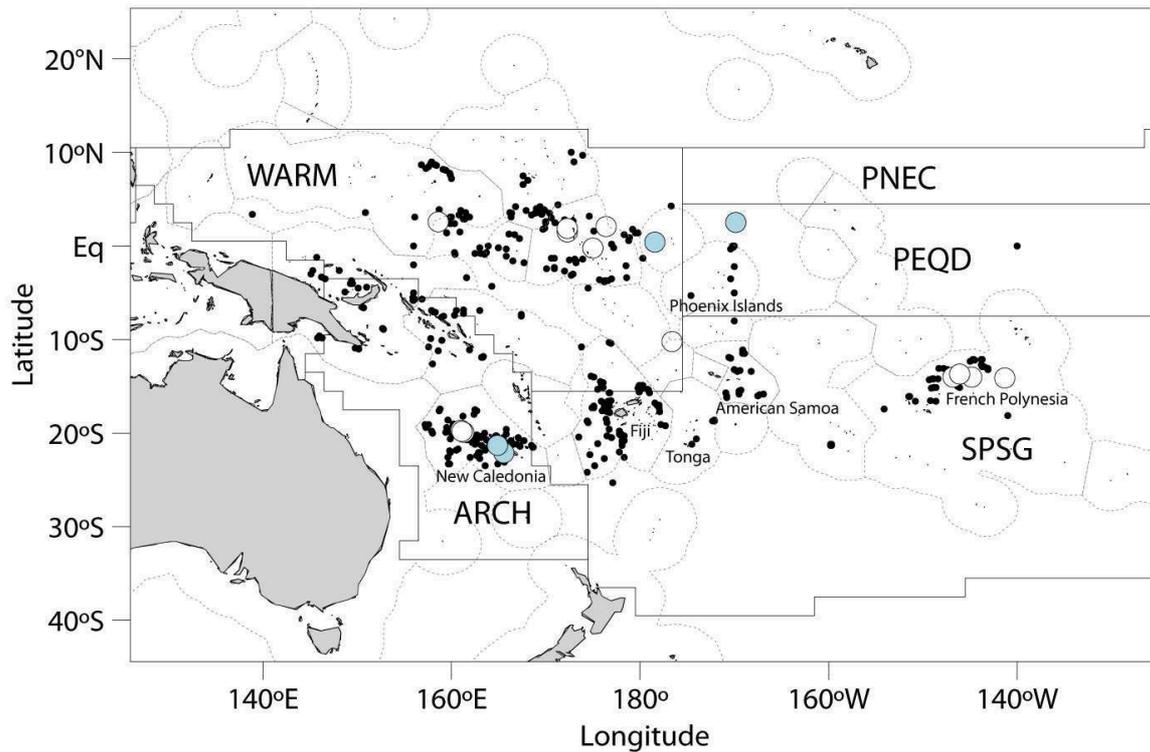


Figure 2.1. Tuna sampling locations for bulk $\delta^{15}\text{N}$ analyses (black dots), amino acid compound-specific $\delta^{15}\text{N}$ analysis (white dots) and archival tags (blue dots). Black lines delineate Longhurst biogeographical provinces: Warm Pool (WARM), Pacific Equatorial Divergence (PEQD), Archipelagic Deep Basins (ARCH), South Pacific Subtropical Gyre (SPSG), North Pacific Equatorial Counter Current (PNEC) (Longhurst, 2007). Grey dotted lines represent the exclusive economic zones.

Samples of POM were collected from different oceanic research cruises in the WCPO (Table 2.1). Surface seawater (4 to 10 liters) was filtered through pre-combusted GF/F filters (porosity $0.7\ \mu\text{m}$). Samples were stored frozen at -20°C prior to bulk $\delta^{15}\text{N}$ analysis. POM $\delta^{15}\text{N}$ data from published literature were added to our dataset to improve the spatial coverage of the POM $\delta^{15}\text{N}$ isoscape (Altabet, 2001; Gaston and Suthers, 2004; Baird et al., 2008; Raimbault et al., 2008; Shiozaki et al., 2014; Lorrain et al., 2015).

Table 2.1. Particulate organic matter $\delta^{15}\text{N}$ values by biochemical region delineated in this study and by cruise date (mean \pm SD). The mean values for each biochemical region are in bold characters.

| n | $\delta^{15}\text{N}$ (mean \pm SD) | Biochemical regions | Date | References |
|-----------|--|------------------------|-----------------------|------------------------|
| 10 | 6.2 \pm 1.6‰ | WARMm | July 2012 | This study |
| 5 | 5.8 \pm 1.7‰ | | February 2013 | This study |
| 7 | 6.7 \pm 4.8‰ | | March 2014 | This study |
| 18 | 8.9 \pm 1.7‰ | | July - August 2015 | This study |
| 40 | 7.5 \pm 2.7‰ | | | |
| 4 | 1.7 \pm 0.5‰ | PEQD | August 1992 | Altabet, 2001 |
| 2 | 5.5 \pm 0.7‰ | | November 2004 | Raimbault et al., 2008 |
| 8 | 0.8 \pm 2.1‰ | | March 2005 | Lorrain et al., 2015 |
| 14 | 1.7 \pm 2.3‰ | | | |
| 30 | 0.0 \pm 2.0‰ | ARCHm | April - July 2009 | Shiozaki et al., 2014 |
| 2 | 6.5 \pm 0.3‰ | | July 2012 | This study |
| 11 | 3.5 \pm 2.1‰ | | February 2013 | This study |
| 13 | 2.7 \pm 3.0‰ | | February - April 2015 | This study |
| 4 | 3.2 \pm 1.3‰ | | October 2015 | This study |
| 4 | 4.6 \pm 1.4‰ | | December 2015 | This study |
| 64 | 1.9 \pm 3.0‰ | | | |
| 1 | 14.0‰ | SPSGm | August 1992 | Altabet, 2001 |
| 39 | 11.0 \pm 2.9‰ | | April - July 2009 | Shiozaki et al., 2014 |
| 40 | 11.1 \pm 2.9‰ | | | |
| 2 | 7.5 \pm 0.6‰ | PNEC | August 1992 | Altabet, 2001 |
| 5 | 7.8 \pm 2.0‰ | | March 2005 | Lorrain et al., 2015 |
| 7 | 7.7 \pm 1.6‰ | | | |

WARMm = Warm Pool modified; PEQD = Pacific Equatorial Divergence; ARCHm = Archipelagic Deep Basins modified; SPSGm = South Pacific Subtropical Gyre modified; PNEC = North Pacific Equatorial Counter Current

II.2.2. Bulk and compound-specific stable isotope analysis

Each freeze-dried tuna muscle sample was ground to powder, homogenized and analyzed for $\delta^{15}\text{N}$ and % N. The bulk $\delta^{15}\text{N}$ values were determined using an elemental analyzer (Flash 2000, Thermo Scientific, Milan, Italy) coupled to an isotope ratio mass spectrometer (Delta V Plus with a ConFlo IV interface, Thermo Scientific, Bremen, Germany). Stable isotope values are reported in standard δ -notation relative to atmospheric N_2 . Repeated analyses of laboratory reference materials with C/N values similar to tuna muscle tissue indicated that the precision and accuracy of the bulk isotopic measurements was $<0.2\%$. In addition, the precision in the $\delta^{15}\text{N}$ values of several sample tissues measured in triplicate was $<0.2\%$. Values are means \pm SD. For AA-CSIA, freeze-dried tuna samples were prepared by acid hydrolysis followed by derivatization to produce trifluoroacetic amino acid esters (TFAA) using standard methods (Popp et al., 2007). The nitrogen isotopic compositions of the TFAA derivatives of amino acids (glycine, phenylalanine, alanine, glutamic acid, leucine and

proline) were analysed using a Delta V Plus mass spectrometer interfaced with an Ultra Trace GC gas chromatograph through a GC IsoLink combustion furnace, and liquid nitrogen cold trap (Thermo Fisher Scientific, Germany) at the National Institute of Water and Atmospheric (NIWA, New Zealand) research institute's stable isotope ecological laboratory. Measured isotopic compositions were corrected relative to known $\delta^{15}\text{N}$ values for internal reference material (i.e., caffeine and leucine). All samples were analysed at least in triplicate. The average standard deviation of the multiple analyses per amino acid was 0.9‰, ranging from 0.01‰ to 3.3‰.

II.2.3. Contour maps

A GAM was used to generate smoothed spatial contour maps of observed POM $\delta^{15}\text{N}$ values, tuna $\delta^{15}\text{N}$ values and tuna TP estimates. A GAM is a semi-parametric approach that is able to extract flexible non-linear features in the data through a function of non-parametric smooth functions (Hastie and Tibshirani, 1990):

$$E(Y) = \beta_0 + \beta_1(x_1) + f_2(x_2) + f_3(x_3) + \dots$$

where Y is a response variable that belongs to an exponential family distribution, β_0 is the intercept, β_1 is an (optional) parametric regression coefficient and $f_k(x_k)$ is a smooth function of the covariate x_k . The GAM was fitted here with the `gam()` function using the “mgcv” package (Wood, 2006) in R (R Core Team, 2016) and assuming a normal error distribution.

To produce a spatially interpolated contour map of POM $\delta^{15}\text{N}$ values, two dimensional thin plate regression splines were fitted to the samples by location using the structure $s(\text{longitude}, \text{latitude})$. The resulting POM $\delta^{15}\text{N}$ contour map (i.e., isoscape) was then examined to identify different biochemical regions within the WCPO, as characterized by distinct $\delta^{15}\text{N}$ values. A coarser spatial interpolation at the 7.5° resolution was also applied, with the grid centered on the equator. The predicted values from this interpolation were used as the isotopic baseline in the subsequent analyses of tuna TP estimates (detailed below). We applied the coarser resolution here because using a POM value from a single location would unlikely be representative of that incorporated into the prey of highly-mobile top predators. The 7.5° value was arbitrarily chosen as a compromise between a 5° and 10° resolution. The width of a 7.5° grid cell at 15°S also approximately matches the model-estimated median lifetime displacement for YFT, i.e., 805 km (Sibert and Hampton, 2003).

II.2.4. Trophic position estimates of tuna

The TP was first estimated from bulk tuna muscle $\delta^{15}\text{N}$ and POM $\delta^{15}\text{N}$ values. For each tuna species, the POM $\delta^{15}\text{N}$ spatial interpolation at the 7.5° resolution was used to predict POM $\delta^{15}\text{N}$ values at every tuna sampling location. The TP for each tuna species and each sampling location was calculated as follows:

$$\text{TP}_x = \frac{\delta^{15}\text{N}_x - \delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}}{\text{TEF}} + \text{TP}_{\text{baseline}}$$

where, x is the studied species and TEF is the trophic enrichment factor between trophic levels, set at 2.4 following Olson et al. (2010) and Lorrain et al. (2015), and derived from Vanderklift and Ponsard (2003). A $\text{TP}_{\text{baseline}}$ of 1 was used for surface POM. Contour maps of the resulting tuna TP estimates were generated using a two-dimensional GAM as outlined above. To compare TP estimates among biochemical regions, non-parametric Kruskal-Wallis tests were used with Mann-Whitney *post-hoc* test in R (significant level set to 0.01).

The TP of tuna was also estimated using the difference in tuna $\delta^{15}\text{N}$ values of source (Sr-AA) and trophic (Tr-AA) amino acids. Those values were calculated using the weighted mean of specific suites of AAs that were present in all samples analyzed using the following equation:

$$\text{TP}_{\text{Tr-Sr}} = \frac{\delta^{15}\text{N}_{\text{Tr-AA}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{Sr-AA}} - \beta_{\text{Tr-Sr}}}{\text{TEF}_{\text{Tr-Sr}}} + 1$$

where $\delta^{15}\text{N}_{\text{Sr-AA}}$ is the weighted average of glycine, and phenylalanine $\delta^{15}\text{N}_{\text{AA}}$ values, and $\delta^{15}\text{N}_{\text{Tr-AA}}$ is the weighted average of alanine, glutamic acid, leucine, and proline $\delta^{15}\text{N}_{\text{AA}}$ values. $\beta_{\text{Tr-Sr}}$ is the difference between trophic and source AAs in primary producers and $\text{TEF}_{\text{Tr-Sr}}$, the ^{15}N enrichment between Tr-AA and Sr-AA per TP. A $\beta_{\text{Tr-Sr}}$ of 3.6 and a $\text{TEF}_{\text{Tr-Sr}}$ of 5.7 were used (Bradley et al., 2014; Choy et al., 2015). Using the weighted mean of Sr-AA and Tr-AA reduces uncertainty due to the possible large variation of $\delta^{15}\text{N}_{\text{AA}}$ values (Hayes et al., 1990).

To compare TP estimates from bulk and AA $\delta^{15}\text{N}$ values, we averaged TP estimates from bulk tissue $\delta^{15}\text{N}$ values in a square of 7.5° centered on each AA sample location. All values are expressed as means \pm SD.

II.2.5. Biological and oceanographic drivers of tuna TP estimates

A GAM was applied to examine the relationships among tuna TP estimates and explanatory variables including both biological (FL) and environmental parameters known to

impact tuna habitat (e.g., Brill et al., 1994; Evans et al., 2008). The environmental parameters selected were from the following datasets: (1) observed monthly mean sea surface temperature (SST in °C) from the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA, <https://www.ncdc.noaa.gov/oisst>; Reynolds et al., 2002) on a 1°x1° grid, (2) monthly means of net primary production (NPP in mg C m⁻² d⁻¹) from a vertically generalized production model (VGPM, <http://www.science.oregonstate.edu/ocean.productivity>; Behrenfeld and Falkowski, 1997) available at a 9 km resolution which we interpolated onto a 1°x1° grid for coherency with SST, (3) the depth of the 20°C isotherm (used a thermocline proxy, referred to as “d20” in m) monthly ARGO data (http://www.argo.ucsd.edu/Gridded_fields.html), calculated from 1°x1° and (4) the depth of the 160 µM (i.e., 3.5 ml l⁻¹) O₂ isopleth (referred to as “d160” in m), calculated from 1°x1° monthly climatology from World Ocean Atlas data (<https://www.nodc.noaa.gov/OC5/woa13>; Garcia et al., 2013). Because the tuna data analyzed cover the 2001-2015 time period with an important number of observations before 2004, we computed the monthly climatology from the inter-annual d20. For each tuna sample location, these oceanographic variables were then averaged over a six month period preceding the capture date to take into account the tuna muscle ¹⁵N turnover rate (half life = 167 days; Madigan et al., 2012).

Explanatory variables that were shown to make a significant contribution to the model were fitted with thin-plate regression splines and a low spline complexity (knot = 3) to reduce over-fitting. A backward model selection approach was used. We did not account for temporal effects as the sampling was uneven across time. We evaluated model assumptions by checking the normality of model residuals as well as selecting for smaller generalized cross-validation values (GCV; Wood, 2006). The contribution of each variable to the final model was tested by evaluating the drop in deviance explained (drop-contribution) by the model when the variable was removed, with variables showing a high drop-contribution assigned a greater explanatory rank (Castella et al., 2001; Gallardo et al., 2009).

II.2.6. Tagging data for bigeye tuna

Tracking data from both archival tags and pop-up satellite tags were extracted from the large scale Pacific Tuna Tagging Programme (see Leroy et al., 2013). We specifically selected 4 large adult BET (~100 cm) with enough days at liberty (more than 2 months) and comparable zones and sizes to match our tuna tissue sample coverage. These BET were tagged at 2 different locations (Figure 2.1): two at the equator (Phoenix Islands, in the PEQD

and WARM Longhurst biogeographical provinces, archival tags Mk9, manufactured by Wildlife Computers, Redmond, WA, USA) and two off New Caledonia (in the ARCH Longhurst biogeographical province, pop-up satellite archival tags PAT-4, Wildlife Computers, Redmond, USA). The depth (pressure), ambient temperatures, and light-level data were recorded at frequencies of either 30 or 60 s. The materials and methods used for tagging and releasing BET with archival tags are described by Schaefer and Fuller (2002). Estimated daily positions for each tag were derived from the UKFsst model (Nielsen et al., 2006) or from the state-space model described in Nielsen and Sibert (2007) implemented in the R software package “trackit” (www.soest.hawaii.edu/tag-data/trackit). Recorded temperature and depth time series data were used to examine the vertical movement behavior of each fish. Mean day and night depths show where fish species spend most of their time on average during daylight and night hours, excluding dawn and dusk.

II.3. Results

II.3.1. POM $\delta^{15}\text{N}$ spatial variability

The spatial GAM used to generate the POM $\delta^{15}\text{N}$ isoscape demonstrated strong spatial trends in the distribution of POM $\delta^{15}\text{N}$ values (with 74.4% of variance explained). According to these observed $\delta^{15}\text{N}$ spatial patterns, 5 biochemical regions were delimited: “Warm Pool modified” (WARMm), “Pacific Equatorial Divergence” (PEQD), “South Pacific Subtropical Gyre modified” (SPSGm), “North Pacific Equatorial Counter Current” (PNEC), and “Archipelagic Deep Basins modified” (ARCHm) (Figure 2.2). Considering the strong similarity with the biogeographical provinces defined by Longhurst (2007) (Figure 2.1), our biochemical regions were named after Longhurst nomenclature. The longitudinal delimitation of WARMm, SPSGm and ARCHm biochemical regions were however slightly different from Longhurst (2007) and were thus denoted “modified”. The ARCHm biochemical region from 10°S to 25°S was characterized by low POM $\delta^{15}\text{N}$ values ($1.9 \pm 3.0\text{‰}$, Figure 2.2, Table 2.1). Along the 20°S transect, POM $\delta^{15}\text{N}$ values then increased eastward from ARCHm to reach a maximum in SPSGm ($11.1 \pm 2.9\text{‰}$). In the eastern part of our study area, POM $\delta^{15}\text{N}$ showed a clear latitudinal gradient with values lowest at the equator in the PEQD ($1.7 \pm 2.3\text{‰}$) and increasing poleward to SPSGm ($11.1 \pm 2.9\text{‰}$) and PNEC ($7.7 \pm 1.6\text{‰}$). Finally, the north-

western part of the studied area from 10°S to 7°N showed intermediate $\delta^{15}\text{N}$ values ($7.5 \pm 2.7\text{‰}$).

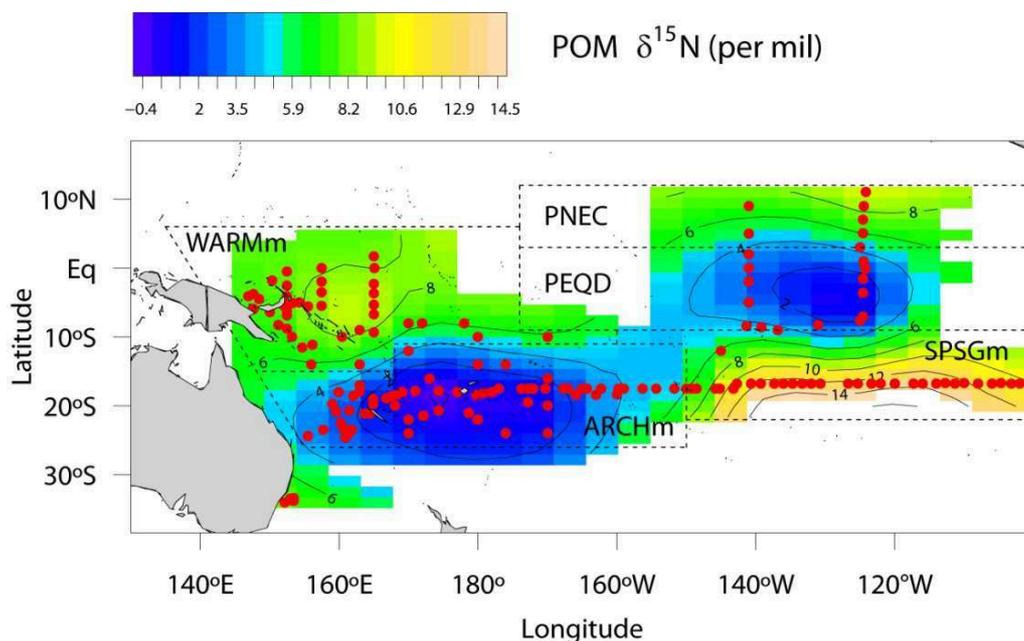


Figure 2.2. Central and Western Pacific particulate organic matter (POM) $\delta^{15}\text{N}$ isoscape from a spatially derived generalized additive model. The red dots represent POM sample locations and the black dashed lines delineate the 5 biochemical regions based on distinct POM $\delta^{15}\text{N}$ values: WARMm (Warm Pool modified), PEQD (Pacific Equatorial Divergence), SPSGm (South Pacific Subtropical Gyre modified), PNEC (North Pacific Equatorial Counter Current) and ARCHm (Archipelagic deep basins modified).

II.3.2. Tuna $\delta^{15}\text{N}$ values

Observed averaged tuna $\delta^{15}\text{N}$ values over the entire study area were $14.7 \pm 3.0\text{‰}$ and $12.6 \pm 3.0\text{‰}$ for BET and YFT, respectively (range 7.9 to 23.1‰). The spatial GAM, including latitude and longitude, explained 73.6% and 63.0% of variability in $\delta^{15}\text{N}$ values of BET and YFT, respectively (Figure 2.3). All tuna species exhibited strong spatial gradients in $\delta^{15}\text{N}$ values with rather similar patterns displayed among the 2 species (fitted maps; Figure 2.3). Maximum $\delta^{15}\text{N}$ values were found in SPSGm ($19.4 \pm 2.5\text{‰}$ and $17.2 \pm 2.6\text{‰}$ for BET and YFT, respectively), while minimum values were recorded in waters off New Caledonia, Fiji and Tonga in ARCHm ($12.5 \pm 1.8\text{‰}$ and $10.9 \pm 2.0\text{‰}$ for BET and YFT, respectively). Intermediate values were found in WARMm ($15.5 \pm 1.7\text{‰}$ and $14.1 \pm 2.5\text{‰}$ for BET and YFT, respectively). Finally BET and YFT showed low $\delta^{15}\text{N}$ values in PEQD ($12.1 \pm 1.6\text{‰}$ and $13.0 \pm 2.6\text{‰}$, respectively). No tuna were sampled in PNEC.

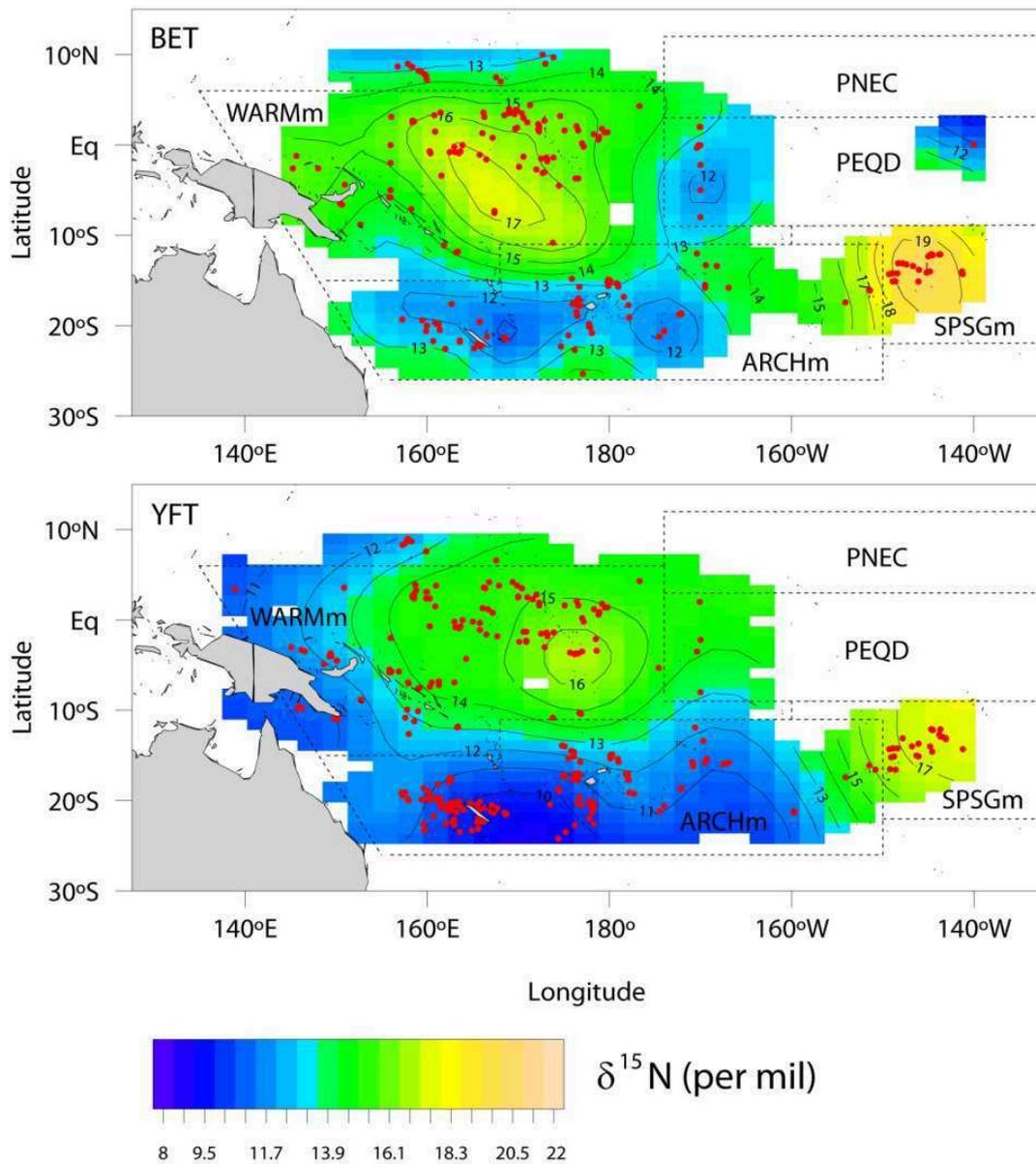


Figure 2.3. Bulk $\delta^{15}\text{N}$ isoscapes for bigeye (BET) and yellowfin tuna (YFT) in the Western and Central Pacific Ocean from a spatially derived generalized additive model. The red dots represent tuna sample locations and the black dashed lines delineate the biochemical regions based on distinct particulate organic matter $\delta^{15}\text{N}$ values: WARMm (Warm Pool modified), PEQD (Pacific Equatorial Divergence), SPSGm (South Pacific Subtropical Gyre modified), PNEC (North Pacific Equatorial Counter Current) and ARCHm (Archipelagic deep basins modified).

II.3.3. Trophic position estimates

Tuna TP estimated from POM $\delta^{15}\text{N}$ values averaged 4.6 ± 1.1 (range 1.9-8.1) and 4.3 ± 1.1 (range 1.5-8.2) over the entire study area for BET and YFT, respectively. The spatial GAM, including latitude and longitude, explained 64.8% and 51.4% of BET and YFT $\delta^{15}\text{N}$ variability, respectively (Figure 2.4). Contour maps of TP estimates showed a consistent

latitudinal trend for BET and to a lesser extent YFT, with lower TP estimates (by ~1) above ~5°S -10°S compared to southern latitudes from 10 to 25°S. The highest TP estimates for the 2 tuna species were observed in ARCHm around Fiji at 180°W from 10°S to 25°S, and at 150°W - 10°S in the western part of French Polynesia (SPSGm). According to biochemical regions, mean TP estimates for BET were 5.6 ± 0.8 , 5.4 ± 1.1 , 4.1 ± 0.8 and 3.7 ± 0.8 in ARCHm, SPSGm, WARMm and PEQD, respectively (Table 2.2; Figure 2.S1). Mean TP estimates for YFT were 4.8 ± 0.9 , 4.6 ± 1.1 , 3.6 ± 1.1 and 3.7 ± 0.9 in ARCHm, SPSGm, WARMm and PEQD, respectively. BET and YFT had significantly lower TP values in biochemical regions above ~10°S (i.e., WARMm and PEQD) compared to those at higher southern latitudes (i.e., ARCHm and SPSGm; Figure 2.S1).

Table 2.2. Trophic position (TP) estimates for bigeye (BET) and yellowfin (YFT) from bulk $\delta^{15}\text{N}$ analysis within biochemical regions delineated in this study for the Western and Central Pacific Ocean. Kruskal-Wallis test with Mann-Whitney *post-hoc* tests were used to assess difference in TP estimates between biochemical regions. Regions sharing the same letter are not statistically different.

| Species | Biochemical regions | Bulk $\delta^{15}\text{N}$ values | | |
|---------|---------------------|-----------------------------------|--------------------|----------------------|
| | | n | TP (mean \pm SD) | <i>Post-hoc</i> test |
| BET | ARCHm | 111 | 5.6 ± 0.8 | a |
| | SPSGm | 57 | 5.4 ± 1.1 | a |
| | WARMm | 178 | 4.1 ± 0.8 | b |
| | PEQD | 51 | 3.7 ± 0.8 | c |
| YFT | ARCHm | 327 | 4.8 ± 0.9 | a |
| | SPSGm | 45 | 4.6 ± 1.1 | a |
| | WARMm | 237 | 3.6 ± 1.1 | b |
| | PEQD | 5 | 3.7 ± 0.9 | ab |

WARMm = Warm Pool modified; PEQD = Pacific Equatorial Divergence; ARCHm = Archipelagic Deep Basins modified; SPSGm = South Pacific Subtropical Gyre modified; PNEC = North Pacific Equatorial Counter Current

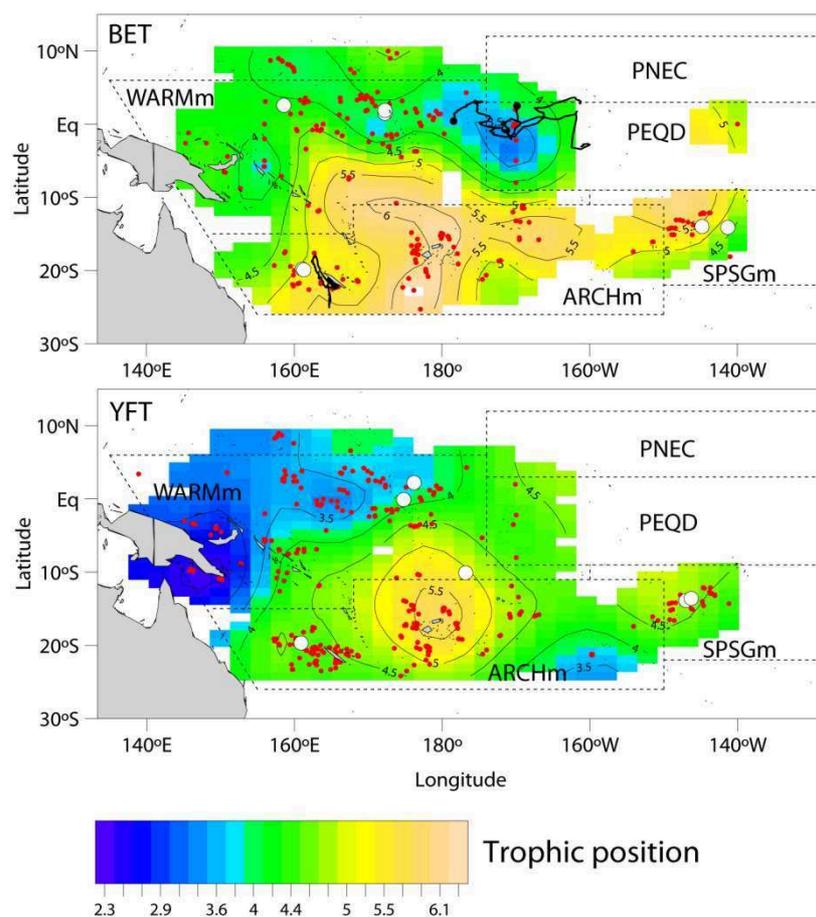


Figure 2.4. Contour map of trophic positions estimated from bulk $\delta^{15}\text{N}$ values for bigeye (BET) and yellowfin tuna (YFT) within the Western and Central Pacific Ocean. Tuna sampling locations for bulk $\delta^{15}\text{N}$ analysis (red dots) and for amino acid compound-specific isotope $\delta^{15}\text{N}$ analysis (white dots) are indicated. Most probable tracks for the four tagged BET are represented by black lines. Black dashed lines delineate the 5 biochemical regions: WARMm (Warm Pool modified), PEQD (Pacific Equatorial Divergence), SPSGm (South Pacific Subtropical Gyre modified), PNEC (North Pacific Equatorial Counter Current) and ARCHm (Archipelagic Deep Basins modified).

Based on AA-CSIA, BET TP estimates varied over the study area with mean values of 5.0 ± 0.8 and 4.8 ± 1.0 in ARCHm and SPSGm, respectively and lower TP estimates of 4.0 ± 1.1 in WARMm (Figure 2.5B, Table 2.S1). Over the same biochemical regions, there was no spatial difference for YFT TP with mean estimates of 3.8 ± 0.8 , 3.9 ± 0.6 and 4.1 ± 0.9 in ARCHm, SPSGm and WARMm, respectively.

The comparison of the spatial trends of tuna TP estimated from both methods (AA-CSIA vs. bulk $\delta^{15}\text{N}$ analysis, Figure 2.5) showed similar results for BET but not for YFT.

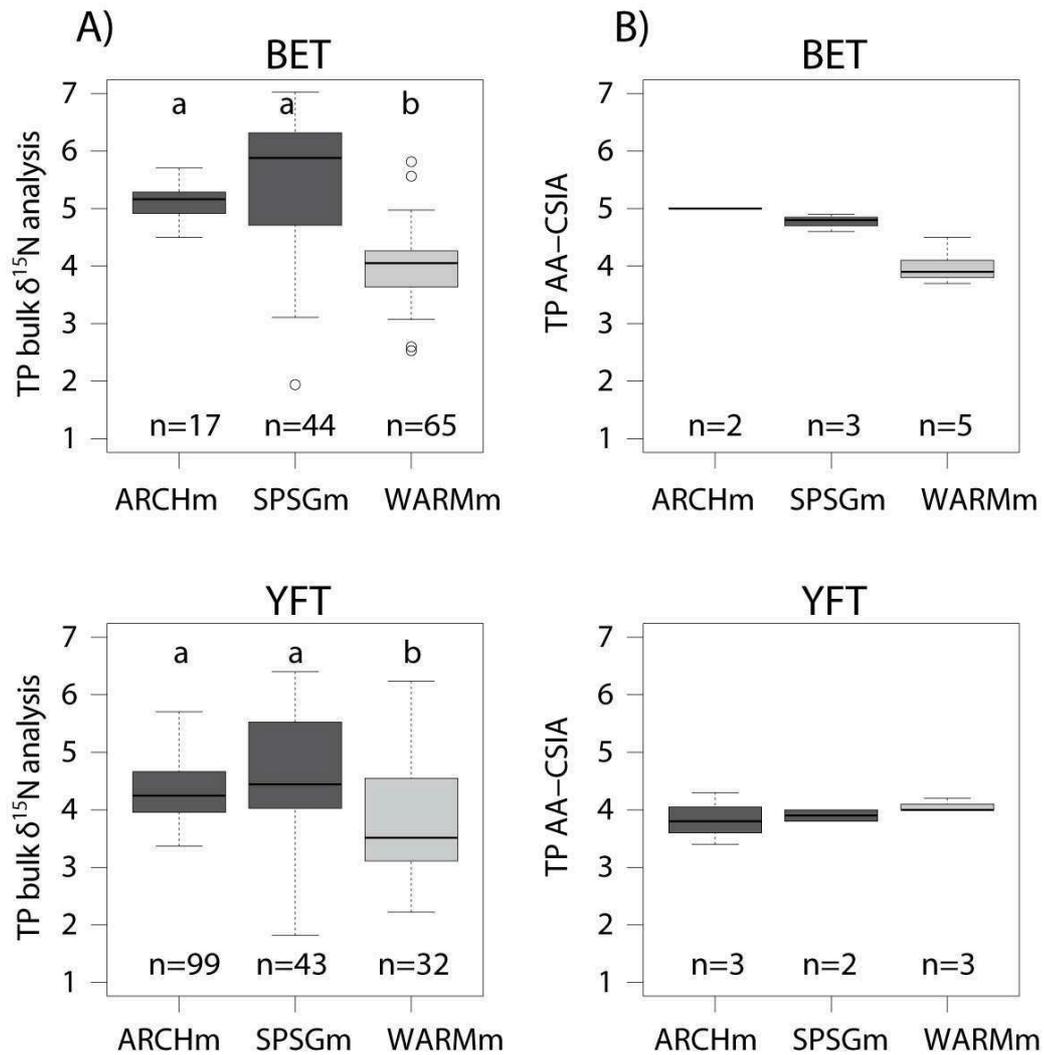


Figure 2.5. Comparison of trophic position (TP) estimates for bigeye (BET) and yellowfin (YFT) tuna from bulk $\delta^{15}\text{N}$ analysis (A) and amino acid compound-specific $\delta^{15}\text{N}$ analysis (AA-CSIA) (B) in the 3 biochemical regions: WARMm (Warm Pool modified), SPSGm (South Pacific Subtropical Gyre modified) and ARCHm (Archipelagic Deep Basins modified). Boxplots show the median (middle line) and the interquartile range (box). The whiskers extend to the minimum and maximum observations. Observations are shown as outlier points if they occur beyond the whiskers. Dark grey and light grey represent southern (ARCHm, SPSGm) and northern (WARMm) biochemical regions, respectively. Letters show which biochemical regions are statistically different: within the same species, regions with the same letter are not statistically different and region with different letters are statistically different.

II.3.4. Drivers of tuna TP estimates

The best GAM included the depth of the 20°C isotherm (d20), fork length (FL), SST and the depth of the 160 μM O_2 isopleth (d160) for BET and YFT (Table 2.3). Net primary production was tested but was not retained in the final model selection as it explained less than 1% of TP estimates and showed limited spatial variation within most of the study region.

The best GAM explained 48.6% and 33.4% of the variance for BET and YFT, respectively (Table 2.3). Of the environmental variables, d20 was the most effective single explanatory variable for both species explaining 16.9 and 10.3% of TP variability for BET and YFT, respectively. The d20 was positively correlated with tuna TP and a rise of ~1.5 TP and ~1 TP, respectively, was predicted when d20 shifted from 160 m to 250 m deep (i.e., at southern latitudes; Figure 2.6). The SST and FL were weaker predictors for BET and YFT, contributing an additional 4% of explained variation. The d160 was the lowest ranked environmental variable for BET and YFT explaining 2.1 and 3.9% of TP estimates, respectively.

Table 2.3. Summary of results from the best generalized additive models (GAM) applied on bigeye (BET) and yellowfin (YFT) tuna trophic position estimated from bulk $\delta^{15}\text{N}$ analysis. For each variable we included the effective degree of freedom (edf), the p-value and the deviance explained by all the predictors combined (DE).

| Best GAM selected | Trophic Position | | |
|--|------------------|----------|--------|
| | edf | p-value | DE (%) |
| BET | | | |
| Intercept estimate \pm SE: 4.54 ± 0.04 | | | |
| | edf | p-value | DE (%) |
| s(d20, k = 3) + | 1.78 | < 2e-16 | |
| s(FL, k = 3) + | 1.92 | 5.88e-07 | |
| s(SST, k = 3) + | 2.00 | 7.24e-07 | 48.6 |
| s(d160, k = 3) | 1.01 | 1.52e-04 | |
| YFT | | | |
| Intercept estimate \pm SE: 4.31 ± 0.04 | | | |
| | edf | p-value | DE (%) |
| s(d20, k = 3) + | 1.83 | < 2e-16 | |
| s(FL, k = 3) + | 1.89 | 9.20e-08 | |
| s(SST, k = 3) + | 1.97 | 5.66e-08 | 33.4 |
| s(d160, k = 3) | 1.00 | 3.64e-08 | |

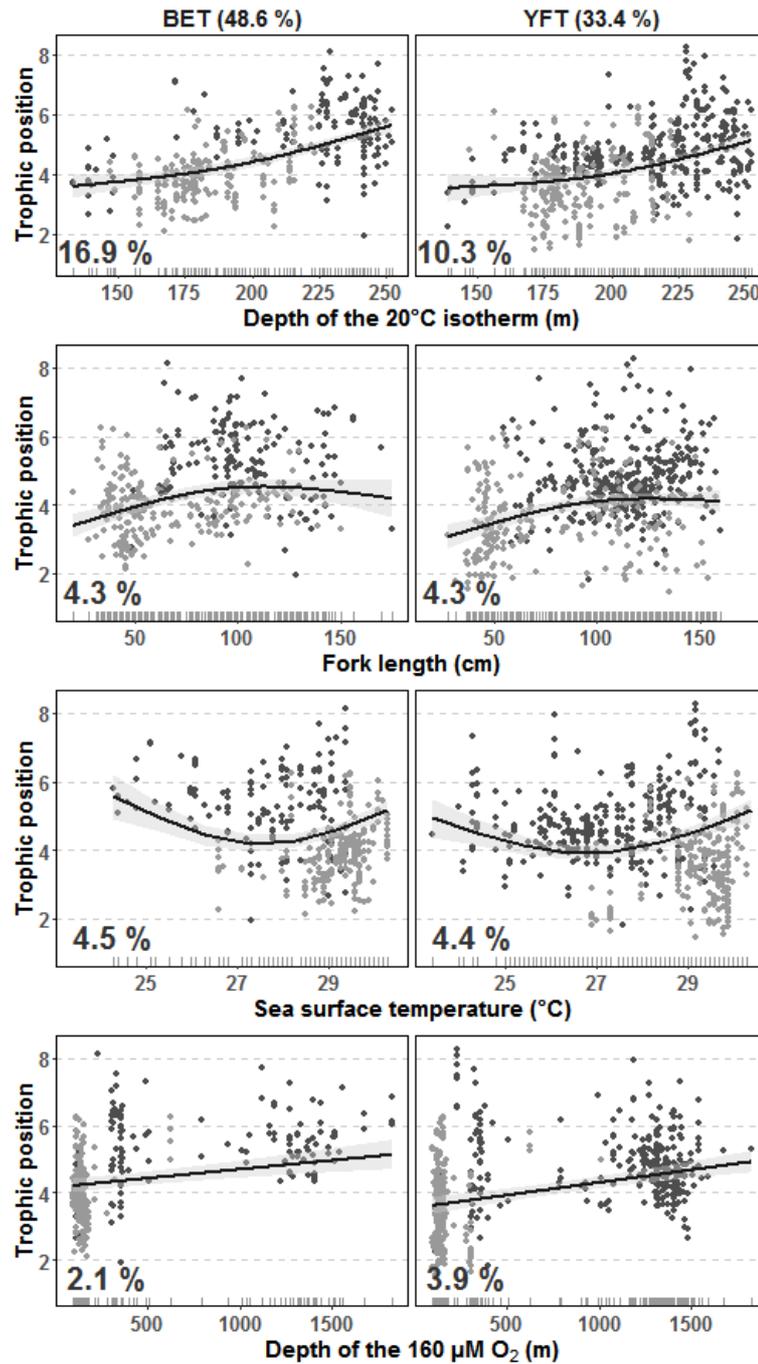


Figure 2.6. Relationships between trophic position estimates and environmental explanatory variables for bigeye (BET) and yellowfin (YFT) tuna from generalized additive models. Dark grey and light grey dots represent southern (Archipelagic Deep Basins modified, South Pacific Subtropical Gyre modified) and northern (Warm Pool modified, Pacific Equatorial Divergence) biochemical regions, respectively. The solid grey area bracketing the response curves shows the 95% confidence limits for each smoothed spline. The total % of explained deviance for the combined model for each species is indicated above, while the partial % explained deviance for each variable is indicated within their respective panel.

II.3.5. Bigeye tuna tagging data

The four tagged bigeye tuna displayed distinct diel pattern in depth preferences (Figure 2.7). Bigeye tuna tagged in ARCHm (New Caledonia) mostly spent daytime hours between 300 and 450 m deep, while fish tagged at WARMm and PEQD (at the equator) spent daytime hours at shallower depths, between 250 and 350 m deep. Average day time depth for tagged BET were 343 and 323 m at the equator and 391 and 409 m in New Caledonia (Table 2.4). The opposite pattern occurred at nighttime, with BET from WARMm and PEQD occupying deeper depths than BET from ARCHm. Bigeye tuna experienced a wider temperature range in WARMm and PEQD (10-25°C) than those in ARCHm (15-25°C) (Table 2.4). However, as BET from the equator occupied deeper habitats during the night and shallower habitats during the day, over a 24h cycle, all individuals experienced mean temperature close to 19-20°C (Table 2.4). Both BET from ARCHm remained within New Caledonia exclusive economic zone with maximum horizontal movements of about 460 km from their release position over 60 days (Figure 2.4). At the equator, both BET displayed eastward movements with the greatest eastward movement being ~1900 km from their release position after 90 days (Figure 2.4). Latitudinal movements were restricted with a maximum latitudinal movement of ~370 km for all studied BET.

