

Université du Québec

Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau, Terre et Environnement

**LES ÉLÉMENTS DU GROUPE PLATINE (Pd, Pt et Rh) DANS LES EAUX
DE SURFACE ET LEUR TOXICITÉ CHEZ L'ALGUE VERTE**

Chlamydomonas reinhardtii

Par

Gabrielle Roy

Mémoire présenté pour
l'obtention du grade
Maître ès Sciences (M.Sc.)
en Sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur interne

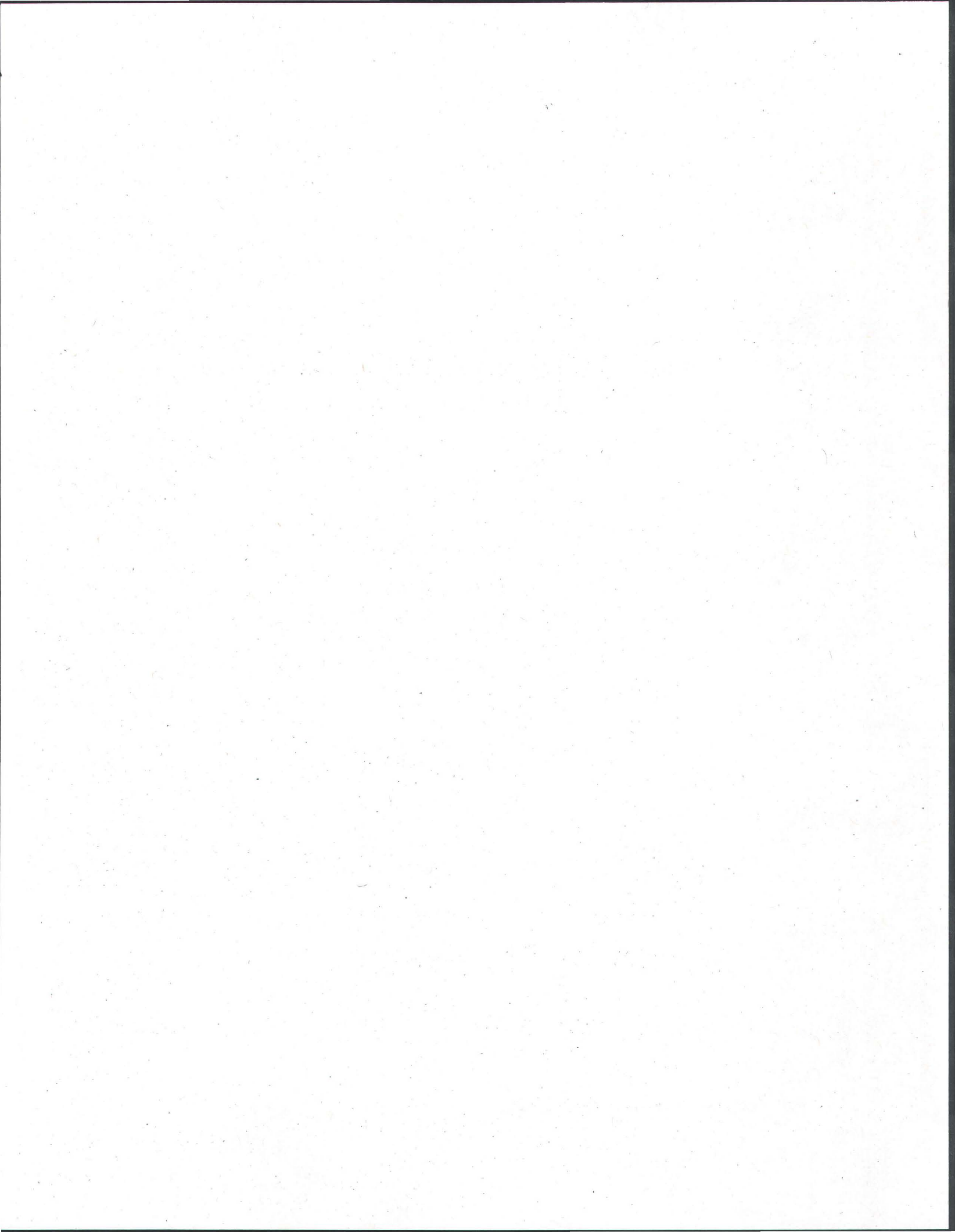
Peter G.C. Campbell, INRS-ETE

Examineur externe

Patrick J. Doyle, Environnement Canada

Directeur de recherche

Claude Fortin, INRS-ETE



REMERCIEMENTS

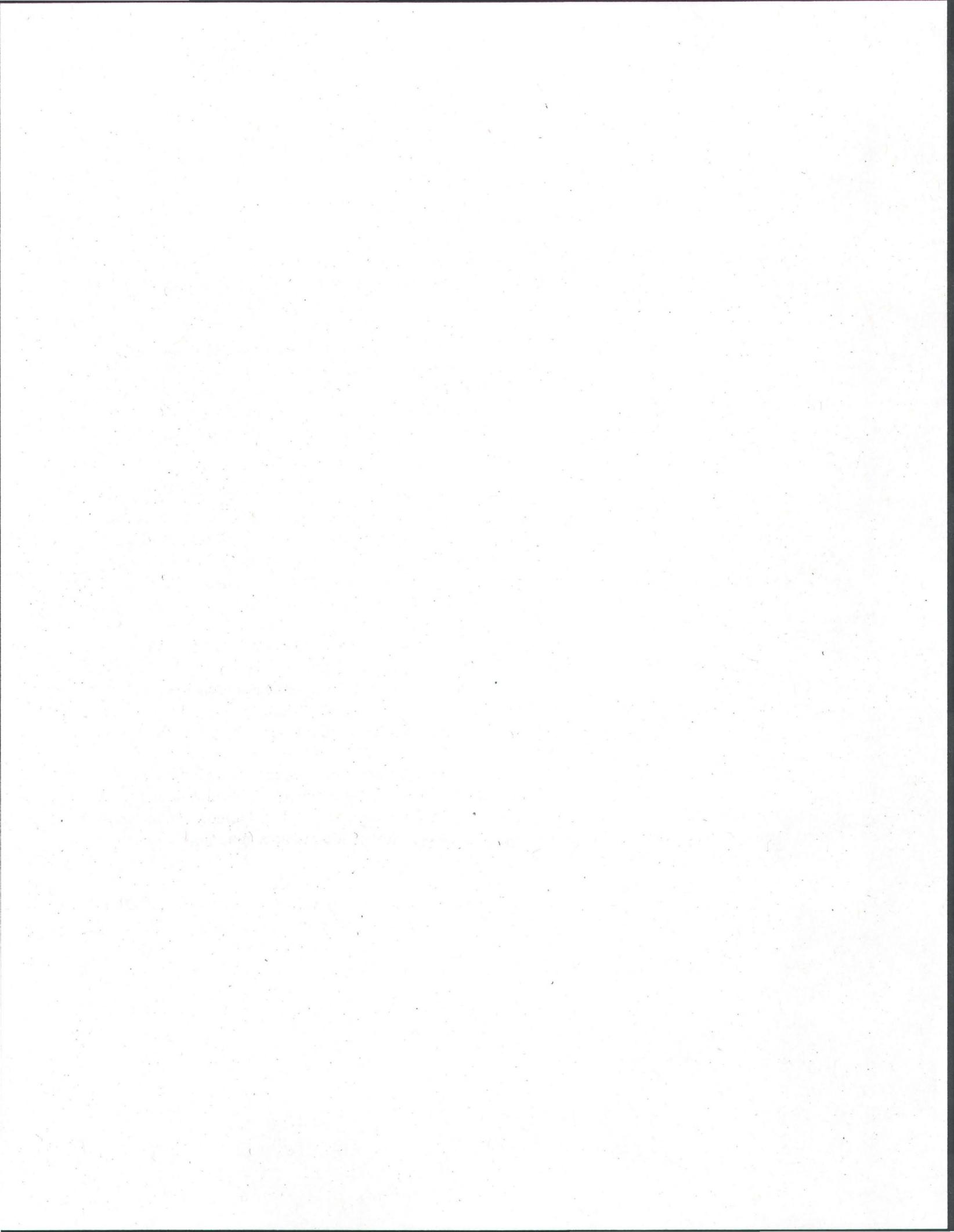
Ce projet de maîtrise n'a pu voir le jour que grâce aux encouragements reçus durant tout l'été précédant mon entrée dans le monde des études supérieures. Me prédestinant d'abord à une maîtrise professionnelle en Sciences de l'eau, le choix de faire une maîtrise de recherche s'est fait tout naturellement après maintes rencontres significatives. Tout d'abord, plusieurs étudiants ayant fait leurs études à l'INRS-ETE ne m'ont donné que de bons mots sur le programme et les avantages indéniables de faire une maîtrise de recherche. Finalement, et ce sont les arguments qui font de vous, en ce moment, un lecteur de ce mémoire; la qualité, le caractère original et les défis rattachés au projet proposé par mon directeur de recherche qui ont fini par me convaincre de me lancer dans cette belle aventure.

Ainsi, je tiens à remercier mon directeur de recherche, Claude Fortin, pour la liberté accordée tout au long de ces trois années, pour l'écoute et la disponibilité démontrées sans réserve et, finalement, pour l'excellence et la pertinence des conseils qu'il a su prodiguer. De plus, le soutien offert par le personnel technique s'est avéré essentiel au bon déroulement de plusieurs aspects de mon projet : merci à Pauline Fournier pour l'aide à l'ICP-MS et à Michelle Bordeleau pour les analyses à l'IC.

Ces études de maîtrise n'auraient pas été aussi agréables sans la présence de mes précieux collègues; un merci spécial à Jonathan Bernier pour son aide au laboratoire, à Dominic Ponton pour son aide sur le terrain, et à tous ceux avec qui j'ai partagé le repas du midi, et grâce auxquels j'ai pu décrocher quelques instants (Patrick Gagnon, Guillaume Talbot, Christiane Dupont, Imen Zaier, Clément Clerc, Nicolas Guillemette).

Enfin, l'encouragement constant démontré par mes amies ne s'est jamais démenti au cours de nos années d'amitié, ce soutien a été plus que bénéfique durant ces études de maîtrise. Je remercie ainsi mes fidèles alliées : Amélie Guimont, Émilie Dumont, Marie-Ève Dusseault et Émilie Hébert. Je tiens aussi à remercier les membres de ma famille pour leur support inconditionnel.

Ce projet a été rendu possible grâce aux contributions financières du Conseil de Recherche en Sciences naturelles et Génies (CRSNG) et du Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT).



RÉSUMÉ

L'émission des éléments du groupe platine (ÉGP), soit le Pd, le Pt et le Rh, par les convertisseurs catalytiques des automobiles fait l'objet d'une préoccupation relativement récente de la part de la communauté scientifique. Au cours des trois dernières décennies, l'adoption, par plusieurs pays, de lois sur la qualité de l'air, a contribué à l'augmentation de l'utilisation de ces dispositifs et, par conséquent, à une croissance de la demande mondiale pour les ÉGP. Bien que ces métaux soient présents naturellement à de très faibles concentrations, ils ont été retrouvés en concentrations importantes aux abords des routes. On a également observé des concentrations croissantes en ÉGP dans le temps dans des écosystèmes éloignés de tous réseaux routiers. Les ÉGP ont notamment été détectés, dans divers compartiments environnementaux tels que le sol, les sédiments, l'eau et la neige. Cependant, le comportement de ces métaux dans l'environnement est encore peu connu. La présence des ÉGP dans l'environnement a mené à l'étude de leurs effets potentiels sur les organismes vivants. Ainsi, nous savons maintenant qu'ils sont susceptibles d'être accumulés par les espèces animales et végétales, tant aquatiques que terrestres, et qu'ils peuvent également être toxiques.

Dans ce contexte, nous nous sommes d'abord attardés à quantifier les concentrations d'ÉGP dans l'eau de deux écosystèmes aquatiques en milieu urbain pour donner une idée du niveau de contamination dans la région de Québec. Dans un deuxième temps, afin d'améliorer la compréhension du transport des ÉGP, nous avons cherché à évaluer l'influence que peut avoir l'épandage de sels de voirie sur leur mobilisation. Ainsi, nous avons procédé à l'échantillonnage de deux cours d'eau et de quatre exutoires pluviaux situés à proximité de réseaux routiers achalandés, récepteurs de grandes quantités de déglaçant durant la période hivernale. Finalement, des expériences de toxicité sur l'espèce phytoplanctonique *Chlamydomonas reinhardtii* ont permis de déterminer quelles gammes de concentrations en ÉGP ont un effet inhibiteur sur la croissance algale.