Table 2.4. Characteristics and summary statistics of tagging data from 4 tracked bigeye tuna.

| Sample ID | Biochemical region | Time period | | Temperature (°C) | | | | | | Depth (m) | | | | | |
|-----------|--------------------|-------------|------------|------------------|----|-------|----|------|----|-----------|-----|-------|-----|------|-----|
| | | | | Day | | Night | | 24h | | Day | | Night | | 24h | |
| | | | | mean | SD | mean | SD | mean | SD | mean | SD | mean | SD | mean | SD |
| 109198 | PEQD | 01/12/2010 | 05/02/2011 | 11 | 2 | 24 | 5 | 19 | 7 | -343 | 62 | -66 | 37 | -181 | 139 |
| 109337 | WARMm | 03/02/2011 | 02/05/2011 | 11 | 4 | 24 | 6 | 19 | 8 | -323 | 82 | -63 | 36 | -181 | 138 |
| 40201 | ARCHm | 07/09/2007 | 15/12/2007 | 15 | 4 | 22 | 3 | 19 | 5 | -391 | 117 | -55 | 58 | -230 | 181 |
| 40204 | ARCHm | 24/03/2005 | 08/05/2005 | 14 | 2 | 24 | 4 | 20 | 6 | -409 | 88 | -45 | 114 | -215 | 199 |

WARMm = Warm Pool modified; PEQD = Pacific Equatorial Divergence; ARCHm = Archipelagic Deep Basins modified; SPSGm = South Pacific Subtropical Gyre modified; PNEC = North Pacific Equatorial Counter Current

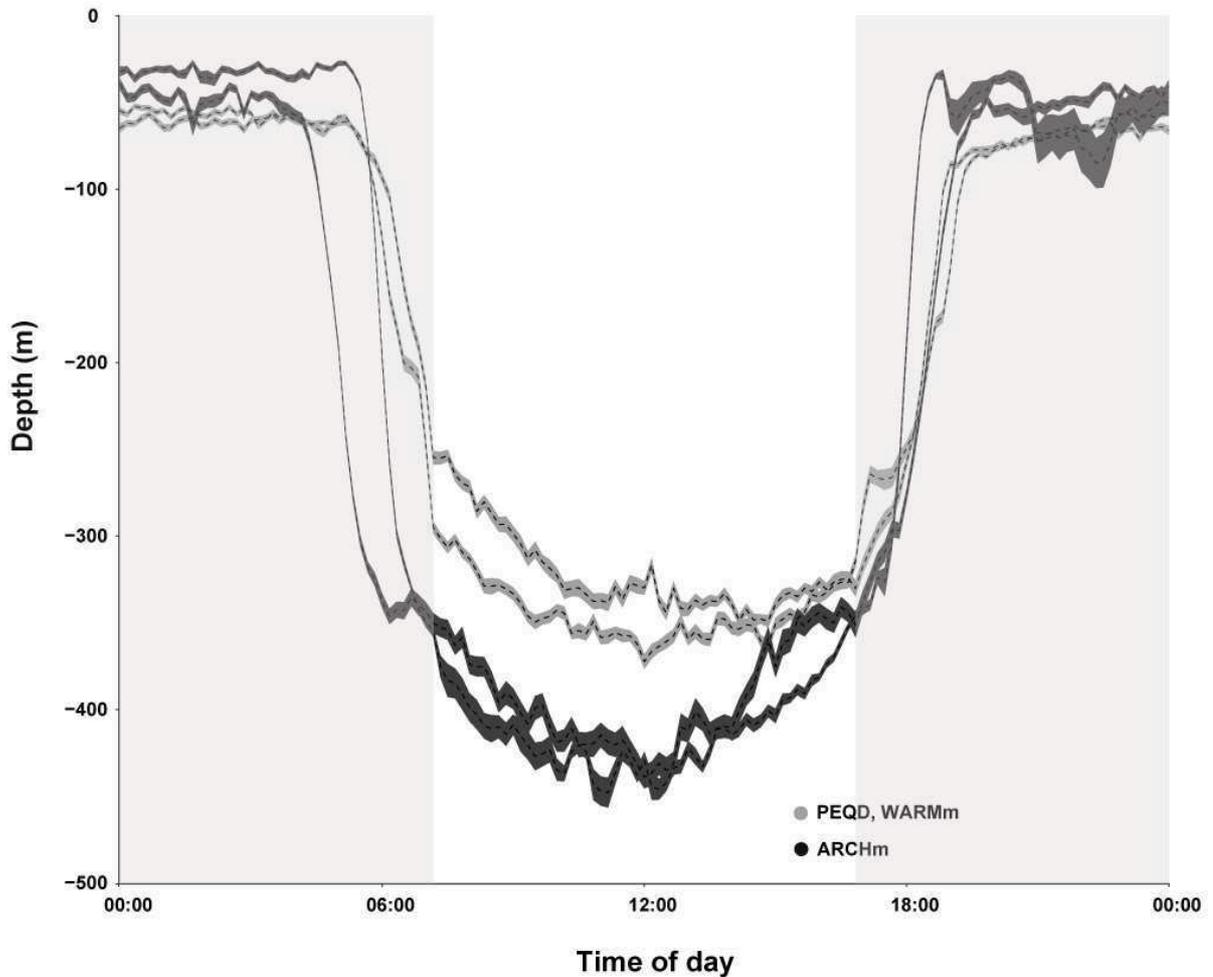


Figure 2.7. Mean depth data with the 95% confidence interval derived from 4 bigeye tuna with archival tags by local time of day. Dark grey and light grey represent southern (Archipelagic Deep Basins modified, ARCHm) and northern (Warm Pool modified, WARMm and Pacific Equatorial Divergence, PEQD) biochemical regions. Night periods are indicated by dark grey shading.

II.4. Discussion

Our study established the first data-driven baseline $\delta^{15}\text{N}$ isoscape for the WCPO and proposed a delimitation of biochemical regions based on the spatial distribution of these POM $\delta^{15}\text{N}$ values. We showed that tropical tuna $\delta^{15}\text{N}$ values vary spatially, which, given the rate of ^{15}N isotope turnover in muscle (half life = 167 days; Madigan et al., 2012), reflects some degree of regional residency, as already reported for tropical tuna (Popp et al., 2007; Graham et al., 2010). Correcting for the baseline influence on tuna $\delta^{15}\text{N}$ values, through two separate methods (using POM and tuna bulk $\delta^{15}\text{N}$ values, and AA-CSIA), we produced maps of tuna TP estimates across the WCPO. Finally, using a compilation of biological and environmental

data, we found that the depth of the 20°C isotherm was a key driver that influenced the spatial distribution of tropical tuna (BET and YFT) TP within the WCPO, although with less strength for YFT.

II.4.1. POM $\delta^{15}\text{N}$ spatial patterns and utilization to estimate tuna TP

Combining data from this study and previous published POM $\delta^{15}\text{N}$ values, we generated a fine-scaled baseline $\delta^{15}\text{N}$ isoscape based on observations for the WCPO, a region missing from the only global ocean basin isoscape available (see McMahon et al., 2013). Our study revealed strong spatial trends in POM $\delta^{15}\text{N}$ values ($\sim 10\%$ range) with clear gradients detected in the WCPO $\delta^{15}\text{N}$ isoscapes. These fluctuations provided the opportunity to define several biochemical regions that are in relative agreement with Longhurst biogeographical provinces (Longhurst, 2007). The main difference was the longitudinal separation of ARCHm and SPSGm biochemical regions, with ARCHm extending further east compared to Longhurst ARCH province ($\sim 160^\circ\text{W}$ vs. 170°E , i.e., a 30° difference). This ARCHm biochemical region is represented in our study by low POM $\delta^{15}\text{N}$ values ($\sim 2\%$) characteristic of high N_2 fixation rates (Shiozaki et al., 2014). N_2 fixation results in the production of organic matter with a $\delta^{15}\text{N}$ value of $\sim 0\%$ as diazotrophs fix the atmospheric N_2 gas ($\delta^{15}\text{N} = 0\%$) dissolved in seawater, with negligible isotopic fractionation (Minagawa and Wada, 1984; Altabet, 2006).

Geochemical studies (Deutsch et al., 2001; Yoshikawa et al., 2015) and direct rates measurements (Shiozaki et al., 2014; Bonnet, personal communication) report that N_2 fixation is particularly active and diazotrophs particularly abundant (Campbell et al., 2005; Moisander et al., 2010) in ARCHm compared to other regions of the WCPO. In those studies, the influence of N_2 fixation is not only observed in New Caledonia but also in Fiji and up to 160°W . We are therefore confident to extend the ARCHm frontier towards the east compared to the Longhurst ARCH biogeographical province (Longhurst, 2007).

The biochemical regions outlined in this study are in accordance with known N processes fueling primary production in the WCPO. For example in PEQD, low POM $\delta^{15}\text{N}$ values ($\sim 1\%$) were displayed but are not due to N_2 fixation (Bonnet et al., 2009). In this upwelling region, low phytoplankton $\delta^{15}\text{N}$ values should occur due to incomplete and low levels of nutrient utilization driven by Rayleigh fractionation (Altabet, 2001; Yoshikawa et al., 2006; Graham et al., 2010). For SPSGm that exhibited the highest POM $\delta^{15}\text{N}$ values ($\sim 11\%$), the nitrate pool would be completely utilized resulting in no isotope fractionation effect (Rafter et

al., 2013). Finally, WARMm exhibited intermediate $\delta^{15}\text{N}$ values ($\sim 7\text{‰}$), since new primary production is mainly fueled by nitrates (Yoshikawa et al., 2006; Rafter and Sigman, 2016).

Understanding spatial variations in isotopic baseline is important as those variations influence isotope values of the entire food web and derived TP estimates of higher order predators, particularly for species that migrate or show large vertical and horizontal movements such as tuna. For example, POM $\delta^{15}\text{N}$ values have been shown to increase with depth due to preferential bacterial degradation of depleted ^{15}N organic matter (Saino and Hattori, 1987; Altabet, 1988; Hannides et al., 2013). By accessing greater depths, tuna can forage on mesopelagic prey that relies on a ^{15}N enriched, sinking POM baseline. Therefore our use of surface POM as the baseline may have overestimated tuna TP. Additionally, the turnover rates of nitrogen isotopes in POM is higher (weeks; Rolff, 2000; Dore et al., 2002) compared to the tissue of long live top predators (several months; Madigan et al., 2012). Those differences in response times, in addition with potential tuna migration, can lead to an “isotope mismatch” and thus introduce a bias when estimating tuna TP over large spatial scales (O’Reilly et al., 2002; Richert et al., 2015).

Delimitations of biochemical regions based on $\delta^{15}\text{N}$ POM values from this study would benefit from higher temporal resolution of POM values given the seasonal variability reported in the literature (Rolff, 2000; Dore et al., 2002). In particular, the east-west and north-south limits of these biochemical regions are temporally dynamic, and robust POM estimates necessitate multiple sampling cruises at different seasons and years. For example, our POM isoscape in SPSGm (between 160°W and 100°W) was based on results from only one cruise and must be interpreted with caution. Nevertheless, our results provide novel and comprehensive insights into spatial $\delta^{15}\text{N}$ variations at the base of the food web in the WCPO.

II.4.2. Tuna $\delta^{15}\text{N}$ patterns and tuna movement

Tuna bulk muscle $\delta^{15}\text{N}$ values showed strong spatial trends in the WCPO, varying as much as 10‰ on average which is in accordance with previous work (Graham et al., 2010). A high degree of spatial similarity was observed among the two tuna species and POM $\delta^{15}\text{N}$ values. Such trends in tuna bulk $\delta^{15}\text{N}$ values are only possible if tuna movements are restricted at the scale of their muscle nitrogen turnover rate (i.e., half life = 167 days \sim 5.6 months; Madigan et al., 2012). These isotope-based results are corroborated by the tuna tagging data, which showed for a three month period a maximum longitudinal BET movement of ~ 1900 km at the equator, and ~ 460 km for the two BET from ARCHm (New

Caledonia). According to both tagging and isotopic data, BET seemed to display restricted latitudinal migration at the equator which is in accordance with Schaefer et al. (2015). Previous tuna tagging studies have demonstrated that the majority of Pacific tropical movements were restricted to ca. 1852 km radius from their release locations (Hampton and Gunn, 1998; Evans et al., 2008; Schaefer and Fuller, 2010; Schaefer et al., 2015) and showed a high rate of fidelity to their tagging areas (Fonteneau and Hallier, 2015). Specifically, 47 tagged BET from the equatorial region demonstrated constrained latitudinal dispersion between about 8°N and 5°S as well as some regional fidelity (Fuller et al., 2015).

II.4.3. Spatial variations of tuna TP estimates

Combining AA-CSIA and bulk $\delta^{15}\text{N}$ analysis allowed us to overcome some limitations from baseline effects when assessing predator trophic position over large spatial scales. Our goal was not to assess the performance of either techniques in producing TP estimates, but rather to verify they resulted in coherent spatial trends in tuna TP. However, we should note that TP estimates based on bulk analyses present some limitations due to TEF and POM assessment. First, while mean tuna TP estimates based on bulk analyses by region gave relatively coherent values when compared with AA-CSIA and the literature (TP estimates between 3.6 and 5.6), individual outliers were found with values as high as 8 and as low as 2 (see Figure 2.6). These unrealistic values can be attributed to isotope mismatch between POM and tuna $\delta^{15}\text{N}$ values as explained earlier (§1.1), i.e.: migrating tunas that display different bulk $\delta^{15}\text{N}$ values compared to the average value at the capture location. In order to constrain isotopic mismatch linked to POM data, Post (2002) suggested using primary consumers as baseline, but over our large spatial scale, this data was not available. Using a different TEF, such as 3.4 (Minagawa and Wada, 1984; Post, 2002), would modify the absolute TP estimates developed in this study, but not the spatial patterns observed. Caut et al. (2009) suggested applying different TEF depending on the baseline $\delta^{15}\text{N}$ value, which would modify or reduce our TP spatial variations. However their results remain controversial (see Perga and Grey, 2010) as there is no functional explanation for higher TEF in regions of low $\delta^{15}\text{N}$ values. A different TEF could be pertinent if tuna had access to food with low protein content in a low baseline region as several studies have now demonstrated higher TEF when low quality food was provided to consumers (Vanderklift and Ponsard, 2003). This would however be highly hypothetical in our study, and, given that AA-CSIA confirmed the latitudinal pattern at least for BET, we are confident to discuss these spatial variations.

A consistent latitudinal gradient of TP estimates from bulk analyses was observed for BET and YFT within the WCPO, with TP estimates increasing by 1 to 1.5 TP from $\sim 8^{\circ}\text{N}$ to $\sim 25^{\circ}\text{S}$. This latitudinal pattern was corroborated by the AA-CSIA for BET but not for YFT. Other studies using bulk $\delta^{15}\text{N}$ analyses and AA-CSIA datasets did not show any spatial TP shift for YFT over large regions in the Indian and Pacific Ocean (Ménard et al., 2007; Popp et al., 2007; Lorrain et al., 2015; Hetherington et al., 2016). However, Olson et al. (2010) observed a higher TP for offshore YFT compared to inshore YFT in the Eastern Pacific Ocean. Additional AA-CSIA on YFT is therefore required to confirm the TP latitudinal patterns for this species.

Spatial variations in the TP of tuna, as detected in this study, could result from i) differences in the structure of the lower trophic levels of the regional food webs or ii) differences in tuna diet.

The size of primary producers fundamentally influences the length of food chains (Le Borgne et al., 2011; Hunt et al., 2015). In oligotrophic waters where N_2 fixation occurs (i.e., ARCHm), the presence of picophytoplankton (such as diazotrophs) favors mesozooplankton as an extra step in the food chain (Sommer et al., 2002; Gutiérrez-Rodríguez et al., 2014). By contrast, in regions where new primary production is fueled by nitrate, large phytoplankton such as diatoms are directly grazed by macrozooplankton, leading to a “shorter” food chain (Le Borgne et al., 2011). With a similar diet, tuna would have a different TP according to the structure and function of the lower trophic levels and the length of the food chain. Changes occurring at the base of the food web should affect the TP of all the tuna species equally if they reside in the region for the same period of time. As a result, clear spatial difference in TP estimates would be expected between ARCHm where high N_2 fixation rates have been observed compared to the other biochemical regions where N_2 fixation is low (e.g., SPSGm; Deutsch et al., 2001; Shiozaki et al., 2014). As the bulk $\delta^{15}\text{N}$ analyses and AA-CSIA data showed no clear difference in tuna TP estimates between ARCHm and SPSGm, we conclude that differences in the structure and complexity of the base of the food web was not the main factor explaining the observed spatial TP variation.

A second explanation relates to tuna diet, with tuna from southern regions (ARCHm, SPSGm) relying on a diet of higher TP compared to northern regions (WARMm, PEQD). The results from our study showed that tuna TP estimates were explained more by environmental variables directly constraining tuna vertical habitat (i.e., d20) for BET and YFT rather than by surface environmental variables (i.e., NPP and SST) or biological variables (FL). The depth of the 20°C isotherm is a commonly used proxy for the thermocline waters (Fuller et al. 2015),

and is used here as such to represent the potential vertical habitat of tuna, with a deeper thermocline leading to a larger vertical habitat. We then hypothesize that this increased vertical habitat in the southern regions would allow tuna greater access to mesopelagic micronekton prey of higher TP. Temperature and oxygen are indeed known to restrict vertical distribution of tuna (Brill, 1994; Graham and Dickson, 2004). Strong spatial trends in the vertical structure of temperature exist in the WCPO, with the depth of the 20°C isotherm ranging from ~140 m in the equatorial Pacific (WARMm) to ~240 m along 20°S (ARCHm and SPSGm; Figure 2.6). The vertical structure of oxygen also displays latitudinal and longitudinal trends with the depth of the 160 μM O₂ (d160) being at ~1200 m in ARCHm, ~350 m in SPSGm and ~200 m along the equator (WARMm). These spatial variations in temperature and oxygen potentially impact the vertical distribution of tuna.

Variations in vertical foraging habitat have been shown to explain intra-specific dietary differences at small spatial scales (Potier et al., 2004; Olson et al., 2010; Williams et al., 2015). For example, the vertical behavior and diet of ALB differed substantially between tropical and temperate latitudes in the South Pacific Ocean, and this was related to the thermal structure of oceanic waters (Williams et al., 2015). Similarly, Olson et al. (2010) observed a higher TP for YFT offshore compared to inshore waters in the Eastern Pacific Ocean and related it to offshore access to a higher volume of habitat and to prey of higher TPs.

Tagging data from 4 BET in our study revealed that the average seawater temperature the 4 individuals were exposed to over 24 h was close to 20°C, giving further support to the use of the depth of the 20° isotherm as a proxy for the vertical habitat of tuna. The d20 was strongly and positively correlated with TP estimates of BET and to a lesser extent of YFT, with higher TP estimates with increasing d20. Yellowfin tuna mainly inhabit shallow and warm waters above 150 m and feed on epipelagic prey and to a lesser extent on mesopelagic prey compared to BET, which forage deeper in the water column on mesopelagic prey (Josse et al., 1998; Brill et al., 1999; Weng et al., 2009; Young et al., 2010). Thus, YFT mostly inhabiting seawaters shallower than 150 m might not benefit as much as BET from the deepening of the d20 to 240 m at 20°S (Figure 2.8). For BET, a deeper habitat in ARCHm was supported by archival tag data, where the mean diving depth of BET was higher in ARCHm than in WARMm (depth difference of 50 to 90 m according to individuals). This shift in BET vertical habitat coincides with the spatial distribution of d20 that is on average located ~50 m deeper in ARCHm compared to WARMm. A deeper d20 in ARCHm may allow BET to access greater depths and prey of higher TP (Figure 2.8). Average depths found in this study are based on a small number of tagging individuals. However Fuller et al. (2015)

found similar ranges of average daytime depth (~330 m) from a large number of tagged BET in the equatorial zone (WARMm) and Evans et al. (2008) reported bigeye tuna of comparable size in the western Pacific Ocean (ARCHm) to have deeper daytime depths at about 400–450 m, which reinforce the idea of a deepening of BET vertical habitat in the southern regions. Fuller et al. (2015) also suggested a positive relationship between the deepening of the thermocline and average BET daytime depths from west to east in the equatorial Pacific region. Thermocline depth cannot be considered as the depth of feeding but we hypothesize that a deeper vertical habitat could give access to a greater diversity of prey with higher TP. Giving further support to this vertical habitat hypothesis and, in turn to an access to different prey communities at greater depth, a recent stomach content analysis study revealed spatial difference in the prey composition and diet diversity of BET within the WCPO (Duffy et al., 2017). Specifically, the authors found a diet shift at 14°S with BET exhibiting an increase in the consumption of deeper prey south of 14°S (mesopelagic species > 500 m such as some Myctophidae). Our understanding of micronekton diet of top pelagic predators is scarce but several studies suggested that deeper micronekton species could be more carnivorous and have higher TP's than upper mesopelagic and epipelagic species. Indeed, Burghart et al. (2010) found that the diets of bathypelagic species were largely carnivorous with a higher proportion of fish consumption than their mesopelagic counterparts. Furthermore, using AA-CSIA, Hannides et al. (2013) found that zooplankton TP increased by up to 0.65 between the surface ocean and the mesopelagic zone providing evidence for changes in food resources between epipelagic and mesopelagic zooplankton communities. Indeed, feeding on sinking particles had been shown to be insufficient to respond to mesopelagic zooplankton metabolism (Steinberg et al., 2008b; Wilson et al., 2008). Instead, difference in zooplankton TP at depth was more likely driven by a carnivorous feeding on other zooplankton species performing diel vertical migration (Hannides et al., 2013). This difference in TP in the mesopelagic zone could then be transferred to consumers that access this resource. In addition, Choy et al. (2012) found differences in TP among mesopelagic micronekton species with dragonfishes (family Stomiidae) having higher TP estimates than lanternfishes (family Myctophidae). It is however not clear that these differences are related to depth as these two families seem to have a similar depth repartition (Choy et al., 2012). More AA-CSIA on non-migrant micronekton species, such as Paralepididae and Sternoptychidae (200-500 m), or Chiasmodontidae (> 500 m), is required to confirm that higher TP for tuna foraging deeper in the southern regions would be due to foraging on prey of higher TP due to a larger proportion of carnivorous diet for micronekton species occurring therein.

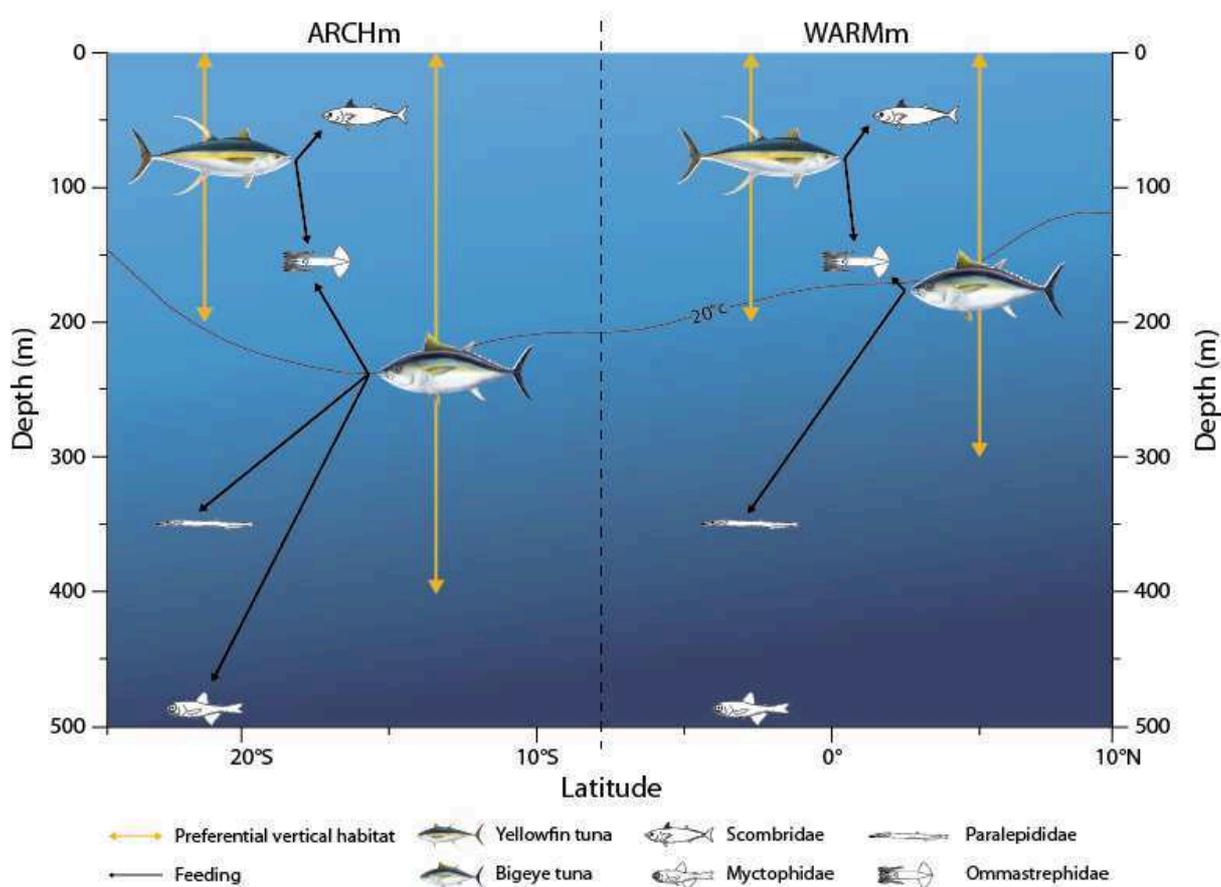


Figure 2.8. Conceptual diagram of preferential vertical habitat and feeding of yellowfin and bigeye tuna in the two contrasted biochemical regions defined in our study, Archipelagic Deep Basins modified (ARCHm) and Warm Pool modified (WARMm).

In conclusion, correcting for baseline through bulk stable isotope POM-based isoscape for the WCPO and data from AA-CSIA enables this study to overcome some of the limitations in the interpretation of the spatial variations observed in tuna. In the absence of large scale AA data, our study showed that bulk $\delta^{15}\text{N}$ analyses can be used to provide reasonable mean estimates of TP at large spatial scales (even if this is not true at an individual scale). Combining stable isotope techniques and archival tagging data suggest that bigeye TP (and to a lesser extent YFT TP) is influenced by its vertical habitat, which depends on the thermal structure of pelagic habitat (depth of the 20° isotherm). Our study indicate that thermocline depth might be an important factor to consider in trophic studies and more AA-CSIA data on several tuna species are now needed to investigate further this spatial pattern on other tropical tuna. With the current and projected warming of the upper ocean (e.g., Bopp et al., 2013), tropical tuna could occupy deeper habitats, leading to higher tuna TP estimates in the WCPO altering energy pathways and the function and structure of marine pelagic food webs.

Acknowledgments

We are grateful to a large team of observers and supervisors from the National Observer Programs of the Pacific Island Countries and Territories and FSM Arrangement Observer Program who collected the tuna samples in the western and central Pacific Ocean. We would like to thank the WCPFC (Western and Central Pacific Fisheries Commission) and the SPC tissue banks which gave us access to the tuna samples. Funding was provided from the GOPS, the Pacific Fund VACOPA project, the Government of New Caledonia and NIWA. PH had a fellowship from the Government of New Caledonia, AR from the BIOPELAGOS project funded by the European Union BEST 2.0 Programme and LC was supported by the "Laboratoire d'Excellence" LabexMER (ANR-10-LABX-19). We thank Takuhei Shiozaki and Christine Dupuy who provided POM $\delta^{15}\text{N}$ values, Thomas Max work on the amino acid compound-specific isotope analysis, Gaël Guillou for stable isotope analysis and Boris Colas from SPC for producing Figure 2.8. We thank the University of Tokyo, JAMSTEC and the crew of NO Alis, Hakuho Maru and Atalante for the different cruises that allowed POM sampling: Cassiopee, MoorSpice, Nectalis 3 and 4, Outpace, Pandora and KH13. This work is a contribution to GLOBEC-CLIOTOP WG3/Task Team 2016-01.

Appendix A. Supplementary material

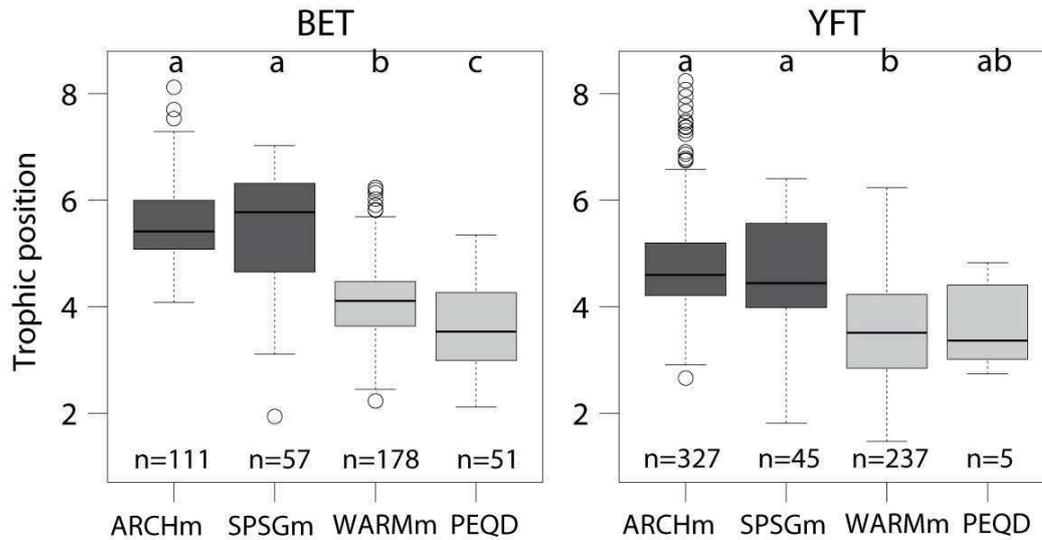


Figure 2.S1. Trophic position estimated from particulate organic matter and tissue bulk $\delta^{15}\text{N}$ values for bigeye (BET) and yellowfin tuna (YFT) in our different biochemical regions in the Western and Central Pacific Ocean. Dark grey and light grey represent southern (ARCHm, SPSGm) and northern (WARMm, PEQD) biochemical regions, respectively. Boxplots show the median (middle line) and the interquartile range (box). The whiskers extend to the minimum and maximum observations. Observations are shown as outlier points if they occur beyond the whiskers. Kruskal-Wallis test with Mann-Whitney *post-hoc* tests were used to assess TP variation within biochemical regions. Regions sharing the same letter are not statistically different.

Table 2.S1. Samples names (ID) and coordinates of bigeye (BET) and yellowfin (YFT) tuna captured in different biochemical regions from the Western and Central Pacific Ocean. The $\delta^{15}\text{N}$ values of bulk muscle tissue, source (Sr-AA) and trophic (Tr-AA) amino acids, and trophic position (TP) estimated from amino acid compound-specific $\delta^{15}\text{N}$ analysis are reported.

| Sample ID | Species | Latitude | Longitude | Biochemical region | FL (cm) | Bulk tissue $\delta^{15}\text{N}$ | Source | Trophic | TP | TP by biochemical region |
|-----------|---------|----------|-----------|--------------------|---------|-----------------------------------|--------|---------|-----------|--------------------------|
| 18930 | | -19.8 | 161.1 | ARCHm | 94 | 12.2 | 1.35 | 27.99 | 5.0 ± 0.6 | 5.0 ± 0.8 |
| 18931 | | -19.9 | 161.3 | ARCHm | 109 | 12.5 | -2.11 | 24.51 | 5.0 ± 0.7 | |
| 19393 | | -14.1 | 218.7 | SPSGm | 106 | 23.1 | 12.52 | 36.72 | 4.9 ± 0.6 | 4.8 ± 1.0 |
| 19378 | | -14.0 | 215.2 | SPSGm | 118 | 21.9 | 8.26 | 33.27 | 4.8 ± 0.6 | |
| 19397 | BET | -14.1 | 218.7 | SPSGm | 107 | 20.1 | 10.20 | 35.78 | 4.6 ± 0.6 | 4.0 ± 1.1 |
| 19521 | | 1.6 | 172.3 | WARMm | 127 | 15.7 | 6.62 | 27.81 | 4.1 ± 0.5 | |
| 19516 | | 1.5 | 172.3 | WARMm | 111 | 16.5 | 8.54 | 27.54 | 3.7 ± 0.4 | 4.0 ± 1.1 |
| 19530 | | 1.9 | 172.3 | WARMm | 125 | 16.6 | 9.29 | 28.80 | 3.8 ± 0.5 | |
| 19480 | | 2.6 | 158.6 | WARMm | 100 | 16.9 | 8.25 | 28.34 | 3.9 ± 0.5 | 4.5 ± 0.5 |
| 19479 | | 2.6 | 158.6 | WARMm | 98 | 16.9 | 4.08 | 27.36 | 4.5 ± 0.5 | |
| 18923 | | -19.7 | 161.0 | ARCHm | 119 | 8.7 | 4.92 | 22.12 | 3.4 ± 0.4 | 3.8 ± 0.8 |
| 18926 | | -19.8 | 161.1 | ARCHm | 118 | 9.2 | 0.92 | 20.66 | 3.8 ± 0.4 | |
| 18928 | | -19.8 | 161.1 | ARCHm | 118 | 9.5 | 0.35 | 22.88 | 4.4 ± 0.5 | 3.9 ± 0.6 |
| SPSG1 | YFT | -14.0 | 231.2 | SPSGm | 92 | 20.9 | 9.93 | 29.45 | 3.8 ± 0.4 | |
| SPSG2 | | -13.7 | 213.9 | SPSGm | 94 | 20.9 | 7.41 | 28.01 | 4.0 ± 0.5 | 4.1 ± 0.9 |
| WARM1 | | -10.2 | 183.4 | WARMm | 125 | 9.7 | -2.55 | 18.26 | 4.0 ± 0.5 | |
| WARM2 | | -0.2 | 175.0 | WARMm | 129 | 14.6 | 3.39 | 25.35 | 4.2 ± 0.5 | 4.0 ± 0.5 |
| WARM3 | | 2.1 | 176.4 | WARMm | 53 | 17.0 | 6.31 | 27.18 | 4.0 ± 0.5 | |

ARCHm = Archipelagic Deep Basins modified; SPSGm = South Pacific Subtropical Gyre modified; WARMm = Warm Pool modified; PEQD = Pacific Equatorial Divergence

Table 2.S2. Summary of biological and environmental variables used to estimate and explain bigeye (BET) and yellowfin (YFT) tuna trophic position (TP) from bulk $\delta^{15}\text{N}$ analysis within the Western and Central Pacific Ocean. Environmental variables were predicted for each tuna location: d20 for the depth of the 20° isotherm, d160 for the depth of the 160 $\mu\text{M O}_2$, NPP for net primary production and SST for sea surface temperature.

| Biochemical regions | Species | n | Bulk tissue $\delta^{15}\text{N}$ | POM $\delta^{15}\text{N}$ | TP | d20 (m) | d160 (m) | NPP ($\text{mg C m}^{-2} \text{d}^{-1}$) | SST ($^{\circ}\text{C}$) |
|---------------------|---------|-----|-----------------------------------|---------------------------|---------------|--------------|----------------|--|----------------------------|
| ARCHm | BET | 112 | $12.5 \pm 1.8\text{‰}$ | $1.5 \pm 1.4\text{‰}$ | 5.6 ± 0.8 | 218 ± 24 | 1261 ± 341 | 209 ± 82 | 27.2 ± 1.5 |
| | YFT | 327 | $10.9 \pm 2.0\text{‰}$ | $1.8 \pm 1.3\text{‰}$ | 4.8 ± 0.9 | 211 ± 23 | 1277 ± 252 | 245 ± 127 | 26.9 ± 1.3 |
| SPSGm | BET | 57 | $19.4 \pm 2.5\text{‰}$ | $8.9 \pm 0.8\text{‰}$ | 5.4 ± 1.1 | 238 ± 8 | 348 ± 47 | 230 ± 47 | 28.0 ± 0.5 |
| | YFT | 45 | $17.2 \pm 2.6\text{‰}$ | $8.6 \pm 0.4\text{‰}$ | 4.6 ± 1.1 | 241 ± 8 | 386 ± 127 | 216 ± 46 | 28.2 ± 0.5 |
| WARMm | BET | 178 | $15.5 \pm 1.7\text{‰}$ | $8.1 \pm 1.3\text{‰}$ | 4.1 ± 0.8 | 188 ± 16 | 148 ± 186 | 275 ± 68 | 29.5 ± 0.5 |
| | YFT | 239 | $14.1 \pm 2.5\text{‰}$ | $7.9 \pm 1.2\text{‰}$ | 3.6 ± 1.1 | 190 ± 17 | 158 ± 94 | 293 ± 98 | 29.3 ± 0.7 |
| PEQD | BET | 51 | $12.6 \pm 1.6\text{‰}$ | $5.7 \pm 2.0\text{‰}$ | 3.7 ± 0.8 | 158 ± 28 | 149 ± 32 | 376 ± 93 | 27.8 ± 1.1 |
| | YFT | 5 | $13.0 \pm 2.6\text{‰}$ | $6.6 \pm 0.7\text{‰}$ | 3.7 ± 0.9 | 174 ± 25 | 169 ± 30 | 300 ± 55 | 28.1 ± 1.0 |

ARCHm = Archipelagic Deep Basins modified; SPSGm = South Pacific Subtropical Gyre modified; WARMm = Warm Pool modified; PEQD = Pacific Equatorial Divergence

II.5. Etude du niveau trophique des thons germans du WCPO

Les thons germans se distribuent généralement dans les eaux subtropicales et tempérées du WCPO. Pour faciliter la comparaison des résultats entre espèces partageant la même distribution géographique (thons obèses et jaunes), les thons germans n'ont pas été présentés dans l'article précédent. A l'échelle du WCPO, cette espèce de thon effectue des migrations latitudinales en lien avec la reproduction. Ainsi, les individus adultes se regroupent généralement dans les eaux plus chaudes de la bande subéquatoriale pour se reproduire alors que les juvéniles rejoignent les régions tempérées caractérisées par des eaux riches et froides en surface (Ramon et Bailey, 1997; Williams et al., 2015). Les thons germans adultes de la zone subéquatoriale effectuent des incursions au-delà de la thermocline pour se nourrir. Ils sont généralement rencontrés entre 100 et 400 m de profondeur la journée (Williams et al., 2015). Leur habitat vertical se situe entre celui des thons obèses et jaunes et la proportion de proies mésopélagiques retrouvée dans leurs contenus stomacaux est intermédiaire par rapport aux deux autres espèces de thons (Young et al., 2010; Olson et al., 2016).

Un morceau de muscle blanc a été collecté sur 218 thons germans capturés principalement dans les régions ARCHm et SPSGm du WCPO, entre 10°S et 25°S. Ces individus ont été capturés entre 2001 et 2014 et balayaient une faible gamme de taille allant 65 à 112 cm (94 ± 7 cm). Ces échantillons ont été analysés en $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total et les acides aminés d'un sous-échantillon de 3 individus capturés en 2009 a été analysé en $\delta^{15}\text{N}$.

Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ présentent une forte variation spatiale avec les plus fortes valeurs observées dans la région SPSGm ($17,5 \pm 2,6\text{‰}$) alors que les valeurs les plus faibles sont observées en ARCHm ($12,0 \pm 2,0\text{‰}$; Figure 2.9). Des valeurs intermédiaires ont été retrouvées dans le peu d'échantillons de la région WARMm ($\sim 10^\circ\text{S}$). Ce patron spatial est similaire à ceux observés chez les thons obèses et jaunes et confirme qu'une grande part de la variabilité spatiale du $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total des chaînes alimentaires dépend de la signature de la ligne de base.

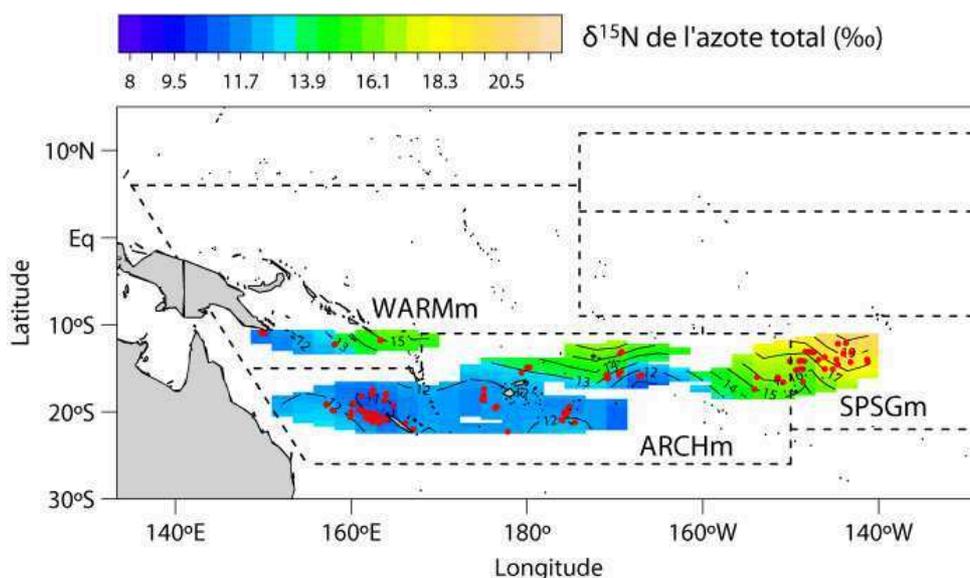


Figure 2.9. Isoscape de la signature de $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total du muscle de thons germons capturés dans le Pacifique centre-ouest. Les ronds rouges correspondent aux lieux de captures.

La valeur moyenne de niveau trophique estimée à partir du $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total est de $4,9 \pm 0,9$ sur l'ensemble de la zone étudiée. Cependant, entre 12°S et 25°S , les thons germons ne présentent pas de variation spatiale de niveau trophique (Figure 2.10). Ces résultats sont en accord avec les thons obèses et jaunes qui ne présentent pas de variation spatiale longitudinale à 15°S entre l'ARCHm et SPStm, zone dans laquelle la profondeur de la thermocline varie peu. Williams et al. (2015) ont observé peu de différence entre les thons germons de Nouvelle-Calédonie ($\sim 170^\circ\text{E}$) et des îles Tonga ($\sim 175^\circ\text{W}$) en termes de profils verticaux et de contenus stomacaux. Dans leur étude, la plus grosse différence de régime alimentaire était observée en Nouvelle-Zélande où les thons germons occupent majoritairement les eaux de surface.

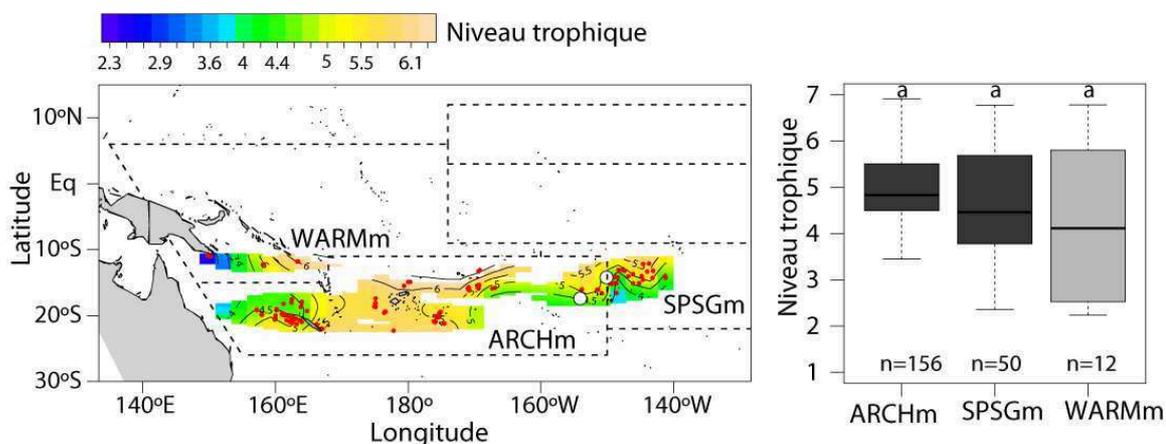


Figure 2.10. Niveau trophique des thons germons du Pacifique centre-ouest, estimé à partir du $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total. Les ronds rouges et blancs correspondent aux lieux de captures des échantillons analysés en $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total et en $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés, respectivement.

La comparaison des variations spatiales de niveau trophique estimé par le $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total et par le $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés ne montre pas de différence (Figure 2.11). Cependant, bien que des acides aminés aient pu être analysés dans 2 régions différentes (ARCHm et SPSGm), la distance géographique qui les sépare reste faible par rapport aux autres espèces analysées. Toutefois, les 2 méthodes indiquent des niveaux trophiques différents en termes de valeur absolue, cette différence peut être en partie liée aux valeurs des facteurs d'enrichissement utilisées dans le calcul du niveau trophique.

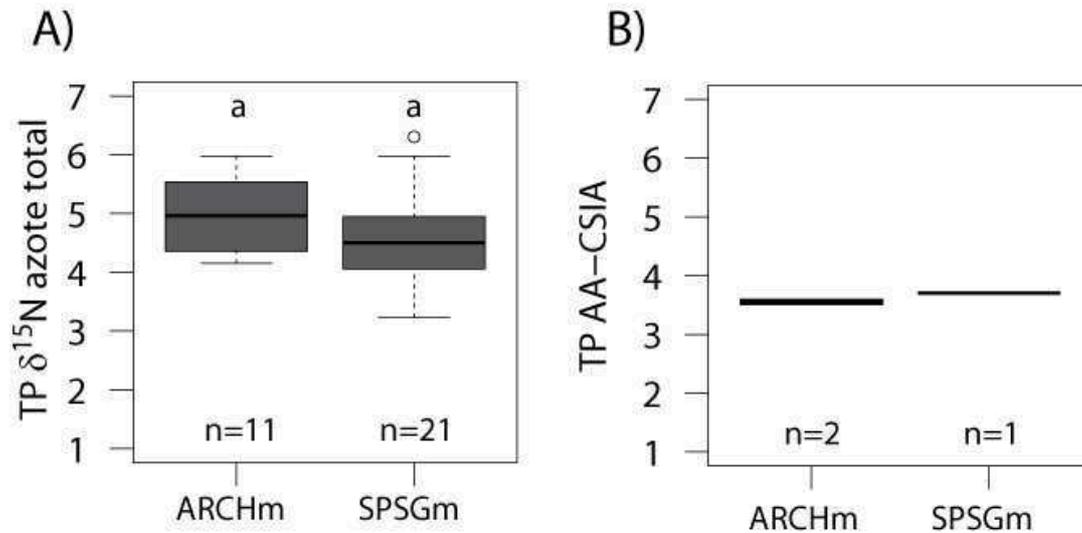


Figure 2.11. Comparaison des niveaux trophiques (TP) de thons germons capturés dans différentes régions du Pacifique centre-ouest estimés à partir du $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total (A) et du $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés (AA-CSIA) (B).

Corrigendum

Dans la suite de cette thèse, la profondeur de l'isotherme 12°C (d12, obtenue ultérieurement dans la chronologie de cette thèse) sera préférée comme proxy de l'habitat vertical des thons pour les analyses concernant les variations de mercure total. La d12 ou l'isotherme 20°C (thermocline), ou une autre isotherme intermédiaire, peuvent être utilisées indifféremment comme proxy de l'habitat vertical, sachant que la d20 semble être plus proche de l'habitat des thons jaunes et la d12 plus proche de celui des thons obèses (Evans et al., 2008; Schaefer et Fuller, 2010; Fuller et al., 2015). Leurs variations spatiales diffèrent légèrement avec un patron plus marqué est-ouest (à 20°S) pour la d12 que pour la d20 (Annexe 2.1).

Concernant le chapitre II et l'effet sur le niveau trophique, globalement, le comportement entre d12 ou d20 et le niveau trophique des thons ne varie pas (Figure 2.12). Les niveaux trophiques les plus élevés sont généralement retrouvés dans les régions où la d20 et la d12 sont les plus profondes. La d12 explique 34,2% de la variabilité du niveau trophique des thons obèses contre 32,6% pour la d20. Pour les thons jaunes, la d12 explique 13,6% de la variabilité du niveau trophique contre 19,0% pour la d20.

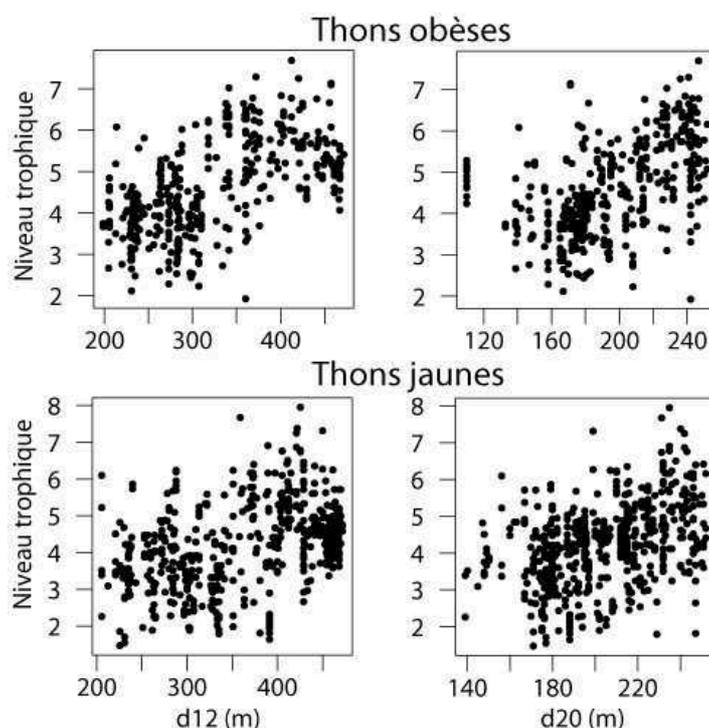


Figure 2.12. Augmentation du niveau trophique des thons obèses et jaunes du Pacifique centre-ouest en relation avec l'approfondissement de l'isotherme 12°C (d12) et 20°C (d20).

Chapitre III.

Variations spatiales des concentrations en mercure du muscle des thons du Pacifique centre-ouest

Chapitre III. Variations spatiales des concentrations en mercure du muscle des thons du Pacifique centre-ouest

La première partie de ce chapitre sera soumise à Environmental Science and Technology.

Les prédateurs marins pélagiques bioaccumulent le monométhylmercure (MMHg) principalement par voie alimentaire. Les concentrations en MMHg accumulés dans le muscle de ces prédateurs peuvent atteindre de très fortes valeurs dépassant les valeurs réglementaires limites fixées pour la vente des produits de la mer par les institutions locales et représenter un risque sanitaire pour leurs consommateurs (en particulier pour les femmes enceintes et les jeunes enfants). Malgré plus de 25 années de recherche sur le mercure (Hg), la chaîne de processus depuis la formation du MMHg dans la colonne d'eau, son assimilation dans les premiers maillons trophiques et sa dynamique trophique le long de la chaîne alimentaire est encore bien mal connue. Ces questions sont d'actualité du fait de la ratification de la Convention de Minamata qui vise à mettre en place des programmes de biosurveillance du Hg à large échelle dans un contexte de régulation des émissions de Hg anthropique vers l'atmosphère qui ont une influence sur les niveaux en Hg dans les couches superficielles des océans. Pour la première fois, les niveaux de concentration en mercure total (HgT, proxy du MMHg) dans le muscle de 944 thons de trois espèces différentes (thons obèses, germons et jaunes) ont été recensées dans le Pacifique centre-ouest (WCPO), zone qui comptabilise plus de la moitié des captures industrielles mondiales. Ces concentrations ont été confrontées à différents facteurs biologiques, écologiques et environnementaux pour mieux comprendre les patrons inter-espèces et régionaux de bioaccumulation du MMHg chez les prédateurs du WCPO. Pour chacune des trois espèces, la longueur, et par extension l'âge, s'est avéré être un facteur influençant significativement les concentrations en MMHg à l'échelle individuelle. Après correction de l'effet de la taille, chaque espèce présente un patron spatial de HgT assez similaire mais d'amplitude différente. Les thons obèses sont caractérisés par les plus fortes concentrations de HgT (toutes régions confondues) ainsi que des concentrations 3 fois plus élevées dans le sud-ouest Pacifique ($\sim 0,750 \text{ mg.kg}^{-1}$, masse humide, pour un thon de 100 cm)

par rapport à la zone ouest-équatoriale du Pacifique ($\sim 0,250 \text{ mg.kg}^{-1}$). Les thons jaunes sont caractérisés par les concentrations de HgT les plus faibles et des variations spatiales moins marquées avec facteur $\sim 1,5$ entre le sud-ouest Pacifique ($\sim 0.150 \text{ mg.kg}^{-1}$) par rapport à la zone ouest-équatoriale du Pacifique ($\sim 0.090 \text{ mg.kg}^{-1}$). Les thons germons sont caractérisés par des concentrations intermédiaires comparées aux 2 autres espèces et présentent un gradient latitudinal dans la région où ils ont été capturés avec $\sim 0,400 \text{ mg.kg}^{-1}$ dans le sud-ouest Pacifique et $0,300 \text{ mg.kg}^{-1}$ autour de 12°S .

Par l'utilisation de modèles additifs généralisés, il en ressort que la profondeur de l'isotherme 12°C (d12), utilisée comme proxy de l'habitat vertical des thons, est le paramètre qui influence le plus la concentration en HgT ajustées à la taille. Ainsi, les concentrations les plus élevées sont retrouvées dans des régions où la d12 est la plus profonde, c'est-à-dire au sud-ouest du WCPO. Par ailleurs, le niveau trophique estimé à partir du $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total influence aussi significativement les concentrations en HgT des thons obèses, mais il est difficile de déconvoluer son effet propre par rapport à celui de la d12 (profondeur d'habitat) car ils sont corrélés entre eux (cf. chapitre II). Un approfondissement de la profondeur de plongée reporté pour les thons obèses au sud-ouest du WCPO leur permettrait de se nourrir sur des proies mésopélagiques à un plus haut niveau trophique. Cette augmentation du niveau trophique peut être perçue comme une élongation de la chaîne alimentaire à laquelle appartient les thons obèses pouvant aboutir à une augmentation du MMHg par bioamplification. Cependant, indépendamment du niveau trophique, une alimentation sur des proies mésopélagiques potentiellement plus concentrées pourrait exposer un prédateur à un réservoir de MMHg assimilé en profondeur à la base des chaînes alimentaires.

L'analyse des isotopes stables du Hg dans le réseau trophique pélagique autour de la Nouvelle-Calédonie, dans la région ARCHm, confirme les précédents travaux de l'équipe de Blum et al. (2013) qui montrent en particulier une diminution importante du fractionnement indépendant de la masse (MIF) des isotopes stables du Hg en fonction de la profondeur d'habitat de différents prédateurs et proies. Ce patron vertical reflète le gradient de photodéméthylation du MMHg dans la colonne d'eau en fonction de la profondeur, avant son incorporation à la base des chaînes alimentaires. Ainsi, parmi les trois espèces de thons étudiées, les concentrations en HgT les plus élevées sont retrouvées chez les thons obèses dont les signatures MIF sont les plus faibles et l'habitat vertical le plus important. L'analyse spatiale à large échelle des isotopes stables du Hg pour une sélection d'échantillons de 60

thons obèses et 56 thons jaunes, confirme que les échantillons collectés dans la partie ouest-équatoriale ont des signatures isotopiques différentes en fractionnement dépendant de la masse (MDF), par rapport aux échantillons prélevés dans la partie sud du WCPO. De façon plus surprenante, les signatures en MIF pour les thons obèses et jaunes entre ces 2 grandes régions sont assez homogènes pour chacune des 2 espèces et ne montrent pas de patrons géographiques marqués qui traduiraient des variations spatiales de profondeur de plongée. La signature isotopique en MDF semble mieux discriminer les variations régionales de concentrations en MMHg pour les thons obèses et jaunes, malgré des signatures en MIF assez proches qui ne permettent pas de mettre en évidence la variation latitudinale de profondeur d'habitat pour les thons obèses.

De façon complémentaire, les profils de concentration en méthylmercure au sud-ouest de notre zone d'étude (Nouvelle-Calédonie, Fidji, Tonga) obtenus dans le cadre la mission OUTPACE permettent de mettre en évidence la présence d'une production non-négligeable de MeHg dans la zone épipélagique de la colonne d'eau (0-200m), en plus de la zone de production plus profonde (500-600 m) où les processus suboxiques de méthylation issus de la reminéralisation de la matière organique opèrent. Cette production additionnelle permettrait d'expliquer les concentrations plus élevées pour les thons germons et jaunes pour lesquels l'augmentation de l'habitat vertical dans cette région par rapport à l'équateur n'a pas été démontrée. La photodégradation issue d'une source de méthylmercure produite en subsurface en quantité relativement importante, permet d'expliquer la signature en MIF plus importante qu'attendue pour les thons obèses dans l'ARCHm, où il occupe un habitat plus profond par rapport à la WARMm, où seule une production de MeHg en profondeur au niveau de la zone de reminéralisation de la matière organique est documentée (Munson et al., 2015; Kim et al., 2016).

Les fortes variations spatiales de HgT observées dans le WCPO semblent donc être la résultante de variations d'habitat vertical, de niveaux trophiques variables et d'une dynamique de production de MMHg différente.

**Spatial analysis of mercury levels in commercial pelagic tunas from the Western and
Central Pacific Ocean**

Patrick Houssard^{1,2*}, David Point³, Laura Tremblay-Boyer⁴, Valérie Allain⁴, Christophe E. Menkes⁵, Jeremy Masbou³, Anabelle P. Baya³, Christelle Lagane³, Yves Letourneur², Anne Lorrain¹

* corresponding author, E-mail: patrick.houssard@ird.fr; david.point@ird.fr

¹Institut de Recherche pour le Développement (IRD), LEMAR - UMR 6539 (UBO, CNRS, IRD, IFREMER), BP A5, 98848 Nouméa cedex, New Caledonia

²Université de la Nouvelle-Calédonie, LIVE - EA 4243, LabEx « Corail », BP R4, 98851 Nouméa cedex, New Caledonia

³Observatoire Midi-Pyrénées, GET, UMR CNRS 5563 / IRD 234 / Université Paul Sabatier Toulouse 3, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

⁴Pacific Community, Oceanic Fisheries Programme, BP D5, 98848 Nouméa, New Caledonia

⁵IRD / Sorbonne Universités (UPMC, Université Paris 06) / CNRS / MNHN, LOCEAN – UMR 7159, BP A5, 98848 Nouméa, New Caledonia

Abstract

Open ocean top predators bioaccumulate large quantity of monomethylmercury (MMHg) sometimes exceeding consumption guidelines and representing a potential threat to human consumers. MMHg variations among and between species mainly result from size (age), trophic ecology and *in-situ* dissolved MMHg. Understanding MMHg pathways from its formation to its bioaccumulation at the end of marine food webs and their spatial variations is critical to anticipate how MMHg levels in pelagic fish will evolve in the context of increasing anthropogenic mercury emissions and oceanic global changes. Total mercury (HgT) concentrations, as a proxy for MMHg, were measured in 944 muscle tissues of 3 tuna species (bigeye, yellowfin and albacore) within the western and central Pacific Ocean. After accounting for fish fork length, all tuna species demonstrated consistent HgT spatial variations. Highest concentrations were observed for bigeye tuna which displayed the largest spatial variation with, on average, a 3-fold increase between the western equatorial Pacific and the southwest Pacific. Yellowfin tuna, with the lowest HgT concentrations, showed a 1.5-fold increase southward. Finally albacore, also displayed a 1.5-fold southward increase. Using generalized additive models, spatial variations of HgT in tuna muscle were found to be explained by the depth of the 12°C isotherm, sea-surface temperature and trophic position. However co-linearity between trophic position and the depth of the 12°C isotherm do not allowed us to decipher the drivers of those variations. Our results however suggested that tuna HgT concentrations increase with increasing vertical habitat in the WCPO. Further studies on *in-situ* dissolved MMHg levels across the same geographical space are needed to see if differences in mercury sources and/or methylation yields may confound these effects.

Keywords: Total mercury; bigeye tuna; albacore tuna; yellowfin tuna; vertical habitat; trophic position.

III.1. Introduction

Mercury (Hg) is a global contaminant of major concern (UNEP 2013). Mercury has a tendency to be naturally converted into the potent neurotoxic organometallic compound, monomethylmercury (MMHg). This toxin is characterized by strong bioconcentration properties at the base of marine food webs, and further biomagnification along marine food chains (Jernelöv et al., 1971; Pickhardt and Fisher, 2007; Choy et al., 2009). Human exposure to MMHg is mainly associated with marine fish consumption (Mahaffey et al., 2004; Sunderland, 2007). In the atmosphere, gaseous Hg forms represent a combined contribution of Hg originating from natural sources (e.g., geogenic emissions, soils, oceans evasion) and from anthropogenic origin mainly associated with the energy-industrial sector (Selin, 2009; Sun et al., 2013, 2014). Atmospheric deposition is the main inorganic Hg input for remote open-ocean locations (Mason et al., 1994; Selin, 2009). Since the industrial revolution, rising anthropogenic Hg emissions are thought to account for most of the Hg increase in surface and intermediate ocean waters (Lamborg et al., 2014).

Once deposited, inorganic Hg has a tendency to merge with the natural oceanic carbon cycle leading to the formation of MMHg. Sulfate-reducing bacteria (Compeau and Bartha, 1985; Benoit et al., 2001; Ranchou-Peyruse et al., 2009), and other anaerobic microorganisms hosting specific-methylation genes have been identified as possible methylators (Gilmour et al., 2013; Parks et al., 2013b) in oceanic deep oxygen minimum zone where organic matter remineralization rates are the highest (Mason and Fitzgerald, 1990; Sunderland et al., 2009; Heimbürger et al., 2010; Cossa et al., 2011). This genetic sequence was however rarely found in pelagic marine water column metagenomes (Podar et al., 2015). This hints at possible other unknown biotic, and/or overlooked abiotic pathways. These unknown mechanisms might be at play in oxic surface waters where Hg methylation has also been observed recently (Monperrus et al., 2007; Lehnerr et al., 2011).

Oceanic food webs have been observed to biomagnify efficiently oceanic MMHg baseline production, leading up to a proportion of more than 90% of total Hg (HgT) in pelagic fish (Jernelöv et al., 1971; Bloom, 1992; Cabana and Rasmussen, 1994). MMHg levels in ocean predators located at the top of the marine food webs (e.g., tunas, billfishes) often exceed food safety (Cai et al., 2007; Chen et al., 2007; Storelli et al., 2002). Despite relatively high MMHg concentrations, several studies also documented that MMHg concentration levels exhibit strong variability within and among top predators species (Kojadinovic et al., 2006; Ordiano-Flores et al., 2011; Chen et al., 2014). Differences in MMHg levels in pelagic fishes also exist

among ocean basins (Kojadinovic et al., 2006; Ferriss and Essington, 2011; Chen et al., 2014). This suggests that a complex interplay of different layered effects such as age/size, trophic position, foraging habitat use, differences of *in-situ* MMHg production, and/or various Hg sources governs Hg levels pelagic top predators (Cabana and Rasmussen, 1994; Trudel and Rasmussen, 2006; Choy et al., 2009; Senn et al., 2010; Ferriss and Essington, 2011; Blum et al., 2013).

Improving our fundamental knowledge on how to trace, discriminate and quantify the extent of the different biogeochemical, ecological and physical factor contributing to MMHg levels in pelagic fish is thus of particular importance. This information represents a milestone to further anticipate how MMHg levels in pelagic fish stocks will evolve in the context of increasing anthropogenic Hg emissions, but also with oceanic global changes (e.g., warming, acidification, and deoxygenation) (Bopp et al., 2013) that may influence MMHg biogeochemistry, but also top predators foraging ecology (Olson et al., 2014).

Tuna fisheries from the Western and Central Pacific Ocean region (WCPO) account for more than half of the world tuna catches in 2009, representing a landing value of 4 billion US dollar (Bell et al., 2011). Tropical tunas also represent the main protein source for the native communities living in this region (Bell et al., 2015). This region far away from any major anthropogenic Hg exhibits very strong geographical gradients in surface temperature, water column stratification, primary production, and nutrients regimes. These gradients are known to influence tuna fish foraging behavior and ecology (Houssard et al., 2017). The WCPO region thus represents a unique open research laboratory to document the effects and interplay between the physical, biogeochemical and ecological factors that govern MMHg levels in tuna.

The main objectives of this study were to (i) spatialize Hg concentrations levels in three commercial tuna fish species: bigeye (BET, *Thunnus obesus*), albacore (ALB, *Thunnus alalunga*) and yellowfin (YFT, *Thunnus albacares*) tuna in the WCPO, and from which trophic position information is available (Houssard et al., 2017), (ii) investigate how the different physical, biogeochemical and ecological gradients influence tuna HgT spatial distribution and interspecific differences, and (iii) establish a large-scale generalized additive model (GAM) predicting HgT levels for different tuna species in the WCPO.

III.2. Material and Methods

Tuna sample collection. White muscle tissue samples ($n = 944$) were collected from 364 BET, 417 YFT and 163 ALB within the WCPO between 2001 and 2016. Sample collection was performed onboard commercial fishing boats (purse seine and longline) by trained scientific observers. Fork length (FL) was measured to the nearest cm for each tuna and white muscle samples were collected. Average Tuna FL was 91 ± 31 cm (range: 31-175 cm), 94 ± 7 cm (65-106 cm) and 111 ± 26 cm (43-160 cm) for BET, ALB and YFT, respectively. Samples were frozen onboard and were kept at -20°C until being freeze-dried prior to analyses.

Study area. The tropical portion of WCPO from where our samples originates covers mainly all the Pacific island countries and territories, from Marshall islands in the north to New Caledonia in the south, and from Papua New Guinea in the west to Pitcairn Islands in the east. Tuna fish were captured from 145°E to 128°W and from 10°N to 26°S (Figure 3.1). This vast region is highly dynamic and presents large variations in vertical stratification, currents, nutrients regimes and primary production. This region is mainly divided into 4 main biochemical regions defined by different nitrogen biochemistry at the base of marine food webs defined in Houssard et al. (2017) and modified from Longhurst (2007) (Figure 3.1). The archipelagic deep basins modified biochemical region (ARCHm) is characterized by large islands, oceanic trenches and local upwelling due to deflection of currents around the islands (Bell et al., 2011). Vertical stratification in ARCHm region is limited with an extended mixed layer, deep thermocline/oxycline and enhanced dinitrogen fixation contributing significantly to primary production (Campbell et al., 2005; Moisander et al., 2010; Shiozaki et al., 2014). Warm pool modified biochemical region (WARMm) is characterized by high sea surface temperatures and a highly stratified water column. Primary production in this region is mainly based on regenerated nitrogen (Le Borgne et al., 2011). The equatorial undercurrent flows bellow the thermocline toward the east. On the eastern part of WCPO, Pacific equatorial divergence biochemical region (PEQD) is characterized by a strong upwelling fueling lots of nutrients from the equatorial undercurrent up to the surface. PEQD displayed the highest primary production of WCPO which rely on non-dinitrogen fixers (Chavez et al., 1990). Finally, south Pacific subtropical gyre modified biochemical region (SPSGm) is characterized by ultra-oligotrophic waters, deep thermocline and primary production based mainly on nitrate although dinitrogen fixation occurs but at a lesser extent than in ARCHm (Shiozaki et al., 2014).

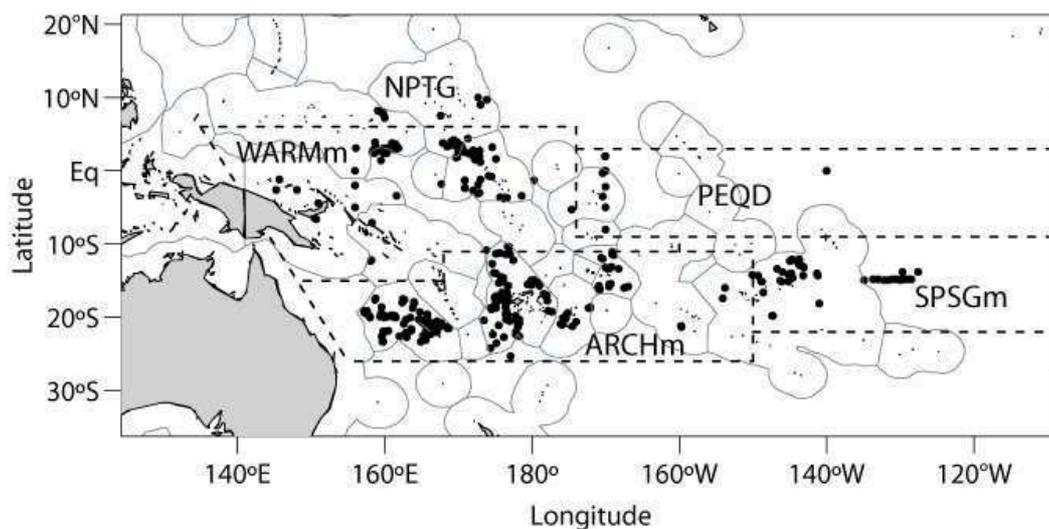


Figure 3.1. Tuna sampling locations for HgT analyses (black dots). Black dashed lines delineate different biochemical region defined by Houssard et al. (2017) and modified from Longhurst (2007): Warm Pool modified (WARMm), Pacific Equatorial Divergence (PEQD), Archipelagic Deep Basins modified (ARCHm), North Pacific Tropical Gyre (NPTG). Grey dotted lines represent the exclusive economic zones.

Tuna HgT and MMHg analysis. Total mercury concentration (HgT) was measured on freeze-dried homogenized samples by thermal decomposition, gold amalgamation and atomic absorption detection (DMA-80, Milestone) using similar conditions documented elsewhere (Jeremy Masbou et al., 2015). Measurements accuracy was checked against different biological standard reference material (i.e., Tort 2: $0.270 \pm 0.060 \text{ mg.kg}^{-1}$, Tort 3: $0.292 \pm 0.022 \text{ mg.kg}^{-1}$, Dolt4: $2.580 \pm 0.220 \text{ mg.kg}^{-1}$ and IAEA 436: $4.190 \pm 0.360 \text{ mg.kg}^{-1}$) covering a wide Hg concentration range. All concentrations are reported in wet-weight after applying a moisture content correction factor of 3.3 ± 0.3 , estimated from a subset of 14 tuna samples basis.

MMHg contents were determined on freeze-dried homogenized material using a selective extraction method followed by cold-vapor atomic fluorescence spectroscopy determination using the analytical conditions detailed elsewhere (Masbou et al., 2013). Measurements accuracy was checked against different biological standard reference material (Tort 2: $0.152 \pm 0.013 \text{ mg.kg}^{-1}$ and Dolt4: $1.330 \pm 0.120 \text{ mg.kg}^{-1}$). Mercury speciation analysis performed on a subset of 21 BET and 39 YFT samples showed that MMHg accounted for $91 \pm 10\%$ and $93 \pm 7\%$, respectively. Mercury total concentrations in tuna fish muscle were then used as a surrogate value of MMHg content.

Statistical analysis. To assess and explain tuna HgT variation, we used generalized additive models (GAM) which is a semi-parametric approach that is able to extract flexible

non-linear features in the data through a function of non-parametric smooth functions (Hastie and Tibshirani, 1990). In this study all the GAM were fitted with the `gam()` function using the “`mgcv`” package (Wood, 2006) in R (R Core Team, 2016). Species-specific spatial HgT contour maps were built by fitting two dimensional thin plate regression to every location of capture using the structure $s(\textit{longitude}, \textit{latitude})$. To facilitate the spatial description, we divided the WCPO into different biochemical regions defined in Houssard et al. (2017) and based on particulate organic matter $\delta^{15}\text{N}$ spatial variation. In order to correctly assess tuna HgT spatial variation, we elected to do the modeling in different steps. First, as our sampling in terms of fish FL was uneven in space, HgT concentrations were size-normalized. Tuna HgT concentrations were log-transformed and $\log\text{HgT}\sim\text{FL}$ relationships were fitted to every species using power law relationships $\text{LogHgT}=a \times (\text{FL}-b)^c$. Second, we extracted the model residuals and used those as the response variable in species-specific GAM using ecological (tuna trophic position) and environmental explanatory variables separately to see which variable explained most of the residual variation in HgT on its own. Third, best GAM were built on the residuals by selecting explanatory variables minimizing the generalized cross-validation (GCV) criterion (Wood, 2006). Explanatory variables were fitted with thin-plate regression splines and a low spline complexity (knot = 3) to reduce over-fitting. Tuna trophic position (TP) was estimated using tuna and particulate organic matter bulk $\delta^{15}\text{N}$ values (see methods in Houssard et al., 2017; Figure 3.S2). Environmental variables included sea surface temperature (SST in °C), net primary production (NPP in $\text{mg C. m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), the depth of the 12°C isotherm (used as a proxy for tuna habitat, referred to as “d12” in m) were predicted to every sample capture location. For each tuna sample location, these oceanographic variables were averaged over a one year period preceding the capture date to take into account muscle Hg turnover rate in tuna. Muscle Hg half-life of one year is commonly found for both Hg isotopes and mercury elimination in a variety of fishes including Pacific bluefin tuna (Jarvenpaa et al., 1970; Ruohtula and Miettinen, 1975; Amlund et al., 2007; Kwon et al., 2016).

Once best fitted GAM were selected on our data, we used these models to predict tuna HgT concentrations in a larger area and compared our predictions to published data from Ferriss and Essington (2011) and Blum et al. (2013).

III.3. Results and Discussion

Mercury levels: Interspecific and intraspecific patterns. Total Hg concentrations (mean \pm SD) in tuna muscle samples from the WCPO region were different among the three species investigated in this study, decreasing in the following order BET (0.430 ± 0.480 mg.kg⁻¹) > ALB (0.318 ± 0.156 mg.kg⁻¹) > YFT (0.171 ± 0.165 mg.kg⁻¹). Large variations in HgT concentrations were also observed among individual samples of the same tuna fish species, ranging between 0.005-2.865 mg.kg⁻¹ for BET, 0.053-1.389 mg.kg⁻¹ for ALB and 0.016-1.531 mg.kg⁻¹ for YFT. These concentration levels and ranges indicates that 11%, 1.2% and 0.5% of BET, ALB and YFT tuna samples, respectively, exhibit HgT concentrations exceeding the food safety guidelines (1 mg.kg⁻¹, wet weight; US FDA, 2006; WHO, 2008). Highly concentrated individuals were predominantly longer than 100 cm.

Over the whole study area every tuna species exhibited consistent spatial HgT variations (Figure 3.2). BET demonstrated the largest spatial variation with, on average, a 5-fold increase from the low HgT concentrations (<0.150 mg.kg⁻¹) in the western equatorial Pacific (WARMm and PEQD) raising northward and southward towards NPTG and ARCHm regions, respectively, to exceed 0.500 mg.kg⁻¹. ALB which has a narrower latitudinal spatial distribution showed, on average, a ~1.5 order of magnitude difference with highest concentrations south of 15°S (~0.350 mg.kg⁻¹) and lowest (~0.250 mg.kg⁻¹) for the few samples north of 15°S. Finally YFT HgT distribution is consistent with the southern increasing trend observed for BET and ALB, although the concentration gap is much more reduced, ranging between ~0.100 mg.kg⁻¹ in the western equatorial Pacific (WARMm and PEQD) up to 0.200 mg.kg⁻¹ at the most southern part of the ARCHm province and in the eastern part of the SPSGm province.

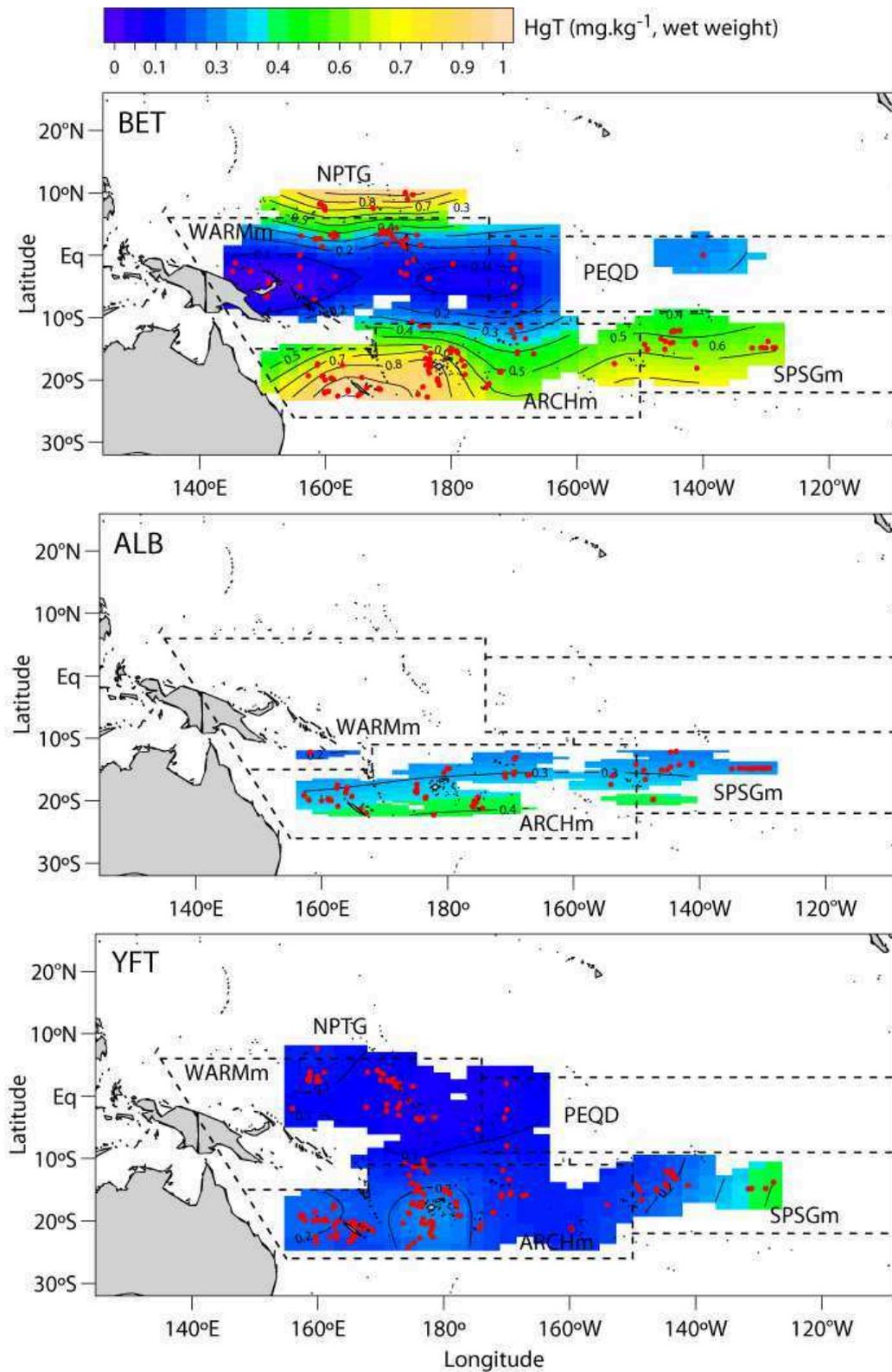


Figure 3.2. Average spatial variations in total mercury (HgT) observed for bigeye, albacore and yellowfin tuna white muscle captured in the Western and Central Pacific Ocean. All dots correspond to samples analyzed for total mercury concentration. Black dashed lines delineate the different biochemical regions defined in Houssard et al. (2017).

Tuna FL was found to be the primary factor driving HgT concentrations explaining 76.8% and 41.5% of the total muscle HgT variation for BET and YFT, respectively (Figure 3.3A). This factor only explained 1.5% of ALB HgT variation given the limited FL range sampled for this species. As largely documented, since MMHg is assimilated at a higher rate than its elimination in marine fishes' muscle, HgT is expected to increase with fish age/size (Amlund et al., 2007). With the same spatial coverage and FL range, BET and YFT displayed different logHgT~FL slopes suggesting species-specific HgT bioaccumulation differences between these two species. Fish FL however do not totally explain tuna HgT variations, which imply that the remaining tuna HgT variation is explained by other factors potentially linked to the location of capture.

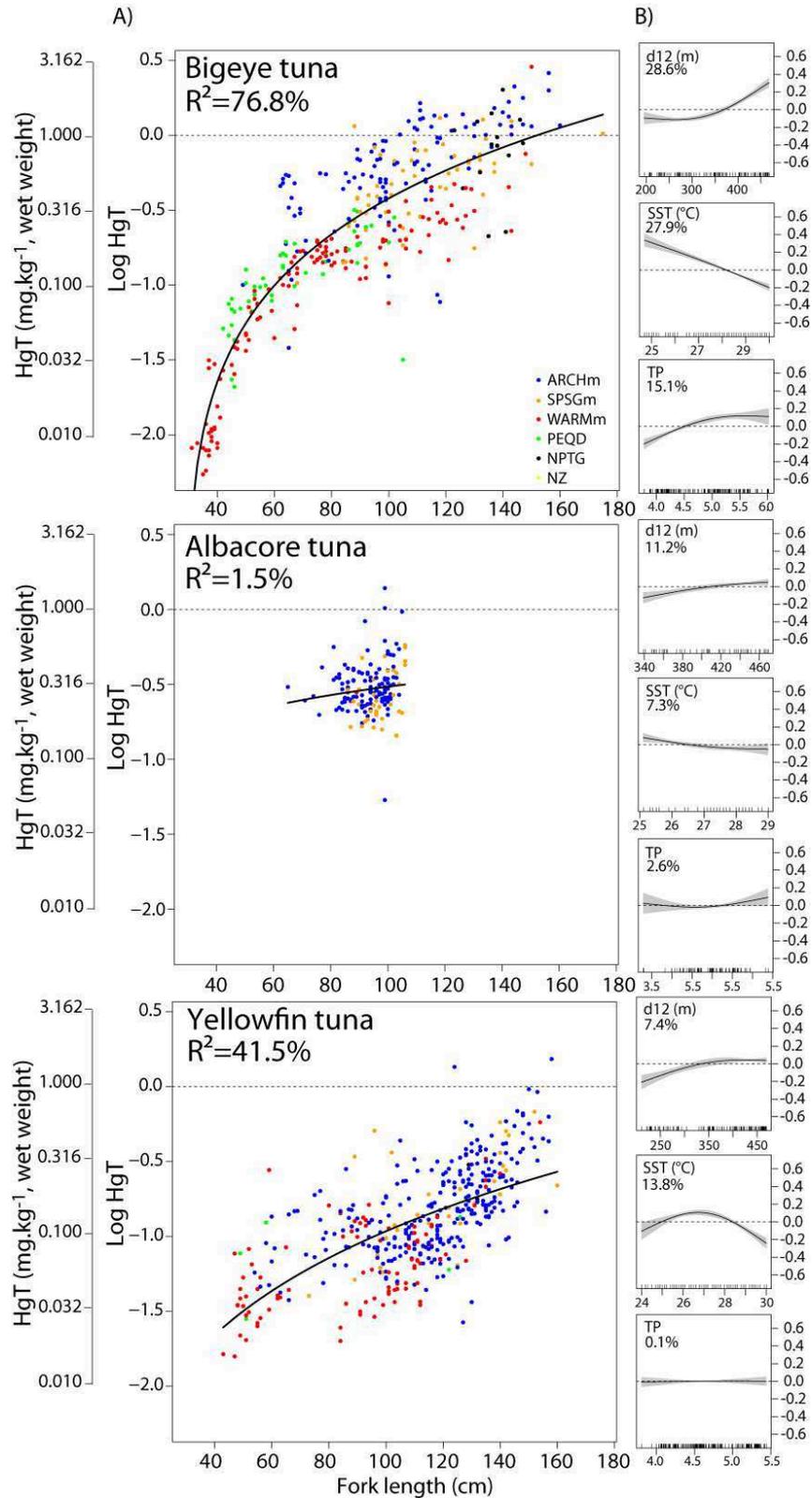


Figure 3.3. Power law Relationships between logHgT and fish fork length for bigeye, albacore and yellowfin tuna (A). Colors represent different biochemical regions defined in Houssard et al. (2017) and black dashed lines correspond to the safety limit guidelines of 1 mg.kg⁻¹ (US FDA, 2006; WHO, 2008). Residuals from these relationships were then expressed as a function of different explanatory variables taken separately using generalized additive models (B). Percentage of variation explained by power law relationships and by explanatory variables on residuals are mentioned.

Tuna normalized HgT concentrations spatial distribution. Residuals from the logHgT~FL relationships (Figure 3.3A) were spatially interpolated in Figure 3.4A. This unexplained variation around the fitted fish logHgT~FL relationship showed distinct regional patterns. BET individuals generally demonstrated greater, intermediate and lower HgT concentration than predicted based on their FL (residuals) in ARCHm, SPSGm and WARMm, respectively. YFT and ALB demonstrated a latitudinal pattern with individuals having higher HgT concentration than predicted south of 15°S. Once standardized to a fixed length (i.e., 100 cm tuna, Figure 3.4B), BET showed the largest HgT spatial variations with a ~3-fold enrichment between WARMm and ARCHm increasing from 0.250 mg.kg⁻¹ to 0.750 mg.kg⁻¹, respectively and a ~2-fold increase between SPSGm (0.350 mg.kg⁻¹) and ARCHm. ALB showed a somehow similar geographical pattern as BET but of much lower magnitude with a 1.5-fold enrichment towards the southern part of the ARCHm province. Finally YFT also showed a 1.5-fold latitudinal increase in HgT toward the south increasing from 0.100 mg.kg⁻¹ at the equator to 0.160 mg.kg⁻¹ in ARCHm and SPSGm. These HgT geographical trends, not explained by FL suggest that other independent and/or coupled processes such as differences in tuna trophic ecology (TP, foraging habitat) or Hg sources and biogeochemistry might be at play (Cai et al., 2007; Choy et al., 2009; Blum et al., 2013).

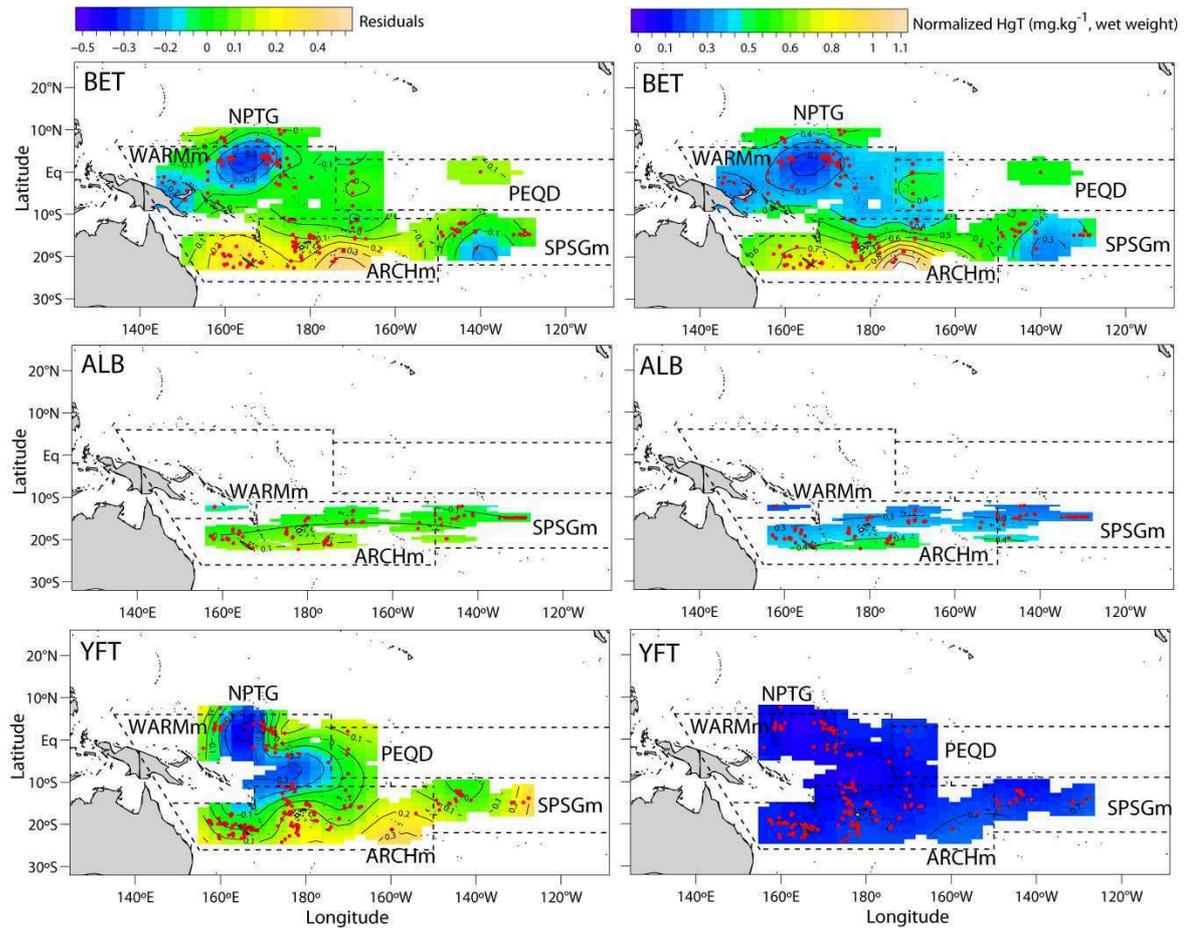


Figure 3.4. Spatial variations in (left) residuals from the $\log\text{HgT}\sim\text{FL}$ relationship, (right) size normalized total mercury (HgT) for bigeye (BET), albacore (ALB) and yellowfin (YFT) tuna white muscle captured in the Western and Central Pacific Ocean. To account for size effect, values are reported for 100 cm tunas. Red dots correspond to tuna samples analyzed in total mercury and black dashed lines delineate different biochemical regions defined in Houssard et al. (2017).

Drivers of tuna muscle HgT spatial variation. The WCPO region is characterized by strong biogeochemical and physical gradients that influence tuna distribution and foraging ecology (Figure 3.S1; Bell et al., 2011; Olson et al., 2016; Houssard et al., 2017). A GAM was used to investigate whether left-over variation from the $\log\text{HgT}\sim\text{FL}$ relationship could be linked to key environmental variables representatives of tuna habitat, as well as tuna trophic position which also varies within the WCPO region independently of size (Houssard et al., 2017). d12 was, on its own, the most effective explanatory variable for BET and ALB, explaining 28.6% and 11.2% of the $\log\text{HgT}\sim\text{FL}$ residuals, followed by SST which contributed to 27.9% and 7.3% (Figure 3.3B, Table 3.2). In the case of YFT, d12 accounted to 7.3% of the $\log\text{HgT}$ residuals variability, while SST contributed to 13.9% individually. Tuna TP estimates accounted for 15.1%, 2.6% and 0.1% of Hg residual values for BET, ALB, and YFT respectively. The best GAM included d12 and SST for both BET and YFT, and SST for ALB, explaining 32.8%, 11.2% and 16.9% of the residual variation for the $\log\text{HgT}\sim\text{FL}$ relationship.

These results indicate that physical oceanography and in particular the temperature structure within the WCPO region significantly influence tuna HgT concentration at large scale. However, tuna TP remain correlated with d12 and SST, especially for bigeye. This might explain why tuna TP on its own explained some of the variation in BET HgT residuals and, then, was not significant in the best model that also included d12 and SST.

In parallel, no clear trend between TP and HgT was observed for ALB and YFT. However, this does not preclude the role of TP in our HgT spatial variations. First, TP are partially linked to habitat use and to d12 (Houssard et al., 2017), which explain the lower % explained by this variable as GAM are not the best tool to assign significance between collinear variables. Secondly, our individual TP estimates are not perfect. TP estimates gave reasonable TP means estimates by region but, for some cases, unrealistic TP values at the individual scale (see Houssard et al., 2017). Precise assessment of TP is a difficult task, and our analysis can therefore not rule out a major influence of TP (not revealed by the GAM model) on HgT spatial patterns, especially as we did find higher TP in the ARCHm region where the highest HgT occurred. Most of the HgT in the muscles of predators comes from their diet such that predators foraging at higher TP generally display higher HgT concentrations due to biomagnification through trophic transfer (Vander Zanden and Rasmussen, 1996; Hall et al., 1997; Morel et al., 1998). Tuna TP (especially BET) varies spatially within WCPO (Houssard et al., 2017) with higher TP values south of 20°S (ARCHm and SPSTGm) compared to the equator (WARMm, PEQD). Depending on temperature and oxygen, deep dwelling tuna species such as BET and ALB can display different vertical foraging strategies (Fuller et al., 2015; Williams et al., 2015; Olson et al., 2016). South of 15°S, the deepening of the thermocline could enable BET to forage deeper and thus on preys with higher TP (Houssard et al., 2017), and should therefore explain part of the highest HgT found in BET tuna muscles.

Table 3.2. Results from generalized additive models explaining total mercury (HgT) in bigeye (BET), albacore (ALB) and yellowfin (YFT) tuna muscle. The effect of physical variable that may impact tuna vertical habitat (d12), sea surface temperature (SST), foraging ecology (TP), marine productivity (NPP) on tuna HgT spatial variation was investigated separately on the residuals obtained from the log HgT~FL relationship (Figure 3.3). The combined effect was also investigated and only the remaining significant factors that minimize the generalized cross validation criterion (GCV) were kept. Finally the GAM model performance combining the effect of fish fork length (FL) and the best combination of explanatory variable is presented. Each variable was used as a thin-plate regression spline. Estimated degree of freedom (edf), generalized cross-validation criterion (GCV), p value and the variation of the response variable explained by the model (DEV) are reported.

| Species | Response variable | Explanatory variables | edf | DEV(%) | GCV | p value |
|---------|----------------------|-----------------------|------|--------|-------|-------------|
| BET | Residuals(logHgT~FL) | d12 (alone) | 1.96 | 28.6 | 0.051 | <2e-16*** |
| | | SST (alone) | 1.23 | 27.9 | 0.051 | <2e-16*** |
| | | TP (alone) | 1.87 | 15.1 | 0.061 | 5.58e-14*** |
| | | NPP (alone) | 1.35 | 1.5 | 0.070 | 0.098 |
| | | d12+SST | | | 32.8 | 0.048 |
| | logHgT | FL+d12+SST | | 84.4 | | |
| ALB | Residuals(logHgT~FL) | d12 (alone) | 1.56 | 11.2 | 0.025 | 3.5e-04*** |
| | | SST (alone) | 1.53 | 7.3 | 0.026 | 7.1e-03** |
| | | TP (alone) | 1.69 | 2.6 | 0.027 | 0.252 |
| | | NPP (alone) | 1 | 0.1 | 0.028 | 0.675 |
| | | d12 | | | 11.2 | 0.025 |
| | logHgT | FL+d12 | | 12.4 | | |
| YFT | Residuals(logHgT~FL) | d12 (alone) | 1.85 | 7.4 | 0.064 | 5.5e-08*** |
| | | SST (alone) | 1.97 | 13.9 | 0.059 | 7.73e-14*** |
| | | TP (alone) | 1.09 | 0.1 | 0.068 | 0.842 |
| | | NPP (alone) | 1.51 | 0.9 | 0.068 | 0.101 |
| | | SST+d12 | | | 16.9 | 0.058 |
| | logHgT | FL+ SST+d12 | | 51.4 | | |

Our results showed that positive HgT residual values for BET in the ARCHm province are consistent with the deepening of the d12 in this region (~430 m), relative to negative Hg residual values in the SPSGm and WARMm region characterized by a much shallower d12 (~350 m and ~275 m, respectively). Tagging data recorded deepest BET dives in the Coral Sea (ARCHm) than in the rest of WCPO (Evans et al., 2008; Fuller et al., 2015; Houssard et al., 2017), suggesting that a deepening of the d12 creates the conditions of a deeper vertical habitat for BET. Different studies demonstrated enrichment in zooplankton, micronekton and predators HgT linked to foraging depth (Monteiro et al., 1996; Choy et al., 2009; Blum et al., 2013; Gosnell and Mason, 2015) mimicking dissolved methylmercury profiles in the water

column with higher methylmercury concentration at depth, where bacterial methylation occurs at higher rates (Mason and Fitzgerald, 1990; Sunderland et al., 2009; Munson et al., 2015). Using Hg stable isotopes, Blum et al. (2013) demonstrated that the entry point of MMHg in an organism's food chain was related to its foraging depth. Hence, by feeding on deeper prey due to favorable environmental conditions in ARCHm, BET MMHg burden may originate from deeper enriched waters. The higher sensitivity of δ^{12} on HgT residual values in the order $BET > ALB > YFT$ is in good agreement with the relative difference of foraging depth among these three tuna species (Graham and Dickson, 2004; Olson et al., 2016). Since YFT mostly inhabits the upper water column (<150 m), and since ALB occupy a slightly shallower habitat than BET, we hypothesize that they do not benefit as much as BET from the deepening of δ^{12} . This could explain the weaker Hg geographical gradients for ALB and YFT relative to BET over the WCPO region. Higher HgT in the ARCHm region for the three tuna species, close to New Caledonia and Fiji, would then be due to an access to prey of higher TP and mercury content, due to a deeper foraging habitat. However the combined effect of an enhanced Hg methylation in the south part of the WCPO compared to the western equatorial Pacific may not be excluded. Along a latitudinal transect from Hawaii to Samoa, maximum MMHg concentrations in phytoplankton and zooplankton were observed in the equatorial upwelling zone where the highest dissolved MMHg were also measured (Gosnell and Mason, 2015; Munson et al., 2015). In addition, in the eastern Pacific, Ferriss and Essington (2011) found higher HgT concentrations in the same equatorial upwelling zone. Those results highlight the influence of Hg bioavailability at the base of marine food webs on top predator HgT spatial variation.