Comme nous l'avions anticipé, les concentrations en ÉGP présentes dans l'eau de deux rivières de Québec et dans quatre exutoires pluviaux ont grandement varié tout au long de l'année. Alors que les concentrations sont parfois sous les limites de détection, elles peuvent atteindre, au site de la rivière Lorette, des valeurs de $95 \pm 24 \text{ ng L}^{-1}$, $14 \pm 1 \text{ ng L}^{-1}$ et $9 \pm 14 \text{ ng L}^{-1}$ pour le Pd, le Pt et le Rh, respectivement. Au site de la rivière Duberger, nous avons mesuré des concentrations allant jusqu'à $833 \pm 114 \text{ ng L}^{-1}$, $8 \pm 2 \text{ ng L}^{-1}$ et $175 \pm 4 \text{ ng L}^{-1}$ pour le Pd, le Pt et le Rh, respectivement. Aux deux sites, le Pd s'est avéré être présent en plus fortes concentrations que le Pt et le Rh. En parallèle des analyses de métaux, nous avons aussi mesuré les concentrations en chlorures afin d'établir une corrélation entre celles-ci et les concentrations en ÉGP observées. Bien que, dans certains cas, une relation semble se dessiner entre ces deux paramètres, les analyses statistiques n'ont pas montré de corrélation significative. La concentration en chlorures ne serait pas le seul paramètre à suivre pour expliquer la mobilisation de ces métaux. En ce qui concerne

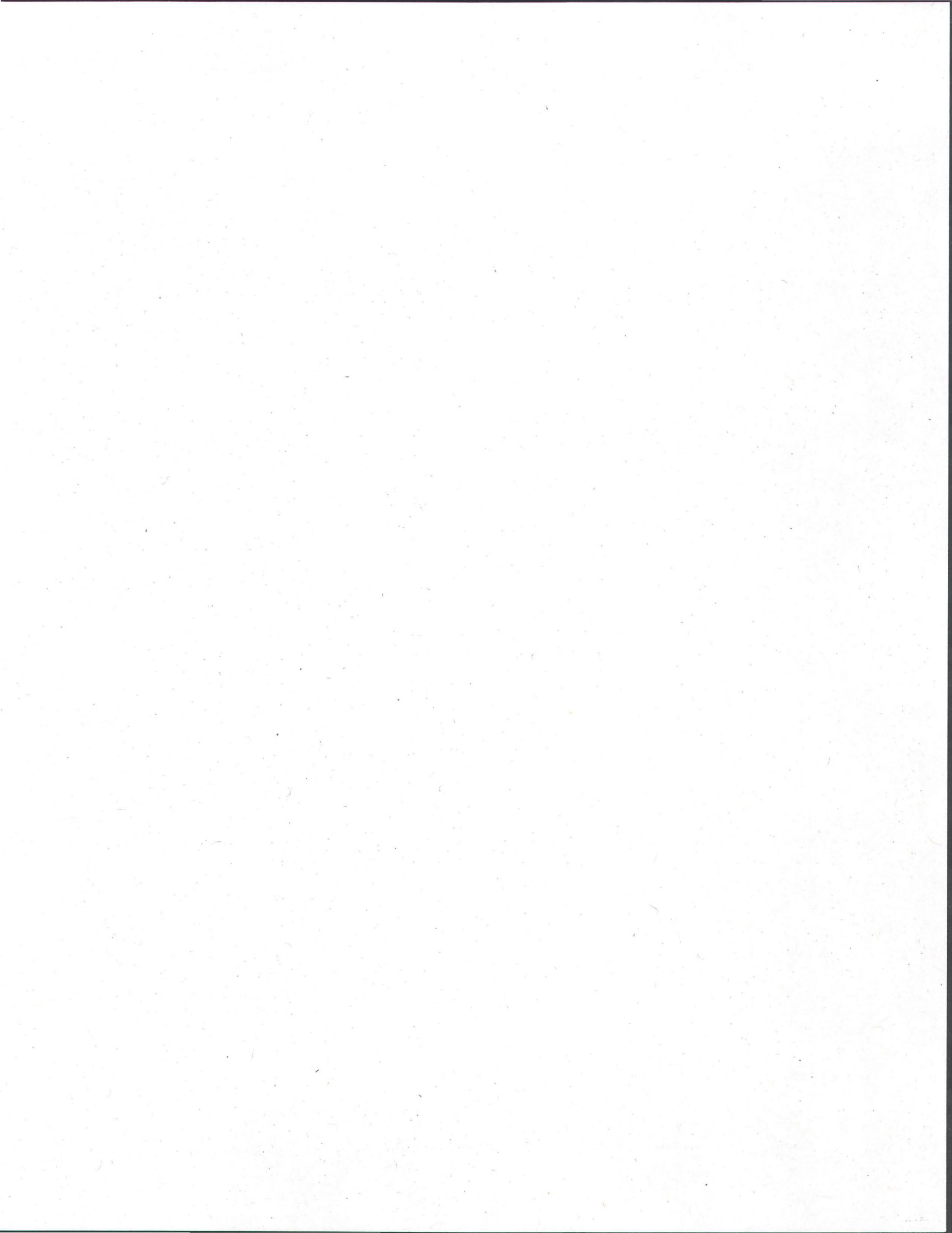
les expériences de toxicité, les concentrations ayant un effet inhibiteur sur la croissance algale sont, pour les trois métaux, supérieures à celles retrouvées sur le terrain. Pour le Pd, la CE_{50} trouvée en mesurant le métal en solution est d'environ de deux à 40 fois supérieure aux concentrations observées dans les conduites pluviales et les rivières. Pour le Pt, l'évaluation de la CE_{50} à partir des concentrations nominales a permis de déterminer que cette valeur représente de 500 à 22 000 fois ce qui a été mesuré sur le terrain. Quant au Rh, la concentration maximale testée sur les algues, qui n'a induit aucune toxicité, est de 600 à 33 000 fois supérieure aux valeurs retrouvées sur le terrain. Ces résultats suggèrent que le risque posé par ces métaux semble, à première vue, plutôt faible. Cependant, la hausse rapide des concentrations en ÉGP retrouvés dans les matrices environnementales au cours des dernières années ainsi que la possibilité d'une sensibilité importante chez d'autres espèces aquatiques incitent à jouer de prudence et à poursuivre la recherche sur le risque écologique que posent ces contaminants émergents, avec un accent particulier sur le Pd.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iii
RÉSUMÉ.....	v
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES.....	xiii
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 <i>Les éléments du groupe platine (ÉGP)</i>	1
1.1.1 L'industrie des ÉGP.....	1
1.1.1.1 Dans le monde.....	2
1.1.1.2 Au Canada.....	3
1.1.1 Utilisations.....	4
1.1.2.1 Les convertisseurs catalytiques	5
1.1.2.2 Autres utilisations	6
1.2 <i>Les ÉGP dans l'environnement</i>	6
1.2.1 Présence naturelle	6
1.2.2 Sources anthropiques	6
1.2.2.1 Présence en milieux urbains.....	8
1.2.2.2 Présence des ÉGP en milieux éloignés.....	11
1.2.3 Rejet et transport.....	11
1.2.3.1 Rejet des ÉGP	12
1.2.3.2 Solubilisation, complexation et transport des ÉGP	13
1.3 <i>Toxicité et bioaccumulation des ÉGP</i>	15
1.3.1 Chez l'humain.....	15
1.3.2 Chez les vertébrés terrestres.....	17
1.3.3 Chez les invertébrés aquatiques et les poissons	18
1.3.4 Chez les plantes	20
1.4 <i>Objectifs de recherche</i>	22
2. MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	25
2.1 <i>Sélection des sites d'échantillonnage</i>	25
2.1.1 Description géographique des sites d'échantillonnages.....	25
2.1.2 Épandage des sels de voirie	26
2.1.3 Localisation des deux sites d'échantillonnage	26
2.2 <i>Méthodes d'échantillonnage</i>	29
2.2.1 Période d'échantillonnage.....	29
2.2.2 Échantillonnage	29
2.2.3 Traitement des échantillons	31
2.3 <i>Analyse des échantillons</i>	32
2.3.1 Instruments analytiques servant à la détermination d'ultra-traces d'ÉGP	32
2.3.2 L'ICP-MS	33

2.3.2.1	Fonctionnement d'un ICP-MS.....	34
2.3.2.2	Formation d'espèces interférentes	34
2.3.3	Contrôle des interférences spectrales	35
2.3.3.1	Spectromètre de masse à secteur magnétique.....	35
2.3.3.2	Corrections mathématiques	36
2.3.3.3	Séparation et préconcentration	36
2.3.4	Conditions analytiques à l'ICP-MS.....	37
2.3.5	Conditions analytiques à l'ICP-AES.....	40
2.3.6	Conditions analytiques au chromatographe ionique.....	40
2.4	<i>Méthode expérimentale pour les expériences de toxicité</i>	42
2.4.1	Organisme d'étude	42
2.4.2	Milieux de culture, d'exposition et de rinçage	43
2.4.3	Tests de toxicité.....	46
2.4.4	Digestion	47
2.5	<i>Traitement des données</i>	48
2.5.1	Analyses statistiques.....	48
2.5.2	Calculs des CE ₅₀	48
3.	ÉCHANTILLONNAGE : RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	51
3.1	<i>Validation des méthodes d'analyse des ÉGP</i>	51
3.1.1	Limites de détection	51
3.1.2	Corrections mathématiques	52
3.1.3	Contrôles lors des analyses.....	53
3.1.4	Blancs de terrain.....	54
3.2	<i>Résultats d'analyse</i>	54
3.2.1	Concentrations en ÉGP	55
3.2.2	Concentrations en chlorures	64
3.2.3	Concentrations en cations majeurs	66
3.2.4	Autres paramètres physicochimiques	69
3.3	<i>Relation entre les chlorures et le sodium</i>	70
3.4	<i>Relation entre les chlorures et les ÉGP</i>	72
4.	TOXICITÉ : RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	77
4.1	<i>Cas du palladium</i>	77
4.1.1	Choix de la verrerie.....	77
4.1.2	Calculs de spéciation du Pd dans les milieux d'exposition	78
4.1.3	Courbes de croissance de <i>C. reinhardtii</i> à différentes concentrations de Pd nominales.....	80
4.1.4	Effet toxique du Pd en fonction des concentrations nominales.....	82
4.1.5	Évaluation des concentrations de Pd total en solution en fonction du temps	85
4.1.6	Effet toxique du Pd en fonction des concentrations mesurées à chaque pas de temps	88
4.1.7	Effet toxique du Pd en fonction des quotas cellulaires.....	89
4.1.8	Adsorption de Pd par <i>C. reinhardtii</i>	93
4.1.9	Comparaison avec les résultats de terrain.....	94
4.2	<i>Cas du platine</i>	96
4.3	<i>Cas du rhodium</i>	98
4.4	<i>Comparaison de la toxicité du Pd, du Pt et du Rh chez C. reinhardtii</i>	100
5.	CONCLUSION	103
6.	ANNEXE A : Précipitations et températures lors des campagnes d'échantillonnage	107

7. ANNEXE B : Corrections mathématiques à l'ICP-MS	109
8. ANNEXE C : Autres métaux possiblement liés à la circulation automobile (Cu, Ni, Zn, Pb et Cd) dans les rivières Lorette et Duberger ainsi que dans quatre exutoires pluviaux.	111
8.1 Introduction.....	111
8.2 Méthodologie.....	111
8.3 Résultats.....	112
8.4 Discussion.....	123
9. ANNEXE D : Bilan de masse du Pd suite aux expériences de toxicité.....	125
10. BIBLIOGRAPHIE	126



LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Évolution du prix des ÉGP de 2004 à 2007.....	1
Tableau 1.2 : Concentrations en ÉGP retrouvées dans la poussière de route.....	8
Tableau 1.3 : Concentrations en ÉGP retrouvées dans le sol.....	9
Tableau 1.4 : Concentrations en ÉGP retrouvées dans l'air.....	9
Tableau 1.5 : Concentrations en ÉGP retrouvées dans les sédiments.....	10
Tableau 1.6 : Concentrations en ÉGP retrouvées dans l'eau en milieu urbain.....	10
Tableau 2.1 : Date des différentes campagnes d'échantillonnage.....	29
Tableau 2.2 : Caractéristiques principales de l'ICP-MS utilisé ainsi que les conditions d'opération.....	38
Tableau 2.3 : Isotopes d'ÉGP suivis et espèces interférentes.....	38
Tableau 2.4 : Paramètres analytiques de chromatographie ionique.....	41
Tableau 2.5 : Concentrations molaires des ions qui composent les milieux MHSM-1 et MHSM-2.....	44
Tableau 2.6 : Composition et concentrations des solutions intermédiaires utilisées pour la préparation des milieux MHSM-1 et MHSM-2.....	45
Tableau 3.1 : Moyennes des limites de détection en Pd, Pt et Rh obtenues lors des analyses à l'ICP-MS.....	51
Tableau 3.2 : Moyennes des concentrations en Pd, Pt et Rh mesurées dans une solution contrôle par ICP-MS.....	53
Tableau 3.3 : Concentrations en Na, K, Ca et Mg retrouvées dans la rivière Lorette et dans les conduites pluviales CPLO30 et CPLO31, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008.....	67
Tableau 3.4 : Concentrations en Na, K, Ca et Mg retrouvées dans la rivière Duberger et dans les conduites pluviales CPDU16 et CPDU17, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008.....	68

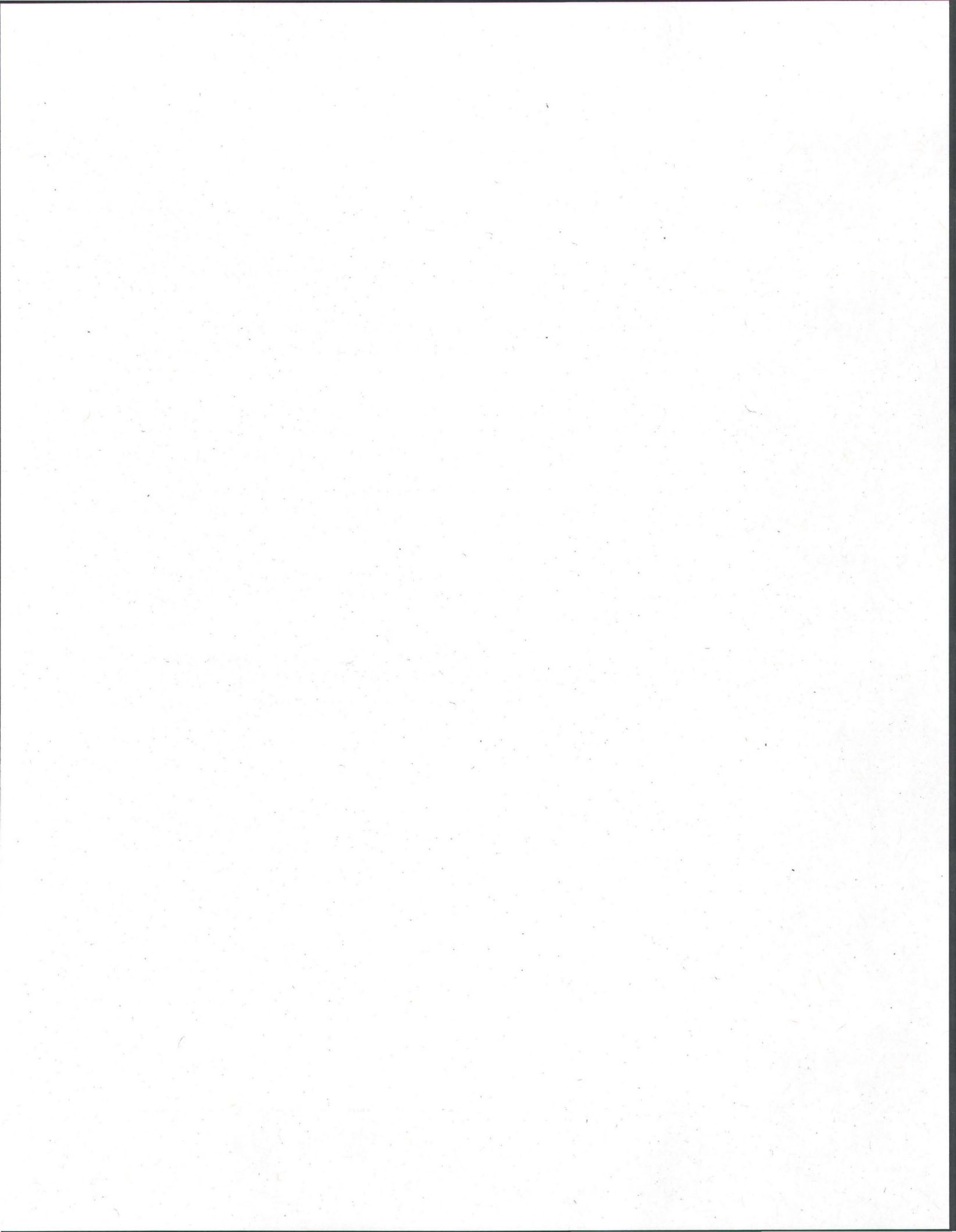
Tableau 3.5 : pH, oxygène dissous, conductivité et température des rivières Lorette et Duberger et des conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17	69
Tableau 4.1 : % Pd restant en solution en fonction du type de contenant.....	78
Tableau 4.2 : Constantes de formation de quelques complexes de Pd.....	79
Tableau 4.3 : Moyenne des concentrations de Pd mesurée au cours du test de toxicité et rapport entre les concentrations mesurées et nominales de Pd	87
Tableau 4.4 : Valeur de la CE ₅₀ estimée à partir de la densité relative de la culture en fonction du Pd mesuré à différents pas de temps.....	88
Tableau 4.5 : Valeur de la CE ₅₀ estimée à partir du taux de croissance maximal des cellules en fonction du Pd nominal et mesuré.....	94
Tableau 6.1 : Moyennes quotidiennes des précipitations (mm) et des températures (°C) enregistrées à l'aéroport Jean-Lesage le jour de chacune des campagnes de terrain et au cours de la semaine précédente. Les moyennes mensuelles sont également données	107
Tableau 7.1 : Pourcentage (%) de correction mathématique appliqué aux résultats d'analyse à l'ICP-MS des répliqués des échantillons prélevés dans les rivières Lorette et Duberger et dans les exutoires pluviaux CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17.....	109
Tableau 8.1 : Isotopes suivis et espèces interférentes	111

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Répartition de la production mondiale d'ÉGP en 2005.....	2
Figure 1.2 : Emplacement des différents gisements miniers et producteurs d'ÉGP au Canada.....	3
Figure 1.3 : Évolution de la demande en Pt, Pd et Rh liée à l'industrie automobile, de 1975 à 2007.....	4
Figure 1.4 : Schéma d'un convertisseur catalytique.....	5
Figure 1.5 : Cheminement des ÉGP dans l'environnement.....	12
Figure 2.1 : Emplacement des sites d'échantillonnage de la rivière Duberger et de la rivière Lorette.....	27
Figure 2.2 : Emplacement des exutoires pluviaux CPDU16 et CPDU17 ainsi que l'endroit approximatif d'échantillonnage de la rivière Duberger.....	28
Figure 2.3 : Emplacement des exutoires pluviaux CPLO30 et CPDU31 ainsi que l'endroit approximatif d'échantillonnage de la rivière Lorette.....	28
Figure 2.4 : Schéma d'un ICP-MS quadripolaire.....	34
Figure 2.5 : Schéma d'un chromatographe ionique.....	41
Figure 2.6 : Courbe de croissance de <i>C. reinhardtii</i> et photo d'une cellule algale.....	42
Figure 3.1 : Concentrations en Pd retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008.....	56
Figure 3.2 : Concentrations en Pt retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008.....	59
Figure 3.3 : Concentrations en Rh retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008.....	61
Figure 3.4 : Concentrations de Cl retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008.....	66
Figure 3.5 : Concentrations de Na en fonction des concentrations en Cl retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17.....	71

Figure 3.6 : Concentrations en Pd en fonction des chlorures retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17	72
Figure 3.7 : Concentrations en Pt en fonction des chlorures retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17	73
Figure 3.8 : Concentrations en Rh en fonction des chlorures retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17	74
Figure 4.1 : Courbes de croissance de <i>C. reinhardtii</i> en fonction des concentrations nominales de Pd	81
Figure 4.2 : Taux de croissance de <i>C. reinhardtii</i> en fonction des concentrations nominales de Pd	82
Figure 4.3 : Évolution des concentrations de Pd en solution sur 96 h	85
Figure 4.4 : Densité cellulaire relative en fonction des concentrations en Pd mesurée aux pas de temps 24 h, 48 h, 72 h et 96 h	89
Figure 4.5 : Quota cellulaire et taux de croissance en fonction de la moyenne des concentrations de Pd mesurées en solution	90
Figure 4.6 : Taux de croissance de <i>C. reinhardtii</i> en fonction du quota cellulaire de Pd ...	92
Figure 4.7 : Adsorption en fonction de la moyenne des concentrations de Pd mesurées en solution	93
Figure 4.8 : Courbes de croissance de <i>C. reinhardtii</i> en fonction des concentrations nominales de Pt	96
Figure 4.9 : Densité cellulaire relative au temps t = 48 h, en fonction de la concentration nominale en Pt et de la concentration nominale en Pd.....	98
Figure 4.10 : Courbes de croissance de <i>C. reinhardtii</i> en fonction des concentrations nominales de Rh	99
Figure 8.1 : Concentrations en Cd retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008.....	113
Figure 8.2 : Concentrations en Ni retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008.....	114

Figure 8.3 : Concentrations en Zn retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008	115
Figure 8.4 : Concentrations en Cu retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008	116
Figure 8.5 : Concentrations en Pb retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008	117
Figure 8.6 : Concentrations en Cd en fonction des chlorures retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17	118
Figure 8.7 : Concentrations en Ni en fonction des chlorures retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17	119
Figure 8.8 : Concentrations en Zn en fonction des chlorures retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17	120
Figure 8.9 : Concentrations en Cu en fonction des chlorures retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17	121
Figure 8.10 : Concentrations en Pb en fonction des chlorures retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17	122



1. INTRODUCTION

1.1 Les éléments du groupe platine (ÉGP)

Le platine (Pt), le palladium (Pd) et le rhodium (Rh) constituent un groupe de métaux que l'on retrouve généralement sous l'appellation « éléments du groupe platine » (ÉGP) ou, quoique plus rarement, sous le nom de « métaux du groupe platine » (MGP). L'osmium (Os), l'iridium (Ir) et le ruthénium (Ru) en font également partie. Présentant des caractéristiques très similaires, il fallut attendre le début du XIXe siècle afin de distinguer ces éléments les uns des autres; ils n'étaient alors reconnus que comme un seul et unique métal. C'est seulement à partir du XXe siècle que le Pt, le Pd et le Rh ont commencé à susciter un intérêt réel de la part de l'industrie minière, cette dernière entrevoyant alors le grand nombre d'applications possibles pour ces métaux (Ressources Naturelles Canada, 2005).

1.1.1 L'industrie des ÉGP

Longtemps considéré comme une impureté liée à l'extraction de l'argent, et nommé « petit argent » par les conquistadors Espagnols (U.S. Geological Survey, 2008), le platine est maintenant l'un des métaux les plus chers sur le marché. À titre comparatif, sur les marchés

Tableau 1.1 : Évolution du prix des ÉGP de 2004 à 2007 (\$ U.S./oz).

	2004	2005	2006	2007
Platine	846	897	1145	1308
Palladium	230	201	323	357
Rhodium	982	2056	4555	6198

boursiers, en date du 15 août 2008, l'once de platine se vendait 1440 \$ alors que le prix de l'or plafonnait à ~800 \$. La valeur de ces métaux a considérablement augmenté au cours des dernières années, stimulée par une demande en progression constante. Entre 2004 et

2007, le Pt et le Pd ont vu leur prix se bonifier de 55%, alors que la valeur du Rh a bondi de 530 % (tableau 1.1).

1.1.1.1 Dans le monde

Le plus important pays producteur de platine et de rhodium sur le plan international est sans conteste l’Afrique du Sud. Globalement, ce pays possède plus de 80 % de la ressource en ÉGP dans le monde (Ressources Naturelles Canada, 2005). C’est par la découverte, en 1906, du complexe de roches ignées de Bushveld (Cawthorn, 2006), que l’Afrique du Sud s’est vue propulsée à la tête d’une industrie florissante. Il se situe cependant au 2^e rang de la production de palladium tout juste derrière la Russie. Les russes se classent bons deuxièmes pour l’exploitation du Pt et du Rh avec 12 % de la production mondiale. Pour leur part, les autres pays producteurs contribuent entre 5 et 13 % de la quantité totale d’ÉGP extraits du sol (figure 1.1).

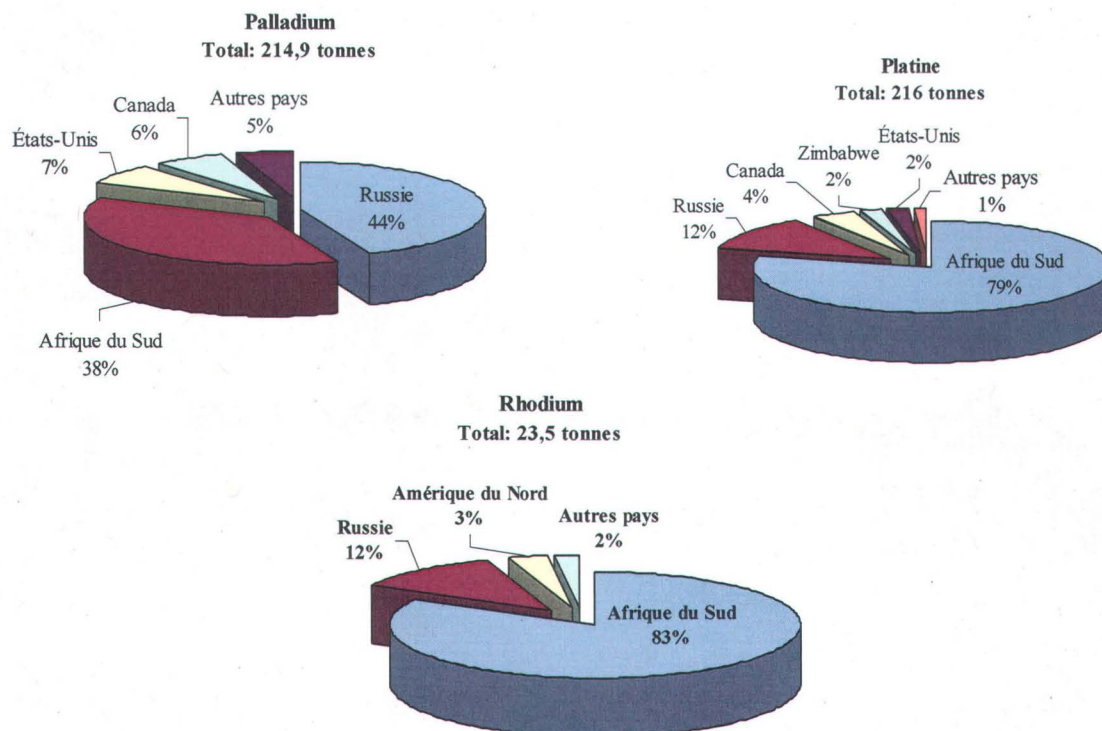


Figure 1.1 : Répartition de la production mondiale d’ÉGP en 2005 (Ressources Naturelles Canada, 2005).

1.1.1.2 Au Canada

Avec une production de 21 925 kg d'ÉGP au cours de l'année 2007 (Ressources Naturelles Canada, 2007), le Canada se situe en troisième position au classement mondial des principaux producteurs. Trois compagnies minières assurent l'entière exploitation des 18 gisements canadiens : Xstrata, Vale Inco et North American Palladium Ltd. La figure 1.2 montre l'emplacement de ces mines. À noter que la mine du Lac des Iles, exploitée par la North American Palladium Ltd (4), est le seul endroit où les ÉGP sont les principaux produits d'exploitation. En effet, pour les compagnies Xstrata et Vale Inco, dont les opérations se concentrent dans le nord du Québec (3), à Sudbury (1) et au Manitoba (2), les ÉGP ne sont que les sous-produits obtenus à partir de l'extraction du cuivre et du nickel (Ressources Naturelles Canada, 2005).

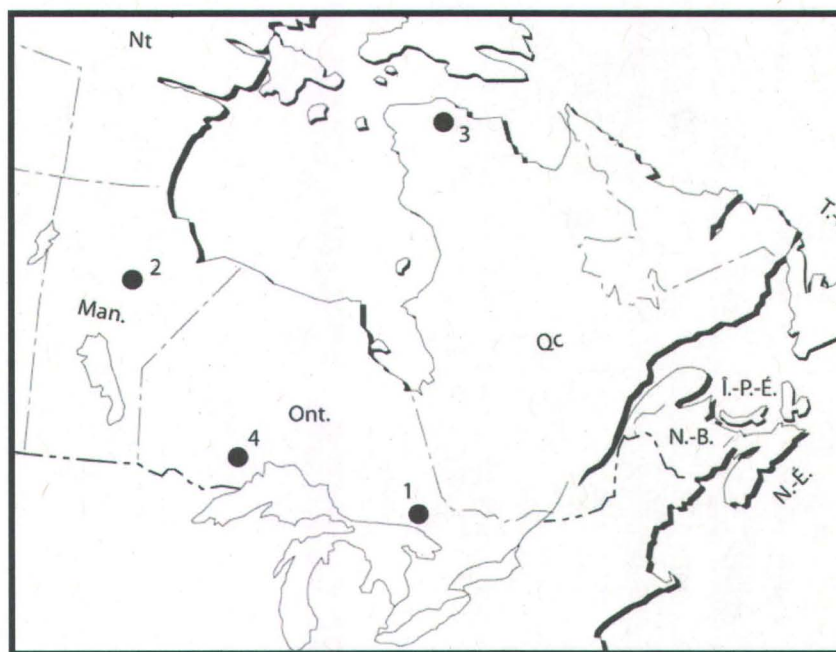


Figure 1.2 : Emplacement des différents gisements miniers et producteurs d'ÉGP au Canada. 1) Fraser, Lindsley, Onaping-Craig et Lockerby (Xstrata); Copper Cliff North/South, Crean Hill, Creighton, Frood, Little Stobie, McCreedy East, Levack/McCreedyWest, Garson et Stobie (Vale Inco); 2) Thompson et Birchtree (Vale Inco); 3) Raglan (Xstrata); 4) Lac des Iles (North American Palladium Ltd.). Figure tirée de l'Annuaire des minéraux du Canada 2005 (Ressources Naturelles Canada, 2005).

1.1.1 Utilisations

Les ÉGP possèdent des caractéristiques uniques qui en font des matériaux de choix dans une multitude d'applications. Inertie, résistance à la corrosion, point de fusion élevé, bonne ductilité, ne sont que quelques exemples (Ressources Naturelles Canada, 2005; Ravindra et al., 2004; Rao et Reddi, 2000). Cependant, c'est leur capacité exceptionnelle à catalyser les réactions chimiques qui explique la forte hausse de la demande mondiale pour ces métaux depuis une trentaine d'années. En fait, c'est l'industrie automobile qui exploite principalement les propriétés catalytiques des ÉGP, en les utilisant dans les convertisseurs catalytiques. La figure 1.3 montre avec éloquence l'augmentation de la demande pour ces métaux dans ce secteur d'activités. Environ la moitié du Pt et du Pd produits, et près de 80% du Rh, sont destinés à la fabrication des convertisseurs catalytiques (Ressources Naturelles Canada, 2005).