Complementary investigations using Hg stable isotopes for the same tuna samples and detailed information on MMHg levels and water profiles in the ARCHm province relative to the other provinces would be needed to further address the question of tuna MMHg origin in WCPO and explore other alternative hypotheses.

Tuna HgT prediction. Using our best-GAM (including FL, δ^{12} and SST), we have predicted HgT concentrations on BET and YFT samples from Ferriss and Essington (2011) and Blum et al. (2013). Those samples are mainly distributed along the central and eastern equatorial Pacific, which corresponds mainly to the eastern part of PEQD region and Hawaii (Figure 3.5). For both species, our model underestimated (positive residual values > 0.4) tuna muscle HgT concentrations in the eastern part of the equator. If our model well predict HgT levels in the WCPO and Hawaii where vertical habitat seems to play a crucial role in intra and

inter-specific HgT spatial variation, other process may lead to higher concentrations in the eastern Pacific Ocean. Higher dissolved MMHg have been recorded in this part of the Pacific Ocean and especially in surface waters closed to the American coast (Bowman et al., 2016). Compared to other basins where MMHg maximum concentrations are recorded in subsurface waters (Sunderland et al., 2009; Heimbürger et al., 2010; Cossa et al., 2011; Munson et al., 2015), this higher MMHg concentration in surface waters may benefit to both species independently of their foraging depth.

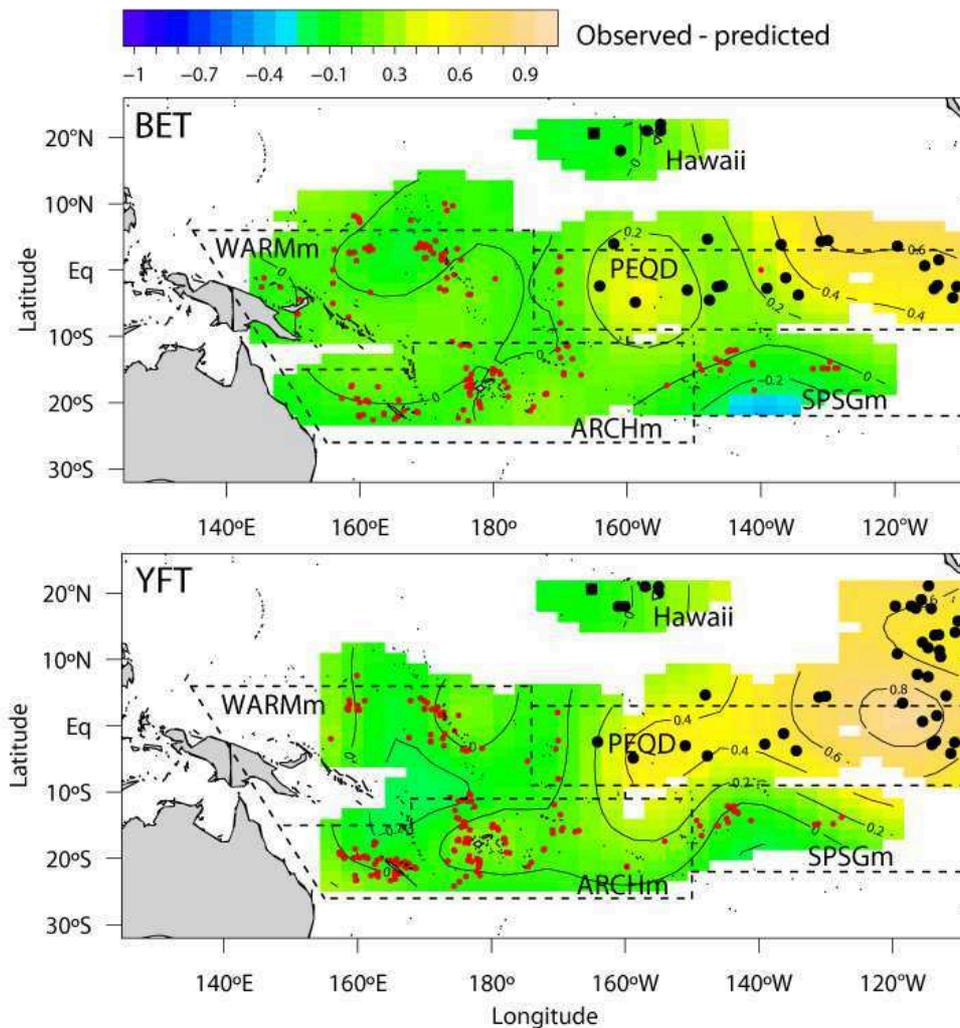


Figure 3.5. Bigeye and yellowfin tuna model evaluation. Red dots represent our samples which were used to create the model. For both species, model included fish fork length, the depth of the 12°C isotherm and sea surface temperature. Black dots and square represents samples from Ferriss and Essington (2011) and Blum et al. (2013), respectively. Black dashed lines delineate different biochemical regions defined in Houssard et al. (2017).

Comparing values from different studies is difficult because of differences in tuna size sampled and HgT units (dry weight vs. wet weight) and since individual data are not always reported (Table 3.S1). Assuming that tuna muscle samples somehow reflect methylmercury levels in their relative ecosystem, interoceanic comparison for BET suggest that differences in

fish FL among studies is mainly responsible for the differences observed in HgT concentrations (Figure 3.6).

On the contrary, much more differences exist for YFT, possibly hinting at significant geographical variations in MeHg levels in the upper epipelagic section of the global ocean (methylation, photochemical demethylation, anthropogenic deposition), and/or variations of ecological behavior among ocean basins.

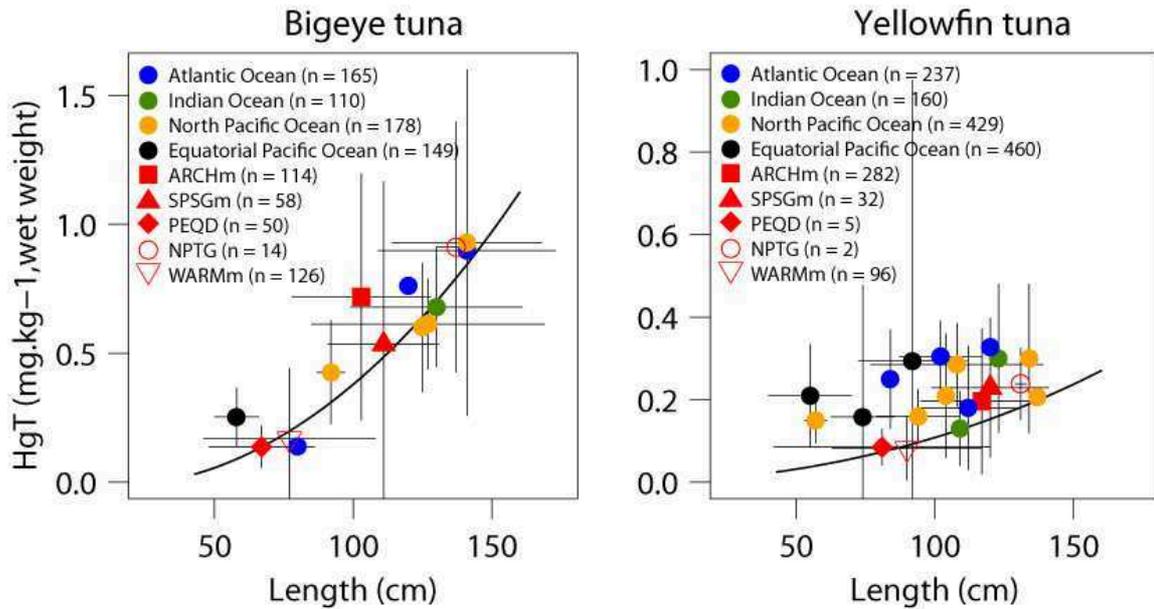


Figure 3.6. Average (\pm SD) HgT concentrations observed on bigeye (BET) and yellowfin (YFT) tuna white muscle in different ocean basins. Black lines represent the power law relationships estimated for our samples collected in the Western and Central Pacific Ocean. WARMm (Warm Pool modified), PEQD (Pacific Equatorial Divergence), SPSGm (South Pacific Subtropical Gyre modified), PNEC (North Pacific Equatorial Counter Current) and ARCHm (Archipelagic Deep Basins modified) refers to different biochemical regions defined in the Western and Central Pacific Ocean.

Acknowledgements

We are grateful to a large team of observers and supervisors from the National Observer Programs of the Pacific Island Countries and Territories and FSM Arrangement Observer Program who collected the tuna samples in the western and central Pacific Ocean. We would like to thank the WCPFC (Western and Central Pacific Fisheries Commission), the SPC tissue banks and New Caledonia marine affairs which gave us access to the tuna samples. Funding was provided from the GOPS, the Pacific Fund VACOPA project and the Government of New Caledonia. PH had a fellowship from the Government of New Caledonia. We thank Bridget E. *Ferriss* and Timothy E. *Essington* who provided tuna HgT values.

Supplementary material

Table 3.S1. Total mercury concentrations (mg.kg⁻¹, wet weight) in bigeye (BET), albacore (ALB) and yellowfin (YFT) tuna muscle from different oceanic regions. Number of samples analyzed (n), fish fork length (FL) and fish weight are mentioned.

| Species | Ocean (site) | n | FL (cm) | Weight (kg) | HgT (mg.kg ⁻¹ , wet weight) | Reference |
|---------|----------------------|-----|-------------------|-------------------------|--|------------------------------|
| | | | mean ± SD (range) | mean ± SD (range) | mean ± SD (range) | |
| | Indian | 110 | 130 ± 31 (53-198) | 41 ± 27 (1-110) | 0.679 ± 0.231 (0.217-1.880) | Chen et al. (2011) |
| | Atlantic | 120 | 141 ± 32 (70-200) | 56 ± 33 (6-132) | 0.898 ± 0.466 (0.324-3.133) | Chen et al. (2011) |
| | Atlantic (Azores) | 30 | (60-167) | | 0.761 (0.344-1.290) | Besada et al. (2006) |
| | Atlantic (Azores) | 13 | 80 | 10.6 | 0.139 ± 0.021 | Torres et al. (2016) |
| | Pacific (Hawaii) | 50 | 125 | 41.2 ± 20.4 (11.3-89.8) | 0.600 ± 0.250 | Kaneko and Ralston (2007) |
| | Pacific (Hawaii) | 3 | 127 ± 42 (82-136) | | 0.613 ± 0.175 (0.421-0.763) | Blum et al. (2013) |
| | Pacific (equatorial) | 149 | 58 ± 8 (44-83) | | 0.253 ± 0.113 (0.024-0.585) | Ferriss and Essington (2011) |
| BET | Pacific (Hawaii) | 50 | 92 ± 5 (84-98)* | | 0.426 ± 0.201 (0.153-1.006) | Ferriss and Essington (2011) |
| | Pacific (WCPO) | 75 | 141 ± 27 (81-200) | | 0.929 ± 0.670 (0.158-3.324) | Chen et al. (2014) |
| | Pacific (WCPO) | 364 | 91 ± 31 (31-175) | | 0.430 ± 0.480 (0.005-2.865) | This study |
| | Pacific (ARCHm/WCPO) | 114 | 103 ± 25 (49-160) | | 0.719 ± 0.478 (0.038-2.607) | This study |
| | Pacific (NPTG/WCPO) | 14 | 137 ± 7 (123-147) | | 0.912 ± 0.485 (0.212-2.015) | This study |
| | Pacific (PEQD/WCPO) | 50 | 67 ± 19 (42-105) | | 0.137 ± 0.081 (0.021-0.372) | This study |
| | Pacific (SPSGm/WCPO) | 58 | 111 ± 20 (68-175) | | 0.535 ± 0.306 (0.103-1.308) | This study |
| | Pacific (WARMm/WCPO) | 126 | 77 ± 31 (31-150) | | 0.168 ± 0.272 (0.005-2.815) | This study |

| | | | | | | |
|------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| ALB | Mediterranean Sea | 127 | 71* | 6.3 ± 1.5 (4.0-8.7) | 1.170 ± 0.230 (0.840-1.450) | Storelli et al. (2002) |
| | Atlantic (Northwest) | 15 | 98 ± 6 | 18.1 ± 0.9 | 0.455 ± 0.144 (0.294-0.683) | Teffer et al. (2014) |
| | Atlantic (Azores) | 86 | 96 (96-117) | | 0.370 (0.201-1.046) | Andersen and Depledge (1997) |
| | Atlantic (Azores) | 24 | 69 (51-95) | | 0.190 (0.118-0.564) | Besada et al. (2006) |
| | Pacific (Japan) | 116 | 89 ± 12 (63-118) | | 0.450 ± 0.148 (0.239-1.080) | Chen et al. (2014) |
| | Pacific (Hawaii) | 20 | 106* | 22.6 ± 3.8 (16.3-29.9) | 0.500 ± 0.240 | Kaneko and Ralston (2007) |
| | Pacific (Eastern) | 91 | 69 ± 9 (51-86) | 6.5 ± 2.2 (3.1-11.6) | 0.140 ± 0.050 (0.027-0.260) | Morrissey et al. (2005) |
| | Pacific (New Zealand) | 10 | 64 (63-65) | 4.4 (3.9-4.7) | 0.170 (0.140-0.210) | Love et al. (2003) |
| | Pacific (WCPO) | 163 | 94 ± 7 (65-106) | | 0.318 ± 0.156 (0.053-1.389) | This study |
| | Pacific (ARCHm/WCPO) | 129 | 93 ± 7 (65-105) | | 0.332 ± 0.166 (0.053-1.388) | This study |
| | Pacific (SPSGm/WCPO) | 39 | 97 ± 6 (86-106) | | 0.279 ± 0.116 (0.143-0.579) | This study |
| | Pacific (WARMm/WCPO) | 2 | 88 ± 1 (87-89) | | 0.262 ± 0.024 (0.245-0.279) | This study |
| | Pacific (New Zealand) | 25 | 65 ± 12 (43-90) | | 0.185 ± 0.580 (0.111-0.305) | This study |
| | Pacific (North) | 66 | 104 ± 9 (80-120) | | 0.648 ± 0.173 (0.451-1.421) | Itai, unpublished data |
| YFT | Indian (Reunion) | 19 | 104 (49-170) | 24 | 0.210 ± 0.150 | Kojadinovic et al. (2006) |
| | Indian (Mozambic channel) | 20 | 109 (82-156) | 22 | 0.130 ± 0.090 | Kojadinovic et al. (2006) |
| | Indian (India) | 140 | 123 (64-173) | 45.3 (18.0-83.5) | 0.300 ± 0.180 | Jinadasa et al. (2014) |
| | Atlantic (Northwest) | 47 | 102 ± 15 | 20.4 ± 1.6 | 0.304 ± 0.087 (0.044-0.503) | Teffer et al. (2014) |
| | Atlantic (Azores) | 13 | (96-145) | | 0.327 (0.166-0.531) | Besada et al. (2006) |
| | Atlantic (Florida) | 56 | 84 | | 0.250 ± 0.120 | Adams (2004) |
| | Atlantic | 19 | | | 0.180 ± 0.150 | Senn et al. (2010) |
| | Atlantic (Gulf of Mexico) | 103 | 112 ± 17 (54-159) | | 0.180 ± 0.150 (0.070-0.870) | Cai et al. (2007) |
| | Pacific (Japan) | 53 | | | 0.330 ± 0.210 | Hisamichi et al. (2010) |
| Pacific (Hawaii) | 3 | 108 ± 31 (79-141) | | 0.285 ± 0.100 (0.225-0.401) | Blum et al. (2013) | |

| | | | | | | |
|-----|-----------------------|-----|-------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| | Pacific (Hawaii) | 50 | 134* | 41.1 ± 16.7 (13.2-76.2) | 0.300 ± 0.180 | Kaneko and Ralston (2007) |
| | Pacific (Hawaii) | 66 | 137* | 43.9 (38.6-52.2) | 0.206 | Kraepiel et al. (2003) |
| | Pacific (California) | 68 | 74 ± 11 (55-94) | | 0.158 ± 0.320 | Ordiano-Flores et al. (2011) |
| | Pacific (equatorial) | 200 | 92 ± 20 (61-146) | | 0.294 ± 0.680 | Ordiano-Flores et al. (2011) |
| | Pacific (equatorial) | 148 | 55 ± 15 (41-137) | | 0.214 ± 0.124 (0.029-0.652) | Ferriss and Essington (2011) |
| | Pacific (Hawaii) | 50 | 94 ± 15 (72-112)* | | 0.159 ± 0.065 (0.051-0.313) | Ferriss and Essington (2011) |
| | Pacific (Northwest) | 46 | 57 ± 4 (50-67)* | | 0.151 ± 0.055 (0.079-0.281) | Ferriss and Essington (2011) |
| | Pacific (Mexico) | 37 | (60-94) | | 0.150 (0.010-0.510) | Ordiano-Flores et al. (2012) |
| YFT | Pacific (Equador) | 44 | (74-133) | | 1.400 ± 1.300 (0.005-6.000) | Araújo and Cedeño-Macias (2016) |
| | Pacific (New Zealand) | 11 | | | 0.330 ± 0.178 | Endo et al. (2016) |
| | Pacific (Australia) | 17 | | | 0.432 ± 0.204 | Endo et al. (2016) |
| | Pacific (WCPO) | 417 | 111 ± 26 (43-160) | | 0.171 ± 0.165 (0.016-1.531) | This study |
| | Pacific (ARCHm/WCPO) | 282 | 117 ± 22 (54-158) | | 0.196 ± 0.176 (0.027-1.531) | This study |
| | Pacific (NPTG/WCPO) | 2 | 131 ± 2 (129-132) | | 0.238 ± 0.087 (0.177-0.300) | This study |
| | Pacific (PEQD/WCPO) | 5 | 81 ± 39 (49-126) | | 0.085 ± 0.044 (0.028-0.134) | This study |
| | Pacific (SPSGm/WCPO) | 32 | 120 ± 21 (73-160) | | 0.229 ± 0.169 (0.040-0.678) | This study |
| | Pacific (WARMm/WCPO) | 96 | 90 ± 27 (43-154) | | 0.082 ± 0.077 (0.016-0.578) | This study |

*Fish FL were estimated from weight-FL relationships

Figure 3.S1. Mean value of different environmental variables over the 2001-2016 time-period.

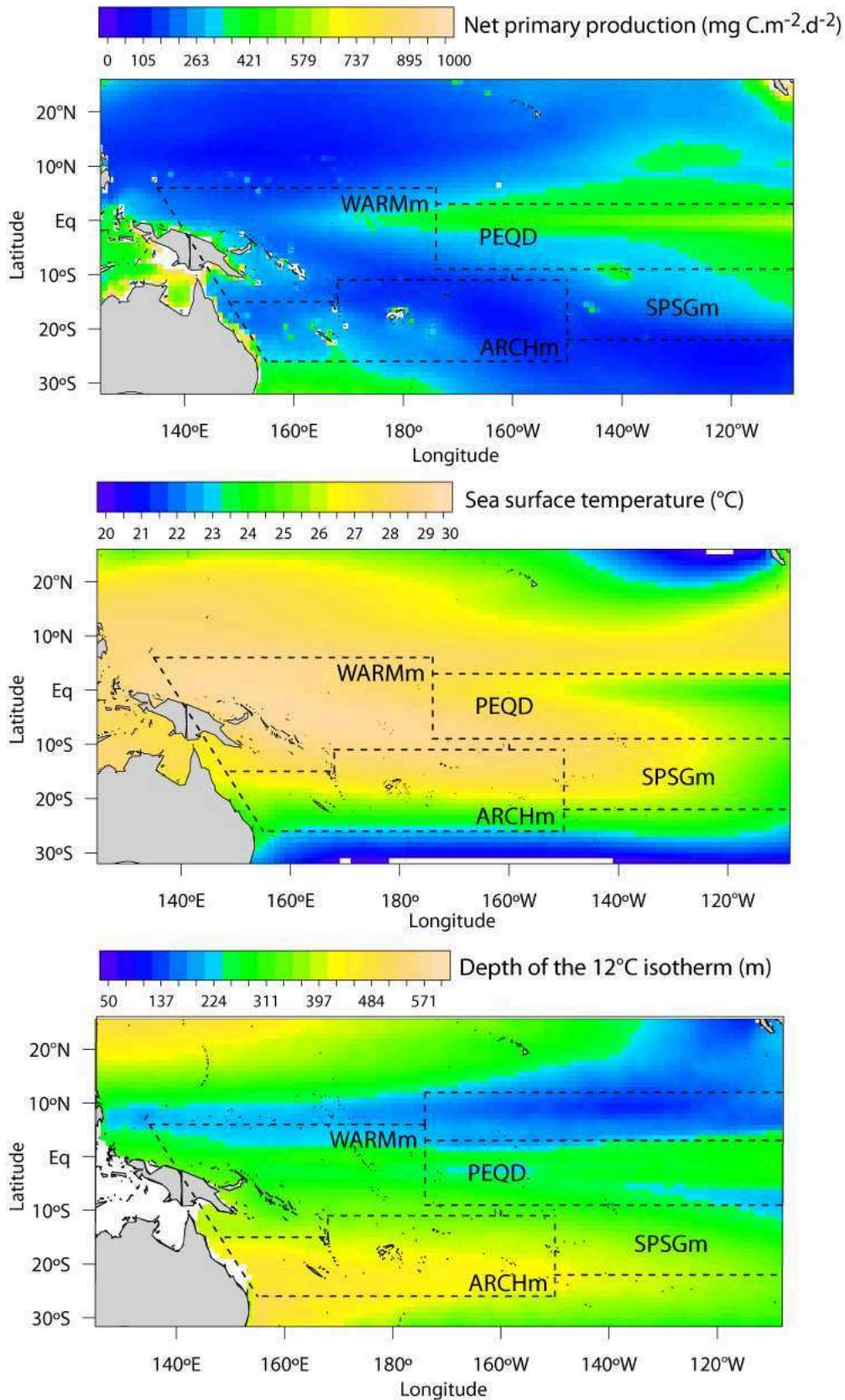
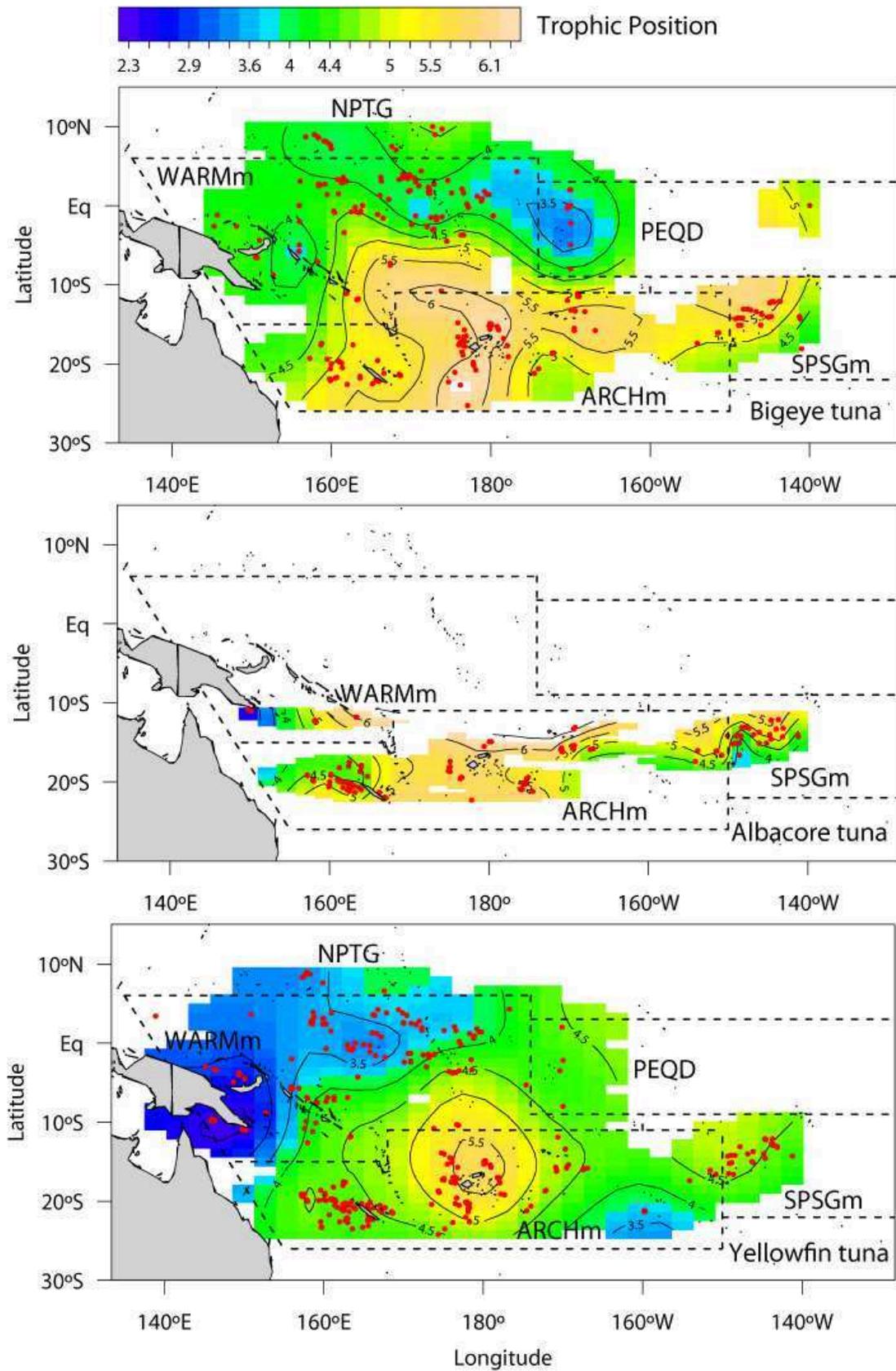


Figure 3.S2. Tuna trophic position estimated from bulk $\delta^{15}\text{N}$ analysis.



III.4. Apport des isotopes stables du Hg et des profils de méthylmercure dissous dans la compréhension de la bioaccumulation du MMHg dans les thons du WCPO

Récemment, les isotopes du Hg ont été utilisés en écologie marine pour explorer l'origine et le devenir du MMHg bioaccumulé par les prédateurs de hauts rangs trophiques (Senn et al., 2010; Point et al., 2011; Blum et al., 2013; Masbou et al., 2015). La grande particularité des isotopes stables du Hg est que certains isotopes fractionnent indépendamment de leurs masses (MIF). Ce type de fractionnement est majoritairement produit par des réactions photochimiques de déméthylation du méthylmercure (MeHg) et de réduction du Hg inorganique (iHg), (Bergquist et Blum, 2007). Ces réactions favorisent la déméthylation/réduction des isotopes pairs laissant ainsi un pool résiduel enrichi en isotopes impairs biodisponible. Une fois le MMHg assimilé à la base des chaînes alimentaires, sa signature en MIF (reporté sous la notation $\Delta^{199}\text{Hg}$) reste inchangée lors des transferts trophiques jusqu'aux prédateurs de hauts rangs trophiques (Kwon et al., 2012). Ainsi, certaines études se sont servies de cette spécificité pour tracer et quantifier le bilan des réactions photochimiques impliquant le MMHg dans les écosystèmes marins grâce à l'analyse des signature $\Delta^{199}\text{Hg}$ (Point et al., 2011; Blum et al., 2013). Dans l'océan ouvert, le $\Delta^{199}\text{Hg}$ a été utilisé comme proxy de l'habitat vertical de prédateurs (Blum et al., 2013). Contrairement au $\Delta^{199}\text{Hg}$ qui permet de tracer des processus photochimiques, le fractionnement dépendant de la masse (MDF) est concerné par la quasi-totalité des réactions cinétiques du Hg: diffusion, méthylation, déméthylation (photochimique ou biotique), excrétion etc. (Bergquist et Blum, 2007; Kritee et al., 2007; Estrade et al., 2009; Rodríguez-González et al., 2009). Les signatures de MDF (reporté sous la notation $\delta^{202}\text{Hg}$) d'un échantillon biologique ne permet donc pas de tracer précisément un processus particulier comme pour le $\Delta^{199}\text{Hg}$, mais intègre un ensemble de processus qui affectent le Hg depuis sa forme dissoute jusqu'à sa forme organique en bout de chaîne alimentaire (Blum et al., 2014).

La production de MMHg et sa biodisponibilité à la base des chaînes alimentaire est susceptible de varier dans l'espace selon la productivité des masses d'eaux, la taille des organisme phytoplanctonique et le bilan entre les processus de méthylation et déméthylation

modifiant ainsi l'exposition des prédateurs au MMHg (Heimbürger et al., 2010; Ferriss et Essington, 2011; Gosnell et Mason, 2015; Munson et al., 2015; Bowman et al., 2016). Bien que les profils de MeHg analysés dans différents bassins océaniques présentent un enrichissement caractéristique avec la profondeur et présentent un « pic » de MeHg dans la zone de reminéralisation de la matière organique, les concentrations mesurées dans les zones euphotiques plus en surface peuvent varier d'une région à l'autre (Sunderland et al., 2009; Cossa et al., 2011; Lamborg et al., 2014; Munson et al., 2015).

Dans ce contexte, des données de MeHg dissous et d'isotopes stables du Hg de différentes espèces de thons ont été recueillies pour apporter des informations complémentaires sur la compréhension des patrons spatiaux de MMHg observés chez les thons du WCPO

En complément des analyses de HgT et de $\delta^{15}\text{N}$, les isotopes du Hg ont été analysés sur un sous-échantillon de 60 BET et 56 YFT couvrant l'ensemble de la zone étudiée. Dans le cas particulier de la Nouvelle-Calédonie, d'autres prédateurs ainsi que des proies ont pu être analysés ($n = 22$). L'ensemble de ces analyses ont été effectuées au laboratoire géosciences environnement Toulouse par David Point et Jeremy Masbou selon le protocole de Masbou et al. (2015). Parallèlement, des profils moyens de MeHg publiés dans la littérature ont été compilés pour estimer un profil moyen de MeHg par régions (Munson et al., 2015; Kim et al., 2016; Point, communication personnelle).

En Nouvelle-Calédonie, l'ensemble des organismes pélagiques (proies et prédateurs) balaye une large gamme de $\Delta^{199}\text{Hg}$ (1,6-4,3‰; Figure 3.7A). Similairement à ce que Blum et al. (2013) ont observé à Hawaï (Figure 3.7B), les valeurs de $\Delta^{199}\text{Hg}$ diminuent fortement avec la profondeur d'habitat des organismes. Ce patron vertical est en accord avec la variation verticale de la dégradation du MMHg dans la colonne d'eau ainsi qu'avec les différences de concentrations interspécifiques en MMHg: $\text{BET} > \text{ALB} > \text{YFT}$. En surface, la photodéméthylation préférentielle des isotopes pairs laisse un pool résiduel de MMHg enrichie en isotopes impairs. Cette signature est ensuite assimilée à la base des chaînes alimentaires puis transportée par voie trophique jusqu'aux prédateurs de hauts rangs trophiques. Ainsi, dans un endroit donné, le $\Delta^{199}\text{Hg}$ peut être utilisé comme proxy de l'habitat vertical d'un organisme. Cependant, les valeurs de $\Delta^{199}\text{Hg}$ varient entre la Nouvelle-Calédonie et Hawaï pour les mêmes espèces échantillonnées. Cette différence se retrouve à la

fois pour des prédateurs mésopélagiques comme le BET avec $1,8 \pm 0,1\%$ ² en Nouvelle-Calédonie contre $2,4 \pm 0,2\%$ à Hawaï et elle est d'autant plus marquée pour des organismes inféodés à la surface comme les poissons volants avec $3,9 \pm 0,3\%$ contre $5,3 \pm 0,2\%$ pour ces mêmes régions, respectivement. Cependant cette différence ne semble pas être associée à une variabilité de l'habitat vertical car les poissons volants sont toujours inféodés à la surface et le BET présente une profondeur de plongée moyenne similaire à partir de données de marquage électronique. La variation spatiale de $\Delta^{199}\text{Hg}$ observée entre ces deux régions suggère une potentielle différence d'intensité de dégradation photochimique en surface plutôt qu'une variation d'habitat inter-région qui ne semble pas beaucoup varier en termes de profondeur moyenne de plongée. En eau douce, des modifications de l'intensité du MIF lié à la turbidité ont pu être mis en évidence, mais à ce jour aucuns travaux similaires n'ont été entrepris dans l'océan ouvert (Gantner et al., 2009; Sherman et Blum, 2013). D'autres travaux ont put montrer que le type de matière organique et la nature des ligands entre le Hg et la matière organique pouvait influencer l'amplitude de l'intensité du rapport MIF/MDF durant les processus de photoréduction et photodéméthylation (Zheng et Hintelmann, 2009).

Selon l'hypothèse que le MMHg est majoritairement produit en profondeur dans la zone de reminéralisation de la matière organique et que cette source de MMHg est advectée ou diffusée vers la zone épipélagique ou les processus de photodégradation et réduction opèrent, on pourrait s'attendre à ce que le $\Delta^{199}\text{Hg}$ et le $\delta^{202}\text{Hg}$ diminuent avec la profondeur. Cette tendance est observée à Hawaï (Blum et al., 2013), contrairement à ce que nous avons pu mettre en évidence en Nouvelle-Calédonie, où les signatures en $\delta^{202}\text{Hg}$ varient très peu avec la profondeur. Les travaux en laboratoire sur des espèces piscicoles et pélagiques suggèrent que, les signatures en $\delta^{202}\text{Hg}$ semblent peu affectées lors des transferts trophiques (Kwon et al., 2012, 2013). De ce fait, il est possible que la différence de patron vertical de $\delta^{202}\text{Hg}$ en Nouvelle-Calédonie par rapport à Hawaï indique l'occurrence d'autres mécanismes affectant spécifiquement le MDF et/ou une variation isotopique en $\delta^{202}\text{Hg}$ du iHg.

² L'ensemble des valeurs présentées dans le reste de ce chapitre sont sous la forme: moyenne \pm écart-type

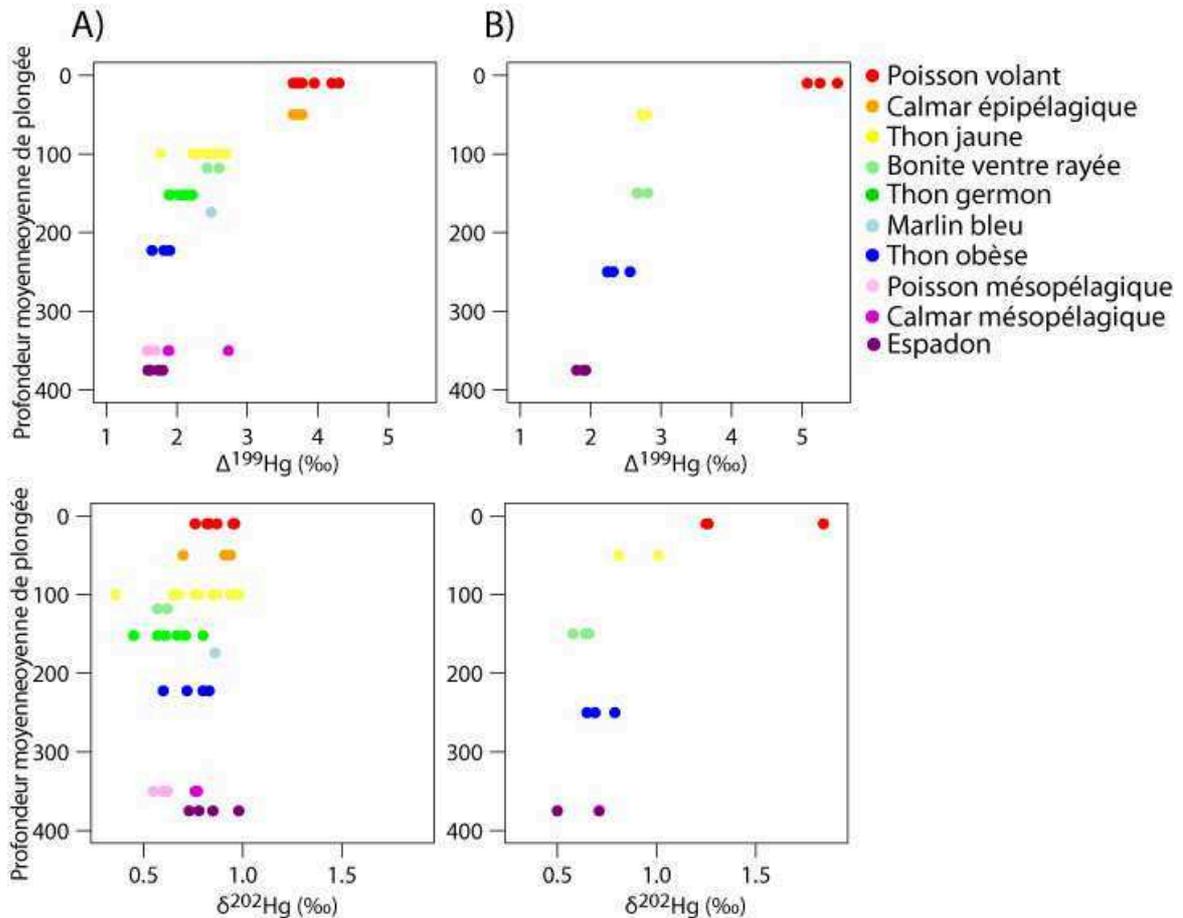


Figure 3.7. Variation du fractionnement dépendant ($\delta^{202}\text{Hg}$) et indépendant de la masse ($\Delta^{199}\text{Hg}$) des isotopes stables du mercure en relation avec la profondeur moyenne de plongée de proies et de prédateurs capturés en Nouvelle-Calédonie (A) et à Hawaï (B; Blum et al., 2013). Dans ce cas particulier, la profondeur moyenne de plongée intègre les profondeurs occupées la journée et la nuit.

A l'échelle du WCPO, BET et YFT présentent de larges variations spatiales autant en $\Delta^{199}\text{Hg}$ qu'en $\delta^{202}\text{Hg}$ (Figure 3.8). En ce qui concerne le $\Delta^{199}\text{Hg}$, les valeurs les plus élevées sont observées dans la région PEQD pour les deux espèces avec $2,2 \pm 0,1\text{‰}$ et $3,4 \pm 0,8\text{‰}$ pour BET et YFT, respectivement (Figures 3.8 et 3.9). Dans le reste du WCPO (ARCHm, SPSGm et WARMm), les valeurs de $\Delta^{199}\text{Hg}$ sont plus faibles pour les deux espèces, $1,8 \pm 0,2\text{‰}$ pour le BET et $2,6 \pm 0,3\text{‰}$ pour le YFT. Ainsi, les signatures en $\Delta^{199}\text{Hg}$ pour le YFT sont supérieures à celui du BET sur l'ensemble du WCPO, ce qui suggère que le BET occupe bien un habitat vertical toujours plus profond que celui du YFT. Toutefois, le $\delta^{202}\text{Hg}$ présente un patron spatial relativement différent du $\Delta^{199}\text{Hg}$. Les valeurs les plus élevées sont retrouvées au sud (ARCHm et SPSGm) avec $0,7 \pm 0,2\text{‰}$ et $0,8 \pm 0,2\text{‰}$ pour le BET et YFT, respectivement, alors que les valeurs les plus faibles sont retrouvées à l'équateur (WARMm et PEQD) avec $0,5 \pm 0,2\text{‰}$ et $0,6 \pm 0,1\text{‰}$ pour ces deux mêmes espèces. Bien que la différence de $\delta^{202}\text{Hg}$ entre les 2 espèces soit globalement faible ($\sim 0,2\text{‰}$), le YFT présente toujours des valeurs de $\delta^{202}\text{Hg}$ supérieures à celle du BET dans le WCPO. Les patrons géographiques des

signatures en $\delta^{202}\text{Hg}$ sont en accord avec les patrons spatiaux de MMHg des thons, avec généralement, un $\delta^{202}\text{Hg}$ plus élevé au sud (ARCHm et SPSGm) où les concentrations musculaires de MMHg sont les plus élevées (Figure 3.9). Inversement les concentrations les plus faibles sont retrouvées à l'équateur (WARMm et PEQD) où les concentrations en MMHg sont les plus faibles. Les signatures de $\Delta^{199}\text{Hg}$ ne permettent pas de dissocier les régions ARCHm et WARMm qui sont caractérisées par des habitats verticaux différents pour le BET ainsi que des concentrations en MMHg différentes (Figure 3.9). Ces résultats suggèrent que des sources de iHg différentes fractionnées en $\delta^{202}\text{Hg}$ sont en jeux et/ou que différents processus de méthylation ou de dégradation opèrent dans le WCPO. L'enrichissement en $\delta^{202}\text{Hg}$ des thons de la zone sud du WCPO pourrait correspondre à une signature de iHg enrichie en $\delta^{202}\text{Hg}$ par rapport à la région équatoriale qui apparaît isotopiquement plus légère. Cette différence de signature observable pour des espèces qui intègrent à la fois des proies épipelagiques (YFT) et principalement mésopélagiques (BET) pourrait indiquer que le fractionnement géographique de MDF opère vraisemblablement à l'échelle de toute la colonne d'eau.

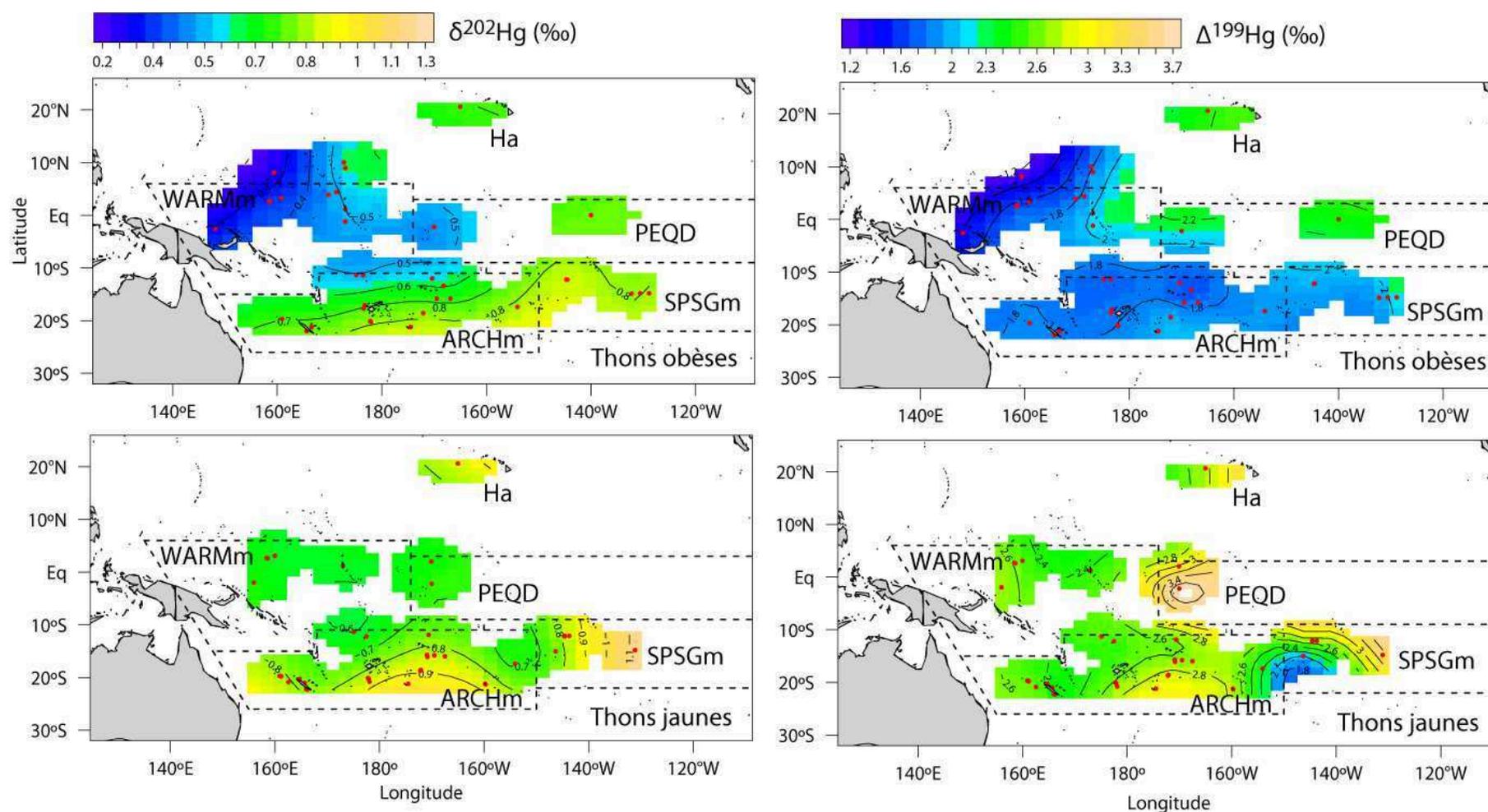


Figure 3.8. Variations spatiales du fractionnement dépendant ($\delta^{202}\text{Hg}$) et indépendant de la masse ($\Delta^{199}\text{Hg}$) des isotopes du mercure pour les thons obèses et jaunes dans le Pacifique centre-ouest. Les données issues des travaux de Blum et al. (2013) à Hawaï (Ha) ont été incluses.