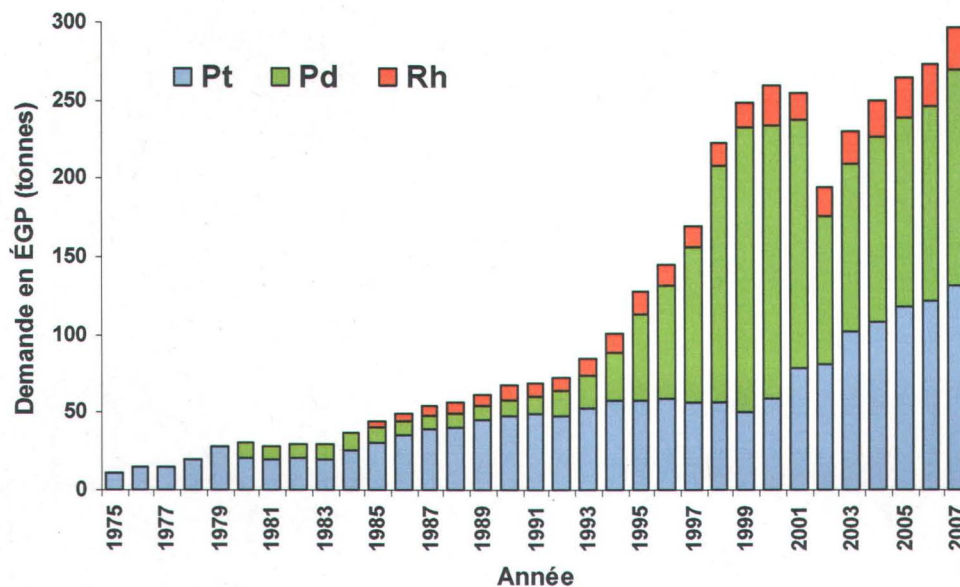


Figure 1.3 : Évolution de la demande en Pt, Pd et Rh liée à l'industrie automobile, de 1975 à 2007 (Johnson Matthey, 2008a).

1.1.2.1 Les convertisseurs catalytiques

Le convertisseur catalytique est un dispositif fixé près du moteur dans le système d'échappement des voitures. Il s'agit d'un support de céramique en forme de nid d'abeille percé de centaines de canaux (figure 1.4). Ces canaux sont enduits d'un mélange d'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) et de différents métaux tels que Ce, Zr, Ni, Fe, ces derniers servant principalement à préserver le catalyseur de la détérioration.

C'est sur cette couche de base que sont fixés les ÉGP, qui se retrouvent sous forme de particules métalliques de diamètre allant de 1 à 10 nm (Ravindra et al., 2004). Le rôle des ÉGP est de catalyser les réactions d'oxydation et de réduction conduisant à la transformation des produits de la combustion de l'essence en émissions moins nocives pour

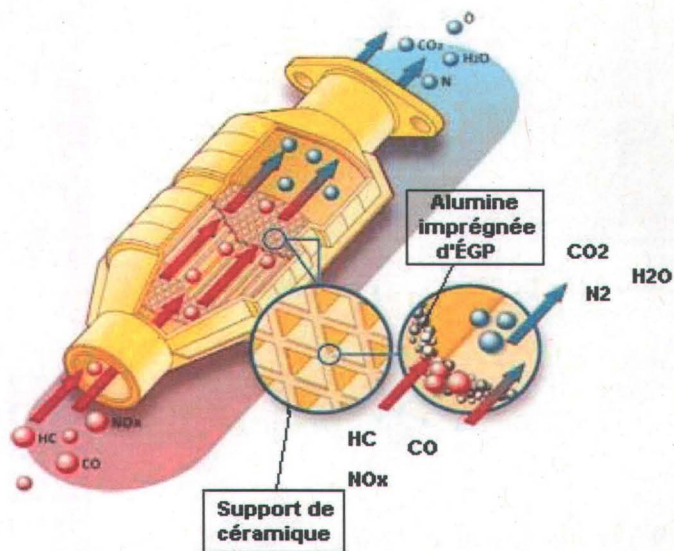


Figure 1.4 : Schéma d'un convertisseur catalytique (tiré et modifié de <http://www.marineenginedigest.com/profiles/indmar/indmaretxcat.htm>).

l'environnement. Le Pt et le Pd oxydent le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures non brûlés (HC) en dioxyde de carbone (CO₂) et en eau (H₂O), respectivement. Quant au Rh, il agit à titre de réducteur dans les réactions conduisant à la conversion des oxydes d'azote (NO_x) en azote gazeux (N₂). Dans des conditions optimales de fonctionnement d'un convertisseur catalytique, ces réactions chimiques peuvent être complètes à plus de 90% (Ravindra et al., 2004). Un convertisseur type contient ~1,8 g d'ÉGP, soit une teneur approximative de Pt, de Pd et de Rh de 300-1000 $\mu\text{g g}^{-1}$, 200-800 $\mu\text{g g}^{-1}$ et 50-100 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivement (Barefoot, 1997).

1.1.2.2 Autres utilisations

Les qualités exceptionnelles des ÉGP sont également mises à profit dans plusieurs autres domaines. Ils peuvent entrer dans la composition d'alliage servant à la confection de bijoux et de montres, de composantes électriques et électroniques, et même de miroirs d'instruments astronomiques (World Health Organization, 2002). Ces métaux sont aussi utilisés en médecine dentaire où ils servent à la fabrication d'amalgames dentaires (Kielhorn et al., 2002). Toujours dans le domaine de la santé, les propriétés cytotoxiques des composés de Pt, tels que le cisplatine, le carboplatine et le lobaplatine, sont exploitées dans les traitements de chimiothérapie chez les personnes atteintes de cancer (Pyrzynska, 2000; Kümmerer et al., 1999). Plus récemment, le radio-isotope ^{103}Pd a également été utilisé à cette fin (World Health Organization, 2002).

1.2 Les ÉGP dans l'environnement

1.2.1 Présence naturelle

On retrouve le plus souvent les ÉGP associés aux minerais nickélicifères et cuprifères. Dans une moindre proportion, ces métaux peuvent aussi être issus de gisements aurifères. (Ressources Naturelles Canada, 2005). Les ÉGP sont parmi les éléments les plus rares de la lithosphère avec des concentrations allant de 0,5-1,5 ng g^{-1} pour le Pd et le Pt (Rudnick et Gao, 2003; Wedepohl, 1995), alors que l'abondance naturelle du Rh est inférieure à 0,5 ng g^{-1} (Rao et Reddi, 2000). Dans les eaux de surface en milieu isolé, le Pd et le Pt se retrouvent habituellement à des concentrations dissoutes inférieures à 1 ng L^{-1} (Hall et Pelchat, 1993).

1.2.2 Sources anthropiques

Depuis maintenant une vingtaine d'années, bon nombre d'études rapportent la présence des ÉGP, à des concentrations significativement élevées, dans diverses matrices environnementales comme le sol, les sédiments, les eaux de surface et l'air (Jackson et al.,

2007; Ravindra et al., 2004; Pyrzynska, 2000). Cette contamination coïncide avec l'utilisation grandissante des convertisseurs catalytiques à travers le monde (figure 1.3). Depuis 1975, année où les États-Unis ont adopté des amendements dans le cadre du *Air Quality Act*, obligeant les constructeurs automobiles américains à munir toutes les voitures de convertisseurs catalytiques, plusieurs pays ont pris des mesures légales semblables pour diminuer les émissions polluantes liées au transport automobile. Conséquemment, en 2001, on estimait à 500 millions le nombre de voitures roulant avec un convertisseur catalytique (Barbante et al., 2001). Selon la firme Johnson Matthey (2008b), plus de 90% des nouveaux véhicules produits dans le monde sont munis d'un convertisseur catalytique.

Cette augmentation de la production et de l'utilisation des convertisseurs catalytiques s'est traduite par un accroissement dans le temps des concentrations d'ÉGP mesurées dans différents écosystèmes. Par exemple, à Francfort, on trouvait jusqu'à 46 et 27 fois plus de Pt et de Rh dans l'air en 1998 qu'en 1988, alors qu'une augmentation de 15, 2 et 1,6 fois des concentrations de Pd, Pt et Rh, respectivement, a été observée dans le sol de 1994 à 2004 (Zereini et al., 2007, 2001). De 1994 à 1996, le Pt et le Rh détectés dans le sol ont quadruplé dans une ville du sud-ouest de l'Allemagne (Schafer et al., 1999). Toujours dans ce même pays, un autre auteur a constaté une hausse d'un facteur 15 de la quantité de Pd trouvée dans le sol d'une ville du nord entre 1999 et 2005 (Wichmann et al., 2007). Aux États-Unis, les teneurs en ÉGP mesurées dans les sédiments d'un lac en milieu urbain ont augmenté de 6 à 16 fois dans la période allant de 1992 à 2002 (Rauch et al., 2004a).

Bien qu'il soit maintenant admis que l'origine majeure des ÉGP dans l'environnement soit liée à l'utilisation généralisée des convertisseurs catalytiques (Niemela et al., 2007), il est important de souligner que l'utilisation de ces métaux dans le domaine médical (surtout le Pt) peut également s'avérer être une source non négligeable. En 1994, les quantités de Pt retrouvées dans les effluents des hôpitaux allemands (environ 645 000 lits) ont atteint jusqu'à 12,3% de ce qui a été émis par les 32 millions de voitures de ce pays (Kümmerer et al., 1999).

1.2.2.1 Présence en milieux urbains

Il va sans dire que les écosystèmes urbains sont les plus touchés par la présence des ÉGP. Les tableaux 1.2 à 1.6 montrent l'ampleur des concentrations en ÉGP susceptibles d'être retrouvées dans différents compartiments environnementaux urbains. La poussière de route (tableau 1.2) est la matrice la plus contaminée suivie par le sol situé en bordure (tableau 1.3). L'air urbain présente également des concentrations non négligeables en ÉGP (tableau 1.4). Finalement, les écosystèmes aquatiques ne sont nullement épargnés car des ÉGP ont été retrouvés dans les sédiments et dans l'eau (tableaux 1.5 et 1.6).

Tableau 1.2 : Concentrations en ÉGP retrouvées dans la poussière de route (n.d. : donnée non disponible).

POUSSIÈRE DE ROUTE					
Ville, Pays	Caractéristiques d'échantillonnage	[Pd] ng g⁻¹	[Pt] ng g⁻¹	[Rh] ng g⁻¹	Références
Sheffield, Angleterre	Routes urbaines et en périphérie	164-453	27-146	n.d.	(Jackson et al., 2007)
Perth, Australie	Huit sites échantillonnés sur une période d'un an	20-440	21-419	4-91	(Whiteley, 2005)
Kayseri, Turquie	Deux sites près de rues achalandées	220-230	n.d.	n.d.	(Tokalioglu et al., 2004)
Białystok, Pologne	Routes et viaducs (28 000-30 000 autos jour ⁻¹)	3-42	22-111	6-20	(Lesniewska et al., 2004a)
Londres, Angleterre	Autoroute (85 000-145 000 autos jour ⁻¹)	n.d.	102-764	n.d.	(Ward et Dudding, 2004)
East Kilbride, Écosse	Route achalandée Quartier résidentiel	n.d.	13-335 2-12	n.d.	(Higney et al., 2002)

Tableau 1.3 : Concentrations en ÉGP retrouvées dans le sol (n.d. : donnée non disponible).

SOL					
Ville, Pays	Caractéristiques d'échantillonnage	[Pd] ng g⁻¹	[Pt] ng g⁻¹	[Rh] ng g⁻¹	Références
Frankfurter, Allemagne	Autoroute (110 000-131 000 autos jour ⁻¹)	20-191	41-254	5-39	(Zereini et al., 2007)
Braunschweig, Allemagne	Trois autoroutes (16 000-230 000 autos jour ⁻¹)	0,4-43	0,1-50	0,1-11	(Wichmann et al., 2007)
Oxfordshire, Angleterre	Cinq sites variés	84-121	2-16	4-22	(Hooda et al., 2007)
Athènes, Grèce	Milieus urbain et rural, banlieue et autoroute	1-236	2-254	n.d.	(Riga-Karandinos et al., 2006)
São Paulo, Brésil	Autoroute (30 000 autos jour ⁻¹)	1-58	0,3-17	0,07-8	(Morcelli et al., 2005)
Autriche	Cinq routes nationales	0,3-25	0,3-134	0,03-13	(Fritsche et Meisel, 2004)
Naples, Italie	195 sites répartis dans toute la ville	<10-110	<2-52	n.d.	(Cicchella et al., 2003)
South Bend, États-Unis	Autoroutes, routes urbaines, rues	2-31	5-73	0,8-6,7	(Ely et al., 2001)

Tableau 1.4 : Concentrations en ÉGP retrouvées dans l'air (n.d. : donnée non disponible).

AIR					
Ville, Pays	Caractéristiques d'échantillonnage	[Pd] pg m⁻³	[Pt] pg m⁻³	[Rh] pg m⁻³	Références
Rio de Janeiro, Brésil	Cinq routes avec trafic dense	0,06-2,1	n.d.	0,02-0,25	(da Silva et al., 2008)
Braunschweig, Allemagne	Trois autoroutes (16 000, 35 000 et 230 000 autos jour ⁻¹)	38	159	10	(Wichmann et al., 2007)
Boston, États-Unis	Deux intersections (10 000-23 000 autos jour ⁻¹)	0,8-39	0,6-36	0,3-5,9	(Rauch et al., 2005a)
Hong Kong, Chine	Ville et périphérie	n.d.	6-38	n.d.	(Kan et Tanner, 2005)
Francfort et Offenbach, Allemagne	Rues urbaines (5 000-15 000 autos jour ⁻¹)	n.d.	0,8-246	<0,2-15	(Zereini et al., 2001)
Göteborg, Suède	Trafic dense (30 000-70 000 autos jour ⁻¹) Trafic léger (10 000 autos jour ⁻¹)	0,1-10	0,9-19	0,3-4	(Rauch et al., 2001)

Tableau 1.5 : Concentrations en ÉGP retrouvées dans les sédiments (n.d. : donnée non disponible).

SÉDIMENTS					
Ville, Pays	Caractéristiques d'échantillonnage	[Pd] ng g⁻¹	[Pt] ng g⁻¹	[Rh] ng g⁻¹	Références
Honolulu, Hawaï, États-Unis	33 sites représentatifs des différents niveaux de trafic	2-105	<10-506	<1-64	(Sutherland et al., 2007)
Ruhr, Allemagne	Mares, ruisseaux, rivières près de routes	n.d.	2,5-4,9	n.d.	(Haus et al., 2007)
Boston, États-Unis	Lac urbain (basin versant très urbanisé)	1,6-26	0,9-30	0,2-9	(Rauch et al., 2004a)
Japon	Sédiments marins (sites pélagiques et littoraux)	1,7-9,8	2,7-23	n.d.	(Terashima et al., 2002)
Kent, Angleterre	Fleuve traversant de grands centres urbains	0,09-13	0,3-34	<0,1-5,5	(de Vos et al., 2002)
Göteborg, Suède	Routes achalandées et stationnement	68-95	195-196	90-93	(Motelica-Heino et al., 2001)

Tableau 1.6 : Concentrations en ÉGP retrouvées dans l'eau en milieu urbain (n.d. : donnée non disponible).

EAU					
Ville, Pays	Caractéristiques d'échantillonnage	[Pd] µg L⁻¹	[Pt] µg L⁻¹	[Rh] µg L⁻¹	Références
Bologne, Italie	Eau douce (rivière) et eau salée (mer)	0,024	0,07-0,18	0,041	(Locatelli, 2006)
Thohoyandou, Afrique du Sud	Eau de rivière et eau usée	3-26	5-35	n.d.	(Odiyo et al., 2005)
Göteborg, Suède	Eau de rivière près d'un stationnement achalandé	0,01	n.d.	n.d.	(Moldovan et al., 2003)

N.B. : Les valeurs données dans le tableau 1.6 sont issues d'analyses d'échantillons d'eau filtrée.

1.2.2.2 Présence des ÉGP en milieux éloignés

Bien que les concentrations en ÉGP diminuent grandement dans les premiers mètres en s'éloignant des routes (Hooda et al., 2007; Wichmann et al., 2007; Zereini et al., 2007; Jarvis et al., 2001), quelques études ont cherché à mesurer les concentrations de ces métaux dans des écosystèmes éloignés de toutes sources de contaminations directes. La pertinence de ces recherches a été confirmée par les résultats obtenus par l'équipe de Rauch et al. (2005b). Les auteurs ont réussi à démontrer que seulement 5 % des émissions d'ÉGP demeuraient en bordure de la route, la majeure partie étant tout simplement transportée sur une plus large échelle, régionale voire même continentale. Quelques années plus tôt, Barbante et al. (2001) avaient déjà souligné cet aspect par l'analyse de neige et de carottes de glace prélevées dans le centre du Groenland. Bien que les ÉGP détectés puissent être en partie d'origine naturelle, les auteurs de l'étude ont cependant mesuré des concentrations ~ 40-120 fois plus élevées dans la neige datant des années 1990 que dans la glace vieille de 7000 ans. Une étude semblable a aussi été menée dans les alpes franco-italiennes, à 4250 m d'altitude, où les carottes de neige et de glace affichaient des concentrations en ÉGP de l'ordre de 0,08-0,62 pg g⁻¹, 0,5-10 pg g⁻¹ et 0,01-0,39 pg g⁻¹ en Pt, Pd et Rh, respectivement (Van de Velde et al., 2000). Plus récemment, Moldovan et al. (2007) se sont penchés sur la capacité de la neige à emprisonner les polluants atmosphériques. Ils ont ainsi évalué la teneur en ÉGP d'échantillons de neige prélevés dans les Pyrénées; ils y ont mesuré des concentrations allant de 0,2-2,5 pg g⁻¹ en Pt, 1,5-14 pg g⁻¹ en Pd et 0,24-0,66 pg g⁻¹ en Rh. Toutes ces données montrent bien que la problématique liée à la présence des ÉGP dans l'environnement n'est pas uniquement circonscrite aux milieux urbains, contrairement à ce qu'on pourrait penser à prime abord, mais concerne également les écosystèmes en régions éloignées.

1.2.3 Rejet et transport

La figure 1.5 illustre sommairement comment les ÉGP sont émis, transformés puis transportés jusque dans les différents compartiments environnementaux. Les sections 1.2.3.1 et 1.2.3.2 décrivent en détail les différents processus impliqués.

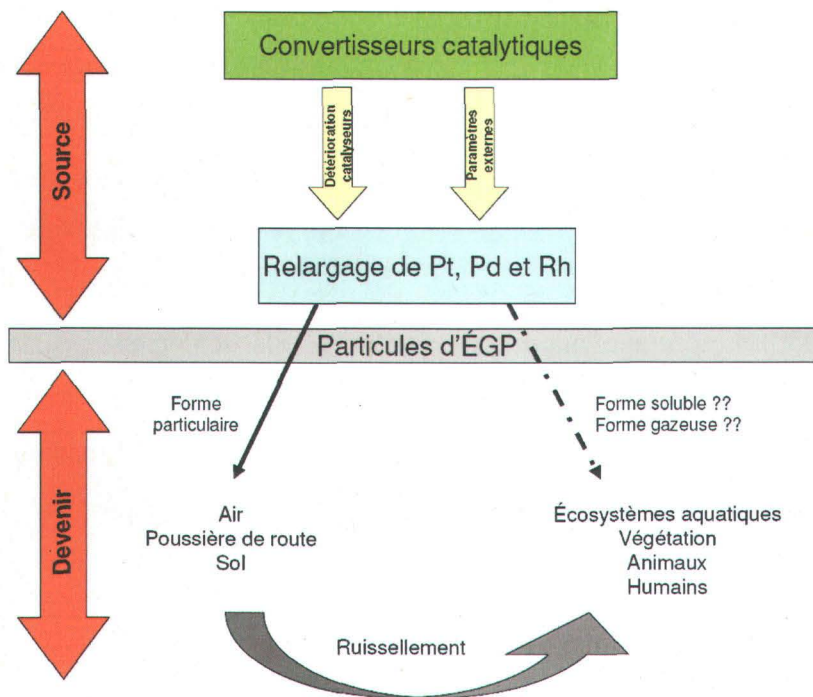


Figure 1.5 : Cheminement des ÉGP dans l'environnement (tirée et modifiée de Moldovan, 2007).

1.2.3.1 Rejet des ÉGP

L'abrasion mécanique, les hautes températures ainsi que les conditions d'oxydation et de réduction changeantes, qui règnent lors du fonctionnement des convertisseurs catalytiques, contribuent au rejet des ÉGP dans les gaz d'échappement (Moldovan et al., 2002). Entre autres, les oxydes d'azote joueraient un rôle majeur dans la dégradation du dispositif et, plus particulièrement, aux émissions de Pd (Amossé et Delbos, 2002). Plusieurs autres facteurs influencent l'émission des ÉGP, notamment l'âge du catalyseur et la vitesse de conduite. Des simulations en laboratoire ont montré qu'un convertisseur catalytique neuf peut émettre jusqu'à 50, 100 et 250 ng km⁻¹ de Rh, Pt et Pd, alors que ces taux diminuent à 3, 6 et 12 ng km⁻¹ après 30 000 km d'utilisation (Palacios et al., 2000). Cette tendance avait aussi été observée dans une étude antérieure (Moldovan et al., 1999). Par ailleurs, à 130 km h⁻¹, le taux d'émission augmente significativement comparativement à une vitesse

de 80 km h⁻¹ (Artelt et al., 1999a). En conditions réelles d'utilisations, le taux d'émission de Pt peut varier de 38 à 146 ng km⁻¹, et celui du Pd, de 13 à 42 ng km⁻¹ (Limbeck et al., 2007). La taille des particules émises est très hétérogène (Rauch et al., 2001), la majeure partie du Pt et du Pd est émise sous forme de particules grossières (>10 µm), cependant, 12 % et 22 % du Pt et du Pd sont sous forme inhalable (<2,5 µm) (Limbeck et al., 2007).

1.2.3.2 Solubilisation, complexation et transport des ÉGP

Bien que les ÉGP soient principalement émis sous forme métallique (selon certains auteurs, le Pt serait à 99 % sous cette forme (Ravindra et al., 2004)) et considérés inertes, des fractions solubles variant de 5 à 15 % ont été déterminées lors de recherches en laboratoire (Moldovan et al., 2001, 1999; Palacios et al., 2000). Une autre étude avance même que le Pt soluble peut représenter jusqu'à 45% des particules émises dans l'air (Rauch et al., 2001). Plusieurs substances présentes dans l'environnement peuvent participer à la mobilisation des ÉGP. Par exemple, les sidérophores, substances produites notamment par les bactéries et servant à complexer le Fe, pourraient potentiellement participer à la mobilisation des ÉGP dans les sols (Dahlheimer et al., 2007). En solution, la complexation par les substances humiques, composées d'acide fulvique et d'acide humique (Thurman, 1985), semble augmenter la solubilité des ÉGP tel qu'ils se présentent dans les catalyseurs (Zimmermann et al., 2005) mais également tel qu'ils sont dans la poussière de route (Zimmermann et al., 2002). Une étude sur la solubilité des ÉGP, effectuée auparavant, était arrivée à des conclusions similaires; la présence d'acide fulvique augmenterait, de façon significative, la concentration de Pt et de Pd en solution (Wood, 1996). Cependant, la formation de complexes de surface entre le Pt et la fraction insoluble des substances humiques peut aussi diminuer la fraction dissoute de ce métal (Sures et Zimmermann, 2007).

La présence de ligands inorganiques (OH⁻, Cl⁻) est également susceptible d'influencer le comportement géochimique des ÉGP. En présence de fortes concentrations en Cl⁻, outre la présence des hydroxocomplexes de Pd (Pd(OH)_n²⁻ⁿ), le Pd (II) peut former des chlorures de Pd (PdCl_n²⁻ⁿ) et des hydroxochlorures de Pd (PdOHCl_n¹⁻ⁿ) (Byrne et Yao, 2000; Baraj

et al., 1996). Par ailleurs, la solubilité du $\text{Pd}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ semble corrélée positivement avec l'augmentation des Cl^- (van Middlesworth et Wood, 1999). Toutefois, l'addition de $\text{NaCl}_{(\text{s})}$ (0-1000 mg) à des colonnes contenant des échantillons de sol mélangé à des convertisseurs broyés, n'a eu qu'un effet négligeable sur la solubilité du Pt et du Rh après 5 mois (Zereini et al., 1997). Dans ces travaux, seuls des pH très bas ont eu un impact sur la solubilité du Pt et du Rh.

Les sels de voirie constituent la principale source de Cl^- dans l'environnement; environ cinq millions de tonnes sont épandues chaque année au pays (Environnement Canada et Santé Canada, 2001). Une étude suédoise a montré que l'épandage de sels de voirie serait responsable de la majeure partie des chlorures présents dans les eaux de surface (Thunqvist, 2004). Utilisés pour assurer la sécurité routière en hiver, ils représentent néanmoins un risque, non seulement pour la structure des ponts et des routes, mais également pour la végétation en bordure des routes et les écosystèmes aquatiques (Amrheln et al., 1992). L'impact écologique des sels de voirie a par ailleurs été évalué récemment au Canada. (Environnement et Santé Canada, 2001). De plus, entre 1952 et 1998, les Cl^- auraient augmenté de 243 % sur le territoire d'un bassin versant en milieu rural de l'état de New York (Godwin et al., 2003); ce qui laisse croire que de telles augmentations ont pu se produire dans des régions plus au nord comme au Québec.

La présence de cristaux de sels et de contaminants liés à la circulation automobile a été observée dans la neige en bordure des routes (Hautala et al., 1995). Or, une étude sur l'impact des agents déglaçants a révélé que les sels participent à la solubilisation et au transfert des métaux de la neige vers les cours d'eau urbains lors de la fonte du couvert nival (Novotny et al., 1998). Conséquemment, plusieurs métaux liés à la circulation automobiles (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni et Cr) ont été mesurés dans les eaux de ruissellement (Göbel et al., 2007) et dans les sédiments de bassins de drainage (Sutherland et Tolosa, 2000). Les ÉGP relargués par les pots d'échappement des voitures sont susceptibles d'être mobilisés par les mêmes processus. Des études en laboratoire ont confirmé que le Pd présent dans la poussière de route peut se solubiliser au contact de l'eau de pluie (Limbeck, 2006) et qu'il serait plus mobile que le Pt et le Rh (Jarvis et al., 2001).

1.3 Toxicité et bioaccumulation des ÉGP

Une fois solubilisés et lessivés par les eaux de ruissellement, les ÉGP se retrouvent dans les eaux de surface et peuvent alors entrer en contact avec les organismes aquatiques. Selon le modèle de l'ion libre (Campbell, 1995; Morel, 1983) c'est la concentration en métal « libre » (ici Pt^{2+} , Pd^{2+} et Rh^{3+}) qui prédit le mieux l'accumulation et par conséquent la toxicité d'un métal. Il est possible de calculer la spéciation des métaux en phase aqueuse grâce à des logiciels de calculs d'équilibres chimiques tels que MINEQL+. Cependant, pour effectuer ces calculs, il est nécessaire de connaître les constantes d'équilibre des différentes espèces susceptibles de se former dans le milieu étudié. Dans le cas du Pd, seules quelques valeurs de constantes d'équilibre sont connues pour chaque complexe et ces valeurs ne concordent pas toujours. Il est ainsi difficile, dans ces conditions, de prédire avec certitude la concentration de métal libre. Plus problématique encore, dans le cas du Pt et du Rh, ces données ne sont carrément pas disponibles. Ceci explique pourquoi toutes les études réalisées sur les effets des ÉGP ne tiennent pas compte de leur spéciation dans l'explication des résultats. Il va sans dire que la détermination de ces constantes sera déterminante dans la compréhension des mécanismes de prise en charge des ÉGP. Quoiqu'il en soit, l'inquiétude montante engendrée par ces métaux a, tout de même, stimulé la recherche sur les risques potentiels encourus tant par les plantes, les invertébrés aquatiques et les poissons, que par les vertébrés terrestres et les humains.

1.3.1 Chez l'humain

L'exposition de la population en générale aux ÉGP peut se faire de plusieurs façons, notamment par voie orale (Ravindra et al., 2004; World Health Organization, 2002) et par contact cutané (Kielhorn et al., 2002). Cependant, une voie d'exposition de la population qui gagne en importance est la présence de ces métaux dans l'air des villes, liée à la circulation automobile. Pour étudier la question, une équipe de recherche italienne a comparé l'urine de deux groupes de personnes, l'un provenant d'un milieu peu urbanisé et l'autre d'une grande ville. Les auteurs ont constaté que les concentrations en Pt et en Rh étaient significativement plus élevées dans l'urine des sujets habitants la ville que dans

celle de ceux vivants en périphérie, donc moins exposés aux rejets d'ÉGP. Le Pd ne montrait cependant aucune différence significative (Bocca et al., 2004). L'urine d'enfants de 6 à 10 ans, habitant également deux régions de densités populationnelles différentes, présentait des teneurs en Pd et en Rh fortement corrélées au trafic automobile (Caroli et al., 2001). Une étude a, par ailleurs, proposé l'utilisation des fluides nasaux des enfants comme indicateur de l'exposition au Pt (Schins et al., 2004). Malgré ces résultats, Merget et Rosner (2001) assurent que les concentrations en Pt présentent dans l'air ne posent aucun danger pour la population humaine.