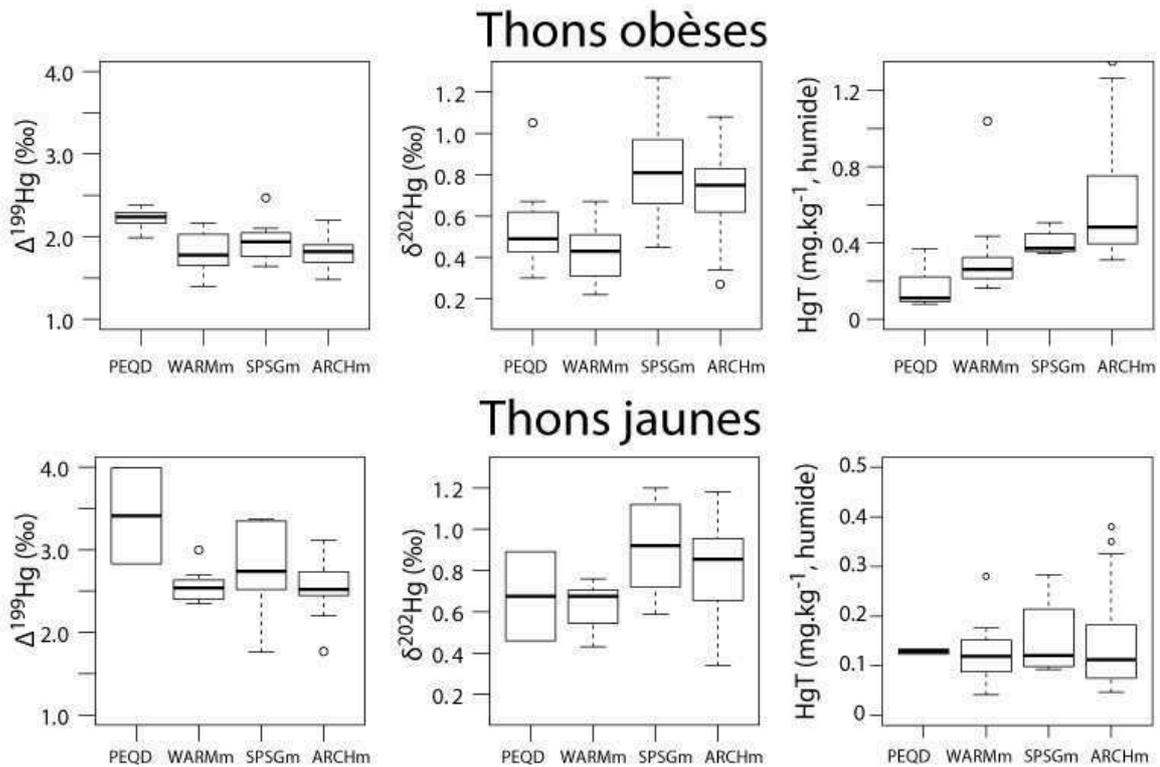


Figure 3.9. Variation du fractionnement dépendant ($\delta^{202}\text{Hg}$) et indépendant de la masse ($\Delta^{199}\text{Hg}$) des isotopes du mercure ainsi que des concentrations en mercure total (HgT) des thons obèses et jaunes collectés dans différentes régions du Pacifique centre-ouest. Les concentrations en HgT ont été normalisées pour un individu de 100 cm.

Toutes les régions du WCPO présentent une augmentation de MeHg avec la profondeur en accord avec les profils mesurés dans d'autres régions ou bassins océaniques (Figures 3.10A et 3.10B; Sunderland et al., 2009; Heimbürger et al., 2010; Cossa et al., 2011). Dans la zone épipélagique (0-200 m), les concentrations en MeHg sont faibles et restent généralement inférieures à 100 fM. Cependant la région de l'ARCHm présente les plus fortes concentrations épipélagiques avec en moyenne 75 fM contre 65 fM et 30 fM dans les régions PEQD et WARMm, respectivement. De plus, certains profils haute-résolution effectués pendant la campagne OUTPACE (dans l'ARCHm) ont mis en évidence la présence d'un « pic » de MeHg dépassant les 150 fM dans la zone épipélagique (Figure 3.10C). Ce « pic » épipélagique est similaire à celui retrouvé dans la zone euphotique de Méditerranée et qui a été lié à une production biotique de MeHg par des organismes picoplanctoniques (Heimbürger et al., 2010). A partir de 200 m, les concentrations en MeHg dépassent les 100 fM et augmentent jusqu'à 600 m de profondeur dans la zone de reminéralisation de la matière organique. Cette augmentation est faible pour les eaux mésopélagiques (>200 m) de PEQD, atteignant environ 140 fM par rapport à ARCHm et WARMm où les concentrations augmentent considérablement jusqu'à atteindre environ 400 fM et 700 fM à 600 m de fond,

respectivement. Les concentrations profondes de MeHg de WARMm sont, à ce jour, les plus élevées ayant été enregistrées dans l’océan ouvert, dépassant les concentrations de Méditerranée documentées par Heimbürger et al. (2010) et où de très fortes concentrations ont été observées chez des prédateurs pélagiques et benthiques (Storelli et al., 2002; Cresson et al., 2014). Il se pourrait que la présence d’organismes diazotrophes (fixateurs d’azote picoplanctoniques) dans la région de l’ARCHm puisse être liée à des mécanismes de méthylation du Hg spécifiques favorisant la production de MeHg dans la zone épipélagique en plus de la production en profondeur dans la zone de reminéralisation de la matière organique. La production additionnelle de MeHg dans la zone épipélagique de l’ARCHm pourrait expliquer les patrons spatiaux de MMHg musculaire observés pour l’ALB et le YFT dont le manque de données de marquage ne nous permet pas de conclure sur la variabilité spatiale de leur habitat.

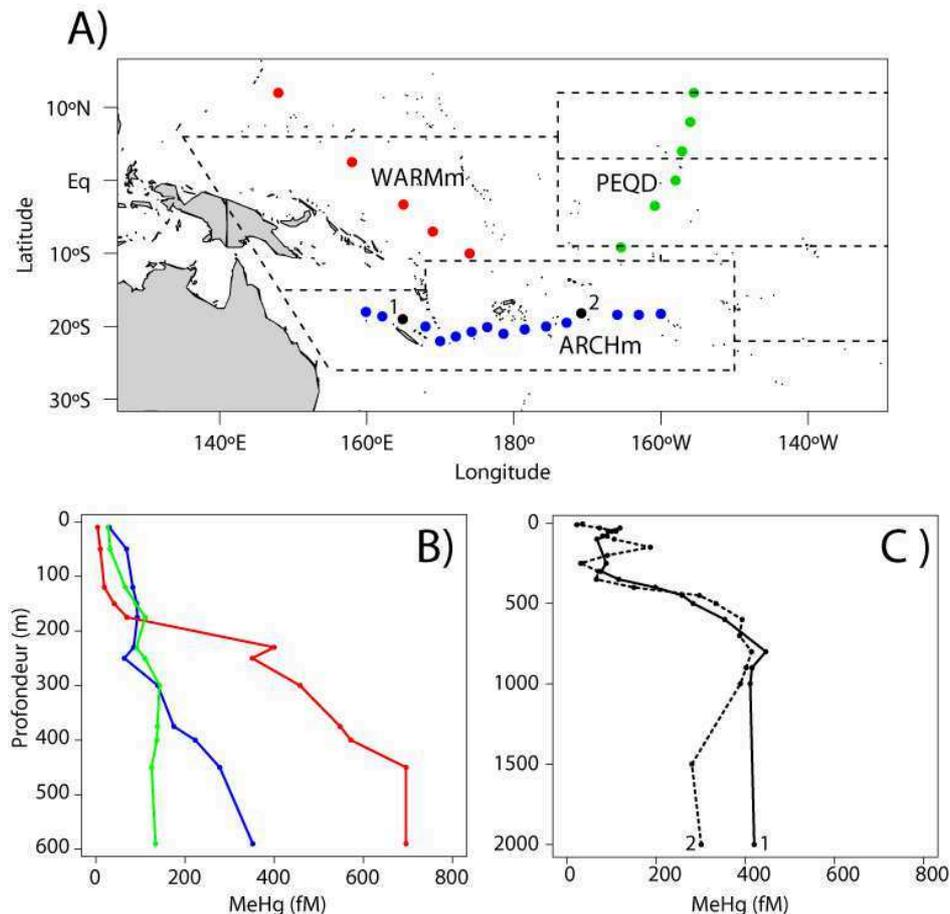


Figure 3.10. Répartition des différentes stations analysées en méthylmercure dissous (A) et profils moyens associés (B) pour différentes régions du Pacifique centre-ouest (ARCHm – Point, communication personnelle; WARMm - Kim et al., 2016; PEQD - Munson et al., 2015). Pour la région ARCHm, deux profils de méthylmercure haute résolution (0-2000 m) ont été effectués (C).

L’occurrence de processus, relativement importants, de méthylation de Hg dans la zone épipélagique de l’ARCHm peut se traduire par un phénomène de dilution de la signature de

$\Delta^{199}\text{Hg}$ enregistrée par des prédateurs. En effet, le $\Delta^{199}\text{Hg}$ des prédateurs de l'ARCHm reflèterait une intégration moyenne de sources profondes et épipélagique par opposition à des régions où la méthylation a lieu principalement en profondeur, dans la zone de reminéralisation de la matière organique, à partir de iHg ayant été peu photoréduit (Blum et al., 2013; Munson et al., 2015; Kim et al., 2016). Cette hypothèse permettrait d'expliquer la faible différence de $\Delta^{199}\text{Hg}$ qui existe entre ARCHm où le BET semble occuper un habitat vertical plus profond avec des concentrations en MMHg élevées par rapport à la partie ouest-équatoriale (WARMm) caractérisée par un habitat vertical plus réduit et des concentrations plus faibles.

Bien que les signatures en $\Delta^{199}\text{Hg}$ puissent être utilisées pour expliquer les différences interspécifiques de concentrations en MMHg en lien avec l'habitat vertical d'un prédateur, son utilisation à large échelle est possiblement limitée par la possible variation spatiale de photodéméthylation en surface et par la production additionnelle de MMHg dans la zone épipélagique de certaines régions. Afin d'utiliser les signatures en $\Delta^{199}\text{Hg}$ pour approximer l'habitat vertical de prédateur, il serait donc nécessaire de quantifier la signature de la ligne de base (le MMHg dissous). Sachant que les techniques analytiques actuelles ne le permettent pas, une alternative serait d'utiliser des organismes non migrants et inféodés à la surface (les poissons volants) comme proxy de la ligne de base du MIF de surface.

En conclusion, l'ensemble de ces résultats semblent donc indiquer que les concentrations en MMHg plus élevées dans le muscle des thons capturés au sud-ouest du WCPO soient associées à (i) un comportement écologique différent pour le BET en particulier qui semble utiliser un habitat vertical plus profond et un niveau trophique plus élevé dans cette région (ii) la contribution d'une production non-négligeable de MeHg dans la zone épipélagique (0-200 m) en plus de la production plus profonde (>500 m) liés au processus de reminéralisation de la matière organique.

Chapitre IV.

Variations spatiale de mercure dans deux tissus à taux de renouvellement différent

Chapitre IV. Variations spatiales de mercure dans deux tissus à taux de renouvellement différent

IV.1. Introduction

L'exposition des poissons au monométhylmercure (MMHg) se fait principalement par voie alimentaire (Hall et al., 1997). D'après certaines études de pharmacocinétique, le MMHg passe rapidement dans la paroi intestinale à la suite de l'ingestion d'une proie et s'accumule dans la circulation sanguine en s'associant préférentiellement aux érythrocytes. Une fois dans le sang, le MMHg peut être redistribué dans l'ensemble des organes périphériques et plus particulièrement dans le muscle où le MMHg sera stocké. Ainsi, le sang joue un rôle central de tissu de transit pour les différents échanges de MMHg possibles entre les organes d'un poisson (Leaner et Mason, 2004).

Le choix du type de tissu analysé en MMHg varie selon les études et dépend bien souvent de leurs objectifs. En ce qui concerne la bioaccumulation du MMHg chez les poissons, l'analyse de la fraction consommable (le muscle) est privilégiée et permet d'apporter une information sur le risque sanitaire lié à sa consommation (Storelli et al., 2002; Chen et al., 2011; Jinadasa et al., 2014). Pour les études portant sur les oiseaux marins, la technique la moins invasive pour l'individu est privilégiée et consiste généralement en l'analyse des œufs, des plumes ou du sang (Point et al., 2011; Carravieri et al., 2014). Alors que le temps de demi-vie du MMHg a été estimé entre 1 et 2 ans dans le muscle des poissons, peu d'informations sont disponibles pour le sang. Amlund et al. (2007) ont estimé un temps de demi-vie de 377 jours pour le MMHg contenu dans le muscle de morues Atlantique (*Gadus morrhua*) élevées en milieu contrôlé. Dans cette même étude, le temps de demi-vie du MMHg dans le sang s'avère être beaucoup plus court et se situe entre 1 et 1,5 mois. De ce fait, l'analyse du MMHg contenu dans différents tissus dont le métabolisme diffère permet de mettre en évidence des expositions alimentaires à plus ou moins long terme. Plus généralement l'analyse du sang met en évidence une exposition au MMHg à court terme alors que l'analyse du muscle renseigne sur une exposition qui intègre une plus grande période de temps. De la même manière, le taux de renouvellement de l'azote varie entre ces 2 tissus mais

reste inférieur au temps de demi-vie du MMHg, avec 162 jours de temps de demi-vie pour le muscle de thon par rapport à quelques semaines pour le sang chez les poissons (Buchheister et Latour, 2010; Madigan et al., 2012).

Les thons sont considérés comme de grands migrants capables d'effectuer de larges déplacements trans-océaniques (Block et al., 2005; Madigan, 2015). Bien que cette caractéristique soit vraie pour les thons des eaux tempérées comme les thons rouges du Pacifique et d'Atlantique, les déplacements des thons tropicaux semblent plus restreints dans le Pacifique centre-ouest (WCPO) comme le suggère la variabilité des signatures isotopiques de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) au regard de celle de la ligne de base (cf. Chapitre II; Graham et al., 2010). Cependant, avec un taux de renouvellement très lent dans le muscle (plus long que celui du $\delta^{15}\text{N}$), les concentrations en mercure total (HgT, comme proxy du MMHg) des thons présentées dans le chapitre III pourraient ne pas être représentatives de la localisation exacte de capture des individus, mais au contraire intégrer des prises alimentaires à plus large échelle spatiale.

Dans ce chapitre, l'analyse du HgT et du $\delta^{15}\text{N}$ dans le couple muscle/sang total d'un sous échantillon de thons obèses (BET, *Thunnus obesus*) et jaunes (YFT, *Thunnus albacares*) a pour objectif de déterminer l'influence d'un taux de renouvellement plus rapide du MMHg dans le sang sur les patrons spatiaux relevés dans le WCPO.

IV.2. Matériels et méthodes

IV.2.1. Échantillonnage et analyses

Contrairement aux échantillons de muscle dont la collecte a débuté en 2001, l'échantillonnage du sang des thons a commencé en 2013 avec le projet VACOPA. À partir des résultats préliminaires de HgT analysé dans le muscle, un sous échantillon de 138 thons a été sélectionné dans le WCPO recouvrant des zones distinctes en termes de HgT et de $\delta^{15}\text{N}$. Ainsi, le muscle et le sang de 78 BET et 60 YFT ont été échantillonnés entre 2013 et 2016 dans chacune des régions biochimiques définies dans le chapitre II, hormis pour le gyre subtropical sud (SPSGm) où aucun échantillon de sang n'a pu être collecté pour le YFT (Figure 4.1). L'échantillonnage a été effectué dans des navires de pêche par des observateurs

embarqués. Une fois remonté à bord, la longueur à la fourche (FL) de chaque thon a été mesurée au centimètre près. Les thons ont ensuite été saignés, le sang total a été récupéré et un morceau de muscle blanc a été collecté. Les FL varient de 42 à 160 cm (90 ± 29 cm; moyenne \pm écart type) et de 49 à 157 cm (114 ± 26 cm) pour les BET et YFT, respectivement. Les échantillons ont été conservés congelés à -20°C puis lyophilisés et broyés en fine poudre homogène avant d'être analysés. Les échantillons de sang ont été placés à l'étuve à 50°C pendant 24 heures pour retirer le plus d'eau possible avant la lyophilisation. La signature isotopique de l'azote total ($\delta^{15}\text{N}$) et la concentration en mercure total (HgT) ont été mesurées sur chaque échantillon de muscle et de sang selon les méthodes décrites dans les chapitres II et III.

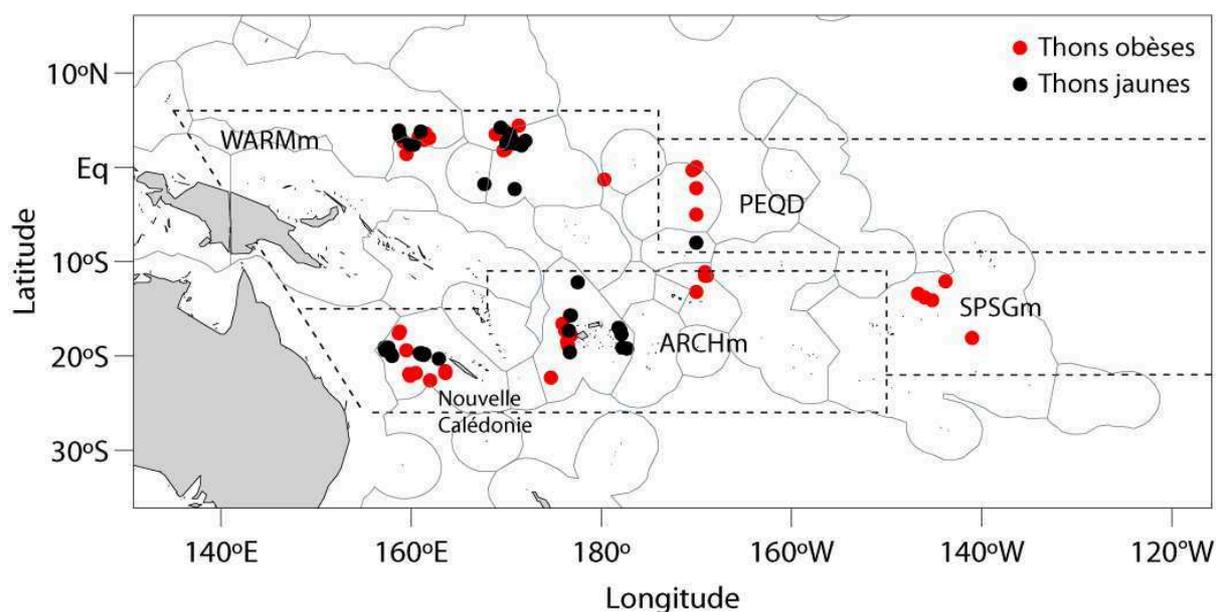


Figure 4.1. Répartition des thons obèses et jaunes du Pacifique centre-ouest dont le couple muscle/sang a été échantillonné. ARCHm, SPSGm, WARMm et PEQD font référence aux régions biochimiques définies dans le chapitre II.

IV.2.2. Analyses statistiques

Dans un premier temps, des modèles linéaires ont été utilisés pour étudier les différences de concentrations en MMHg et de $\delta^{15}\text{N}$ entre le muscle et le sang de chaque espèce de thon. Puis, dans le cas d'une différence significative entre les 2 tissus, les données ont été spatialisées pour pouvoir appréhender les différences de patrons spatiaux entre le muscle et le sang. Pour se faire, les valeurs mesurées (HgT ou $\delta^{15}\text{N}$) ont été interpolées selon une pondération inverse à la distance. Le faible effectif des échantillons ne nous permet pas d'obtenir des cartes d'isolignes par l'utilisation de modèles additifs généralisés comme pour

les chapitres II et III. Ce chapitre portant sur la comparaison de patrons spatiaux entre 2 tissus métaboliquement différents: le muscle dans lequel le MMHg est stocké et dont la concentration dépend de l'âge de l'individu et le sang qui représente un tissu de transit, les concentrations de HgT n'ont pas été normalisées par la taille des individus échantillonnés comme effectué dans le chapitre III.

IV.3. Résultats

Sur l'ensemble du WCPO, les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ observées dans le muscle et le sang balaient une large gamme de valeurs ($\sim 10\text{-}20\text{‰}$). Toutes régions confondues, le $\delta^{15}\text{N}$ du muscle est faiblement mais significativement supérieur aux valeurs du sang avec $13,8\text{‰} \pm 2,9\text{‰}$ vs. $13,4\text{‰} \pm 2,9\text{‰}$ pour le BET et $11,8\text{‰} \pm 2,4\text{‰}$ vs. $11,4\text{‰} \pm 2,6\text{‰}$ pour le YFT. Il en résulte un facteur inter-tissu moyen de 1,04 et 1,05 entre le muscle et le sang pour le BET et le YFT, respectivement (Test de Wilcoxon, p.value < 0,05). Ce facteur n'est cependant pas différent entre les 2 espèces. A l'échelle des régions, la différence de $\delta^{15}\text{N}$ entre muscle et sang ne diffère qu'en PEQD où le $\delta^{15}\text{N}$ du sang est supérieur au muscle chez le BET (Test de Wilcoxon par permutation, p.value < 0,05) (Figure 4.2).

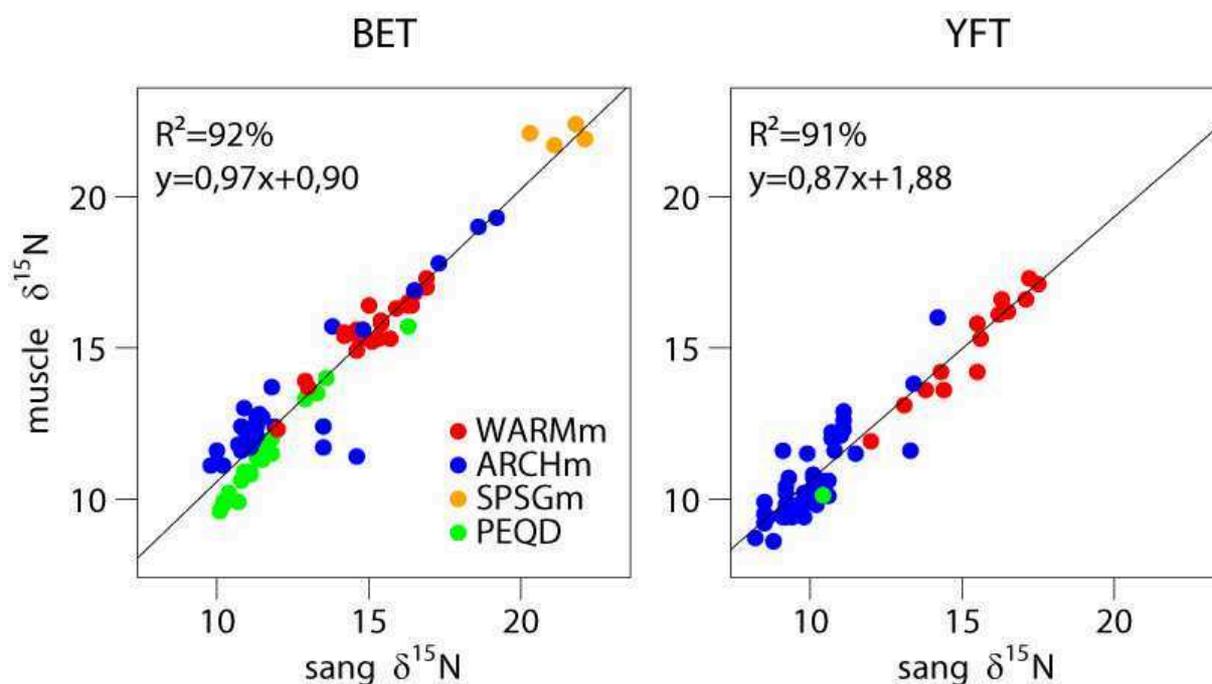


Figure 4.2. Corrélations des signatures en $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total mesurées dans le muscle et dans le sang total des thons obèses (BET) et jaunes (YFT) capturés dans le Pacifique centre-ouest. ARCHm, SPSGm, WARMm et PEQD font référence aux régions biochimiques définies dans le chapitre II.

Cette variation de comportement du $\delta^{15}\text{N}$ entre ces 2 tissus reste toutefois très faible par rapport aux larges variations de $\delta^{15}\text{N}$ qui existent entre les régions pour ces 2 tissus (par exemple $\sim 9\%$ entre ARCHm et SPSGm). Ainsi, les patrons spatiaux de $\delta^{15}\text{N}$ sont globalement identiques pour le muscle et le sang à l'échelle du WCPO. Quel que soit le tissu ou l'espèce, les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ les plus faibles sont observées dans les régions PEQD et ARCHm, les valeurs intermédiaires en WARMm et les valeurs les plus élevées en SPSGm (Table 4.1).

Table 4.1. Signatures en $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total et concentrations en mercure total (HgT) analysées sur la combinaison sang total/muscle de thons obèses (BET) et jaunes (YFT) capturés dans différentes régions biochimiques du Pacifique centre-ouest. ARCHm, SPSGm, WARMm et PEQD font référence aux régions biochimiques définies dans le chapitre II.

| Espece | Régions | n | $\delta^{15}\text{N}^*$ (‰) | | HgT* (mg.kg ⁻¹ , masse humide) | |
|--------|---------|----|-----------------------------|------------|---|---------------|
| | | | muscle | sang | muscle | sang |
| BET | ARCHm | 32 | 13,1 ± 2,2 | 12,4 ± 2,5 | 0,753 ± 0,432 | 1,199 ± 0,803 |
| | SPSGm | 4 | 22,0 ± 0,3 | 21,3 ± 0,8 | 0,279 ± 0,121 | 0,320 ± 0,203 |
| | WARMm | 21 | 15,6 ± 1,2 | 15,1 ± 1,3 | 0,209 ± 0,124 | 0,234 ± 0,152 |
| | PEQD | 21 | 11,6 ± 1,6 | 11,7 ± 1,5 | 0,082 ± 0,039 | 0,107 ± 0,047 |
| YFT | ARCHm | 45 | 10,8 ± 1,5 | 10,1 ± 1,3 | 0,203 ± 0,136 | 0,057 ± 0,046 |
| | WARMm | 14 | 15,1 ± 1,7 | 15,4 ± 1,6 | 0,044 ± 0,023 | 0,019 ± 0,007 |
| | PEQD | 1 | 10,1 | 10,4 | 0,077 | 0,021 |

*valeur exprimée sous la forme: moyenne ± écart-type

Contrairement à l'isotopie de l'azote, la concentration en HgT varie beaucoup plus entre les tissus. A l'échelle globale, la concentration en HgT du muscle est significativement inférieure au sang pour le BET avec $0,401 \pm 0,412 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $0,600 \pm 0,724 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivement. Le YFT présente le patron inverse avec des concentrations significativement plus élevées dans le muscle par rapport au sang: $0,164 \pm 0,136 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $0,048 \pm 0,043 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivement. Concernant le BET, cette différence de concentration inter-tissus est indépendante de la taille des individus alors que pour le YFT cette différence est d'autant plus importante que l'individu est grand (Figure 4.3). Pour les deux espèces et quel que soit le tissu analysé, les concentrations les plus élevées en HgT sont toujours observées en ARCHm, les concentrations intermédiaires en SPSG et les plus faibles en WARMm et PEQD (Figures 4.4 et 4.5, Table 4.1).

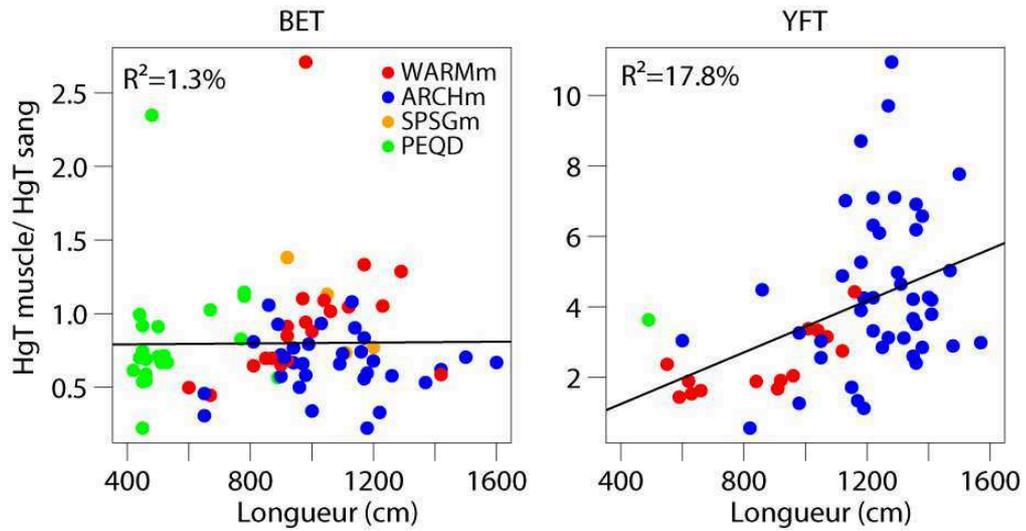


Figure 4.3. Relation entre le ratio de mercure total (HgT) mesuré dans le muscle et dans le sang total par rapport à la longueur de thons obèses (BET) et jaunes (YFT) capturés dans le Pacifique centre-ouest. ARCHm, SPSGm, WARMm et PEQD font référence aux régions biochimiques définies dans le chapitre II.

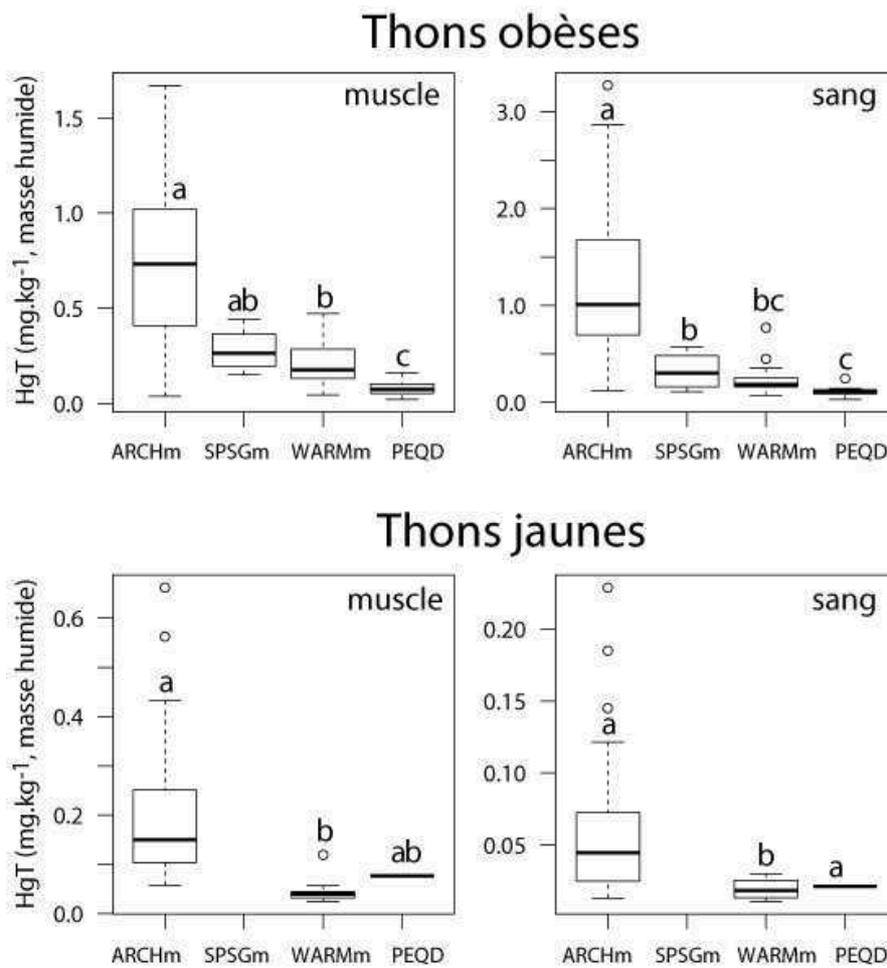
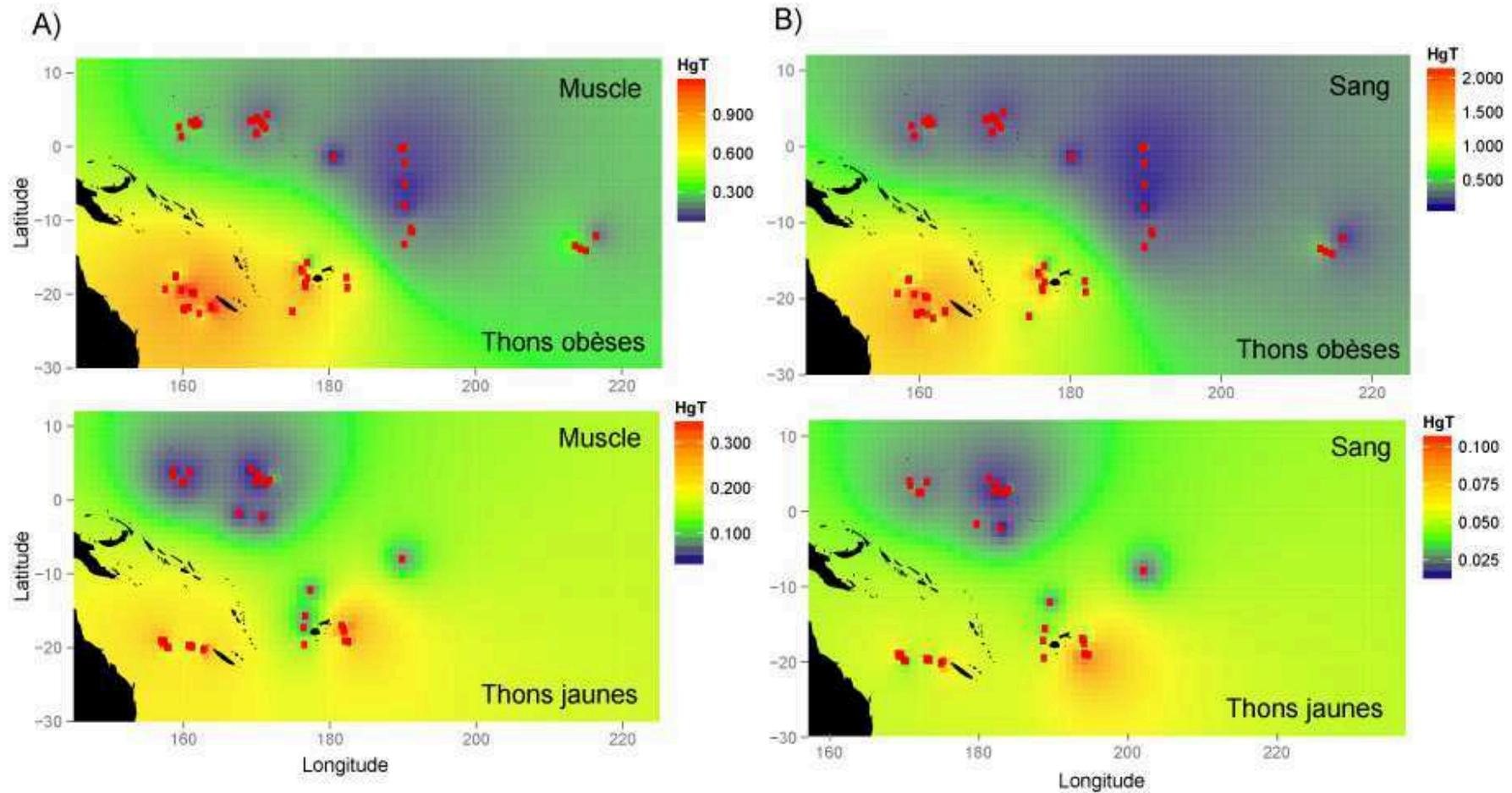


Figure 4.4. Variations spatiales des concentrations en mercure total (HgT) mesurées dans le muscle et le sang total de thons obèses et jaunes dans différentes régions du Pacifique centre-ouest. ARCHm, SPSGm, WARMm et PEQD font référence aux régions biochimiques définies dans le chapitre II.

Figure 4.5. Variations spatiales des concentrations en mercure total (HgT, mg.kg⁻¹, masse humide) mesurées dans le muscle (A) et le sang total (B) de thons obèses et jaunes capturés dans le Pacifique centre-ouest. ARCHm, SPSGm, WARMm et PEQD font référence aux régions biochimiques définies dans le chapitre II.



IV.4. Discussion

Pour les deux espèces de thons analysées, les signatures de $\delta^{15}\text{N}$ du sang total sont légèrement inférieures à celles analysées dans le muscle. Ces résultats sont en accord avec le peu d'études ayant analysées à la fois le muscle et le sang total d'organismes marins (Miller, 2006; Buchheister et Latour, 2010). Cette différence suggère une variation du fractionnement de l'azote entre ces deux tissus liée à des différences de composés biochimiques (acides aminés, protéines, lipides), qui ont eux-mêmes des fractionnements différents (McClelland et Montoya, 2002; Buchheister et Latour, 2010). Les temps de demi-vie du $\delta^{15}\text{N}$ ont été estimés à ~1 mois pour le sang de cardeau (*Paralichthys dentatus*) et ~6 mois pour le muscle de thon rouge du Pacifique (*Thunnus orientalis*). Bien que ces mesures aient été faites en milieu contrôlé et sur des espèces d'écologie trophique différente, la différence de temps de demi-vie entre ces deux tissus est avérée (Buchheister et Latour, 2010; Madigan, 2015).

La similarité des patrons spatiaux de $\delta^{15}\text{N}$ entre ces deux tissus à taux de renouvellement différent suggère donc que les patrons de $\delta^{15}\text{N}$ observés ne seraient pas biaisés par des migrations, au moins au regard de la différence du temps de demi-vie entre ces deux tissus. Cette interprétation est donc dépendante des temps de demi-vie des différents tissus analysés qui, à ce stade, sont encore approximatifs. La faible différence observée entre le $\delta^{15}\text{N}$ du muscle et du sang pourrait aussi être liée à un temps de demi-vie musculaire potentiellement plus court chez des organismes en milieu naturel qui dépensent plus d'énergie pour se déplacer et se nourrir. Dans le cas de l'estimation des migrations d'organismes à partir des signatures en $\delta^{15}\text{N}$, plus la différence de temps de demi-vie sera grande entre les tissus considérés et plus l'estimation des migrations sera facilitée.

Les taux de renouvellement de l'azote et du MMHg diffèrent chez les prédateurs marins. Le temps de demi-vie du MMHg a été estimé à environ 1-2 ans pour le muscle de différents poissons et à environ 1-2 mois pour le sang, traduisant une plus grande différence de taux de renouvellement inter-tissus pour le MMHg que pour le $\delta^{15}\text{N}$ (Järvenpää et al., 1970; Lockhart et al., 1972; Amlund et al., 2007). La similarité des patrons spatiaux de HgT inter-tissus pour le BET et le YFT suggère, comme pour le $\delta^{15}\text{N}$, que l'influence potentielle des migrations sur les patrons observés est faible. Cependant, le HgT a une dynamique totalement inversée entre les deux espèces. Concernant le YFT, les concentrations en HgT dans le muscle sont bien

supérieures à celles observées dans le sang total et cette différence est d'autant plus marquée que l'individu est grand/âgé. Ainsi, pour le YFT, le MMHg se bioaccumule principalement dans le muscle. Le sang représenterait alors potentiellement un tissu de passage dont la concentration reflèterait les derniers repas assimilés et, irrémédiablement, le lieu dans lequel le thon s'est alimenté. Ces résultats sont en accord avec la majorité des études de toxicocinétique effectuées chez des poissons côtiers qui ont mesuré des concentrations en HgT supérieures dans le tissu musculaire (Lockhart et al., 1972; Adams, 2004; Leaner et Mason, 2004; Amlund et al., 2007). Cependant, pour le BET, les concentrations en HgT sont supérieures dans le sang total, tendance qui n'avait encore jamais été mise en évidence chez des prédateurs pélagiques. Cette plus forte concentration en HgT dans le sang, quelle que soit la taille et le lieu de capture des individus, peut être le résultat d'une quantité plus importante de MMHg ou de mercure inorganique dans le sang. Cependant, bien que la proportion de MMHg ait été estimée à $91 \pm 10\%$ dans le muscle du BET (cf. chapitre III), aucune analyse n'a été effectuée sur le sang total.

Le sang joue un rôle central dans les échanges de mercure entre les différents tissus/organes d'un organisme. Sur la totalité des échanges internes de MMHg suite à une prise alimentaire, le transfert sang-muscle semble majoritaire (Leaner et Mason, 2004). De ce fait, le muscle est généralement considéré comme un puits à MMHg pour l'organisme. Cependant, ces échanges internes de MMHg peuvent varier selon les capacités de détoxification. Ainsi, pour le cas du BET, le sang pourrait être enrichi en HgT de par la plus forte remobilisation du MMHg des différents organes (dont le muscle) vers le sang et/ou par une différence de composition biochimique. De ce fait et contrairement au YFT, le sang de BET pourrait ne pas être utilisable comme indicateur d'exposition récente au MMHg. Parmi les différentes espèces de Nouvelle-Calédonie dont le sang/muscle a été analysé, le BET est la seule espèce pélagique à présenter des concentrations en HgT supérieures dans le sang (Annexe 4.1). Une meilleure compréhension de la pharmacocinétique du Hg et des taux de renouvellement du Hg chez les thonidés permettrait d'améliorer l'interprétation des résultats concernant le sang pour le BET.

Comme avancé dans le chapitre II, par comparaison des patrons spatiaux de $\delta^{15}\text{N}$ entre les thons et la ligne de base, les thons tropicaux semblent présenter des migrations spatiales restreintes dans le Pacifique centre-ouest.

Chapitre V.

Discussion générale: bilan, limites et perspectives

Chapitre V. Discussion générale: bilan, limites et perspectives

Ces travaux de thèse apportent de nouvelles connaissances sur la distribution et les mécanismes expliquant les variations spatiales de bioaccumulation du monométhylmercure (MMHg) chez différentes espèces de thons tropicaux du Pacifique centre-ouest (WCPO), vaste région encore très peu documentée au regard de son importance en termes de volume de captures thonières. L'utilisation d'espèces de thonidés comme espèces bioindicatrices, a pu mettre en évidence de fortes variations spatiales de mercure total (HgT, proxy du MMHg) qui traduisent des différences spatiales d'écologie alimentaire et de biodisponibilité de MMHg à la base des chaînes alimentaires. En plus d'apporter des éléments de réflexion sur la composante biologique du cycle du Hg, ces travaux ont permis de dresser un bilan des concentrations en HgT contenu dans le muscle (fraction consommable) de différents prédateurs de hauts rang trophiques capturés autour de la Nouvelle-Calédonie. Cela permettra ainsi de guider les institutions dans la mise en place de recommandations visant à limiter l'exposition au MMHg des consommateurs de poissons pélagiques. Pour résumer ces travaux ont mis en avant que:

- l'écologie trophique et plus particulièrement la profondeur d'alimentation influence les concentrations en MMHg des prédateurs marins;
- la profondeur d'alimentation contrôle la capture de proies profondes dont le niveau trophique et la concentration en MMHg sont potentiellement plus élevées;
- la biodisponibilité du MMHg à la base des chaînes alimentaires varie avec la profondeur mais aussi à l'échelle du WCPO où différents processus de méthylation opèrent;
- la taille et par extension l'âge des organismes est un facteur clé en ce qui concerne les variations de MMHg à l'échelle individuelle, confirmant la nécessité de normaliser les concentrations de MMHg lors d'étude spatiale ou temporelle.

V.1. La contamination en MMHg d'un prédateur reflète-t-elle la contamination du milieu?

Les études sur le mercure (Hg) ont commencé à se multiplier après la prise de conscience de la dangerosité de sa forme organique. Très vite, l'environnement aquatique s'est révélé être propice à la méthylation et le lien a été fait entre consommation de poisson et exposition à la forme neurotoxique du Hg. Les études se sont ensuite multipliées pour décrire le cycle du Hg et plus particulièrement pour comprendre son accumulation dans les chaînes alimentaires. Cependant, l'immensité des bassins océaniques et les contraintes logistiques associées aux campagnes océanographiques font que le cycle du Hg dans les océans ouverts est encore mal connu. Pour palier à ces difficultés, les études se sont portées sur l'utilisation d'espèces bioindicatrices pour mieux appréhender le cheminement du MMHg depuis sa formation dans la colonne d'eau, son assimilation à la base des réseaux trophiques jusqu'à son accumulation dans les prédateurs de hauts rangs trophiques. Cette information est de première importance pour anticiper le devenir des concentrations dans les espèces commercialisées dans un contexte d'augmentation des émissions de Hg couplé au changement climatique. Mais on peut se demander si l'analyse du MMHg dans un prédateur de haut rang trophique peut renseigner sur la quantité de MMHg formée à la base de l'écosystème, et, par extrapolation, si les variations spatiales (ou temporelles) de MMHg enregistrées dans les organismes sont bien le reflet d'une différence de biodisponibilité du MMHg à la base des réseaux trophiques?

V.1.1. Influence de la taille

Le MMHg est bioaccumulé dans les consommateurs dans le sens où la concentration en MMHg d'un individu augmente au cours de sa croissance. A partir de modèles théoriques d'accumulation, cette caractéristique a été liée au fait que l'assimilation du MMHg se fait plus rapidement que son élimination (Trudel et Rasmussen, 1997). Bien que la concentration de l'organisme entier augmente, seuls les tissus de stockage comme le muscle présentent cette particularité. De ce fait, en milieu contrôlé, de nombreuses études ont pu mettre en évidence une augmentation du MMHg dans le muscle de poisson suite à l'ingestion de proies dont la concentration était connue et constante (Trudel et Rasmussen, 2006; Amlund et al., 2007; Kwon et al., 2013). Cependant en milieu naturel, la relation bien souvent exponentielle qui lie la concentration en MMHg d'un organisme à sa taille (un proxy pour l'âge) peut être

influencée par d'autres mécanismes confondus liés à l'ontogénie. Par exemple, Graham et al. (2006) ont mis en évidence un changement de régime alimentaire et potentiellement de niveau trophique des thons jaunes suite à un changement d'habitat vertical pour les individus dépassant les 45 cm. Indépendamment du changement de régime alimentaire, la croissance d'un prédateur lui offre aussi la possibilité de se nourrir sur des proies similaires mais plus grosses et donc plus concentrées en MMHg. L'ensemble de ces facteurs, confondus avec la croissance, peuvent donc modifier l'exposition d'un prédateur au MMHg et donc influencer sur la courbe de bioaccumulation (MMHg~FL) de l'espèce considérée. La taille s'est révélée être le facteur qui influence le plus les concentrations en MMHg contenu dans le muscle des thons obèses et jaunes de cette étude. Pour les thons germons pour lesquels la gamme de taille des individus analysés était restreinte (80-105 cm), notre jeu de données n'a logiquement pas permis de décrire avec précision cet aspect. Ainsi les variations spatiales observées peuvent être potentiellement influencées par un biais dans l'échantillonnage qui, dans notre cas, est dépendant des pêcheurs et de la technique de pêche utilisée.

Généralement, la pêche à la palangre profonde cible des thons adultes alors que la pêche à la senne cible les bonites à ventre rayé en surface et capture régulièrement des petits thons et plus occasionnellement des thons adultes. Ainsi, la longueur (ou l'âge) est un paramètre clé à prendre en considération pour pouvoir étudier les variations spatiales ou temporelles du MMHg dans les organismes marins. Pour palier à un potentiel biais de taille lié à l'échantillonnage, les études spatiales (ou temporelles) portant sur les contaminants qui se bioaccumulent dans les organismes normalisent leurs concentrations soit (i) en subdivisant leur données par catégories de taille (51 à 60 cm; 61 à 70 cm etc.; Kraepiel et al., 2003; Harmelin-Vivien et al., 2009; Chen et al., 2011) soit en comparant les droites de régressions (MMHg~FL) (Kojadinovic et al., 2006; Senn et al., 2010; Ferriss et Essington, 2011).