Les personnes les plus susceptibles d'entrer en contact avec les ÉGP sont celles qui y sont exposées dans le cadre de leur emploi. Le degré d'exposition serait cependant variable selon la profession. Ainsi, l'excrétion de Pd et de Pt dans l'urine de techniciens dentaires serait plus importante que chez les travailleurs de la construction (Ek et al., 2004a). Des chauffeurs de tramway, exposés de façon quotidienne aux émissions des voitures, montrent des concentrations en Pt et en Rh plus élevées que le groupe témoin (Iavicoli et al., 2007a). Des différences substantielles dans les concentrations retrouvées dans l'urine de ces travailleurs peuvent même être observées selon que l'échantillonnage ait eu lieu avant ou après leur quart de travail (Ovari et al., 2007). L'utilisation de composés de Pt et de Pd dans la lutte contre le cancer fait en sorte que le personnel soignant, dont les infirmières, présente aussi des taux élevés en Pt dans le sang (Ravindra et al., 2004). Il existe également un type d'allergie aux sels de Pt, appelé platinose. Ce syndrome est principalement rencontré chez les personnes travaillant dans les mines et les raffineries; il se caractérise par une irritation du nez et des voies respiratoires, accompagnée d'écoulement nasaux et de toux (Ek et al., 2004a).

Pour des raisons évidentes, aucune étude expérimentale sur les effets et la biodisponibilité des ÉGP n'a été conduite avec des sujets humains. Par conséquent, l'exploration dans ce domaine se fait plutôt à l'échelle cellulaire. Des expériences *in vitro*, ayant été menées sur des cellules épithéliales des bronches exposées à des sels solubles d'ÉGP, ont révélé une hausse des espèces oxydatives réactives (ROS) intracellulaires (Schmid et al., 2007). Afin d'évaluer la fraction d'ÉGP, dans la poussière de route et dans un catalyseur broyé, qui

peut être bioaccessible pour l'Homme, Colombo et al. (2008) ont simulé en laboratoire le passage des ÉGP de l'estomac (milieu acide) au petit intestin (milieu neutre). Selon les résultats obtenus, jusqu'à 68 % des ÉGP présents dans la poussière de route seraient potentiellement assimilables une fois solubilisés.

1.3.2 Chez les vertébrés terrestres

Jusqu'à présent, les animaux d'ordres supérieurs n'ont fait l'objet que de peu de recherches sur les effets potentiels des ÉGP sur eux; la pertinence de ces études ne fait cependant aucun doute.

Une équipe de recherche française s'est intéressée à l'impact que peuvent avoir le Pd et le Pt présents aux abords des routes sur les animaux de pâturage. Les auteurs ont démontré que l'administration orale quotidienne de 200 mg de PtCl₂ et de PdCl₂ à des chèvres entraîne un transfert de ces métaux vers la glande mammaire et, ultimement, dans le lait (Ducoulombier-Crepineau et al., 2007). Iavicoli et al. (2007b) ont aussi montré que la production de molécules du système immunitaire de rats de laboratoire (IL-2 et INF- γ) augmente avec la présence de Pd (0, 1, 10, 100 et 250 ng mL⁻¹) dans l'eau bue par ces animaux. Par ailleurs, contrairement à l'idée voulant que la forme élémentaire d'un métal soit inerte, une équipe de recherche allemande (Artelt et al., 1999b) a révélé que l'exposition à des particules de Pt(0) et d'oxyde d'aluminium, telles qu'é émises par les convertisseurs catalytiques, peut engendrer une bioaccumulation chez le rat. En effet, la présence de Pt est détectée dans l'urine, les fèces, le sang et dans plusieurs organes de l'animal comme le foie et les reins. Il appert donc que le Pt(0) subit des transformations lui permettant d'être assimilé puis transféré d'un organe à l'autre.

En étudiant les oiseaux de proie *Falco peregrinus* et *Accipiter nisus* vivant à l'état sauvage, Ek et al. (2004b) ont constaté que les animaux à la tête de la chaîne alimentaire sont sujets à l'accumulation des ÉGP. Le foie de ces oiseaux présentait des concentrations de 0,2 ng g⁻¹ en Pt, 0,7 ng g⁻¹ en Pd et 0,5 ng g⁻¹ en Rh, alors que leur sang contenait 3,4

ng g⁻¹ de Pt, 1,2 ng g⁻¹ de Pd et 0,7 ng g⁻¹ de Rh. L'ingestion de proies contaminées par les ÉGP peut donc s'avérer une voie d'entrée chez les animaux d'ordre supérieur. Une étude suédoise antérieure (Jensen et al., 2002), portant également sur les oiseaux de proie, a montré que non seulement les ÉGP peuvent se retrouver dans les plumes de ces animaux mais que les concentrations mesurées ont augmenté significativement de 1917 à 1999, avec une augmentation accrue de 1989 à 1999 (1989 est l'année où la Suède a légiféré sur l'obligation d'équiper les systèmes d'échappement des voitures de convertisseurs catalytiques).

1.3.3 Chez les invertébrés aquatiques et les poissons

C'est en 2001 qu'une étude a démontré pour la première fois que les ÉGP, contenus dans la poussière retrouvée aux abords des routes, pouvaient être assimilés par des organismes aquatiques (Sures et al., 2001). En exposant l'anguille européenne (*Anguilla anguilla*) à de la poussière prélevée à proximité d'une route achalandée, les auteurs ont constaté une nette accumulation de Pd dans le foie des poissons, confirmant ainsi qu'une fraction non négligeable des ÉGP est émise sous forme soluble (Zereini et al., 1997) et assimilable (Sures et al., 2003). Toujours chez la même espèce, une exposition à des sels de platine et de rhodium dissous dans une eau courante et une eau additionnée d'acide humique a mis en évidence l'influence de la qualité du milieu d'exposition sur la distribution des métaux dans les différents organes (Zimmermann et al., 2004). Ainsi, la présence d'acide humique aurait un effet protecteur pour la majorité des organes étudiés (foie, rate, intestin et branchies). Curieusement, les reins contenaient significativement plus de Pt et de Rh lorsque les anguilles étaient exposées en présence d'acide humique; les auteurs n'ont pas proposé d'explications suite à cette observation. Bien que l'anguille Européenne soit un organisme ayant une bonne capacité d'accumulation des ÉGP, son parasite naturel, *Paratenuisentis ambiguus*, s'avère être un indicateur plus sensible de la présence d'ÉGP. Les concentrations en ÉGP mesurées dans ce ver intestinal sont 1600 fois et 50 fois supérieures en Rh et en Pt que dans le milieu d'exposition (Sures et al., 2003). L'utilisation du parasite intestinal de *Barbus barbus* s'est également révélée prometteuse :

le ver *Pomphorhynchus laevis* accumulerait les ÉGP de façon beaucoup plus importante que son hôte (Sures et al., 2005).

Tel que présenté à la section 1.2.3, les ÉGP peuvent être lessivés par les eaux de ruissellement et se retrouver dans les sédiments de divers écosystèmes aquatiques, constituant ainsi un réservoir où s'accumulent ces métaux. Un échantillonnage du benthos a permis de montrer que les macroinvertébrés *Asellus aquaticus* et *Gammarus pulex* peuvent assimiler le Pt présent dans les sédiments (Haus et al., 2007). Ces résultats corroborent ceux obtenus par Moldovan et al. (2001), qui illustrent la capacité de *A. aquaticus* à accumuler les ÉGP lorsqu'exposé à des sédiments mais également à la poussière de route, bien que de façon moins importante. La forme sous laquelle se trouvent les ÉGP semble donc influencer leur biodisponibilité. Une étude portant sur la toxicité de 31 métaux, chez *Tubifex tubifex*, un ver vivant en eau douce, a montré que le Pd, avec une CE₅₀ de 92 µg L⁻¹, était en 6^e position pour l'importance de sa toxicité chez l'espèce étudiée (World Health Organization, 2002).

La moule zébrée (*Dreissena polymorpha*) est l'espèce aquatique ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études sur la bioaccumulation des ÉGP. Les résultats d'une recherche sur l'exposition de moules à des convertisseurs catalytiques broyés a montré que la forme des ÉGP qui entrent dans leur composition est accumulable par ces organismes (Zimmermann et al., 2005). Après 18 semaines d'exposition, les tissus mous présentaient des concentrations cinq fois plus importantes que la concentration dans l'eau. De plus, les bivalves exposés à l'eau contenant des substances humiques ont vu ce facteur de concentration augmenter de cinq à huit fois, suggérant une hausse de la solubilité et, conséquemment, de la biodisponibilité des ÉGP. Ces résultats semblent être en contradiction avec le modèle du ligand biotique (BLM) qui stipule que la complexation des métaux par un ligand, ici les substances humiques, diminue la proportion de métal lié à la surface cellulaire et, par conséquent, la réponse biologique. En revanche, les résultats d'expériences antérieures d'exposition des moules zébrées à la poussière de route (Sures et al., 2002) en présence de substances humiques (Zimmermann et al., 2002; Sures et Zimmermann, 2007) indiquent que le Pd semble moins biodisponible que le Pt et le Rh

pour des moules exposées aux sels solubles de ces métaux en présence de substances humiques.

Afin de caractériser les effets des ÉGP chez la moule zébrée, une équipe a quantifié l'induction des protéines de choc thermique 70 (hsp70) suite à une exposition aux sels solubles de Pd, Pt et Rh (Singer et al., 2005). Les hsp70 constituent une classe de chaperonnes moléculaires dont le rôle est d'empêcher la dénaturation et l'agrégation des protéines (Voet et Voet, 2002); elles sont synthétisées lorsque les cellules sont soumises à un stress. Les auteurs ont observé que la quantité d'ÉGP présente dans les tissus pour initier une induction des hsp70 variait selon le métal. Ainsi, il suffisait de $3 \mu\text{g g}^{-1}$ de Rh pour constater une hausse des protéines alors que de $6-12 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pd et de $43-58 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pt étaient nécessaires pour voir un effet. De ce point de vue, le Rh serait un stresser plus agressif pour la moule. Cependant, le Pd est le métal ayant induit une synthèse plus importante des hsp70 relativement au niveau de départ. Chez la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*), un effet toxique n'a été détecté qu'à des concentrations irréalistes d'un point de vue environnemental (CL_{50} de $0,19 \text{ mg Pd L}^{-1}$) (World Health Organization, 2002).

1.3.4 Chez les plantes

La littérature présente quelques exemples illustrant la prise en charge, l'accumulation et les effets des ÉGP chez les organismes du règne végétal.

D'abord, le désir d'évaluer de façon réaliste la prise en charge des ÉGP chez diverses espèces de plantes (épinard, cresson, phacélie et ortie) a conduit Schafer et al. (1998) à tester la culture de ces dernières sur un sol prélevé en bordure d'une autoroute. Les conclusions de l'étude montrent que le transfert du sol aux plantes diminue selon l'ordre $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh}$. De façon similaire, une étude anglaise s'est attardée à la prise en charge des ÉGP par l'herbe bordant différentes routes présentant un achalandage varié (Hooda et al., 2007). Des concentrations moyennes de $9,4 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Pd, $8,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Pt et $1,5 \mu\text{g kg}^{-1}$

de Rh ont été retrouvées dans les échantillons d'herbe prélevés. Par ailleurs, une étude de la répartition des ÉGP dans les tissus de l'espèce d'herbe *Lolium multiflorum* met en évidence la présence accrue de ces métaux dans les racines plutôt que dans les feuilles (Lesniewska et al., 2004b).

Une étude récente de Battke et al. (2008) a montré que le diamètre de particules de Pd a une influence sur sa solubilisation et, subséquemment sur sa prise en charge chez l'orge. Ainsi, les plantes exposées à des solutions nutritives contenant du Pd particulaire de diamètre allant de 1-12 nm, tel qu'émis par les convertisseurs, présentaient des concentrations de Pd accumulé de 5 à 15 fois supérieures que celles exposées à des particules de Pd de 1 µm (Battke et al., 2008). Par contre, la présence d'acide humique et de cations divalents (Ca^{2+} et Zn^{2+}) ne semblent avoir aucun effet significatif sur la prise en charge et l'accumulation des ÉGP chez la plante aquatique, *Elodea canadensis*, et chez la plante terrestre, *Peltandra virginica* (Diehl et Gagnon, 2007).

La toxicité des ÉGP a été évaluée chez l'algue d'eau douce *Chlorella kessleri*, durant la phase exponentielle et la phase stationnaire de croissance des cellules. Les résultats obtenus indiquent une toxicité accrue lorsque l'algue est en division (Fujiwara et al., 2008). Par ailleurs, les auteurs ont noté que la toxicité du Rh était plus importante que celle du Pt et du Pd. Chez l'algue *Scenedesmus subspicatus*, la CE_{50} induisant une réduction de la biomasse algale sur 72 h a été évaluée à 20 µg Pd L⁻¹ (World Health Organization, 2002). Bien que l'étude des espèces seules réponde à certaines questions sur les effets des métaux, Rauch et al. (2004b) ont plutôt cherché à évaluer de façon plus réaliste l'impact du Pt en étudiant une communauté périphytonique. L'exposition de 24 heures, à des concentrations croissantes de Pt (0 à 10⁻⁶ nM), n'a cependant pas suffi à provoquer une baisse de l'activité photosynthétique chez les espèces étudiées. Néanmoins, une relation linéaire positive a été observée entre la [Pt] accumulée et la [Pt] d'exposition. La préoccupation croissante de la communauté scientifique concernant les ÉGP a poussé des chercheurs à proposer des biomoniteurs végétaux pour faciliter leur détection. Ainsi, les caractéristiques de la mousse terrestre *Pleurozium schreberi* permettraient, grâce à sa grande capacité d'accumulation, d'évaluer les dépôts atmosphériques de Pt et de Rh

(Niemela et al., 2007). L'utilisation du conifère *Pinus pinea* est également suggérée à titre de biomoniteur des ÉGP dans l'air de la région urbaine de Palerme (Dongarrá et al., 2003).

1.4 Objectifs de recherche

La grande majorité des études publiées sur la présence des ÉGP dans l'environnement sont d'origine européenne (section 1.2.2.1). De ce côté-ci de l'Atlantique, il n'est possible de trouver que quelques articles sur des recherches menées notamment aux États-Unis et au Brésil (section 1.2.2.1). Au Canada, seulement deux études, publiées dans les années 70, démontrent que la présence des ÉGP dans les lacs peut être reliée aux activités minières en périphérie (World Health Organization, 2002). Toutefois, aucune publication n'est disponible sur les quantités d'ÉGP liées à la circulation automobile susceptibles d'être retrouvées dans les écosystèmes canadiens, alors qu'il y a près de 28 000 000 de voitures immatriculées au Canada (Statistiques Canada, 2007). Le portrait mondial de la présence des ÉGP dans l'environnement présente donc des lacunes que le monde scientifique se doit de combler. Ce constat a donc motivé le premier objectif du présent projet de recherche :

1. Évaluer les concentrations en ÉGP dans deux écosystèmes aquatiques en milieu urbain de la région de Québec.

Jusqu'à présent, la majorité des travaux de recherche sur les ÉGP se sont plutôt attardés à quantifier leur présence dans l'environnement. Cependant, très peu d'études se sont intéressées aux processus de transport conduisant à la mobilisation de ces métaux d'un compartiment environnemental à un autre. Or, il apparaît essentiel d'approfondir nos connaissances de ces processus afin de permettre une meilleure gestion des risques que ces métaux peuvent représenter pour les différents écosystèmes et la santé humaine. La situation nordique du Canada nécessitant l'utilisation d'énormes quantités de sels déglaçant pour assurer la sécurité des usagers de la route (Environnement Canada, 2004), il est raisonnable de croire que les ions chlorures (Cl⁻), issus de l'épandage des ces sels,

puissent jouer un rôle dans la solubilisation et la mobilisation des ÉGP. Ce contexte vient soutenir le deuxième objectif du projet de recherche :

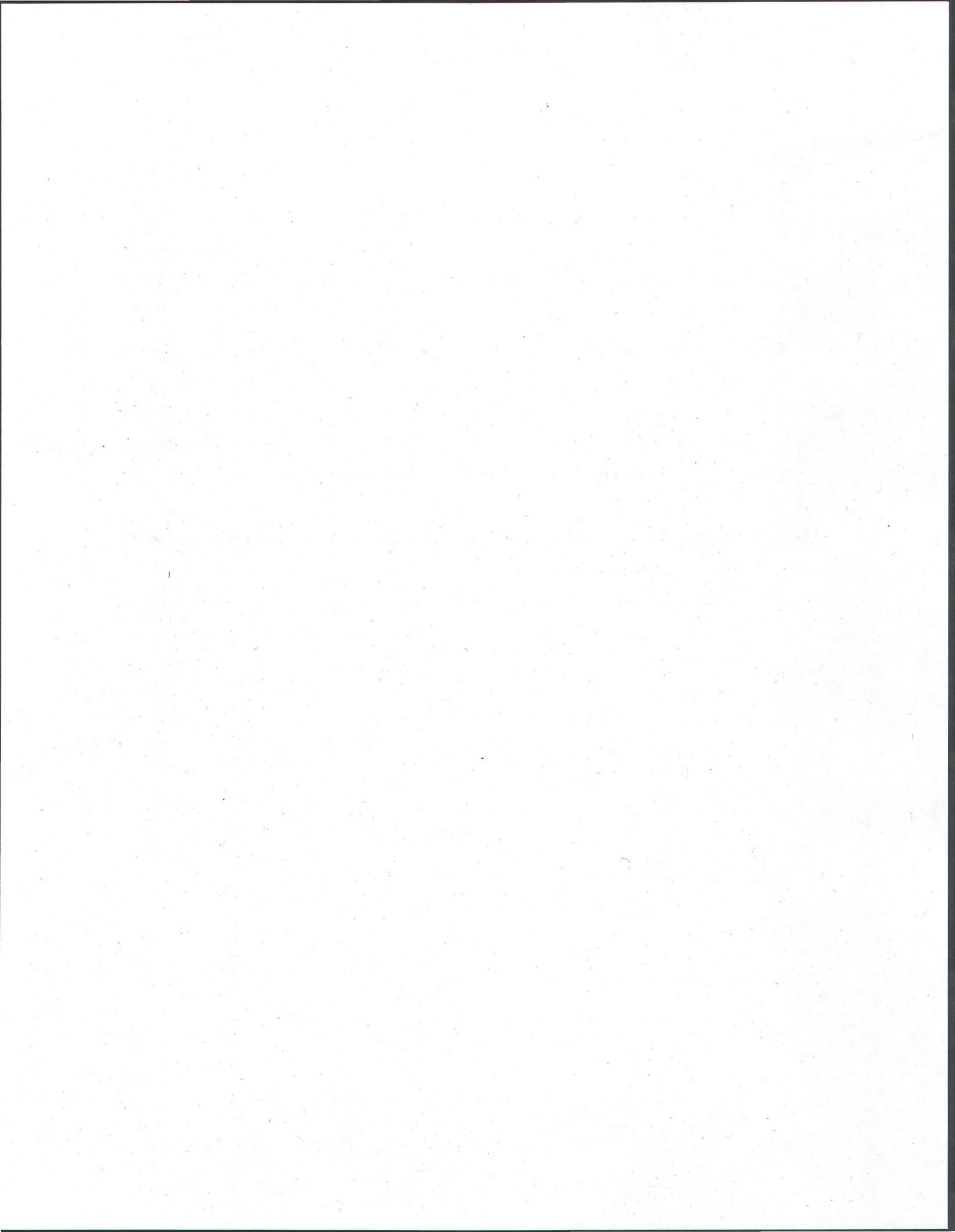
2. Caractériser les entrées des ÉGP dans les eaux de surface.

Est-ce qu'il y a un lien entre les variations des [CI] et des [ÉGP] trouvées dans les eaux de ruissellement urbain sur une période d'une année?

Bien que plusieurs espèces de végétaux aient fait l'objet de recherche, il n'existe que peu d'études sur la toxicité et l'accumulation des ÉGP chez le phytoplancton. La place importante qu'occupent les producteurs primaires dans la chaîne alimentaire justifie l'étude approfondie des risques potentiels que peuvent représenter ces contaminants émergents. Ainsi, le dernier objectif du projet se définit comme suit :

3. Mesurer les effets d'une exposition chronique aux ÉGP sur l'algue euryhaline *Chlamydomonas reinhardtii*.

Quelles sont les [ÉGP] pour lesquelles l'algue est sensible et ces concentrations sont-elles préoccupantes par rapport à celles mesurées dans l'environnement?



2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Sélection des sites d'échantillonnage

En tenant compte de diverses contraintes de temps et de coûts liés à l'échantillonnage, nous avons choisi d'échantillonner deux sites. Deux critères ont particulièrement influencé le choix de ces sites d'échantillonnage : la proximité d'un réseau routier achalandé et la possibilité, pour ces derniers, de recevoir d'importantes quantités de sels de voirie. Les sites devaient également être facilement accessibles tout au long de l'année peu importe les conditions météorologiques. À cet effet, une visite exploratoire a eu lieu au mois de juin 2007.

2.1.1 Description géographique des sites d'échantillonnages

La majeure partie de la ville de Québec (62 %) est incluse dans les limites du bassin versant de la rivière St-Charles; ce dernier couvre une superficie de 550 km² et est habité par quelque 350 000 personnes. Ce bassin versant, divisé en neuf municipalités, est le plus urbanisé du Québec avec une densité de population allant jusqu'à 5 255 personnes km⁻² dans les derniers kilomètres en aval (Conseil de bassin de la rivière Saint-Charles, 2007). Six principaux tributaires, courant sur plus de 800 km au total, alimentent la St-Charles : la rivière des Hurons, la rivière Jaune, la rivière Hibou, la rivière Nelson, la rivière Duberger et la rivière Lorette. Les cours d'eau sélectionnés pour le projet de recherche, les rivières Lorette et Duberger, croisent deux des autoroutes les plus achalandées de la ville, soit les autoroutes Félix-Leclerc (40) et Henri-IV (73) avec des débits journaliers moyens annuels, sur les tronçons près des rivières, de 113 000 et 102 000 voitures par jour respectivement (Transports Québec, 2006).

2.1.2 Épandage des sels de voirie

L'épandage de sels déglacant sur les routes durant la saison hivernale est une pratique répandue au Canada (Association des Transports du Canada, 2003). Le chlorure de sodium (NaCl) étant presque exclusivement utilisé, il existe néanmoins d'autres sels inorganiques déglacant tels que les chlorures de calcium, de magnésium et de potassium (CaCl_2 , MgCl_2 et KCl). Les sels de voirie servent principalement à assurer la sécurité routière en abaissant la température de fusion de l'eau, limitant ainsi la formation de glace. Or, les quantités importantes de sels étalés sur les routes représentent un risque pour les écosystèmes urbains (Environnement Canada et Santé Canada, 2001). Bien que non mentionné dans la littérature sur les effets des sels de voirie, il peut aussi exister un effet indirect à leur utilisation, soit la mobilisation des métaux suite à leur complexation par les chlorures (section 1.2.3.2). Afin d'étudier la relation potentielle entre les ÉGP et les chlorures, les sites choisis se devaient donc d'être susceptibles de recevoir de grandes quantités de sels provenant des routes avoisinantes. Selon des données provenant de Transports Québec (2007), 54 tonnes de sels de voirie sont épandues sur chacun des kilomètres des tronçons des autoroutes Félix-Leclerc et Henri-IV croisant les rivières Lorette et Duberger, et ce, au cours d'un même hiver.

2.1.3 Localisation des deux sites d'échantillonnage

De façon plus précise, l'emplacement d'échantillonnage de la rivière Duberger était situé à 130 m au nord de l'autoroute de la Capitale (40) et à 340 m à l'ouest de l'autoroute Robert-Bourassa (740). Quant au site de la rivière Lorette, il se trouvait à 110 m à l'ouest d'Henri-IV, directement sous l'avenue St-Jean-Baptiste (figure 2.1). Les distances ont été calculées à l'aide de Google Maps (<http://maps.google.fr/>). À chacun des sites, la rivière ainsi que deux exutoires pluviaux étaient échantillonnés (figures 2.2 et 2.3).

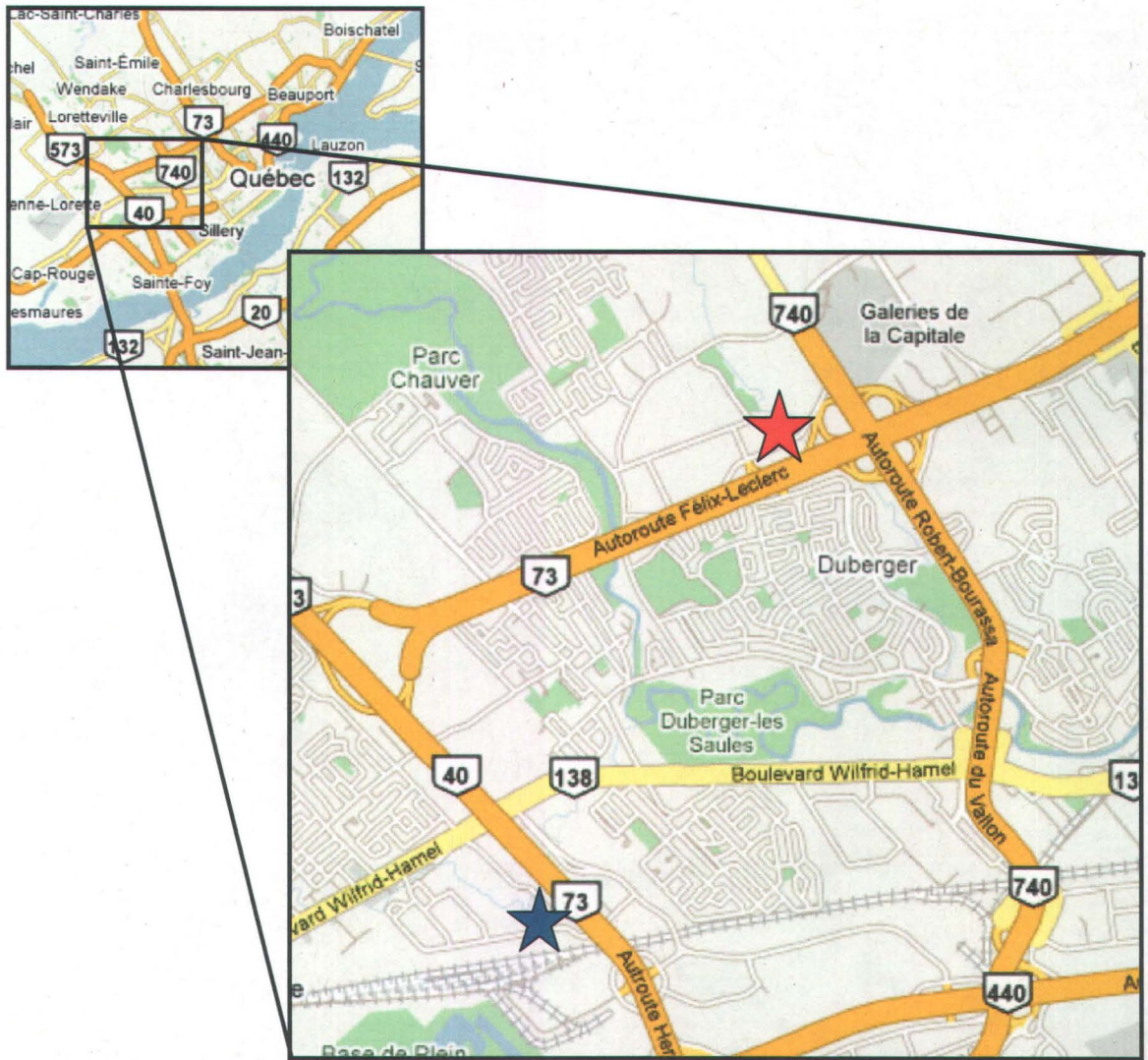


Figure 2.1 : Emplacement des sites d'échantillonnage de la rivière Duberger (étoile rouge) et de la rivière Lorette (étoile bleue).