Dans cette étude, le choix s'est porté sur l'analyse des concentrations en MMHg de chaque individu par rapport à la concentration moyenne prédite pour une longueur donnée. Cette méthode a la particularité de mettre en évidence des informations à l'échelle individuelle alors que la comparaison de pentes de bioaccumulation permet seulement de comparer les groupes d'individus qui ont servi à produire les différentes régressions. Une fois l'effet de la longueur ôté, les trois espèces de thons étudiées présentent des variations spatiales similaires avec de faibles concentrations dans la partie équatoriale-ouest et des concentrations plus élevées au sud-ouest du WCPO (cf. Figure 3.4B du chapitre III). Cependant, l'amplitude

de ces variations régionales diffère selon les espèces avec un facteur 3 pour les thons obèses contre un facteur de 1,5 pour les thons germons et jaunes.

V.1.2 Influence de l'écologie trophique

Une fois le MMHg assimilé à la base des chaînes alimentaires, les interactions trophiques représentent le cheminement exclusif du MMHg jusqu'aux prédateurs supérieurs (Hall et al., 1997). Ainsi, la connaissance de l'écologie trophique d'un organisme est primordiale afin de comprendre son exposition au MMHg. Deux composantes de l'écologie trophique sont avancées pour discuter des taux de MMHg chez les prédateurs supérieurs: le niveau trophique et plus récemment la profondeur d'alimentation (Cabana and Rasmussen, 1994; Monteiro et al., 1996; Choy et al., 2009; Blum et al., 2013; Ferriss and Essington, 2014).

Le couplage de l'analyse des signatures isotopiques de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) total et des concentrations en MMHg sur différents maillons des réseaux trophiques côtiers ou dulçaquicoles a permis de mettre en évidence la bioamplification du MMHg le long des chaînes alimentaires, c'est-à-dire l'augmentation du MMHg entre une proie et son prédateur (Cabana et Rasmussen, 1994; Atwell et al., 1998; Harmelin-Vivien et al., 2009). La variation du niveau trophique d'une espèce donnée (aussi bien spatiale que temporelle) peut être perçue comme la variation de la longueur de la chaîne alimentaire à laquelle appartient l'espèce. Un niveau trophique plus élevé suggère la présence de maillons trophiques supplémentaires dans la chaîne alimentaire, conduisant ainsi à une bioamplification plus importante. Autant l'étude de la bioamplification du MMHg dans une chaîne alimentaire à un moment donné peut être relativement simple par l'utilisation du $\delta^{15}\text{N}$ comme proxy du niveau trophique de chaque organisme analysé, autant l'influence de la variabilité du niveau trophique d'une même espèce sur les concentrations en MMHg reste plus complexe puisque nécessitant l'échantillonnage de la ligne de base.

Actuellement très peu d'informations sont disponibles sur l'impact du niveau trophique d'un prédateur pélagique sur sa concentration en MMHg à large échelle spatiale (Ferriss et Essington, 2014). A partir de deux techniques isotopiques, le $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total et le $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés, ces travaux de thèse ont mis en évidence une variation spatiale du niveau trophique corrélée avec l'approfondissement de la thermocline pour les thons obèses. La confrontation de ces résultats avec des données de marquage électronique et de contenus

stomacaux suggère que ce patron spatial résulte d'un changement de régime alimentaire. Celui-ci serait lié à un habitat vertical plus profond pour les thons obèses entre 10°S et 25°S, où la stratification thermique est moins prononcée et où les eaux mésopélagiques sont moins froides. Cependant les résultats contradictoires entre $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total et $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés pour les thons jaunes ne nous permettent pas d'extrapoler cette hypothèse à cette espèce. Le $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés suggère un niveau trophique constant des thons jaunes sur l'ensemble de la zone d'étude, alors que le $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total suggère une variation spatiale similaire à celle des thons obèses. Enfin les thons germons, qui n'ont été capturés qu'à des latitudes supérieures à 10°S (ARCHm et SPSSGm), ne présentent pas de variation spatiale tout comme les thons obèses et jaunes dans cette même région.

En ce qui concerne le MMHg, seul le $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total comme proxy du niveau trophique a été utilisé pour étudier l'influence du niveau trophique des thons. Ainsi, pour les thons obèses, une corrélation positive a été observée entre le niveau trophique et la concentration de MMHg corrigée de la taille. Cependant dans les modèles multivariés, l'influence du niveau trophique sur les variations spatiales de HgT peut être masquée par l'effet colinéaire d'autres variables environnementales comme la profondeur de l'isotherme 12°C et la température des eaux de surface (cf. chapitre 2). Pour les thons germons et jaunes, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre le niveau trophique et les concentrations de HgT corrigées de la taille (résidus du modèle HgT~FL). Bien que l'estimation du niveau trophique puisse être imprécise lorsqu'il est estimé à partir du $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total (cf. §VI.2.2), d'autres arguments peuvent être avancés sur le fait que mathématiquement le niveau trophique n'a que peu d'influence sur nos données alors que ce facteur peut jouer un rôle important (Cabana et Rasmussen, 1994; Ferriss et Essington, 2014; Sackett et al., 2015).

Communément, la bioamplification est appréhendée par la relation qui lie le MMHg au $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total (Cai et al., 2007; Harmelin-Vivien et al., 2009; Senn et al., 2010; Cossa et al., 2012; Teffer et al., 2014). Cette relation peut, dans certain cas, confondre l'effet potentiel de la longueur des individus. L'augmentation du $\delta^{15}\text{N}$ avec la longueur des individus a été décrite pour de nombreuses espèces et résulte de processus ontogénétiques (Estrada et al., 2006; Graham et al., 2006; Sarà et Sarà, 2007; Ménard et al., 2014; cf. VI.1.1). Ainsi, il est difficile de dissocier ce qui, du niveau trophique ou de la longueur, influe sur les concentrations en MMHg. Dans cette étude, la correction de la longueur sur les concentrations en MMHg permet de s'affranchir de son potentiel effet confondu avec d'autres facteurs

comme le niveau trophique. Une autre possibilité de la non-significativité mathématique de l'effet du niveau trophique est la corrélation entre niveau trophique et profondeur de plongée, représentée par la profondeur de l'isotherme 12°C (d12) dans le modèle concernant le MMHg. En effet, le niveau trophique qui s'est avéré être corrélé à la profondeur de la thermocline est confronté à la d12 qui apporte une information additionnelle sur la structure thermique de la colonne d'eau. Même si ces deux facteurs (d12 et niveau trophique) ne sont pas corrélés au point de ne pas être utilisables dans un même modèle mathématique, il se peut que l'information redondante partagée par ces deux variables résulte dans la non-significativité du niveau trophique par rapport à ce que nous attendions pour expliquer les variations de MMHg. Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi le niveau trophique est significatif pour les concentrations en MMHg des thons obèses lorsqu'il est étudié seul et pourquoi il ne l'est plus lorsqu'on l'intègre la d12 dans un modèle multivarié.

Finalement, le fait que les concentrations les plus élevées de MMHg soient observées dans les régions où les niveaux trophiques estimés sont les plus élevés ne nous permet pas de conclure sur l'amplitude de l'influence spécifique de ce facteur par rapport au seul changement du comportement de plongée.

La profondeur de plongée s'avère être un facteur déterminant pour le niveau trophique des thons et plus particulièrement des thons obèses. Outre le fait d'avoir accès à des proies plus profondes dont le niveau trophique est potentiellement plus élevé lié à la carnivorie du zooplancton en profondeur (Steinberg et al., 2008a; Wilson et al., 2008; Hannides et al., 2013), la nutrition sur des proies mésopélagiques implique aussi des modifications dans la structure des chaînes alimentaires. Globalement, les espèces épipélagiques appartiennent à des chaînes alimentaires dont le phytoplancton constitue le premier maillon alors que les espèces mésopélagiques appartiennent, quant à elles, à des chaînes alimentaires dont la base est constituée de phytoplancton et de neige marine (Hannides et al., 2013; Choy et al., 2015). Toutefois, cette structuration dépend aussi des migrations nyctémérales du zooplancton qui peut se nourrir dans les eaux de surface la nuit, puis être à son tour consommé par du micronecton mésopélagique la journée. Ainsi, l'augmentation de l'habitat vertical des thons et la conjointe alimentation sur du micronecton mésopélagique entre 10°S et 25°S peut entraîner une contribution plus importante de la neige marine (profonde) à la base des chaînes alimentaires des thons obèses.

Cet approfondissement de la ligne de base des chaînes alimentaires selon la profondeur à laquelle se nourrit un thon est à mettre en relation avec l'augmentation caractéristique du MMHg dissous avec la profondeur. Malgré de nombreuses années d'études sur le Hg dans le milieu marin et en milieu contrôlé, l'origine de la méthylation dans la colonne d'eau reste encore floue. Les analyses de profils de MMHg dans la colonne d'eau ont pu mettre en évidence l'importance de la méthylation bactérienne dans la zone de reminéralisation de la matière organique (principalement en profondeur) comme source principale de MMHg dissous (Sunderland, 2007; Blum et al., 2013; Munson et al., 2015). Par l'utilisation des isotopes stables du mercure sur des espèces pélagiques occupant différentes profondeurs d'habitat, Blum et al. (2013) ont pu confirmer qu'une fraction importante du MMHg contenu dans les poissons pélagiques était produite en profondeur puis exportée vers la surface. Selon la profondeur d'habitat, la profondeur à laquelle le MMHg est produit et la façon dont il s'intègre dans les chaînes alimentaires peut ainsi varier spatialement et entre les espèces. La neige marine, qui constitue une des sources de matière organique reminéralisée pour les chaînes alimentaires mésopélagiques (Steinberg et al., 2008a; Wilson et al., 2008; Hannides et al., 2013), peut donc constituer le point d'entrée du MMHg en profondeur, là où les concentrations en MMHg dissous sont les plus élevées (Cresson et al., 2014). Par opposition, les prédateurs vivant majoritairement dans la zone épipélagique, intègrent du MMHg assimilé par du phytoplancton dans la zone euphotique, où la dégradation photochimique du MMHg est la plus élevée et où ses concentrations sont en principe les plus faibles. Par conséquent, l'augmentation de la profondeur de plongée des prédateurs marins peut modifier leurs expositions au MMHg par la consommation d'espèces mésopélagiques dont le MMHg a été intégré initialement en profondeur (Monteiro et al., 1996; Choy et al., 2009; Blum et al., 2013).

Le fractionnement indépendant de la masse (MIF) des isotopes impairs du Hg représente potentiellement un nouvel outil pour documenter la profondeur de plongée des prédateurs pélagiques, car il est principalement influencé par la photodéméthylation qui est maximale en surface (plus la signature de MIF est élevée, plus le MMHg dissous aura été assimilé en surface). Bien que les signatures de MIF soient étroitement corrélées à la profondeur d'habitat de différentes espèces en Nouvelle-Calédonie (cf. Figure 3.7 du chapitre III) ou à Hawaï (Blum et al., 2013), l'utilisation de la seule valeur de MIF comme proxy de la profondeur d'habitat d'une espèce à large échelle spatiale n'est pour le moment pas renseignée. Étonnamment, aux vues des différences de profondeur de plongée des thons obèses

supportées par les données de marquages électroniques entre le Pacifique ouest-équatorial et le sud-ouest Pacifique, aucune différence en termes de signatures de MIF n'a été observée entre ces deux régions (Chapitre II; Fuller et al., 2015). De plus, à Hawaï, où les thons obèses atteignent des profondeurs de plongée intermédiaires (par rapport aux deux régions citées précédemment; Musyl et al., 2003), ceux-ci sont caractérisés par les signatures de MIF les plus élevées ($2,4 \pm 0,2\%$; Figure 3.8 du chapitre III; Blum et al., 2013) traduisant, possiblement, un comportement plus épipelagique par rapport à nos données au niveau de l'équateur ($1,8 \pm 0,2\%$) et du Pacifique sud-ouest ($1,8 \pm 0,2\%$). Cependant, un enrichissement des signatures MIF à Hawaï est aussi observé chez d'autres espèces pélagiques mais il est maximum pour les organismes de surface (par exemple, les poissons volants). Ces résultats suggèrent une différence d'intensité de photodéméthylation en surface entre ces deux régions ou encore une variation de la profondeur de la zone euphotique. A ce stade de notre étude, la seule valeur de MIF d'un organisme ne peut donc pas être utilisée pour étudier la variation spatiale d'habitat d'un prédateur, mais requiert en parallèle la valeur de MIF de la ligne de base qui peut être approximée par des organismes inféodés à la surface des océans où la photodéméthylation est maximale. Sachant que l'isotopie du Hg sur de la matière organique particulaire (POM) de surface reste complexe à cause des limites de détection analytique et du faible pourcentage de MMHg retrouvé chez les producteurs primaires, les poissons volants représentent potentiellement de bons candidats pour quantifier la variabilité spatiale de MIF de la ligne de base.

V.1.3. Influence de la biodisponibilité du MMHg

La profondeur de plongée d'un prédateur influe directement sur la quantité de MMHg assimilé à la base de leur chaîne alimentaire (cf. §VI.1.2). Cependant, en plus de cette variation verticale de MMHg, l'intensité de la méthylation et sa zone de production relative dans la colonne d'eau peuvent varier d'une région à l'autre. Généralement le pic de MeHg est observé dans les eaux profondes, suboxiques, où la reminéralisation de la matière organique a lieu (Munson et al., 2015; Bowman et al., 2016; Kim et al., 2016). Dans le Pacifique équatorial, les zones de fortes productivités présentent les concentrations en MeHg les plus élevées liées, à des zones de reminéralisation plus intenses en surface. L'upwelling côtier américain a la particularité de présenter un maximum de MeHg dans les 200 premiers mètres de la colonne d'eau (Bowman et al., 2016), alors que les maximum de MeHg sont

généralement retrouvés vers 600 m de profondeur dans le WCPO (Point et al., données non publiées; Kim et al., 2016).

Similairement, Munson et al., (2015) ont trouvé des eaux épipelagiques (<200 m) plus enrichies dans le Pacifique nord et le Pacifique est-équatorial par rapport au Pacifique subtropical-sud. C'est dans ces mêmes zones que les concentrations les plus élevées en MMHg ont été observées pour le phytoplancton, le zooplancton, les thons obèses et jaunes (Ferriss et Essington, 2011; Gosnell et Mason, 2015; Araújo et Cedeño-Macias, 2016). Dans notre zone d'étude, les concentrations les plus fortes de MeHg sont généralement retrouvées en profondeur, dans la zone mésopélagique (>200 m) avec des eaux de surface moins concentrées en MeHg (cf. Figure 3.10 du chapitre III). Ainsi, la profondeur de plongée des thons semble bien être l'un des facteurs primordiaux contrôlant leur exposition au MMHg dans le WCPO. Cette hypothèse concerne majoritairement les thons obèses qui possèdent la plus grande capacité de plongée et pour lequel les données de marquage électronique et de contenus stomacaux supportent cette hypothèse entre la partie ouest-équatoriale (WARMm) et la partie sud-ouest (ARCHm) du WCPO. Cependant, les deux autres espèces étudiées présentent également un gradient latitudinal de MMHg entre ces deux régions, mais avec une amplitude de variation moins importante.

En l'absence de données de marquage électronique pour ces deux espèces confirmant ou pas un habitat vertical différent entre ces deux zones, on peut suggérer que de plus fortes concentrations en MeHg dans les eaux épipelagiques situées en dessous de 15°S soient à l'origine des plus fortes concentrations en MMHg pour les thons germons et jaunes et contribuent également aux patrons géographiques des thons obèses. La zone épipelagique de la région ARCHm est caractérisée par un « pic » de MeHg supplémentaire (~200 fM) à 150 m de profondeur en plus du pic principal situé vers 600 m dans la zone de reminéralisation de la matière organique (~400 fM). Ce type de profil atypique en double « pic » a déjà été relevé en Méditerranée et associé à de la production biotique de MeHg dans la zone euphotique, possiblement par des organismes picoplanctoniques (Heimbürger et al., 2010; Cossa et al., 2012). Similairement à ce qui a été observé en Méditerranée, il se pourrait que les organismes fixateurs d'azote, principalement rencontrés entre la Nouvelle-Calédonie et Fidji (Shiozaki et al., 2014), influencent de façon directe ou indirecte une partie de la production de MeHg dans les eaux de surface en plus de la diffusion verticale du MeHg produit en profondeur. Cette production additionnelle de MeHg en surface viendrait augmenter la biodisponibilité du

MMHg pour les chaînes alimentaires de surface et ainsi mènerait à des concentrations en MMHg plus importantes pour les prédateurs épipélagiques comme les thons jaunes. Il n'est cependant pas exclu que les thons jaunes puissent aussi plonger plus profondément.

En conclusion, la concentration en MMHg contenu dans le muscle des thons tropicaux dépend de nombreux facteurs qu'ils soient biologiques (âge) mais aussi écologiques (niveau trophique et profondeur d'alimentation) en relation avec la biodisponibilité du MMHg à la base des chaînes alimentaires auxquelles ils appartiennent. Notre étude ne permet cependant pas de statuer ni de classer avec précision l'importance respective des facteurs expliquant les variations spatiales observées pour les thons. Les plus fortes concentrations proches de la Nouvelle-Calédonie (ARCHm) sont vraisemblablement la résultante combinée (i) de niveaux trophiques plus élevés, (ii) d'une disponibilité supérieure en MMHg dans la zone épipélagique et (iii) d'un habitat vertical différent (Figure 6.1).

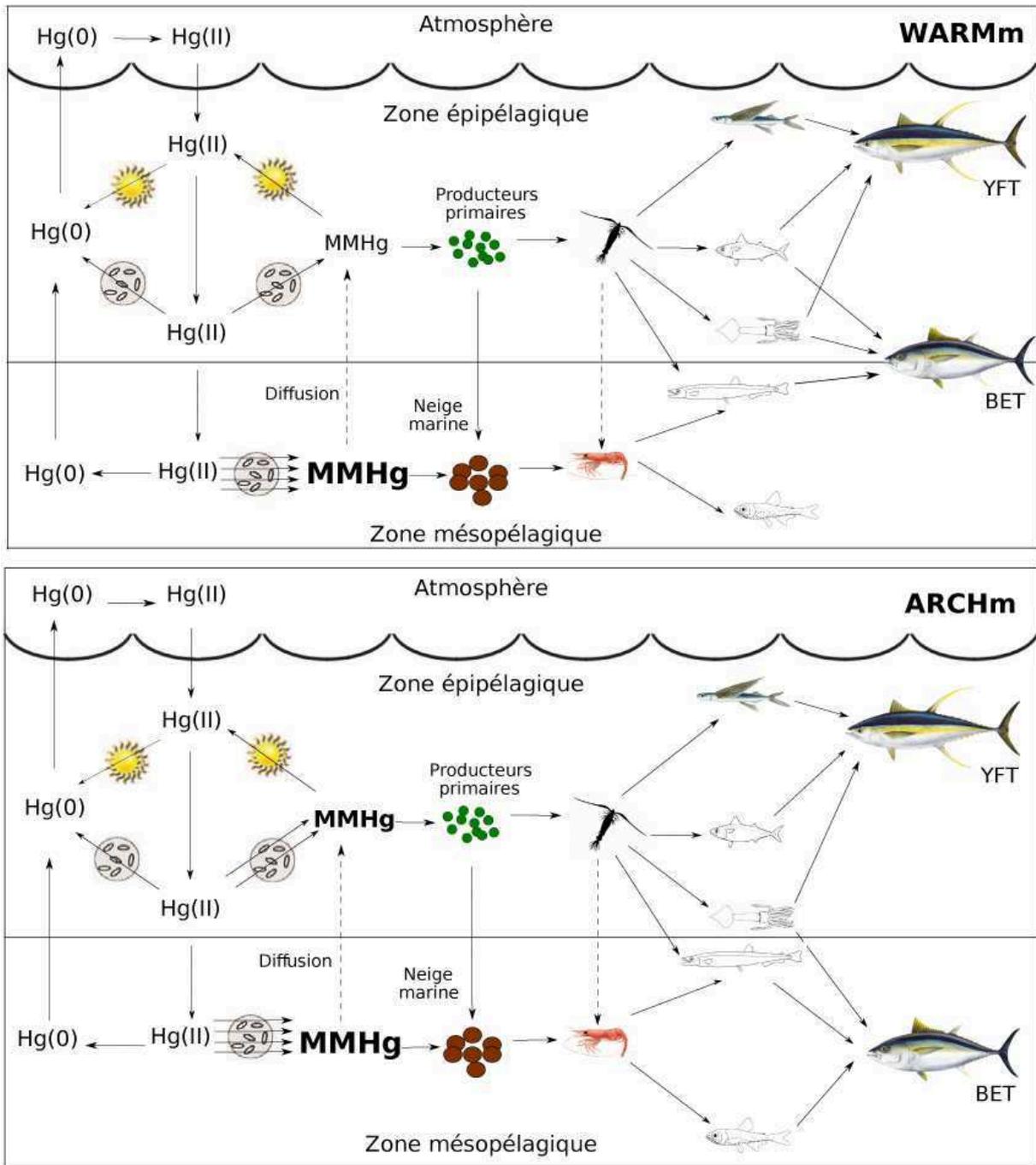


Figure 6.1. Schéma conceptuel de l'exposition au monométhylmercure (MMHg) des thons obèses (BET) et jaunes (YFT) lié à leur profondeur d'habitat entre le Pacifique équatorial ouest (WARMm) et le Pacifique sud-ouest (ARCHm), modifié d'après Blum et al. (2013).

L'utilisation des thons comme bioindicateurs de la quantité de MMHg dans un bassin océanique ou pour des études temporelles ne peut donc pas se passer de l'étude de leur écologie alimentaire, et de leur comportement de plongée qui est susceptible de changer autant dans l'espace que dans le temps. Certaines études critiquables ont tenté de relier les concentrations en MMHg enregistrées dans les thons avec les diminutions ou augmentations (selon le lieu d'étude) des émissions de Hg dans l'atmosphère sans pour autant étudier en détail leurs écologies alimentaires (Drevnick et al., 2015; Lee et al., 2016). Ce raccourci trop rapide est générateur d'erreurs d'interprétation, compte tenu de la complexité du transfert du Hg gazeux jusqu'au Hg en bout de chaîne alimentaire sous forme organique. En plus de la variation temporelle de Hg dans l'atmosphère et dans l'océan de surface, d'autres mécanismes liés potentiellement aux changements climatiques ou à la pêche peuvent intervenir. Le changement de taux de croissance, la modification de l'intensité de la méthylation et de l'habitat vertical des thons liés aux extensions de zones de minimum d'oxygène ainsi que la diminution de taille des organismes phytoplanctoniques en lien avec l'augmentation de la température des eaux de surface et de possible diminution de la productivité des océans peuvent tout autant modifier l'exposition à long terme du MMHg d'une espèce bioindicatrice indépendamment de la concentration en MMHg dans le milieu (Polovina et al., 2008; Polovina et Woodworth, 2012; Williams et al., 2012).

V.2. Limites et perspectives des ces travaux de thèse

V.2.1. Limites de l'échantillonnage

L'ensemble des échantillons de prédateurs pélagiques collectés et analysés dans cette thèse proviennent de pêcheries professionnelles. Cette technique permet un gain considérable en termes de temps, d'effort et de coûts considérable pour les scientifiques en charge de l'analyse des données. Cependant la couverture spatiale, temporelle et la technique de pêche utilisée dépendent uniquement des pêcheurs. Ainsi, sur la totalité de la zone couverte par nos échantillons, quelques déséquilibres notables existent. Contrairement au Pacifique sud, les flottilles de pêche qui opèrent dans le Pacifique équatorial ciblent principalement la bonite à ventre rayé (*Katsuwonus pelamis*) dans les eaux chaudes de surface par l'utilisation de sennes. Dans le reste du Pacifique, ce sont généralement les thons de plus grandes tailles qui sont ciblés par l'utilisation de palangres profondes. Ces deux techniques de pêche qui sont propres

à certaines localisations dans le WCPO peuvent introduire un biais dans notre étude, puisque prélevant majoritairement de petits individus en surface à l'équateur et de gros individus en profondeur au sud (Figure 6.2).

En ce qui concerne le déséquilibre de taille qui concerne principalement les thons obèses, l'étude des variations spatiales de MMHg a été reproduite sur un sous-échantillon d'individus mesurant plus de 65 cm, correspondant à la taille minimum de capture dans la région sud Pacifique (ARCHm et SPSGm). Les résultats issus de cette analyse présentaient les mêmes patrons géographiques de MMHg. De plus, les quelques individus de très grande taille collectés entre 2°N et 10°N présentent des concentrations inférieures à ceux de l'ARCHm pour une même taille, confirmant que les patrons observés dans notre étude sont robustes. Concernant le fait que certains individus de l'équateur aient été capturés à la senne de surface, le temps de renouvellement du MMHg et de l'azote sont suffisamment longs pour intégrer d'autres prises alimentaires antérieures et potentiellement plus profondes dans le cas où l'individu n'était que de passage en surface. Toutefois, si les thons capturés à la senne en surface ne se nourrissent qu'en surface, ces individus représenteraient alors un biais dans notre analyse spatiale.

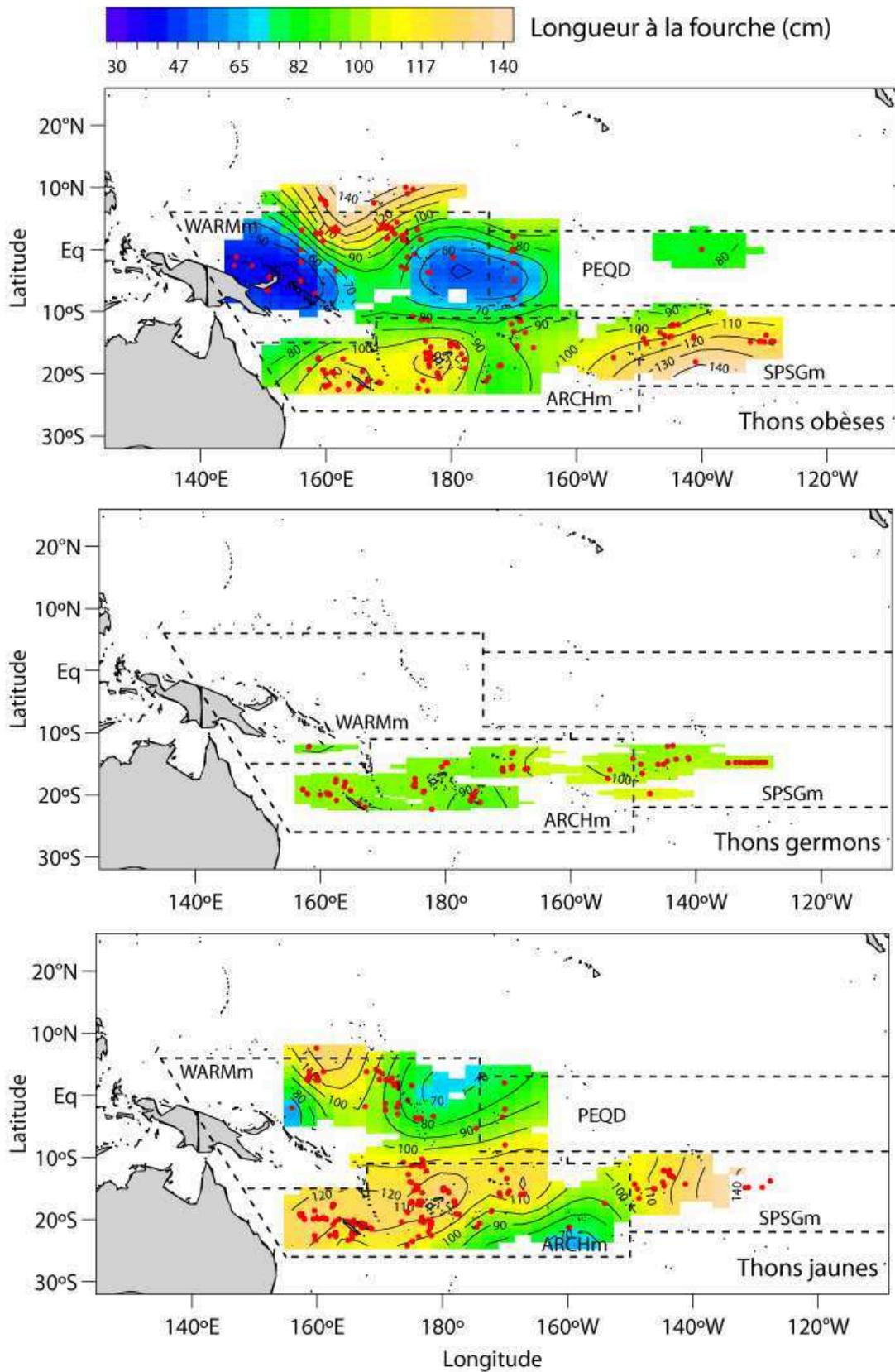


Figure 6.2. Répartition spatiale des tailles de captures pour les thons obèses, germons et jaunes dans le Pacifique centre-ouest.

Outre la disparité de taille, notre jeu de données comprend des individus capturés sur une période allant de 2001 à 2016. Cependant, il existe une forte corrélation entre l'année et le lieu de capture rendant toute étude temporelle complexe sur l'ensemble de la zone étudiée. Par exemple en 2001 seuls des individus de Nouvelle-Calédonie ont été échantillonnés, alors qu'en 2004 il s'agissait de la Polynésie Française. Comme mentionné plus haut, certaines modifications de la structure des chaînes alimentaires ou d'émission de Hg peuvent influencer l'exposition au MMHg des thons à l'échelle d'une décennie. Cependant, contrairement à l'hémisphère nord qui est plus sous l'influence des émissions anthropiques, les eaux du WCPO semblent être assez isolées pour ne pas être autant affectées par l'augmentation des émissions de Hg asiatiques. Toutefois, un effort a été fait pour collecter et analyser du muscle de 245 thons jaunes capturés entre la Nouvelle-Calédonie et Fidji pendant 15 ans (2001-2016). Bien que les variations de HgT puissent varier d'une année à l'autre selon la taille des individus échantillonnés, les concentrations normalisées à la taille ne montrent aucun patron temporel. Ce résultat suggère que les patrons spatiaux observés ne sont pas influencés par un potentiel effet temporel.

V.2.2. Limites de l'estimation du niveau trophique à partir des isotopes stables de l'azote total

Dans cette étude, l'influence du niveau trophique sur les concentrations en MMHg a été évaluée à partir des résultats du $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total. Cette technique est largement utilisée pour estimer le niveau trophique d'un organisme ou étudier le cheminement de la matière organique et des contaminants dans des réseaux trophiques principalement côtiers. La grande difficulté à utiliser le $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total, pour estimer le niveau trophique d'un prédateur de l'océan ouvert, réside dans la mesure de la ligne de base et sa très grande variabilité temporelle.

La première limitation est technique car il est impossible d'avoir une résolution spatiale aussi importante pour la ligne de base que pour les thons, compte tenu du fait que seules les campagnes océanographiques se chargent de l'échantillonnage. De ce fait le choix de la ligne de base s'est porté sur la POM de surface dont les analyses de $\delta^{15}\text{N}$ étaient les plus abondantes dans la littérature pour le WCPO. L'inconvénient d'utiliser de la POM comme ligne de base est son fort taux de renouvellement par rapport au $\delta^{15}\text{N}$ du muscle d'un prédateur. Ainsi la POM répond très rapidement à des variations saisonnières qui sont parfois

non perceptibles chez les prédateurs de hauts rangs trophiques. Dore et al. (2002) ont pu observer, pour une même station, une variabilité de 6‰ (en quelques semaines) pour la POM liée à un bloom d'organismes fixateurs d'azote. C'est principalement cette différence de taux de renouvellement entre la ligne de base et les prédateurs qui peut introduire un biais dans l'estimation du niveau trophique, d'autant plus que le prédateur en question est susceptible d'effectuer des migrations (O'Reilly et al., 2002; Richert et al., 2015). Pour limiter ce décalage isotopique, de nombreuses études ont proposé d'utiliser des consommateurs primaires comme ligne de base mais le peu de données disponibles pour le WCPO ne le permet pas (Post, 2002; Olson et al., 2010; Lorrain et al., 2015). Ainsi, la seule alternative est d'échantillonner assez de POM pour couvrir les variations saisonnières. Depuis la rédaction du chapitre II, de nouvelles données de POM ont été analysées en Polynésie Française et proche des îles Samoa et ont permis d'affiner l'isoscape des variations de $\delta^{15}\text{N}$ dans la POM (Allain, données non publiées; Letourneur, données non publiées; Figure 6.3).

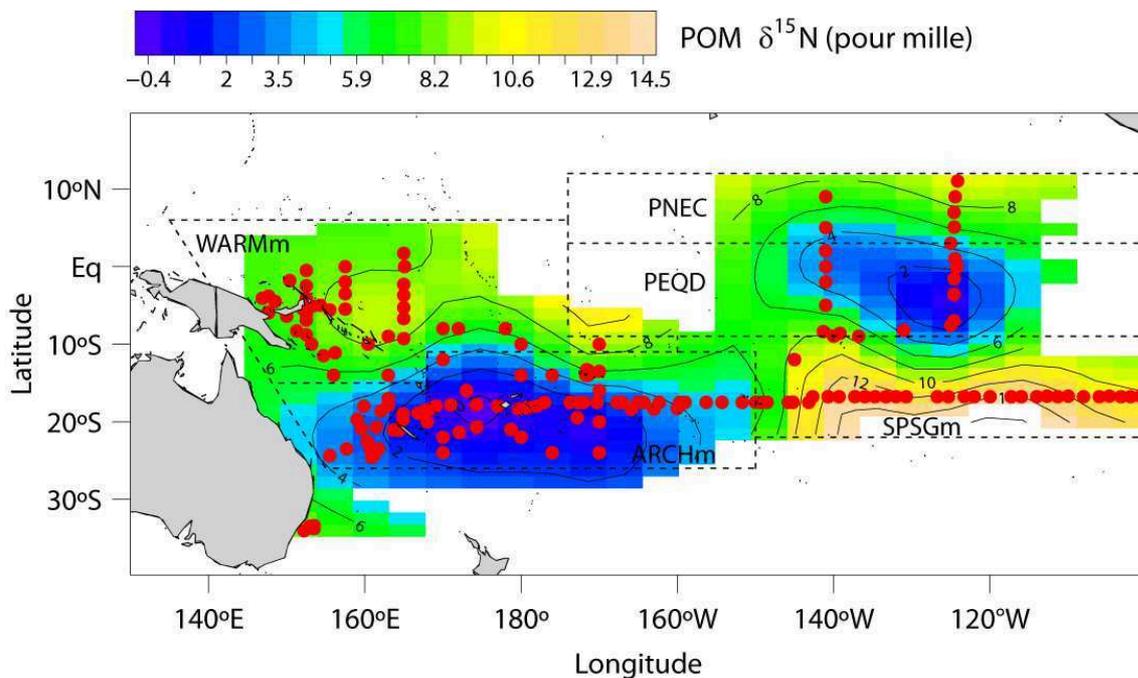


Figure 6.3. Isoscape du $\delta^{15}\text{N}$ de la matière organique particulaire (POM) de surface collectée dans le Pacifique centre-ouest.

Par ailleurs, lors de la campagne KH16 entre août et septembre 2016, une trentaine de stations situées entre la Nouvelle-Calédonie et la Polynésie Française et entre 5°S et 25°S, ont été échantillonnées et sont encore en cours d'analyse, ce qui augmentera considérablement la résolution spatiale de l'isoscape de $\delta^{15}\text{N}$ de la POM. Cette résolution est primordiale compte tenu des variations élevées de $\delta^{15}\text{N}$ (~10‰) sur de faibles distances (en particulier entre ARCHm et SPSGm vers 150°W). A ce stade, la région équatoriale est assez peu détaillée par

rapport à la région sud ($\sim 15^{\circ}\text{S}$), tout comme les régions charnières entre les différentes régions biochimiques définies. Les cartes de niveaux trophiques estimés qui en résultent sont donc à prendre avec précaution dans ces zones atteignant parfois des valeurs aberrantes (<3 ou >6 ; Figure 6.4).

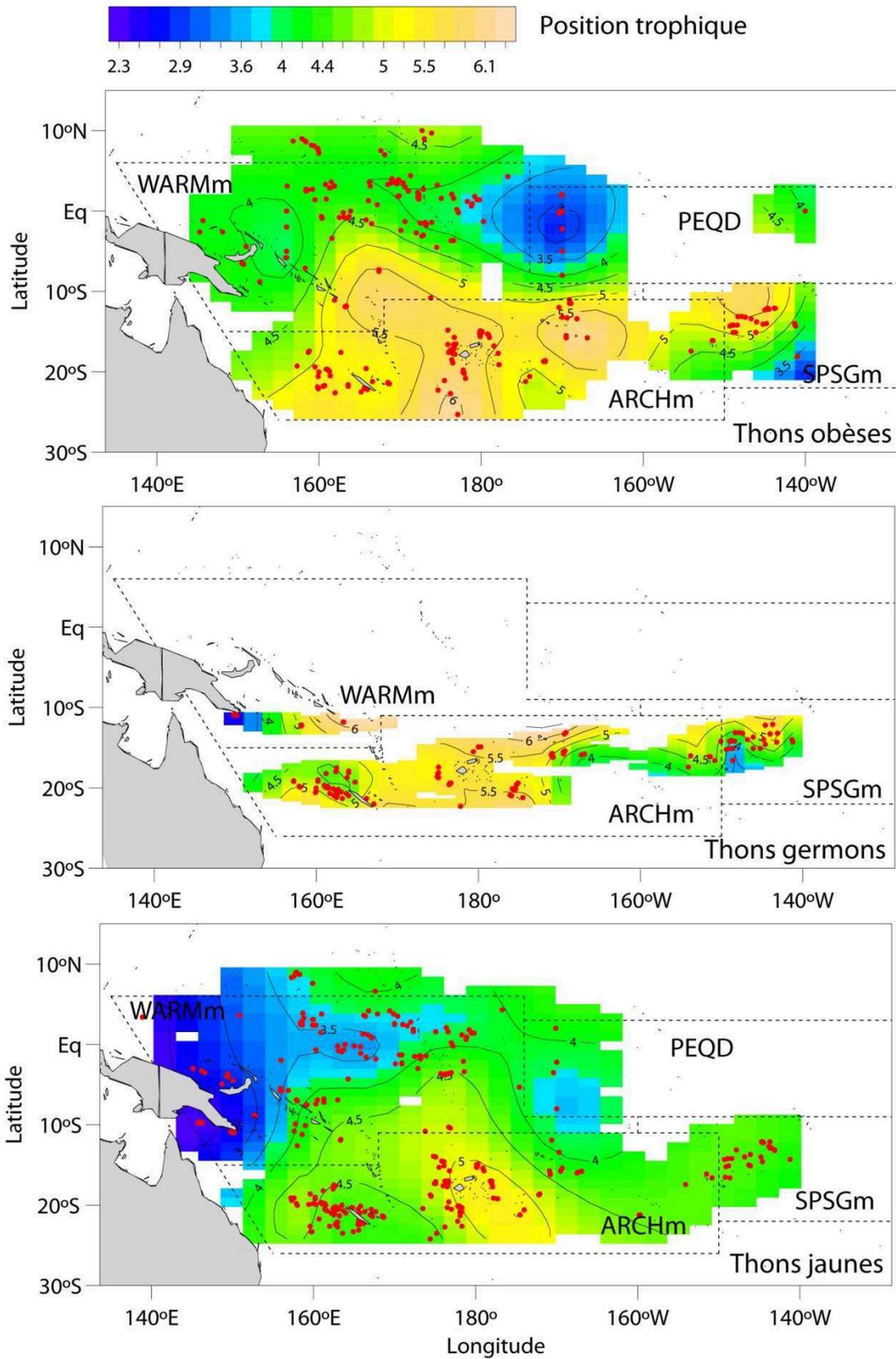


Figure 6.4. Niveaux trophiques des thons obèses, germons et jaunes estimés à partir du $\delta^{15}N$ de l'azote total dans le Pacifique centre-ouest, ajustés avec les dernières données de POM.

Dans la région sud-ouest (ARCHm), les niveaux trophiques estimés restent bien supérieurs aux valeurs usuelles renseignées par les analyses de contenus stomacaux ou de $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés (entre 4 et 5; Ferriss et Essington, 2014; Choy et al., 2015). Cette différence peut d'une part dépendre de la valeur de l'enrichissement trophique qui a été utilisé pour le calcul du niveau trophique, ou du fait que la POM de surface ne représenterait pas une « bonne » ligne de base pour cette région. L'enrichissement trophique moyen de 3,4‰ entre une proie et son prédateur est communément utilisé bien qu'il puisse varier selon la forme d'azote excrétée par les organismes considérés ou par leur régime alimentaire (Minagawa et Wada, 1984; Post, 2002; Vanderklift et Ponsard, 2003). Dans le chapitre II, un facteur d'enrichissement trophique de 2,4‰ a été utilisé d'après Olson et al. (2010) et Lorrain et al. (2015). Ce facteur issu de Vanderklift et Ponsard (2003) ne concerne en fait que le transfert d'azote pour les poissons marins, ce qui ne reflète pas la totalité de la chaîne alimentaire à laquelle appartient un thon et qui contient des crustacés, des mollusques et des organismes gélatineux. Parallèlement, les niveaux trophiques ont été calculés en utilisant un facteur d'enrichissement trophique de 3,4‰, aboutissant à des valeurs (absolues) plus réalistes, mais ne modifiant pas les patrons géographiques.

Le $\delta^{15}\text{N}$ de la POM augmente avec la profondeur suite à la reminéralisation bactérienne qui privilégie les isotopes légers et laisse le pool de POM résiduel enrichi en isotopes lourds (Saino et Hattori, 1987; Altabet, 1988). Ainsi, parmi les nouvelles données de POM analysées depuis le chapitre II, une augmentation verticale moyenne de 9‰ a été mise en évidence dans les eaux pélagiques des îles Samoa (Figure 6.5). L'échantillonnage de la POM de surface comme ligne de base a l'avantage d'être fait à profondeur constante sur toute la zone d'étude. Cependant étant donné l'écologie alimentaire du thon, la part de la POM de surface en tant que ligne de base peut varier. De ce fait, plus un prédateur se nourrit sur des proies mésopélagiques non migrantes et plus la part de la neige marine (enrichie en $\delta^{15}\text{N}$ par rapport à la POM de surface; Altabet, 1988) à la base de sa chaîne alimentaire augmente (Hannides et al., 2013; Choy et al., 2015).

Ce biais aurait tendance à surestimer la valeur de niveau trophique d'un prédateur puisque prenant en compte une valeur de ligne de base de surface plus faible. Il se pourrait donc qu'une part des plus fortes valeurs de niveau trophique estimées à partir du $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total dans le sud Pacifique soit le résultat d'un changement vertical de ligne de base. Pour le moment, seul le $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés permet un calcul plus précis du niveau trophique en

s'affranchissant du biais de ligne de base (Popp et al., 2007; Olson et al., 2010; Lorrain et al., 2015; Sackett et al., 2015). Alors que les thons obèses présentent des variations spatiales similaires entre les deux techniques de $\delta^{15}\text{N}$, le fait que les thons jaunes présentent des résultats contradictoires laisse penser que le niveau trophique estimé à partir du $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total est surestimé par la modification de ligne de base. Toutefois, le très faible nombre d'analyses du $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés (16) au regard des effectifs de $\delta^{15}\text{N}$ totaux ($n = 1257$) le rend difficilement conclusif mais ouvre de nouvelles pistes. De nouvelles analyses de $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés s'avèrent en effet nécessaires sur l'ensemble de la zone étudiée et principalement dans les régions où peu de données de POM sont disponibles. Enfin, de par l'augmentation du $\delta^{15}\text{N}$ de la POM avec la profondeur, la comparaison du $\delta^{15}\text{N}$ des acides aminés sources entre les thons obèses et jaunes permettrait de renseigner sur la potentielle ségrégation verticale de leurs chaînes alimentaires respectives, qui semblerait expliquer les différences de concentration en MMHg entre espèces.

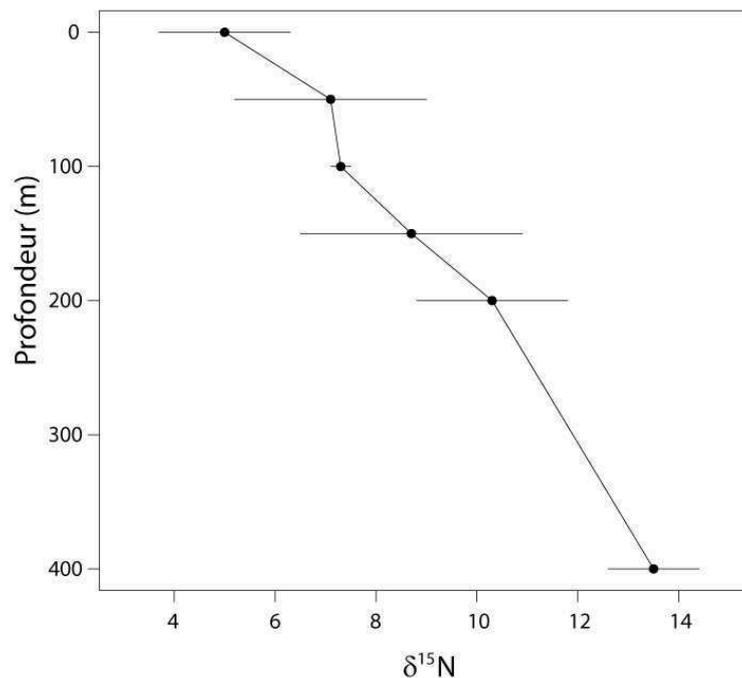


Figure 6.5. Enrichissement vertical du $\delta^{15}\text{N}$ de la matière organique particulaire collectée au large des îles Samoa (Allain, données non publiées).

V.2.3. Impact des migrations verticales des prédateurs pélagiques et de leurs proies

Les variations d'habitats verticaux des thons sont proposées comme expliquant les patrons spatiaux de MMHg. Sachant que le MMHg d'un prédateur est bioaccumulé essentiellement par voie trophique et non par diffusion directe du MMHg dissous, la profondeur

d'alimentation semble être la composante de l'habitat vertical d'un thon qui influe sur ses concentrations en MMHg. Les prédateurs ne sont pas les seuls organismes à effectuer des migrations nyctémérales et nombreuses sont leurs proies à remonter vers la surface la nuit (Andersen et Sardou, 1992; Benoit-Bird et al., 2009). Bien que les dépenses énergétiques des thons, associées aux plongées répétitives dans les eaux profondes, soient généralement attribuées à la recherche et la capture de proies, certaines espèces peuvent présenter des stratégies alimentaires différentes et se nourrir à différents moments de la journée. Par exemple, sur la côte est Australienne, les thons obèses se nourrissent de jour comme de nuit alors que les thons germons et jaunes se nourrissent principalement en journée (Young et al., 2010). Ainsi, la combinaison d'une alimentation à différentes profondeurs (selon le moment de la journée) sur des proies résidentes ou potentiellement migratrices peut complexifier les échanges entre la zone épipélagique et mésopélagique. Par ailleurs, les différences spatiales de profondeurs de plongées relevées par marquage électronique semblent assez faibles (~70m entre ARCHm et WARMm) pour expliquer, à elles seules, une différence d'ordre 3 en termes de MMHg pour les thons obèses. De manière plus objective, ces variations spatiales de MMHg dans les thons résultent vraisemblablement de modifications de l'habitat des thons mais aussi de leurs proies. Cependant très peu d'information sur la distribution du micronecton et de surcroît à large échelle spatiale sont disponibles dans le WCPO (Le Borgne et al., 2011).

En Nouvelle-Calédonie, les données de MIF sont en accord avec les profondeurs moyennes de plongées des trois espèces de thons (Figure 3.7 du chapitre III) ce qui suggère que même si les thons obèses se nourrissent aussi en surface sur des proies épipélagiques et mésopélagiques migrantes, la part de leurs proies mésopélagiques résidentes reste supérieure par rapport à celles des thons germons et jaunes. Cependant, à l'échelle du WCPO, il se peut aussi que l'alimentation de nuit en surface soit plus importante dans certaines régions, ce qui expliquerait pourquoi nos patrons de MIF ne correspondent pas aux profondeurs de plongées de jour. Ainsi, même si les contenus stomacaux ne reflètent que le dernier repas ingéré, leurs analyses restent indispensables pour dresser un bilan des proies majoritairement consommées par les thons. Additionnellement, des mesures de MMHg et d'isotopie Hg pourrait être entreprises directement sur les proies issues des contenus stomacaux pour mieux appréhender le transfert trophique du Hg dans les réseaux trophique marins.

V.2.4. Conclusion

Les résultats de cette thèse ont permis de mettre en évidence une variation spatiale de HgT pour chacune des trois espèces de thons étudiées liée à une variation spatiale d'écologie alimentaire (profondeur de plongée, niveau trophique) et de biodisponibilité de MMHg à la base de leurs chaînes alimentaires. Cependant, il n'a pas été possible de déconvoluer ces effets qui semblent être liés entre eux. Ces hypothèses s'avèrent plus robustes pour le cas des thons obèses qui bénéficient de données de marquage supplémentaires et dont l'estimation du niveau trophique est cohérente selon les deux méthodes employées. Cependant un doute subsiste concernant les thons germons et jaunes. Dans un premier temps, des données de marquage électronique seraient nécessaires pour savoir si ces deux espèces sont susceptibles, comme les thons obèses, de se nourrir plus en profondeur dans la zone sud-ouest Pacifique. De plus, des données complémentaires de $\delta^{15}\text{N}$ d'acides aminés pour les thons germons et jaunes seraient nécessaires pour confirmer (ou non) les patrons de niveau trophique observés avec le $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total. De futures études ciblées sur la base de la chaîne alimentaire, la matière organique particulaire, seraient essentielles pour mieux appréhender l'exposition de l'ensemble du réseau trophique pélagique au MMHg. D'une part ces résultats permettraient de mieux comprendre le transfert entre le MMHg dissous et le compartiment biologique mais aussi l'effet de l'écologie trophique des organismes sur le transfert de MMHg entre la base des chaînes alimentaires et les prédateurs de hauts rangs trophiques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Adams, D.H., 2004. Total mercury levels in tunas from offshore waters of the Florida Atlantic coast. *Mar. Pollut. Bull.* 49, 659–663.
- Allain, V., Kerandel, J.A., Andréfouët, S., Magron, F., Clark, M., Kirby, D.S., Muller-Karger, F.E., 2008. Enhanced seamount location database for the western and central Pacific Ocean: Screening and cross-checking of 20 existing datasets. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 55, 1035–1047. doi:10.1016/j.dsr.2008.04.004
- Altabet, M.A., 2006. Isotopic Tracers of the Marine Nitrogen Cycle: Present and Past, in: Volkman, J.K. (Ed.), *Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 251–293.
- Altabet, M.A., 2001. Nitrogen isotopic evidence for micronutrient control of fractional NO utilization in the. *Limnol Oceanogr.* 46, 368–380.
- Altabet, M.A., 1988. Variations in nitrogen isotopic composition between sinking and suspended particles: implications for nitrogen cycling and particle transformation in the open ocean. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 35, 535–554. doi:10.1016/0198-0149(88)90130-6
- Amlund, H., Lundebye, A.K., Berntssen, M.H.G., 2007. Accumulation and elimination of methylmercury in Atlantic cod (*Gadus morhua* L.) following dietary exposure. *Aquat. Toxicol.* 83, 323–330. doi:10.1016/j.aquatox.2007.05.008
- Andersen, J.L., Depledge, M.H., 1997. A survey of total mercury and methylmercury in edible fish and invertebrates from Azorean waters. *Mar. Environ. Res.* 44, 331–350.
- Andersen, V., Sardou, J., 1992. The diel migrations and vertical distributions of zooplankton and micronekton in the Northwestern Mediterranean Sea. 1. Euphausiids, mysids, decapods and fishes. *J. Plankton Res.* 14, 1129–1154.
- Araújo, C.V.M., Cedeño-Macias, L.A., 2016. Heavy metals in yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) and common dolphinfish (*Coryphaena hippurus*) landed on the Ecuadorian coast. *Sci. Total Environ.* 541, 149–154. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.090
- Atwell, L., Hobson, K.A., Welch, H.E., 1998. Biomagnification and bioaccumulation of mercury in an arctic marine food web: insights from stable nitrogen isotope analysis. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 55, 1114–1121.
- Baird, M.E., Timko, P.G., Middleton, J.H., Mullaney, T.J., Cox, D.R., Suthers, I.M., 2008. Biological properties across the Tasman Front off southeast Australia. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 55, 1438–1455. doi:10.1016/j.dsr.2008.06.011
- Baum, J.K., Worm, B., 2009. Cascading top-down effects of changing oceanic predator abundances. *J. Anim. Ecol.* 78, 699–714. doi:10.1111/j.1365-2656.2009.01531.x
- Behrenfeld, M.J., Falkowski, P.G., 1997. Photosynthetic rates derived from satellite-based chlorophyll concentration. *Limnol. Oceanogr.* 42, 1–20.
- Bell, J.D., Adams, T.J., Johnson, J.E., Hobday, A.J., Sen Gupta, A., 2011. Pacific communities, fisheries, aquaculture and climate change: An introduction, in: *Vulnerability of Tropical Pacific Fisheries and Aquaculture to Climate Change*. SPC FAME Digital Library, pp. 1–47.
- Bell, J.D., Allain, V., Allison, E.H., Andréfouët, S., Andrew, N.L., Batty, M.J., Blanc, M., Dambacher, J.M., Hampton, J., Hanich, Q., Harley, S., Lorrain, A., McCoy, M., McTurk, N., Nicol, S., Pilling, G., Point, D., Sharp, M.K., Vivili, P., Williams, P., 2015. Diversifying the use of tuna to improve food security and public health in

- Pacific Island countries and territories. *Mar. Policy* 51, 584–591. doi:10.1016/j.marpol.2014.10.005
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., 2001. The influence of sulfide on solid-phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Environ. Sci. Technol.* 35, 127–132.
- Benoit-Bird, K.J., Au, W.W., Wisdom, D.W., 2009. Nocturnal light and lunar cycle effects on diel migration of micronekton. *Limnol. Oceanogr.* 54, 1789–1800.
- Bergquist, B.A., Blum, J.D., 2007. Mass-Dependent and -Independent Fractionation of Hg Isotopes by Photoreduction in Aquatic Systems. *Science* 318, 417–420. doi:10.1126/science.1148050
- Bertrand, A., Josse, E., Bach, P., Gros, P., Dagorn, L., 2002. Hydrological and trophic characteristics of tuna habitat: consequences on tuna distribution and longline catchability. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 59, 1002–1013.
- Besada, V., González, J.J., Schultze, F., 2006. Concentraciones de mercurio, cadmio, plomo, arsénico, cobre y zinc en atún blanco, rabil y patudo procedentes del Océano Atlántico. *Cienc. Mar.* 32.
- Block, B.A., Teo, S.L., Walli, A., Boustany, A., Stokesbury, M.J., Farwell, C.J., Weng, K.C., Dewar, H., Williams, T.D., 2005. Electronic tagging and population structure of Atlantic bluefin tuna. *Nature* 434, 1121–1127.
- Bloom, N., Fitzgerald, W.F., 1988. Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta* 208, 151–161.
- Bloom, N.S., 1992. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 49, 1010–1017.
- Blum, J.D., Popp, B.N., Drazen, J.C., Anela Choy, C., Johnson, M.W., 2013. Methylmercury production below the mixed layer in the North Pacific Ocean. *Nat. Geosci.* 6, 879–884. doi:10.1038/ngeo1918
- Blum, J.D., Sherman, L.S., Johnson, M.W., 2014. Mercury Isotopes in Earth and Environmental Sciences. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 42, 249–269. doi:10.1146/annurev-earth-050212-124107
- Bonnet, S., Biegala, I.C., Dutrieux, P., Slemmons, L.O., Capone, D.G., 2009. Nitrogen fixation in the western equatorial Pacific: Rates, diazotrophic cyanobacterial size class distribution, and biogeochemical significance. *Glob. Biogeochem. Cycles* 23, n/a-n/a. doi:10.1029/2008GB003439
- Bopp, L., Resplandy, L., Orr, J.C., Doney, S.C., Dunne, J.P., Gehlen, M., Halloran, P., Heinze, C., Ilyina, T., Séférian, R., Tjiputra, J., Vichi, M., 2013. Multiple stressors of ocean ecosystems in the 21st century: projections with CMIP5 models. *Biogeosciences* 10, 6225–6245. doi:10.5194/bg-10-6225-2013
- Bowman, K.L., Hammerschmidt, C.R., Lamborg, C.H., Swarr, G.J., Agather, A.M., 2016. Distribution of mercury species across a zonal section of the eastern tropical South Pacific Ocean (U.S. GEOTRACES GP16). *Mar. Chem.* 186, 156–166. doi:10.1016/j.marchem.2016.09.005
- Bradley, C.J., Madigan, D.J., Block, B.A., Popp, B.N., 2014. Amino Acid Isotope Incorporation and Enrichment Factors in Pacific Bluefin Tuna, *Thunnus orientalis*. *PLoS ONE* 9, e85818. doi:10.1371/journal.pone.0085818
- Brill, R.W., 1994. A review of temperature and oxygen tolerance studies of tunas pertinent to fisheries oceanography, movement models and stock assessments. *Fish. Oceanogr.* 3, 204–216.

- Brill, R.W., Bigelow, K.A., Musyl, M.K., Fritches, K.A., Warrant, E.J., 2005. Bigeye tuna (*Thunnus obesus*) behavior and physiology and their relevance to stock assessments and fishery biology. Col Vol Sci Pap ICCAT 57, 142–161.
- Brill, R.W., Block, B.A., Boggs, C.H., Bigelow, K.A., Freund, E.V., Marcinek, D.J., 1999. Horizontal movements and depth distribution of large adult yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) near the Hawaiian Islands, recorded using ultrasonic telemetry: implications for the physiological ecology of pelagic fishes. Mar. Biol. 133, 395–408.
- Buchheister, A., Latour, R.J., 2010. Turnover and fractionation of carbon and nitrogen stable isotopes in tissues of a migratory coastal predator, summer flounder (*Paralichthys dentatus*). Can. J. Fish. Aquat. Sci. 67, 445–461.
- Burghart, S., Hopkins, T., Torres, J., 2010. Partitioning of food resources in bathypelagic micronekton in the eastern Gulf of Mexico. Mar. Ecol. Prog. Ser. 399, 131–140. doi:10.3354/meps08365
- Cabana, G., Rasmussen, J.B., 1994. Modelling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes. Nature 372, 255–257.
- Cai, Y., Rooker, J.R., Gill, G.A., Turner, J.P., 2007. Bioaccumulation of mercury in pelagic fishes from the northern Gulf of Mexico. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 64, 458–469.
- Campbell, L., Carpenter, E.J., Montoya, J.P., Kustka, A.B., Capone, D.G., 2005. Picoplankton community structure within and outside a *Trichodesmium* bloom in the southwestern Pacific Ocean. Vie Milieu 55, 185–195.
- Carravieri, A., Cherel, Y., Blévin, P., Brault-Favrou, M., Chastel, O., Bustamante, P., 2014. Mercury exposure in a large subantarctic avian community. Environ. Pollut. 190, 51–57.
- Castella, E., Adalsteinsson, H., Brittain, J.E., Gislason, G.M., Lehmann, A., Lencioni, V., Lods-Crozet, B., Maiolini, B., Milner, A.M., Olafsson, J.S., others, 2001. Macrobenthic invertebrate richness and composition along a latitudinal gradient of European glacier-fed streams. Freshw. Biol. 46, 1811–1831.
- Caut, S., Angulo, E., Courchamp, F., 2009. Variation in discrimination factors ($\Delta^{15}\text{N}$ and $\Delta^{13}\text{C}$): the effect of diet isotopic values and applications for diet reconstruction. J. Appl. Ecol. 46, 443–453. doi:10.1111/j.1365-2664.2009.01620.x
- Celo, V., Lean, D.R., Scott, S.L., 2006. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. Sci. Total Environ. 368, 126–137.
- Chavez, F.P., Buck, K.R., Barber, R.T., 1990. Phytoplankton taxa in relation to primary production in the equatorial Pacific. Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap. 37, 1733–1752.
- Chen, C.Y., Lai, C.C., Chen, K.S., Hsu, C.C., Hung, C.C., Chen, M.H., 2014. Total and organic mercury concentrations in the muscles of Pacific albacore (*Thunnus alalunga*) and bigeye tuna (*Thunnus obesus*). Mar. Pollut. Bull. 85, 606–612. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.01.039
- Chen, M.H., Chen, C.Y., Chang, S.K., Huang, S.W., 2007. Total and organic mercury concentrations in the white muscles of swordfish (*Xiphias gladius*) from the Indian and Atlantic oceans. Food Addit. Contam. 24, 969–975. doi:10.1080/02652030701305470
- Chen, M.H., Teng, P.Y., Chen, C.Y., Hsu, C.C., 2011. Organic and total mercury levels in bigeye tuna, *Thunnus obesus*, harvested by Taiwanese fishing vessels in the Atlantic and Indian Oceans. Food Addit. Contam. Part B 4, 15–21. doi:10.1080/19393210.2010.535908
- Cherel, Y., Hobson, K.A., 2007. Geographical variation in carbon stable isotope signatures of marine predators: a tool to investigate their foraging areas in the Southern Ocean. Mar. Ecol. Prog. Ser. 329, 281–287.

- Chikaraishi, Y., Ogawa, N.O., Kashiyama, Y., Takano, Y., Suga, H., Tomitani, A., Miyashita, H., Kitazato, H., Ohkouchi, N., 2009. Determination of aquatic food-web structure based on compound-specific nitrogen isotopic composition of amino acids. *Limnol. Oceanogr. Methods* 7, 740–750.
- Choy, C.A., Davison, P.C., Drazen, J.C., Flynn, A., Gier, E.J., Hoffman, J.C., McClain-Counts, J.P., Miller, T.W., Popp, B.N., Ross, S.W., Sutton, T.T., 2012. Global Trophic Position Comparison of Two Dominant Mesopelagic Fish Families (Myctophidae, Stomiidae) Using Amino Acid Nitrogen Isotopic Analyses. *PLoS ONE* 7, e50133. doi:10.1371/journal.pone.0050133
- Choy, C.A., Popp, B.N., Hannides, C.C.S., Drazen, J.C., 2015. Trophic structure and food resources of epipelagic and mesopelagic fishes in the North Pacific Subtropical Gyre ecosystem inferred from nitrogen isotopic compositions: Trophic structure of pelagic fishes. *Limnol. Oceanogr.* 60, 1156–1171. doi:10.1002/lno.10085
- Choy, C.A., Popp, B.N., Kaneko, J.J., Drazen, J.C., 2009. The influence of depth on mercury levels in pelagic fishes and their prey. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 106, 13865–13869.
- Coale, K.H., Johnson, K.S., Fitzwater, S.E., Gordon, R.M., Tanner, S., Chavez, F.P., Ferioli, L., Sakamoto, C., Rogers, P., Millero, F., 1996. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 383, 495–501.
- Compeau, G.C., Bartha, R., 1985. Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 50, 498–502.
- Cossa, D., Harmelin-Vivien, M., Mellon-Duval, C., Loizeau, V., Averty, B., Crochet, S., Chou, L., Cadiou, J.F., 2012. Influences of Bioavailability, Trophic Position, and Growth on Methylmercury in Hakes (*Merluccius merluccius*) from Northwestern Mediterranean and Northeastern Atlantic. *Environ. Sci. Technol.* 46, 4885–4893. doi:10.1021/es204269w
- Cossa, D., Heimbürger, L.E., Lannuzel, D., Rintoul, S.R., Butler, E.C.V., Bowie, A.R., Averty, B., Watson, R.J., Remenyi, T., 2011. Mercury in the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4037–4052. doi:10.1016/j.gca.2011.05.001
- Costa, M., Liss, P.S., 1999. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg 0 air–sea fluxes. *Mar. Chem.* 68, 87–95.
- Cresson, P., Fabri, M.C., Bouchoucha, M., Brach Papa, C., Chavanon, F., Jadaud, A., Knoery, J., Miralles, F., Cossa, D., 2014. Mercury in organisms from the Northwestern Mediterranean slope: Importance of food sources. *Sci. Total Environ.* 497–498, 229–238. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.07.069
- Dagorn, L., Holland, K.N., Hallier, J.P., Taquet, M., Moreno, G., Sancho, G., Itano, D.G., Aumeeruddy, R., Girard, C., Million, J., Fonteneau, A., 2006. Deep diving behavior observed in yellowfin tuna (*Thunnus albacares*). *Aquat. Living Resour.* 19, 85–88. doi:10.1051/alr:2006008
- DeNiro, M.J., Epstein, S., 1981. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 341–351.
- DeNiro, M.J., Epstein, S., 1976. You are what you eat (plus a few‰): the carbon isotope cycle in food chains. *Geol. Soc. Am.* 6, 834.
- Deutsch, C., Gruber, N., Key, R.M., Sarmiento, J.L., 2001. Denitrification and N₂ fixation in the Pacific Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* 15, 483–506. doi:10.1029/2000GB001291
- Dore, J.E., Brum, J.R., Tupas, L.M., Karl, D.M., 2002. Seasonal and interannual variability in sources of nitrogen supporting export in the oligotrophic subtropical North Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.* 47, 1595–1607.

- Drevnick, P.E., Lamborg, C.H., Horgan, M.J., 2015. Increase in mercury in Pacific yellowfin tuna: Mercury in yellowfin tuna. *Environ. Toxicol. Chem.* 34, 931–934. doi:10.1002/etc.2883
- Duffy, L.M., Kuhnert, P., Pethybridge, H.R., Young, J.W., Olson, R.J., Logan, J.M., Goñi, N., Romanov, E., Allain, V., Staudinger, M., Abecassis, M., Choy, C.A., Hobday, A.J., Simier, M., Galván-Magañan, F., Potier, M., Ménard, F., 2017. Global trophic ecology of yellowfin, bigeye and albacore tunas: understanding tuna predation on micronekton communities at ocean-basin scales. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* Accepted with minor revision.
- Ekino, S., Susa, M., Ninomiya, T., Imamura, K., Kitamura, T., 2007. Minamata disease revisited: An update on the acute and chronic manifestations of methyl mercury poisoning. *J. Neurol. Sci.* 262, 131–144. doi:10.1016/j.jns.2007.06.036
- Endo, T., Kimura, O., Fujii, Y., Haraguchi, K., 2016. Relationship between mercury, organochlorine compounds and stable isotope ratios of carbon and nitrogen in yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) taken from different regions of the Pacific and Indian Oceans. *Ecol. Indic.* 69, 340–347. doi:10.1016/j.ecolind.2016.04.021
- Estes, J.A., Terborgh, J., Brashares, J.S., Power, M.E., Berger, J., Bond, W.J., Carpenter, S.R., Essington, T.E., Holt, R.D., Jackson, J.B.C., Marquis, R.J., Oksanen, L., Oksanen, T., Paine, R.T., Pickett, E.K., Ripple, W.J., Sandin, S.A., Scheffer, M., Schoener, T.W., Shurin, J.B., Sinclair, A.R.E., Soule, M.E., Virtanen, R., Wardle, D.A., 2011. Trophic Downgrading of Planet Earth. *Science* 333, 301–306. doi:10.1126/science.1205106
- Estrada, J.A., Rice, A.N., Natanson, L.J., Skomal, G.B., 2006. Use of isotopic analysis of vertebrae in reconstructing ontogenetic feeding ecology in white sharks. *Ecology* 87, 829–834.
- Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J.E., Donard, O.F.X., 2009. Mercury isotope fractionation during liquid–vapor evaporation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2693–2711. doi:10.1016/j.gca.2009.01.024
- Evans, K., Langley, A., Clear, N.P., Williams, P., Patterson, T., Sibert, J., Hampton, J., Gunn, J.S., 2008. Behaviour and habitat preferences of bigeye tuna (*Thunnus obesus*) and their influence on longline fishery catches in the western Coral Sea. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 65, 2427–2443. doi:10.1139/F08-148
- Ferriss, B.E., Essington, T.E., 2014. Does trophic structure dictate mercury concentrations in top predators? A comparative analysis of pelagic food webs in the Pacific Ocean. *Ecol. Model.* 278, 18–28. doi:10.1016/j.ecolmodel.2014.01.029
- Ferriss, B.E., Essington, T.E., 2011. Regional patterns in mercury and selenium concentrations of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) and bigeye tuna (*Thunnus obesus*) in the Pacific Ocean. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 68, 2046–2056. doi:10.1139/f2011-120
- Fisher, J.A., Jacob, D.J., Soerensen, A.L., Amos, H.M., Steffen, A., Sunderland, E.M., 2012. Riverine source of Arctic Ocean mercury inferred from atmospheric observations. *Nat. Geosci.* 5, 499–504.
- Fitzgerald, W.F., Engstrom, D.R., Mason, R.P., Nater, E.A., 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1–7.
- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., Hammerschmidt, C.R., 2007. Marine Biogeochemical Cycling of Mercury. *Chem. Rev.* 107, 641–662. doi:10.1021/cr050353m
- Fonteneau, A., Hallier, J.P., 2015. Fifty years of dart tag recoveries for tropical tuna: A global comparison of results for the western Pacific, eastern Pacific, Atlantic, and Indian Oceans. *Fish. Res.* 163, 7–22. doi:10.1016/j.fishres.2014.03.022
- Fry, B., 2006. Stable isotope ecology. Springer, New York, NY.

- Fuller, D.W., Schaefer, K.M., Hampton, J., Caillot, S., Leroy, B.M., Itano, D.G., 2015. Vertical movements, behavior, and habitat of bigeye tuna (*Thunnus obesus*) in the equatorial central Pacific Ocean. *Fish. Res.* 172, 57–70. doi:10.1016/j.fishres.2015.06.024
- Gallardo, B., Gascón, S., González-Sanchís, M., Cabezas, A., Comín, F.A., 2009. Modelling the response of floodplain aquatic assemblages across the lateral hydrological connectivity gradient. *Mar. Freshw. Res.* 60, 924. doi:10.1071/MF08277
- Ganachaud, A., Sen Gupta, A., Brown, J.N., Evans, K., Maes, C., Muir, L.C., Graham, F.S., 2013. Projected changes in the tropical Pacific Ocean of importance to tuna fisheries. *Clim. Change* 119, 163–179. doi:10.1007/s10584-012-0631-1
- Gantner, N., Hintelmann, H., Zheng, W., Muir, D.C., 2009. Variations in stable isotope fractionation of Hg in food webs of Arctic lakes. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9148–9154.
- Garcia, H.E., Locarnini, R.A., Boyer, T.P., Antonov, J.I., Mishonov, A.V., Baranova, O.K., Zweng, M.M., Reagan, J.R., Johnson, D.R., 2013. World Ocean Atlas 2013. Vol. 3: Dissolved Oxygen, Apparent Oxygen Utilization, and Oxygen Saturation, in: Levitus, S., Mishonov, A.V. (Eds.), NOAA Atlas NESDIS. p. 27.
- Gaston, T.F., Suthers, I.M., 2004. Spatial variation in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of liver, muscle and bone in a rocky reef planktivorous fish: the relative contribution of sewage. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 304, 17–33. doi:10.1016/j.jembe.2003.11.022
- Gilmour, C.C., Podar, M., Bullock, A.L., Graham, A.M., Brown, S.D., Somenahally, A.C., Johs, A., Hurt, R.A., Bailey, K.L., Elias, D.A., 2013. Mercury Methylation by Novel Microorganisms from New Environments. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11810–11820. doi:10.1021/es403075t
- Gosnell, K.J., Mason, R.P., 2015. Mercury and methylmercury incidence and bioaccumulation in plankton from the central Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 177, 772–780. doi:10.1016/j.marchem.2015.07.005
- Graham, B.S., Grubbs, D., Holland, K., Popp, B.N., 2006. A rapid ontogenetic shift in the diet of juvenile yellowfin tuna from Hawaii. *Mar. Biol.* 150, 647–658. doi:10.1007/s00227-006-0360-y
- Graham, B.S., Koch, P.L., Newsome, S.D., McMahon, K.W., Aurioles, D., 2010. Using isoscapes to trace the movements and foraging behavior of top predators in oceanic ecosystems, in: West, J.B., Bowen, G.J., Dawson, T.E., Tu, K.P. (Eds.), *Isoscapes*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 299–318.
- Graham, J.B., Dickson, K.A., 2004. Tuna comparative physiology. *J. Exp. Biol.* 207, 4015–4024. doi:10.1242/jeb.01267
- Gunn, J., Block, B.A., 2001. Advances in acoustic, archival, and satellite tagging of tunas, in: Block, B.A., Stevens, D.E. (Eds.), *Tuna: Physiology, Ecology and Evolution*. Academic Press, San Diego, California, pp. 167–224.
- Hall, B.D., Bodaly, R.A., Fudge, R.J.P., Rudd, J.W.M., Rosenberg, D.M., 1997. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish. *Water. Air. Soil Pollut.* 100, 13–24.
- Hamelin, S., Amyot, M., Barkay, T., Wang, Y., Planas, D., 2011. Methanogens: principal methylators of mercury in lake periphyton. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7693–7700.
- Hammerschmidt, C.R., Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., 2007. Aqueous phase methylation as a potential source of methylmercury in wet deposition. *Atmos. Environ.* 41, 1663–1668.
- Hampton, J., Gunn, J., 1998. Exploitation and movements of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) and bigeye tuna (*T. obesus*) tagged in the north-western Coral Sea. *Mar. Freshw. Res.* 49, 475–489.

- Hannides, C.C., Popp, B.N., Landry, M.R., Graham, B.S., 2009. Quantification of zooplankton trophic position in the North Pacific Subtropical Gyre using stable nitrogen isotopes. *Limnol. Oceanogr.* 54, 50.
- Hannides, C.C.S., Popp, B.N., Choy, C.A., Drazen, J.C., 2013. Midwater zooplankton and suspended particle dynamics in the North Pacific Subtropical Gyre: A stable isotope perspective. *Limnol. Oceanogr.* 58, 1931–1946. doi:10.4319/lo.2013.58.6.1931
- Harmelin-Vivien, M., Cossa, D., Crochet, S., Bănar, D., Letourneur, Y., Mellon-Duval, C., 2009. Difference of mercury bioaccumulation in red mullets from the north-western Mediterranean and Black seas. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 679–685. doi:10.1016/j.marpolbul.2009.01.004
- Hastie, T.J., Tibshirani, R.J., 1990. *Generalized Additive Models*, Monographs on Statistics and Applied Probability. Chapman and Hall/CRC, London.
- Hayes, J.M., Freeman, K.H., Popp, B.N., Hoham, C.H., 1990. Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Org. Geochem.* 16, 1115–1128.
- Hays, G., Richardson, A., Robinson, C., 2005. Climate change and marine plankton. *Trends Ecol. Evol.* 20, 337–344. doi:10.1016/j.tree.2005.03.004
- Heimbürger, L.E., Cossa, D., Marty, J.C., Migon, C., Averty, B., Dufour, A., Ras, J., 2010. Methyl mercury distributions in relation to the presence of nano- and picophytoplankton in an oceanic water column (Ligurian Sea, North-western Mediterranean). *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 5549–5559. doi:10.1016/j.gca.2010.06.036
- Hetherington, E.D., Olson, R.J., Drazen, J.C., Lennert-Cody, C.E., Ballance, L.T., Kaufmann, R.S., Popp, B.N., 2016. Spatial food-web structure in the eastern tropical Pacific Ocean based on compound-specific nitrogen isotope analysis of amino acids: Food web structure based on $\delta^{15}\text{N}$. *Limnol. Oceanogr.* doi:10.1002/lno.10443
- Hisamichi, Y., Haraguchi, K., Endo, T., 2010. Levels of Mercury and Organochlorine Compounds and Stable Isotope Ratios in Three Tuna Species Taken from Different Regions of Japan. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5971–5978. doi:10.1021/es1008856
- Hobday, A.J., Arrizabalaga, H., Evans, K., Nicol, S., Young, J.W., Weng, K.C., 2015. Impacts of climate change on marine top predators: Advances and future challenges. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 113, 1–8. doi:10.1016/j.dsr2.2015.01.013
- Hollweg, T.A., Gilmour, C.C., Mason, R.P., 2010. Mercury and methylmercury cycling in sediments of the mid-Atlantic continental shelf and slope. *Limnol. Oceanogr.* 55, 2703–2722. doi:10.4319/lo.2010.55.6.2703
- Houck, A., Cech, J.J., 2004. Effects of dietary methylmercury on juvenile Sacramento blackfish bioenergetics. *Aquat. Toxicol.* 69, 107–123. doi:10.1016/j.aquatox.2004.04.005
- Houssard, P., Lorrain, A., Tremblay-Boyer, L., Allain, V., Graham, B., Menkes, C.E., Pethybridge, H.R., Couturier, L., Point, D., Leroy, B., Receveur, A., Hunt, B.P.V., Vourey, E., Bonnet, S., Rodier, M., Raimbault, P., Feunteun, E., Kuhnert, P.M., Munaron, J.M., Lebreton, B., Otake, T., Letourneur, Y., 2017. Tuna trophic position relates to foraging depth across the Western and Central Pacific Ocean. *Prog. Oceanogr.* 154, 49–63.
- Hunt, B.P.V., Allain, V., Menkes, C.E., Lorrain, A., Graham, B., Rodier, M., Pagano, M., Carlotti, F., 2015. A coupled stable isotope-size spectrum approach to understanding pelagic food-web dynamics: A case study from the southwest sub-tropical Pacific. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 113, 208–224. doi:10.1016/j.dsr2.2014.10.023

- Järvenpää, T., Tillander, M., Miettinen, J.K., 1970. Methylmercury: half-time of elimination in flounder, pike and eel. *Suom. Kemistil.* 43B, 439–447.
- Jarvenpaa, T., Tillander, M., Miettinen, J.K., 1970. Methylmercury: half-time of elimination in flounder, pike and eel. *SUO KEM B* 43, 439–447.
- Jensen, S., Jernelöv, A., 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature* 223, 753–754.
- Jernelöv, A., Lann, H., Jernelov, A., 1971. Mercury Accumulation in Food Chains. *Oikos* 22, 403. doi:10.2307/3543865
- Jinadasa, B., Ahmad, S.B.N., Edirisinghe, E., Wicramasinghe, I., 2014. Mercury Content in Yellowfin Tuna (*Thunnus albacares*) and Swordfish (*Xiphias gladius*) and Estimation of Mercury Intake. *J. Food Secur* 2, 23–26.
- Josse, E., Bach, P., Dagorn, L., 1998. Simultaneous observations of tuna movements and their prey by sonic tracking and acoustic surveys. *Hydrobiologia* 371, 61–69. doi:10.1023/A:1017065709190
- Kaneko, J.J., Ralston, N.V.C., 2007. Selenium and Mercury in Pelagic Fish in the Central North Pacific Near Hawaii. *Biol. Trace Elem. Res.* 119, 242–254. doi:10.1007/s12011-007-8004-8
- Kerin, E.J., Gilmour, C.C., Roden, E., Suzuki, M.T., Coates, J.D., Mason, R.P., 2006. Mercury Methylation by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 7919–7921. doi:10.1128/AEM.01602-06
- Kershaw, T.G., Dhahir, P.H., Clarkson, T.W., 1980. The Relationship between Blood Levels and Dose of Methylmercury in Man. *Arch. Environ. Health Int. J.* 35, 28–36. doi:10.1080/00039896.1980.10667458
- Kim, H., Soerensen, A.L., Hur, J., Heimbürger, L.E., Hahm, D., Rhee, T.S., Noh, S., Han, S., 2016. Methylmercury mass budgets and distribution characteristics in the Western Pacific Ocean. *Environ. Sci. Technol.*
- Kojadinovic, J., Potier, M., Le Corre, M., Cosson, R.P., Bustamante, P., 2006. Mercury content in commercial pelagic fish and its risk assessment in the Western Indian Ocean. *Sci. Total Environ.* 366, 688–700. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.02.006
- Kraepiel, A.M.L., Keller, K., Chin, H.B., Malcolm, E.G., Morel, F.M.M., 2003. Sources and Variations of Mercury in Tuna. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5551–5558. doi:10.1021/es0340679
- Kritee, K., Blum, J.D., Johnson, M.W., Bergquist, B.A., Barkay, T., 2007. Mercury Stable Isotope Fractionation during Reduction of Hg(II) to Hg(0) by Mercury Resistant Microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1889–1895. doi:10.1021/es062019t
- Kwon, S.Y., Blum, J.D., Carvan, M.J., Basu, N., Head, J.A., Madenjian, C.P., David, S.R., 2012. Absence of Fractionation of Mercury Isotopes during Trophic Transfer of Methylmercury to Freshwater Fish in Captivity. *Environ. Sci. Technol.* 46, 7527–7534. doi:10.1021/es300794q
- Kwon, S.Y., Blum, J.D., Chirby, M.A., Chesney, E.J., 2013. Application of mercury isotopes for tracing trophic transfer and internal distribution of mercury in marine fish feeding experiments: Application of mercury isotopes. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 2322–2330. doi:10.1002/etc.2313
- Kwon, S.Y., Blum, J.D., Madigan, D.J., Block, B.A., Popp, B.N., 2016. Quantifying mercury isotope dynamics in captive Pacific bluefin tuna (*Thunnus orientalis*). *Elem. Sci. Anthr.* 4, 000088. doi:10.12952/journal.elementa.000088
- Lam, C.H., Galuardi, B., Lutcavage, M.E., 2014. Movements and oceanographic associations of bigeye tuna (*Thunnus obesus*) in the Northwest Atlantic. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 71, 1529–1543. doi:10.1139/cjfas-2013-0511

- Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., Damman, A.W.H., Benoit, J.M., Balcom, P.H., Engstrom, D.R., 2002. Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: Global and regional mercury cycling implications. *Glob. Biogeochem. Cycles* 16. doi:10.1029/2001GB001847
- Lamborg, C.H., Hammerschmidt, C.R., Bowman, K.L., Swarr, G.J., Munson, K.M., Ohnemus, D.C., Lam, P.J., Heimbürger, L.E., Rijkenberg, M.J.A., Saito, M.A., 2014. A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column measurements. *Nature* 512, 65–68. doi:10.1038/nature13563
- Lamborg, C.H., Von Damm, K.L., Fitzgerald, W.F., Hammerschmidt, C.R., Zierenberg, R., 2006. Mercury and monomethylmercury in fluids from Sea Cliff submarine hydrothermal field, Gorda Ridge. *Geophys. Res. Lett.* 33. doi:10.1029/2006GL026321
- Le Borgne, R., Allain, V., Griffiths, S.P., Matear, R.J., McKinnon, A.D., Richardson, A.J., Young, J.W., 2011. Chapter 4, Vulnerability of open ocean food webs in the tropical Pacific to climate change, in: Bell, J.D., Hobday, A.J. (Eds.), *Vulnerability of Tropical Pacific Fisheries and Aquaculture to Climate Change*. Secretariat of the Pacific Community, New Caledonia, pp. 189–249.
- Le Borgne, R., Barber, R.T., Delcroix, T., Inoue, H.Y., Mackey, D.J., Rodier, M., 2002. Pacific warm pool and divergence: temporal and zonal variations on the equator and their effects on the biological pump. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 2471–2512.
- Leaner, J.J., Mason, R.P., 2004. Methylmercury uptake and distribution kinetics in sheepshead minnows, *Cyprinodon variegatus*, after exposure to CH₃Hg-spiked food. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 2138–2146.
- Lee, C.S., Fisher, N.S., 2016. Methylmercury uptake by diverse marine phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.* 61, 1626–1639. doi:10.1002/lno.10318
- Lee, C.S., Lutcavage, M.E., Chandler, E., Madigan, D.J., Cerrato, R.M., Fisher, N.S., 2016. Declining Mercury Concentrations in Bluefin Tuna Reflect Reduced Emissions to the North Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* 50, 12825–12830. doi:10.1021/acs.est.6b04328
- Lehnherr, I., St. Louis, V.L., Hintelmann, H., Kirk, J.L., 2011. Methylation of inorganic mercury in polar marine waters. *Nat. Geosci.* 4, 298–302. doi:10.1038/ngeo1134
- Leroy, B., Phillips, J.S., Nicol, S., Pilling, G.M., Harley, S., Bromhead, D., Hoyle, S., Caillot, S., Allain, V., Hampton, J., 2013. A critique of the ecosystem impacts of drifting and anchored FADs use by purse-seine tuna fisheries in the Western and Central Pacific Ocean. *Aquat. Living Resour.* 26, 49–61. doi:10.1051/alr/2012033
- Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., Seigneur, C., 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *AMBIO J. Hum. Environ.* 36, 19–33.
- Lindqvist, O., Rodhe, H., 1985. Atmospheric mercury - a review. *Tellus B* 37, 136–159.
- Lockhart, W.L., Uthe, J.F., Kenney, A.R., Mehrle, P.M., 1972. Methylmercury in northern pike (*Esox lucius*): distribution, elimination, and some biochemical characteristics of contaminated fish. *J. Fish. Board Can.* 29, 1519–1523.
- Longhurst, A.R., 2007. *Ecological geography of the sea*, 2nd ed. ed. Academic Press, Amsterdam ; Boston, MA.
- Lorrain, A., Graham, B.S., Popp, B.N., Allain, V., Olson, R.J., Hunt, B.P.V., Potier, M., Fry, B., Galván-Magaña, F., Menkes, C.E.R., Kaehler, S., Ménard, F., 2015. Nitrogen isotopic baselines and implications for estimating foraging habitat and trophic position of yellowfin tuna in the Indian and Pacific Oceans. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 113, 188–198. doi:10.1016/j.dsr2.2014.02.003

- Love, J.L., Rush, G.M., McGrath, H., 2003. Total mercury and methylmercury levels in some New Zealand commercial marine fish species. *Food Addit. Contam.* 20, 37–43. doi:10.1080/0265203021000019676
- Madigan, D., Chiang, W., Wallsgrove, N., Popp, B., Kitagawa, T., Choy, C., Tallmon, J., Ahmed, N., Fisher, N., Sun, C., 2016. Intrinsic tracers reveal recent foraging ecology of giant Pacific bluefin tuna at their primary spawning grounds. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 553, 253–266. doi:10.3354/meps11782
- Madigan, D.J., 2015. Understanding Bluefin Migration Using Intrinsic Tracers in Tissues. *Biol. Ecol. Bluefin Tuna* 211.
- Madigan, D.J., Litvin, S.Y., Popp, B.N., Carlisle, A.B., Farwell, C.J., Block, B.A., 2012. Tissue turnover rates and isotopic trophic discrimination factors in the endothermic teleost, Pacific Bluefin Tuna (*Thunnus orientalis*). *PLoS ONE* 7, e49220. doi:10.1371/journal.pone.0049220
- Mahaffey, K.R., Clickner, R.P., Bodurow, C.C., 2004. Blood Organic Mercury and Dietary Mercury Intake: National Health and Nutrition Examination Survey, 1999 and 2000. *Environ. Health Perspect.* 112, 562–570. doi:10.1289/ehp.6587
- Marasco, R.J., Goodman, D., Grimes, C.B., Lawson, P.W., Punt, A.E., Quinn II, T.J., 2007. Ecosystem-based fisheries management: some practical suggestions. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 64, 928–939.
- Masbou, J., Point, D., Guillou, G., Sonke, J.E., Lebreton, B., Richard, P., 2015. Carbon Stable Isotope Analysis of Methylmercury Toxin in Biological Materials by Gas Chromatography Isotope Ratio Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 87, 11732–11738. doi:10.1021/acs.analchem.5b02918
- Masbou, J., Point, D., Sonke, J.E., 2013. Application of a selective extraction method for methylmercury compound specific stable isotope analysis (MeHg-CSIA) in biological materials. *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 1620. doi:10.1039/c3ja50185j
- Masbou, J., Point, D., Sonke, J.E., Frappart, F., Perrot, V., Amouroux, D., Richard, P., Becker, P.R., 2015. Hg Stable Isotope Time Trend in Ringed Seals Registers Decreasing Sea Ice Cover in the Alaskan Arctic. *Environ. Sci. Technol.* 49, 8977–8985. doi:10.1021/es5048446
- Mason, R.P., 2009. Mercury emissions from natural processes and their importance in the global mercury cycle, in: Mason, R., Pirrone, N. (Eds.), *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere*. Springer US, Boston, MA, pp. 173–191.
- Mason, R.P., Choi, A.L., Fitzgerald, W.F., Hammerschmidt, C.R., Lamborg, C.H., Soerensen, A.L., Sunderland, E.M., 2012. Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. *Environ. Res.* 119, 101–117. doi:10.1016/j.envres.2012.03.013
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., 1993. The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 40, 1897–1924.
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, F.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3191–3198.
- Mason, R.P., Reinfelder, J.R., Morel, F.M., 1996. Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1835–1845.
- Mason, R.P., Reinfelder, J.R., Morel, F.M.M., 1995. Bioaccumulation of mercury and methylmercury, in: Porcella, D.B., Huckabee, J.W., Wheatley, B. (Eds.), *Mercury as a Global Pollutant*. Springer, pp. 915–921.
- Mason, R.P., Sheu, G.R., 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Glob. Biogeochem. Cycles* 16. doi:10.1029/2001GB001440
- Mason, R. y, Fitzgerald, W.F., 1990. Alkylmercury species in the equatorial Pacific. *Nature* 347, 457–459.

- McClelland, J.W., Montoya, J.P., 2002. Trophic relationships and the nitrogen isotopic composition of amino acids in plankton. *Ecology* 83, 2173–2180.
- McMahon, K.W., Hamady, L.L., Thorrold, S.R., 2013a. A review of ecogeochemistry approaches to estimating movements of marine animals. *Limnol. Oceanogr.* 58, 697–714. doi:10.4319/lo.2013.58.2.0697
- McMahon, K.W., Hamady, L.L., Thorrold, S.R., 2013b. Ocean ecogeochemistry: a review. *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.* 51, 327–374.
- Ménard, F., Benivary, H.D., Bodin, N., Coffineau, N., Le Loc'h, F., Mison, T., Richard, P., Potier, M., 2014. Stable isotope patterns in micronekton from the Mozambique Channel. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 100, 153–163. doi:10.1016/j.dsr2.2013.10.023
- Ménard, F., Labrune, C., Shin, Y.J., Asine, A.S., Bard, F.X., 2006. Opportunistic predation in tuna: a size-based approach. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 323, 223–231.
- Ménard, F., Lorrain, A., Potier, M., Marsac, F., 2007. Isotopic evidence of distinct feeding ecologies and movement patterns in two migratory predators (yellowfin tuna and swordfish) of the western Indian Ocean. *Mar. Biol.* 153, 141–152. doi:10.1007/s00227-007-0789-7
- Michener, R.H., Lajtha, K. (Eds.), 2007. Stable isotopes in ecology and environmental science, 2nd ed. ed, Ecological methods and concepts series. Blackwell Pub, Malden, MA.
- Miller, T.W., 2006. Tissue-specific response of $\delta^{15}\text{N}$ in adult Pacific herring (*Clupea pallasii*) following an isotopic shift in diet. *Environ. Biol. Fishes* 76, 177–189. doi:10.1007/s10641-006-9020-9
- Minagawa, M., Wada, E., 1984. Stepwise enrichment of ^{15}N along food chains: further evidence and the relation between $\delta^{15}\text{N}$ and animal age. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1135–1140.
- Moisander, P.H., Beinart, R.A., Hewson, I., White, A.E., Johnson, K.S., Carlson, C.A., Montoya, J.P., Zehr, J.P., 2010. Unicellular Cyanobacterial Distributions Broaden the Oceanic N_2 Fixation Domain. *Science* 327, 1512–1514. doi:10.1126/science.1185468
- Monperrus, M., Tessier, E., Amouroux, D., Leynaert, A., Huonnic, P., Donard, O.F.X., 2007. Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 107, 49–63. doi:10.1016/j.marchem.2007.01.018
- Monteiro, L.R., Costa, V., Furness, R.W., Santos, R.S., 1996. Mercury concentrations in prey fish indicate enhanced bioaccumulation in mesopelagic environments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 141, 21–25.
- Morato, T., Hoyle, S.D., Allain, V., Nicol, S.J., 2010. Tuna longline fishing around West and Central Pacific seamounts. *PloS One* 5, e14453.
- Morel, F.M., Kraepiel, A.M., Amyot, M., 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 543–566.
- Morrissey, M.T., Rasmussen, R., Okada, T., 2005. Mercury Content in Pacific Troll-Caught Albacore Tuna (*Thunnus alalunga*). *J. Aquat. Food Prod. Technol.* 13, 41–52. doi:10.1300/J030v13n04_04
- Munson, K.M., Lamborg, C.H., Swarr, G.J., Saito, M.A., 2015. Mercury species concentrations and fluxes in the Central Tropical Pacific Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* 29, 656–676.
- Musyl, M.K., Brill, R.W., Boggs, C.H., Curran, D.S., Kazama, T.K., Seki, M.P., 2003. Vertical movements of bigeye tuna (*Thunnus obesus*) associated with islands, buoys, and seamounts near the main Hawaiian Islands from archival tagging data. *Fish. Oceanogr.* 12, 152–169.

- Navarro, J., Coll, M., Somes, C.J., Olson, R.J., 2013. Trophic niche of squids: Insights from isotopic data in marine systems worldwide. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 95, 93–102. doi:10.1016/j.dsr2.2013.01.031
- Nielsen, A., Bigelow, K.A., Musyl, M.K., Sibert, J.R., 2006. Improving light-based geolocation by including sea surface temperature. *Fish. Oceanogr.* 15, 314–325. doi:10.1111/j.1365-2419.2005.00401.x
- Nielsen, A., Sibert, J.R., 2007. State-space model for light-based tracking of marine animals. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 64, 1055–1068. doi:10.1139/F07-064
- Nielsen, J.M., Popp, B.N., Winder, M., 2015. Meta-analysis of amino acid stable nitrogen isotope ratios for estimating trophic position in marine organisms. *Oecologia* 178, 631–642. doi:10.1007/s00442-015-3305-7
- Nriagu, J.O., 1994. Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas. *Sci. Total Environ.* 149, 167–181.
- Olson, R., Duffy, L., Kuhnert, P., Galván-Magaña, F., Bocanegra-Castillo, N., Alatorre-Ramírez, V., 2014. Decadal diet shift in yellowfin tuna *Thunnus albacares* suggests broad-scale food web changes in the eastern tropical Pacific Ocean. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 497, 157–178. doi:10.3354/meps10609
- Olson, R.J., Boggs, C.H., 1986. Apex predation by yellowfin tuna (*Thunnus albacares*): independent estimates from gastric evacuation and stomach contents, bioenergetics, and cesium concentrations. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 43, 1760–1775.
- Olson, R.J., Popp, B.N., Graham, B.S., López-Ibarra, G.A., Galván-Magaña, F., Lennert-Cody, C.E., Bocanegra-Castillo, N., Wallsgrove, N.J., Gier, E., Alatorre-Ramírez, V., Ballance, L.T., Fry, B., 2010. Food-web inferences of stable isotope spatial patterns in copepods and yellowfin tuna in the pelagic eastern Pacific Ocean. *Prog. Oceanogr.* 86, 124–138. doi:10.1016/j.pocean.2010.04.026
- Olson, R.J., Young, J.W., Ménard, F., Potier, M., Allain, V., Goñi, N., Logan, J.M., Galván-Magaña, F., 2016. Bioenergetics, Trophic Ecology, and Niche Separation of Tunas, in: *Advances in Marine Biology*. Elsevier, pp. 199–344.
- Ordiano-Flores, A., Galván-Magaña, F., Rosiles-Martínez, R., 2011. Bioaccumulation of Mercury in Muscle Tissue of Yellowfin Tuna, *Thunnus albacares*, of the Eastern Pacific Ocean. *Biol. Trace Elem. Res.* 144, 606–620. doi:10.1007/s12011-011-9136-4
- Ordiano-Flores, A., Rosiles-Martínez, R., Galván-Magaña, F., 2012. Biomagnification of mercury and its antagonistic interaction with selenium in yellowfin tuna *Thunnus albacares* in the trophic web of Baja California Sur, Mexico. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 86, 182–187. doi:10.1016/j.ecoenv.2012.09.014
- O'Reilly, C.M., Hecky, R.E., Cohen, A.S., Plisnier, P.D., 2002. Interpreting stable isotopes in food webs: recognizing the role of time averaging at different trophic levels. *Limnol. Oceanogr.* 47, 306–309.
- Outridge, P.M., Macdonald, R.W., Wang, F., Stern, G.A., Dastoor, A.P., 2008. A mass balance inventory of mercury in the Arctic Ocean. *Environ. Chem.* 5, 89. doi:10.1071/EN08002
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., 2002. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water. Air. Soil Pollut.* 137, 149–165.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.* 40, 4048–4063. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.03.041
- Parks, J.M., Johs, A., Podar, M., Bridou, R., Hurt, R.A., Smith, S.D., Tomanicek, S.J., Qian, Y., Brown, S.D., Brandt, C.C., 2013a. The genetic basis for bacterial mercury methylation. *Science* 339, 1332–1335.

- Parks, J.M., Johs, A., Podar, M., Bridou, R., Hurt, R.A., Smith, S.D., Tomanicek, S.J., Qian, Y., Brown, S.D., Brandt, C.C., 2013b. The genetic basis for bacterial mercury methylation. *Science* 339, 1332–1335.
- Pavlov, A.A., Kasting, J.F., 2002. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology* 2, 27–41.
- Perga, M.E., Grey, J., 2010. Laboratory measures of isotope discrimination factors: comments on Caut, Angulo & Courchamp (2008, 2009): Comments on Caut, Angulo & Courchamp (2008). *J. Appl. Ecol.* 47, 942–947. doi:10.1111/j.1365-2664.2009.01730.x
- Pickhardt, P.C., Fisher, N.S., 2007. Accumulation of Inorganic and Methylmercury by Freshwater Phytoplankton in Two Contrasting Water Bodies. *Environ. Sci. Technol.* 41, 125–131. doi:10.1021/es060966w
- Pickhardt, P.C., Folt, C.L., Chen, C.Y., Klaue, B., Blum, J.D., 2002. Algal blooms reduce the uptake of toxic methylmercury in freshwater food webs. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 99, 4419–4423.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A.B., Stracher, G.B., Streets, D.G., Telmer, K., 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 5951–5964. doi:10.5194/acp-10-5951-2010
- Pirrone, N., Keeler, G.J., Nriagu, J.O., 1996. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmos. Environ.* 30, 2981–2987.
- Podar, M., Gilmour, C.C., Brandt, C.C., Soren, A., Brown, S.D., Crable, B.R., Palumbo, A.V., Somenahally, A.C., Elias, D.A., 2015. Global prevalence and distribution of genes and microorganisms involved in mercury methylation. *Sci. Adv.* 1, e1500675–e1500675. doi:10.1126/sciadv.1500675
- Point, D., Sonke, J.E., Day, R.D., Roseneau, D.G., Hobson, K.A., Vander Pol, S.S., Moors, A.J., Pugh, R.S., Donard, O.F.X., Becker, P.R., 2011. Methylmercury photodegradation influenced by sea-ice cover in Arctic marine ecosystems. *Nat. Geosci.* 4, 188–194. doi:10.1038/ngeo1049
- Polovina, J.J., Howell, E.A., Abecassis, M., 2008. Ocean's least productive waters are expanding. *Geophys. Res. Lett.* 35, L03618. doi:10.1029/2007GL031745
- Polovina, J.J., Woodworth, P.A., 2012. Declines in phytoplankton cell size in the subtropical oceans estimated from satellite remotely-sensed temperature and chlorophyll, 1998–2007. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 77, 82–88. doi:10.1016/j.dsr2.2012.04.006
- Popp, B.N., Graham, B.S., Olson, R.J., Hannides, C.C., Lott, M.J., López-Ibarra, G.A., Galván-Magaña, F., Fry, B., 2007. Insight into the trophic ecology of yellowfin tuna, *Thunnus albacares*, from compound-specific nitrogen isotope analysis of proteinaceous amino acids. *Terr. Ecol.* 1, 173–190.
- Post, D.M., 2002. Using Stable Isotopes to Estimate Trophic Position: Models, Methods, and Assumptions. *Ecology* 83, 703. doi:10.2307/3071875
- Potier, M., Marsac, F., Lucas, V., Sabatié, R., Hallier, J.P., Ménard, F., 2004. Feeding partitioning among tuna taken in surface and mid-water layers: the case of yellowfin (*Thunnus albacares*) and bigeye (*T. obesus*) in the western tropical Indian Ocean. *West. Indian Ocean J. Mar. Sci.* 3, 51–62.
- R Core Team, 2016. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>. ISBN 3-900051-07-0.

- Rafter, P.A., DiFiore, P.J., Sigman, D.M., 2013. Coupled nitrate nitrogen and oxygen isotopes and organic matter remineralization in the Southern and Pacific Oceans: Nitrate Isotopes and Remineralization. *J. Geophys. Res. Oceans* 118, 4781–4794. doi:10.1002/jgrc.20316
- Rafter, P.A., Sigman, D.M., 2016. Spatial distribution and temporal variation of nitrate nitrogen and oxygen isotopes in the upper equatorial Pacific Ocean: Equatorial Pacific nitrate N and O isotopes. *Limnol. Oceanogr.* 61, 14–31. doi:10.1002/lno.10152
- Raimbault, P., Garcia, N., Cerutti, F., 2008. Distribution of inorganic and organic nutrients in the South Pacific Ocean-evidence for long-term accumulation of organic matter in nitrogen-depleted waters. *Biogeosciences* 5, 281–298.
- Ramon, D., Bailey, K., 1997. Spawning seasonality of albacore, *Thunnus alalunga*, in the South Pacific Ocean. *Oceanogr. Lit. Rev.* 7, 752.
- Ranchou-Peyruse, M., Monperrus, M., Bridou, R., Duran, R., Amouroux, D., Salvado, J.C., Guyoneaud, R., 2009. Overview of Mercury Methylation Capacities among Anaerobic Bacteria Including Representatives of the Sulphate-Reducers: Implications for Environmental Studies. *Geomicrobiol. J.* 26, 1–8. doi:10.1080/01490450802599227
- Reynolds, R.W., Rayner, N.A., Smith, T.M., Stokes, D.C., Wang, W., 2002. An improved in situ and satellite SST analysis for climate. *J. Clim.* 15, 1609–1625.
- Richert, J.E., Galván-Magaña, F., Klimley, A.P., 2015. Interpreting nitrogen stable isotopes in the study of migratory fishes in marine ecosystems. *Mar. Biol.* 162, 1099–1110. doi:10.1007/s00227-015-2652-6
- Rodier, P.M., 1995. Developing brain as a target of toxicity. *Environ. Health Perspect.* 103, 73.
- Rodríguez-González, P., Epov, V.N., Bridou, R., Tessier, E., Guyoneaud, R., Monperrus, M., Amouroux, D., 2009. Species-Specific Stable Isotope Fractionation of Mercury during Hg(II) Methylation by an Anaerobic Bacteria (*Desulfobulbus propionicus*) under Dark Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9183–9188. doi:10.1021/es902206j
- Rolff, C., 2000. Seasonal variation in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of size-fractionated plankton at a coastal station in the northern Baltic proper. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 203, 47–65.
- Ruohtula, M., Miettinen, J.K., 1975. Retention and Excretion of ^{203}Hg -Labelled Methylmercury in Rainbow Trout. *Oikos* 26, 385. doi:10.2307/3543511
- Sackett, D.K., Drazen, J.C., Choy, C.A., Popp, B., Pitz, G.L., 2015. Mercury Sources and Trophic Ecology for Hawaiian Bottomfish. *Environ. Sci. Technol.* 49, 6909–6918. doi:10.1021/acs.est.5b01009
- Saino, T., Hattori, A., 1987. Geographical variation of the water column distribution of suspended particulate organic nitrogen and its ^{15}N natural abundance in the Pacific and its marginal seas. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 34, 807–827. doi:10.1016/0198-0149(87)90038-0
- Sarà, G., Sarà, R., 2007. Feeding habits and trophic levels of bluefin tuna *Thunnus thynnus* of different size classes in the Mediterranean Sea. *J. Appl. Ichthyol.* 23, 122–127. doi:10.1111/j.1439-0426.2006.00829.x
- Schaefer, K., Fuller, D., Hampton, J., Caillot, S., Leroy, B., Itano, D., 2015. Movements, dispersion, and mixing of bigeye tuna (*Thunnus obesus*) tagged and released in the equatorial Central Pacific Ocean, with conventional and archival tags. *Fish. Res.* 161, 336–355. doi:10.1016/j.fishres.2014.08.018
- Schaefer, K.M., Fuller, D.W., 2010. Vertical movements, behavior, and habitat of bigeye tuna (*Thunnus obesus*) in the equatorial eastern Pacific Ocean, ascertained from archival tag data. *Mar. Biol.* 157, 2625–2642. doi:10.1007/s00227-010-1524-3

- Schaefer, K.M., Fuller, D.W., 2002. Movements, behavior, and habitat selection of bigeye tuna (*Thunnus obesus*) in the eastern equatorial Pacific, ascertained through archival tags. *Fish. Bull.* 100, 765–788.
- Schaefer, K.M., Fuller, D.W., Block, B.A., 2009. Vertical movements and habitat utilization of skipjack (*Katsuwonus pelamis*), yellowfin (*Thunnus albacares*), and bigeye (*Thunnus obesus*) tunas in the equatorial eastern Pacific Ocean, ascertained through archival tag data, in: Nielsen, J.L., Arrizabalaga, H., Frago, N., Hobday, A.J., Lutcavage, M.E., Sibert, J.R. (Eds.), *Tagging and Tracking of Marine Animals with Electronic Devices, Reviews: Methods and Technologies in Fish Biology and Fisheries*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 121–144.
- Schauble, E.A., 2007. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2170–2189. doi:10.1016/j.gca.2007.02.004
- Selin, N.E., 2009. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 34, 43–63. doi:10.1146/annurev.enviro.051308.084314
- Selin, N.E., Jacob, D.J., Park, R.J., Yantosca, R.M., Strode, S., Jaeglé, L., Jaffe, D., 2007. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *J. Geophys. Res.* 112. doi:10.1029/2006JD007450
- Selin, N.E., Jacob, D.J., Yantosca, R.M., Strode, S., Jaeglé, L., Sunderland, E.M., 2008. Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition. *Glob. Biogeochem. Cycles* 22, GB201. doi:10.1029/2007GB003040
- Seller, P., Kelly, C.A., Rudd, J.W.M., MacHutchon, A.R., 1996. Photodegradation of methylmercury in lakes.
- Senn, D.B., Chesney, E.J., Blum, J.D., Bank, M.S., Maage, A., Shine, J.P., 2010. Stable Isotope (N, C, Hg) Study of Methylmercury Sources and Trophic Transfer in the Northern Gulf of Mexico. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1630–1637. doi:10.1021/es902361j
- Sherman, L.S., Blum, J.D., 2013. Mercury stable isotopes in sediments and largemouth bass from Florida lakes, USA. *Sci. Total Environ.* 448, 163–175. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.09.038
- Shiozaki, T., Kodama, T., Furuya, K., 2014. Large-scale impact of the island mass effect through nitrogen fixation in the western South Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.* 41, 2907–2913. doi:10.1002/2014GL059835
- Sibert, J., Hampton, J., 2003. Mobility of tropical tunas and the implications for fisheries management. *Mar. Policy* 27, 87–95.
- Sigman, D.M., Karsh, K.L., Casciotti, K.L., 2009. Ocean process tracers: nitrogen isotopes in the ocean. *Encycl. Ocean Sci.* 4138–4153.
- Somes, C.J., Schmittner, A., Galbraith, E.D., Lehmann, M.F., Altabet, M.A., Montoya, J.P., Letelier, R.M., Mix, A.C., Bourbonnais, A., Eby, M., 2010. Simulating the global distribution of nitrogen isotopes in the ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* 24, GB4019. doi:10.1029/2009GB003767
- Sommer, U., Stibor, H., Katschik, A., Sommer, F., Hansen, T., 2002. Pelagic food web configurations at different levels of nutrient richness and their implications for the ratio fish production: primary production, in: Vadstein, O., Olsen, Y. (Eds.), *Sustainable Increase of Marine Harvesting: Fundamental Mechanisms and New Concepts*. Springer, pp. 11–20.
- Steinberg, D.K., Cope, J.S., Wilson, S.E., Kobari, T., 2008a. A comparison of mesopelagic mesozooplankton community structure in the subtropical and subarctic North Pacific

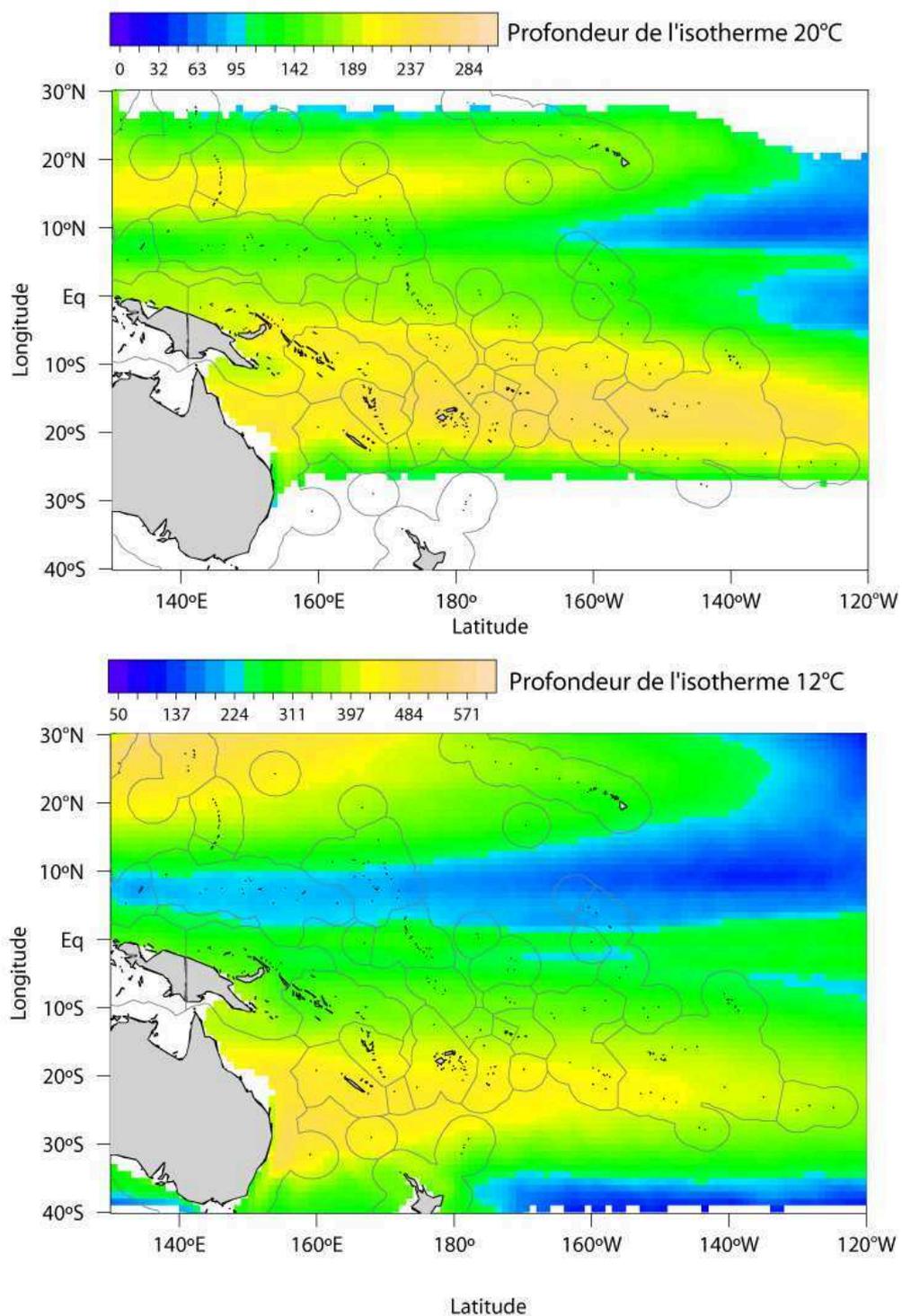
- Ocean. Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr. 55, 1615–1635. doi:10.1016/j.dsr2.2008.04.025
- Steinberg, D.K., Mooy, B.A.V., Buesseler, K.O., Boyd, P.W., Kobari, T., Karl, D.M., 2008b. Bacterial vs. zooplankton control of sinking particle flux in the ocean's twilight zone. *Limnol. Oceanogr.* 53, 1327.
- Storelli, M.M., Stuffer, R.G., Marcotrigiano, G.O., 2002. Total and methylmercury residues in tuna-fish from the Mediterranean sea. *Food Addit. Contam.* 19, 715–720. doi:10.1080/02652030210153569
- Streets, D.G., Devane, M.K., Lu, Z., Bond, T.C., Sunderland, E.M., Jacob, D.J., 2011. All-Time Releases of Mercury to the Atmosphere from Human Activities. *Environ. Sci. Technol.* 45, 10485–10491. doi:10.1021/es202765m
- Sullivan Jr, J.B., Krieger, G.B., Thomas, R.J., 1992. Hazardous Materials Toxicology: Clinical Principles of Environmental Health. *J. Occup. Environ. Med.* 34, 365–371.
- Sun, R., Heimbürger, L.E., Sonke, J.E., Liu, G., Amouroux, D., Berail, S., 2013. Mercury stable isotope fractionation in six utility boilers of two large coal-fired power plants. *Chem. Geol.* 336, 103–111. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.10.055
- Sun, R., Sonke, J.E., Heimbürger, L.E., Belkin, H.E., Liu, G., Shome, D., Cukrowska, E., Liousse, C., Pokrovsky, O.S., Streets, D.G., 2014. Mercury Stable Isotope Signatures of World Coal Deposits and Historical Coal Combustion Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 48, 7660–7668. doi:10.1021/es501208a
- Sunderland, E.M., 2007. Mercury exposure from domestic and imported estuarine and marine fish in the US seafood market. *Environ. Health Perspect.* 235–242.
- Sunderland, E.M., Krabbenhoft, D.P., Moreau, J.W., Strode, S.A., Landing, W.M., 2009. Mercury sources, distribution, and bioavailability in the North Pacific Ocean: Insights from data and models. *Glob. Biogeochem. Cycles* 23, n/a-n/a. doi:10.1029/2008GB003425
- Swain, E.B., Engstrom, D.R., Brigham, M.E., Henning, T.A., Brezonik, P.L., 1992. Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North America. *Science(Washington)* 257, 784–787.
- Teffer, A.K., Staudinger, M.D., Taylor, D.L., Juanes, F., 2014. Trophic influences on mercury accumulation in top pelagic predators from offshore New England waters of the northwest Atlantic Ocean. *Mar. Environ. Res.* 101, 124–134. doi:10.1016/j.marenvres.2014.09.008
- Thiemens, M.H., Heidenreich, J.E., 1983. The mass-independent fractionation of oxygen: A novel isotope effect and its possible cosmochemical implications. *Science* 219, 1073–1075.
- Tieszen, L.L., Boutton, T.W., Tesdahl, K.G., Slade, N.A., 1983. Fractionation and turnover of stable carbon isotopes in animal tissues: implications for $\delta^{13}\text{C}$ analysis of diet. *Oecologia* 57, 32–37.
- Torres, P., Rodrigues, A., Soares, L., Garcia, P., 2016. Metal Concentrations in Two Commercial Tuna Species from an Active Volcanic Region in the Mid-Atlantic Ocean. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 70, 341–347. doi:10.1007/s00244-015-0249-1
- Trasande, L., Landrigan, P.J., Schechter, C., 2005. Public Health and Economic Consequences of Methyl Mercury Toxicity to the Developing Brain. *Environ. Health Perspect.* 113, 590–596. doi:10.1289/ehp.7743
- Trudel, M., Rasmussen, J.B., 2006. Bioenergetics and mercury dynamics in fish: a modelling perspective. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 63, 1890–1902.
- Trudel, M., Rasmussen, J.B., 1997. Modeling the elimination of mercury by fish. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1716–1722.

- US FDA, 2006. Mercury concentrations in fish: FDA Monitoring Program 1990–2010.
- 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, 451–477. doi:10.2307/2963490
- Vanderklift, M.A., Ponsard, S., 2003. Sources of variation in consumer-diet $\delta^{15}\text{N}$ enrichment: a meta-analysis. *Oecologia* 136, 169–182. doi:10.1007/s00442-003-1270-z
- Watras, C.J., Bloom, N.S., 1992. Mercury and methylmercury, in individual zooplankton: Implications for bioaccumulation. *Limnol. Oceanogr.* 37, 1313–1318.
- Weng, K.C., Stokesbury, M.J.W., Boustany, A.M., Seitz, A.C., Teo, S.L.H., Miller, S.K., Block, B.A., 2009. Habitat and behaviour of yellowfin tuna *Thunnus albacares* in the Gulf of Mexico determined using pop-up satellite archival tags. *J. Fish Biol.* 74, 1434–1449. doi:10.1111/j.1095-8649.2009.02209.x
- WHO, 2008. Guidance for identifying populations at risk from mercury exposure. Geneva WHO.
- WHO, 1989. Mercury: environmental aspects.
- Williams, A.J., Allain, V., Nicol, S.J., Evans, K.J., Hoyle, S.D., Dupoux, C., Vourey, E., Dubosc, J., 2015. Vertical behavior and diet of albacore tuna (*Thunnus alalunga*) vary with latitude in the South Pacific Ocean. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 113, 154–169. doi:10.1016/j.dsr2.2014.03.010
- Williams, A.J., Farley, J.H., Hoyle, S.D., Davies, C.R., Nicol, S.J., 2012. Spatial and Sex-Specific Variation in Growth of Albacore Tuna (*Thunnus alalunga*) across the South Pacific Ocean. *PLoS ONE* 7, e39318. doi:10.1371/journal.pone.0039318
- Wilson, S.E., Steinberg, D.K., Buesseler, K.O., 2008. Changes in fecal pellet characteristics with depth as indicators of zooplankton repackaging of particles in the mesopelagic zone of the subtropical and subarctic North Pacific Ocean. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 55, 1636–1647. doi:10.1016/j.dsr2.2008.04.019
- Wilson, S.J., Steenhuisen, F., Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., 2006. Mapping the spatial distribution of global anthropogenic mercury atmospheric emission inventories. *Atmos. Environ.* 40, 4621–4632.
- Wood, S., 2006. Generalized additive models: an introduction with R. CRC press.
- Yoshikawa, C., Makabe, A., Shiozaki, T., Toyoda, S., Yoshida, O., Furuya, K., Yoshida, N., 2015. Nitrogen isotope ratios of nitrate and N^* anomalies in the subtropical South Pacific. *Geochem. Geophys. Geosystems* 16, 1439–1448. doi:10.1002/2014GC005678
- Yoshikawa, C., Yamanaka, Y., Nakatsuka, T., 2006. Nitrate-nitrogen isotopic patterns in surface waters of the western and central equatorial Pacific. *J. Oceanogr.* 62, 511–525.
- Young, J.W., Hunt, B.P.V., Cook, T.R., Llopiz, J.K., Hazen, E.L., Pethybridge, H.R., Ceccarelli, D., Lorrain, A., Olson, R.J., Allain, V., Menkes, C.E., Patterson, T., Nicol, S., Lehodey, P., Kloser, R.J., Arrizabalaga, H., Anela Choy, C., 2015. The trophodynamics of marine top predators: Current knowledge, recent advances and challenges. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 113, 170–187. doi:10.1016/j.dsr2.2014.05.015
- Young, J.W., Lansdell, M.J., Campbell, R.A., Cooper, S.P., Juanes, F., Guest, M.A., 2010. Feeding ecology and niche segregation in oceanic top predators off eastern Australia. *Mar. Biol.* 157, 2347–2368. doi:10.1007/s00227-010-1500-y
- Zheng, J., Hintelmann, H., 2009. HPLC-ICP-MS for a comparative study on the extraction approaches for arsenic speciation in terrestrial plant, *Ceratophyllum demersum*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 280, 171–179. doi:10.1007/s10967-008-7440-z

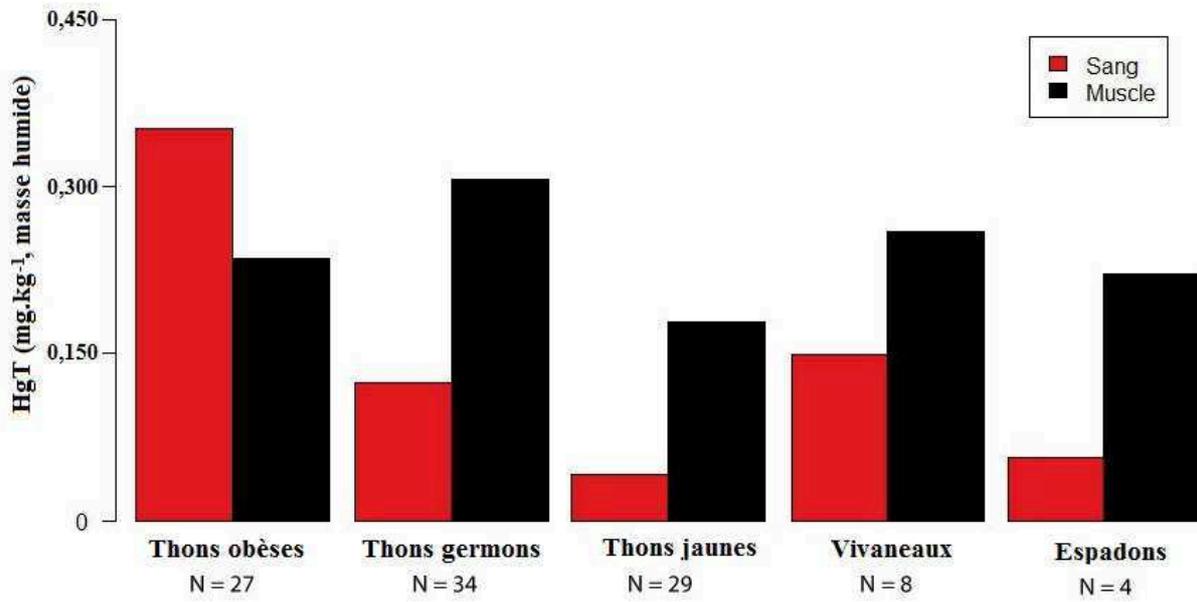
Annexes

Figures

Annexe 2.1. Profondeur moyenne de l'isotherme 12°C et 20°C observées à partir de données ARGO entre janvier 2004 et Décembre 2014.



Annexe 4.1. Concentrations en mercure total (HgT) analysées sur la combinaison muscle/sang de différents prédateurs pélagiques capturés autour de la Nouvelle-Calédonie.



Concentrations en mercure total chez les prédateurs pélagiques de Nouvelle-Calédonie

Depuis l'incident de Minamata ayant abouti à l'intoxication de milliers de consommateurs de poissons à partir de 1940, les concentrations en monométhylmercure (MMHg) des produits de la mer ont été mesurées extensivement afin de limiter l'exposition de la population humaine au MMHg (Mahaffey et al., 2004; Sunderland, 2007). Tous les organismes pélagiques présentent des concentrations en MMHg au moins sous forme de traces, mais selon l'espèce considérée et la région dans laquelle elle évolue, ces concentrations peuvent atteindre de très hautes valeurs. Différents gouvernements locaux ont mis en place des recommandations relatives à la consommation de produits de la mer ainsi que des valeurs réglementaires qui limitent la commercialisation. Ainsi, la dose hebdomadaire admissible émise par l'organisation mondiale de la santé est de 200 µg de MMHg pour un adulte (WHO, 1989). De même, la concentration réglementaire pour la vente de produits de la mer en général a été fixée à 0,5 mg.kg⁻¹ (masse humide) de mercure total (HgT) par l'Union Européenne, repoussée à 1 mg.kg⁻¹ en particulier pour les prédateurs de hauts rangs trophiques comme les thons et espadons (WHO, 2008). Pour ces organismes, le MMHg représente plus de 90% du HgT musculaire (cf. chapitre III; Bloom, 1992).

Au cours de cette thèse, un total de 304 muscles de prédateurs pélagiques (thonidés et prédateurs à rostrés) capturés dans la zone économique exclusive de Nouvelle-Calédonie ont été analysés en HgT. Grâce à la collaboration de la direction des affaires vétérinaires, alimentaires et rurales de Nouvelle-Calédonie (DAVAR), 134 mesures supplémentaires ont été recueillies afin de dresser un bilan des concentrations en HgT chez différents prédateurs pélagiques communément consommés en Nouvelle-Calédonie. Concernant les échantillons issus de cette thèse, les morceaux de muscle analysés ont été principalement prélevés sur la partie ventrale des thonidés alors que pour les prédateurs à rostrés le prélèvement a été fait uniquement sur la partie dorsale des individus. Les analyses ont été effectuées à la plateforme mercure du laboratoire géosciences environnement Toulouse (GET) par spectrophotométrie d'absorption atomique avec pré-concentration par amalgamation sur un piège de sable doré (DMA-80 de Milestone-Thermo) sur des aliquots de 15-25 mg de matériel lyophilisé. Tous

les échantillons présentant un broyage « hétérogène » ont été analysés en triplicat jusqu'à obtenir un écart-type relatif (RSD) inférieur à 10%. La précision des mesures a été évaluée par l'analyse de matériel standard de référence tous les dix échantillons (Tort 2: 0.270 ± 0.060 mg.kg⁻¹, Tort 3: 0.292 ± 0.022 mg.kg⁻¹, Dolt4: 2.580 ± 0.220 mg.kg⁻¹ et IAEA 436: 4.190 ± 0.360 mg.kg⁻¹). Toutes les concentrations sont reportées en masse humide après correction des valeurs par un facteur d'humidité de $3,3 \pm 0,3$, estimé à partir d'un sous-échantillon de 14 thons. Les échantillons de la DAVAR ont été analysés au service des laboratoires officiels vétérinaires, agroalimentaires et phytosanitaires (LNC) via une minéralisation humide et une mesure par spectrophotométrie d'absorption atomique à vapeur froide (méthode de référence Anses/LSAliments/LSA-INS-0082; SAA240-avec VGA77 de chez Agilent). L'ensemble des graphiques sont présentés en fonction de la masse des individus. Quand cette information n'est pas disponible, la masse a été estimée à partir de la longueur des individus selon la relation:

$$\text{masse (kg)} = a \times \text{longueur (cm)}^b$$

avec a et b des paramètres issus de données de terrain collecté par la communauté du Pacifique (Table 1).

Parmi les trois espèces de thons analysées, les thons obèses (ou thons bacchis, *Thunnus obesus*) présentent les plus fortes concentrations moyennes de HgT avec $0,769 \pm 0,307$ mg.kg⁻¹ pour toute la gamme de taille/masse analysée (Figure 1, Table 2). Les thons germons (ou appelés thons blancs, *Thunnus alalunga*) présentent des concentrations intermédiaires de HgT avec $0,329 \pm 0,149$ mg.kg⁻¹ et les thons jaunes (*Thunnus albacares*) présentent les plus faibles concentrations de HgT avec $0,169 \pm 0,157$ mg.kg⁻¹. Sur la totalité des échantillons analysés, 19,3%, 0% et 1,2% des thons obèses, germons et jaunes dépassaient 1 mg.kg⁻¹, respectivement. Les valeurs maximales observées restent toutefois inférieures à 2 mg.kg⁻¹. Les mesures de HgT sur du muscle ventral et dorsal de 12 thons obèses ont mis en évidence une concentration significativement plus élevée (facteur ~1,3) dans la partie dorsale par rapport à la partie ventrale (Test de Wilcoxon, p.value < 0,05).

Table 1. Paramètres de la relation longueur-masse utilisée ($W=aL^b$ avec L = longueur à la fourche en cm et W = masse en kg.) pour différents prédateurs pélagiques (données CPS non publiées).

| Espèces | a | b |
|--------------------------|------------|------------|
| <i>Thunnus alalunga</i> | 0,0000297 | 2,901412 |
| <i>Thunnus albacares</i> | 0,00001908 | 2,977619 |
| <i>Thunnus obesus</i> | 0,0000235 | 2,97575 |
| <i>Xiphia gladius</i> | 0,00000547 | 3,17439 |
| <i>Makaira nigricans</i> | 0,00004221 | 2,713587 |
| <i>Makaira indica</i> | 0,00006614 | 2,611088 |
| <i>Kajikia audax</i> | 0,00002200 | 1,95550001 |

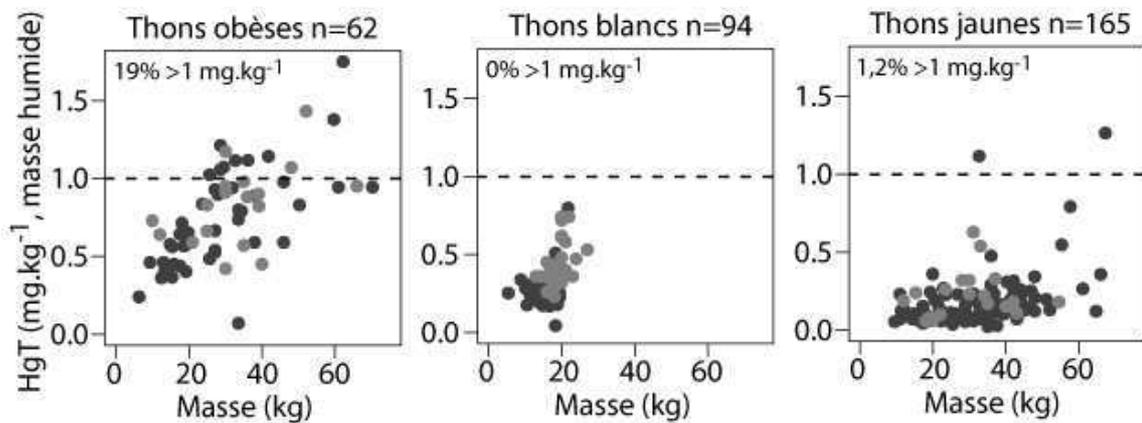


Figure 1. Concentrations en mercure total (HgT, masse humide) mesurées dans le muscle de thons capturés en Nouvelle-Calédonie. Les effectifs totaux (n) d'échantillons analysés sont mentionnés. Les ronds gris clairs correspondent aux échantillons analysés par le service des laboratoires officiels vétérinaires, agroalimentaires et phytosanitaires (LNC) et les ronds gris foncés correspondent aux échantillons analysés par le laboratoire géosciences Toulouse (GET). La ligne de pointillés correspond à la concentration réglementaire limite de 1 mg.kg^{-1} (US FDA, 2006; WHO, 2008).

Table 2. Effectifs (n), masses, longueurs et concentrations en mercure total (HgT, masse humide) des différents prédateurs pélagiques analysés en Nouvelle-Calédonie.

| Espèces | n | Masse (kg) | | Longueur (cm) | | HgT (mg.kg ⁻¹ , masse humide) | |
|---------------|-----|----------------------|------------|----------------------|-----------|--|--------------|
| | | moyenne ± écart type | min - max | moyenne ± écart type | min - max | moyenne ± écart type | min - max |
| Thons germons | 94 | 17,1 ± 3,3 | 5,4-27,0 | 96 ± 7 | 65-113 | 0,329 ± 0,149 | 0,044-0,799 |
| Thons jaunes | 165 | 31,9 ± 11,9 | 9,5-67,2 | 121 ± 16 | 82-158 | 0,169 ± 0,157 | 0,022-1,263 |
| Thons obèses | 62 | 30,6 ± 14,5 | 6,4-70,2 | 111 ± 18 | 67-150 | 0,769 ± 0,307 | 0,071-1,749 |
| Espadons | 27 | 111,4 ± 68,9 | 4,1-358,2 | 192 ± 42 | 71-270 | 1,819 ± 1,204 | 0,021-5,477 |
| Marlins bleus | 28 | 116,0 ± 66,9 | 24,0-397,0 | 229 ± 43 | 132-371 | 2,981 ± 3,275 | 0,350-12,900 |
| Marlins noirs | 26 | 100,1 ± 52,0 | 21,9-220,1 | 225 ± 47 | 130-315 | 5,093 ± 6,591 | 0,100-22,193 |
| Marlins rayés | 36 | 72,8 ± 22,5 | 21,6-125,0 | 202 ± 33 | 110-270 | 0,813 ± 0,792 | 0,117-4,702 |

Parmi les prédateurs à rostres, les marlins noirs (*Makaira indica*) présentent les plus fortes concentrations moyennes de HgT avec $5,093 \pm 6,591 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour la gamme de taille/masse analysée (Figure 2, Table 2). Les marlins bleus (*Makaira nigricans*) et les espadons (*Xiphias gladius*) présentent des concentrations intermédiaires de HgT avec $2,981 \pm 3,275 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $1,819 \pm 1,204 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivement. Enfin, les marlins rayés (*Kajikia audax*) présentent les plus faibles concentrations de HgT avec $0,813 \pm 0,792 \text{ mg.kg}^{-1}$. Sur la totalité des échantillons analysés, 69,2%, 71,4%, 74,1% et 16,7% des marlins noirs, marlins bleus, espadons et marlin rayé dépassaient le seuil des 1 mg.kg^{-1} , respectivement.

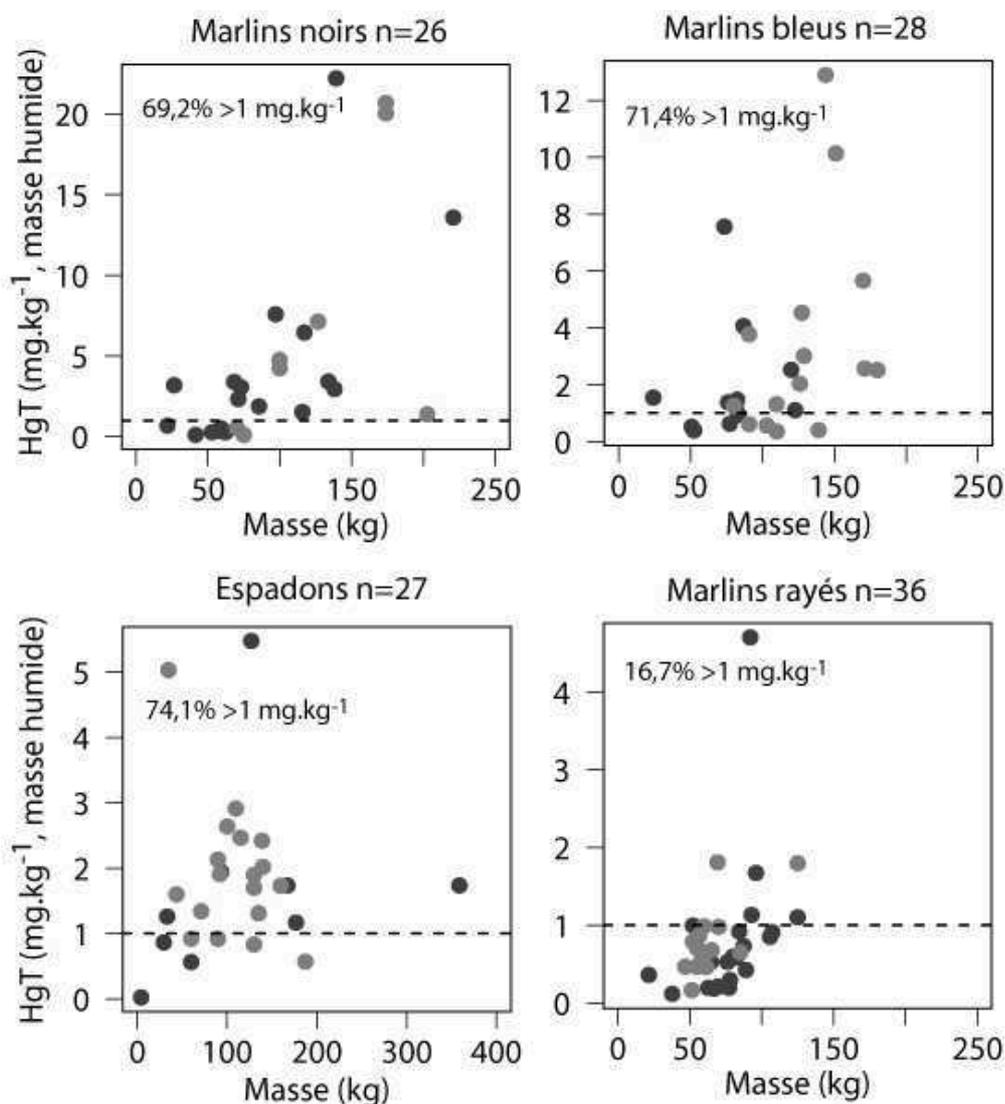


Figure 2. Concentrations en mercure total (HgT, masse humide) mesurées dans le muscle de prédateurs à rostres capturés en Nouvelle-Calédonie. Les effectifs totaux (n) d'échantillons analysés sont mentionnés. Les ronds gris clairs correspondent aux échantillons analysés par le service des laboratoires officiels vétérinaires, agroalimentaires et phytosanitaires (LNC) et les ronds gris foncés correspondent aux échantillons analysés par le laboratoire géosciences Toulouse (GET). La ligne de

pointillés correspond à la concentration réglementaire limite de 1 mg.kg^{-1} (US FDA, 2006; WHO, 2008).

L'analyse de ces données en termes de santé publique et de recommandations pour le consommateur a été effectuée par la Direction des affaires sanitaires et sociales de la Nouvelle-Calédonie (DASS). A partir des valeurs moyennes obtenues pour chaque espèce dans cette étude, des quantités maximales pouvant être consommées (en g) par semaine (abaques) ont pu être établies pour différentes populations (enfants, femmes enceintes, etc.).

Abstract

Mercury is a naturally distributed heavy metal which is characterized, under its organic form (methylmercury; MMHg), by its bioaccumulation in living organisms and its biomagnification along food chains until reaching high concentrations in top predators. Since the awareness of MMHg neurotoxicity following the Minamata disease, lots of research works have focused on understanding where and how MMHg is formed and transmitted to marine food webs. Those questions are keys in order to anticipate how MMHg concentrations, in commercially fish species, will respond in a context of increasing mercury emissions and climate change.

This work is part of this approach by studying total mercury spatial variations from muscle tissue of three tuna species: bigeye (*Thunnus obesus*), albacore (*Thunnus alalunga*) and yellowfin (*Thunnus albacores*) tuna, captured within the western and central Pacific Ocean. Every tuna species demonstrated a consistent and similar spatial trend, with higher total mercury concentrations in the southwest Pacific and lower concentrations in the western equatorial Pacific. This spatial trend seems to be in accordance with varying tuna trophic ecology linked to the thermal features of the water column. By combining archival tagging data and nitrogen stable isotope analysis, we showed that the deepening of bigeye tuna vertical habitat around New Caledonia might allow them to forage on deeper and MMHg enriched preys. Additionally, dissolved MMHg profiles in the southwest Pacific suggest higher methylation processes in the epipelagic zone leading, possibly, to higher MMHg bioavailability at the base of marine food chains.

This basin-scale study highlighted the key role of tuna trophic ecology and particularly foraging depth in their MMHg exposure. Hence, those features have to be considered in future studies evaluating food webs contamination at a spatial or temporal scale.

Key-words: mercury; tuna; trophic ecology; nitrogen stable isotopes; vertical habitat; western and central Pacific Ocean

Résumé

Le mercure est un métal présent naturellement dans l'environnement qui a la particularité, sous sa forme organique (le monométhylmercure; MMHg), de se bioaccumuler dans les organismes et de se bioamplifier le long des chaînes alimentaires jusqu'à atteindre de hautes concentrations dans les prédateurs apicaux. Depuis la prise de conscience de la toxicité du MMHg suite à l'incident de Minamata, les travaux se sont multipliés pour comprendre où et comment le MMHg est produit puis incorporé dans les réseaux trophiques marins. Les réponses à ces questions sont primordiales afin d'anticiper le devenir des concentrations dans les espèces commercialisées dans un contexte d'augmentation des émissions de mercure couplé au changement climatique.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette démarche en étudiant les variations spatiales de mercure total contenu dans le muscle de trois espèces de thons: les thons obèses (*Thunnus obesus*), germons (*Thunnus alalunga*) et jaunes (*Thunnus albacares*), capturés à l'échelle du Pacifique centre-ouest. Une tendance spatiale similaire a été observée pour les trois espèces avec des concentrations plus élevées dans la zone sud-ouest Pacifique par rapport à la zone ouest-équatoriale. Ce patron semble être en partie expliqué par des modifications spatiales de l'écologie trophique des espèces en lien avec la structure thermique de la colonne d'eau. La combinaison de mesures des isotopes stables de l'azote et de marqueurs électroniques ont permis de mettre en évidence un approfondissement de l'habitat vertical des thons obèses vers la Nouvelle-Calédonie, leur permettant de se nourrir sur des proies profondes probablement plus concentrées en MMHg. Par ailleurs les profils de MMHg dissous de la partie sud-ouest Pacifique suggèrent une production plus importante de MMHg dans la zone épipélagique (0-200 m) augmentant ainsi la biodisponibilité du MMHg à la base des chaînes alimentaires pélagiques.

Cette étude à très large échelle a mis en évidence l'importance de l'écologie trophique et en particulier de la profondeur d'alimentation des prédateurs pélagiques en ce qui concerne leur exposition au MMHg. Cet aspect est donc à prendre en considération dans les études futures sur la contamination des réseaux trophiques pélagiques, que ce soit au niveau spatial ou temporel.

Mots-clés: mercure; thonidés; écologie trophique; isotopie stable de l'azote; habitat vertical; Pacifique centre-ouest