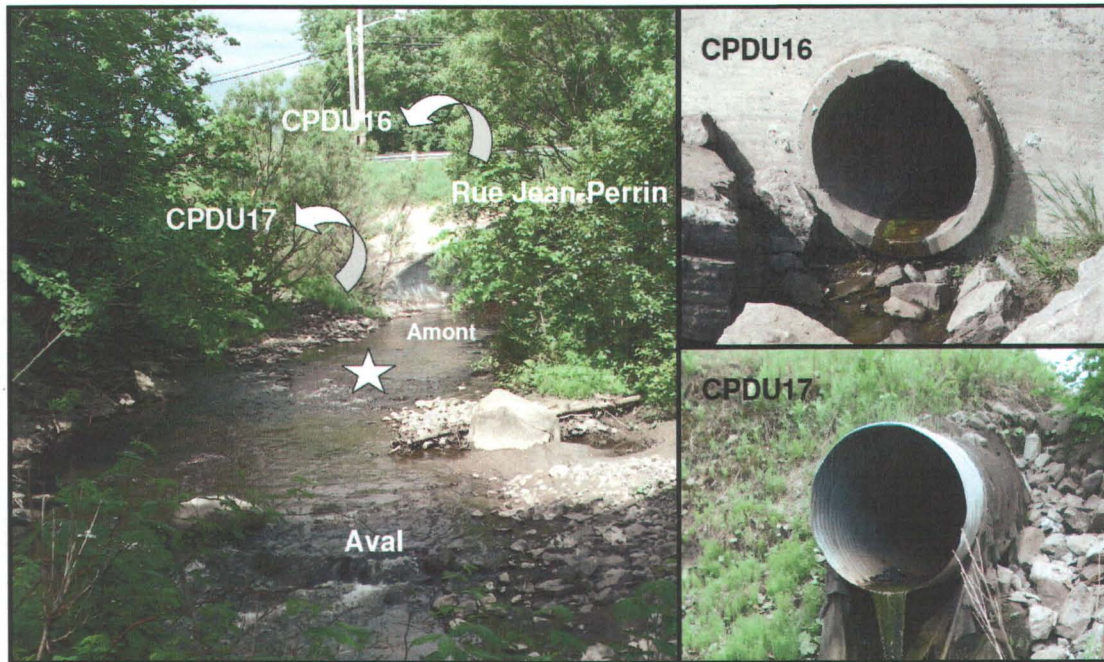


Figure 2.2 : Emplacement des exutoires pluviaux CPDU16 et CPDU17 ainsi que l’endroit approximatif d’échantillonnage de la rivière Duberger (étoile blanche). Photos : Gabrielle Roy et Jessika Pickford.

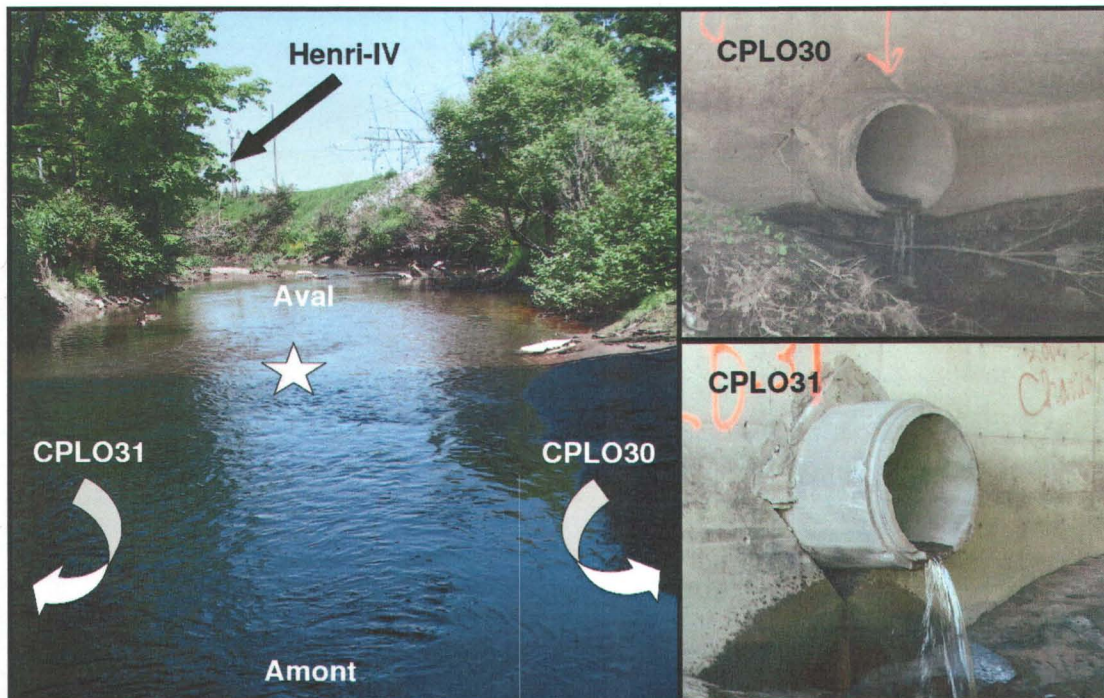


Figure 2.3 : Emplacement des exutoires pluviaux CPLO30 et CPDU31 ainsi que l’endroit approximatif d’échantillonnage de la rivière Lorette (étoile blanche). Photos : Gabrielle Roy et Jessika Pickford.

2.2 Méthodes d'échantillonnage

2.2.1 Période d'échantillonnage

L'échantillonnage s'est fait sur une période d'environ une année (tableau 2.1). Au total, neuf campagnes d'échantillonnage ont eu lieu, couvrant ainsi toutes les saisons : deux campagnes estivales, une campagne automnale, deux campagnes hivernales et quatre campagnes printanières. L'augmentation du nombre de campagnes au printemps a été motivée par la volonté de suivre de plus près les variations en chlorures et en ÉGP susceptibles de se produire à cette période de l'année, en raison de la hausse du ruissellement causée par la fonte du couvert nival.

Tableau 2.1 : Date des différentes campagnes d'échantillonnage.

Campagne de terrain #	Date de la campagne
1	8 août 2007
2	10 octobre 2007
3	19 décembre 2007
4	15 février 2008
5	19 mars 2008
6	4 avril 2008
7	18 avril 2008
8	2 mai 2008
9	19 juin 2008

2.2.2 Échantillonnage

Deux ensembles de matériel d'échantillonnage étaient préparés pour chacun des sites d'études. Un ensemble servait aux échantillons d'eau destinés à l'analyse des chlorures et l'autre était consacré à l'analyse de métaux. Des bouteilles supplémentaires étaient également nécessaires pour les analyses physicochimiques réalisées sur place, c'est-à-dire les mesures de pH, d'oxygène dissous, de conductivité et de température. Préalablement aux campagnes de terrain, tout le matériel utilisé pour l'échantillonnage des chlorures était rincé abondamment sept fois à l'eau ultrapure et laissé à sécher sous une hotte à flux laminaire. En ce qui concerne le matériel pour l'analyse des métaux, la procédure de lavage était identique à l'exception d'une période de trempage dans l'acide nitrique 15 % (v/v) pendant au moins 24 h, suivie, comme dans le cas du matériel utilisé pour

l'échantillonnage des chlorures, d'un rinçage abondant à l'eau ultra pure et d'un séchage sous une hotte à flux laminaire. Une fois propres, toutes les bouteilles étaient fermées et emballées dans des sacs de plastique neufs jusqu'à leur utilisation sur le terrain.

L'échantillonnage de la rivière se faisait de la rive, à l'aide d'une perche télescopique au bout de laquelle une bouteille d'échantillonnage de 1 L HDPE (polyéthylène de haute densité) était fixée. Chacune des rivières était échantillonnée pour les chlorures, les métaux et les paramètres physicochimiques. Trois bouteilles de 1 L HDPE étaient donc nécessaires pour chacune d'elle. L'échantillonnage se faisait en aval des deux exutoires pluviaux et, autant que possible, au milieu de la rivière (figures 2.2 et 2.3). La collecte de l'eau s'effectuait en plongeant une bouteille sous la surface, le goulot face au courant, en prenant soin de ne pas perturber le lit de la rivière. Préalablement au prélèvement de l'échantillon, la bouteille était rincée trois fois avec l'eau de la rivière. Une fois l'eau prélevée, la bouteille était aussitôt ramenée sur la rive et fermée rapidement afin de diminuer le risque de contamination par l'air.

Les exutoires pluviaux étaient échantillonnés de façon similaire aux rivières. Chacun des exutoires était échantillonné pour la mesure des chlorures, des métaux et des paramètres physicochimiques. Encore ici, trois bouteilles de 1 L HDPE étaient nécessaires par exutoire. Le prélèvement de l'eau de ruissellement était réalisé en remplissant une bouteille avec l'eau directement à la sortie de l'exutoire, en prenant soin d'éviter tout contact avec le bout du tuyau. Un rinçage de la bouteille, effectué trois fois, précédait la prise de l'échantillon.

Un blanc de terrain, consistant en une bouteille de 1 L HDPE remplie d'eau ultrapure au laboratoire, était exposé à l'air au site d'échantillonnage et traité de façon identique aux échantillons (section 2.2.3). L'exposition du blanc se faisait en ouvrant le couvercle de la bouteille durant une période correspondant au temps nécessaire pour effectuer l'échantillonnage des rivières et des exutoires. Pour chacun des sites, un blanc de terrain pour les chlorures et un blanc de terrain pour les métaux étaient exposés.

2.2.3 Traitement des échantillons

Une fois l'échantillonnage et l'exposition des blancs terminés, le traitement des échantillons était effectué sur place. Ainsi, trois sous-échantillons de 15 mL étaient prélevés de chacune des bouteilles de 1 L à l'aide d'une seringue de 30 mL en plastique propre, filtrés dans des bouteilles de 15 mL en HDPE et entreposés à 4°C dans une glacière. Les seringues étaient rincées trois fois avec de l'eau ultrapure. De plus, avant la prise de l'échantillon, quelques millilitres (entre 1 et 5 mL) d'eau prélevée sur le terrain étaient filtrés afin de conditionner les filtres. La filtration pour l'analyse des chlorures était réalisée à l'aide de filtres AcroDisc® 0,2 µm alors que celle pour l'analyse des métaux s'effectuait grâce à des filtres en polycarbonate 0,45 µm installés sur des porte-filtres en plastique. Pour préserver les échantillons, les bouteilles destinées à l'analyse des métaux contenaient 1,5 mL de HCl 10 % préalablement ajouté au laboratoire, pour une concentration finale en acide de 1% (Diehl et Gagnon, 2007; Locatelli, 2006; Moldovan et al., 2001; Rauch et al., 2000; Rauch et Morrison, 1999). La dilution occasionnée par l'ajout d'acide était ensuite corrigée pour les résultats obtenus.

Toutes les opérations liées au traitement des échantillons étaient effectuées selon la technique Mains propres/Mains sales (U.S. Geological Survey, 2005). L'efficacité de cette technique repose sur l'attribution d'un rôle précis pour chacune des deux personnes participant au traitement des échantillons. Essentiellement, elle consiste à ce qu'une seule personne s'occupe de manipuler les bouteilles, les instruments de mesures et tout autre équipement pouvant être contaminé, c'est la personne « mains sales »; l'autre personne manipule les seringues, les filtres, et procède à la filtration, c'est elle qui manipule directement les échantillons, c'est la personne « mains propres ». Cette technique a été privilégiée car elle diminue le risque de contamination pouvant survenir sur le terrain. De plus, le port de plusieurs paires de gants facilitait le changement de ces derniers, ainsi, lorsqu'une contamination était soupçonnée, il suffisait d'enlever une paire pour se retrouver avec des gants propres. Une sonde multiparamétrique (modèle 600R, YSI incorporé) a été utilisée pour évaluer l'O₂ dissous, la conductivité et la température (incertitudes sur les mesures: température ± 0.15 °C, conductivité ± 0.5 % et oxygène

dissous $\pm 0.2 \text{ mg L}^{-1}$) alors que les lectures de pH ont été effectuées à l'aide d'une électrode Accumet[®] relié à un pH-mètre Hanna instruments (modèle 9025).

2.3 Analyse des échantillons

La détermination des ÉGP dans les différents compartiments environnementaux (poussière, sol, sédiments, eau, air) est sans contredit l'aspect le plus problématique de l'étude de ces métaux. La complexité des matrices analysées conjuguée à des concentrations très faibles en ÉGP, de l'ordre du ppt et du ppb, assurent à quiconque un défi analytique de taille. De plus, la quasi absence de matériels de référence certifiés contribue à ralentir le développement de méthodes d'analyse efficaces et sensibles (Bencs et al., 2003). Au moment d'entreprendre ce projet, seule la poussière de route BCR-723 était disponible pour l'analyse des ÉGP dans l'environnement. La littérature présente néanmoins une variété d'instruments et de méthodes analytiques pour la détermination des ÉGP; la section 2.3.1 donne un aperçu des plus couramment utilisés.

2.3.1 Instruments analytiques servant à la détermination d'ultra-traces d'ÉGP

L'étude des ÉGP exige souvent que les échantillons, prélevés des différents compartiments environnementaux, soient traités avant d'être analysés. La préparation des échantillons est essentielle dans plusieurs protocoles analytiques suivant le type d'échantillon et d'appareillage utilisé. Ainsi, la minéralisation est indiquée dans le cas d'échantillons liquides pour lesquels on doit éliminer la présence de matières organiques pouvant interférer dans les signaux obtenus en analyses voltamétriques (Limbeck, 2006; Locatelli, 2006). La plupart du temps, la digestion des échantillons solides est indispensable car la majorité des instruments analytiques ne sont compatibles qu'avec des échantillons en solution aqueuse. Il existe plusieurs techniques de digestion faisant varier les paramètres tels que le type d'acide utilisé, la température, le degré d'évaporation, etc. À cet effet, la digestion des sédiments pour l'analyse des métaux a été comparée entre différents laboratoires (Cook et al., 1997). Une revue des méthodes de digestions aux

micro-ondes de matrices environnementales est également discutée par Lamble et Hill (1998).

La spectrométrie par absorption atomique (FAAS) à flamme est une technique d'analyse accessible et, par conséquent, couramment utilisée. Bien que présentant une sensibilité peu appropriée au dosage des ÉGP à faible concentration, cette technique a été utilisée pour la détermination du Rh (Bosch Ojeda et Sánchez Rojas, 2006) et du Pd (Tokalioglu et al., 2004) dans différents échantillons environnementaux. Des études ont montré que l'AAS au four à graphite (GFAAS) permet le dosage du Pt dans les convertisseurs (Puig et Alvarado, 2006) et du Pd dans des sédiments marins (Terashima et al., 2002). Bien que sensible, cette technique peut souffrir d'interférences induites par la matrice, et un traitement de l'échantillon préalable aux analyses est souvent nécessaire (Rojas et al., 2006). Les techniques de voltamétrie en redissolution anodique (ASV) ont l'avantage de présenter une grande sensibilité pour l'analyse des ÉGP. L'ASV a notamment permis de doser avec succès le Pt dans les plantes (Kolodziej et al., 2007) et dans les tissus de *Dreissena polymorpha* (Zimmermann et al., 2005). Choisir l'ASV pour l'analyse des ÉGP peut parfois s'avérer peu approprié car la présence de matière organique dans la matrice compromet grandement la qualité des résultats (Limbeck, 2006; Locatelli, 2006).

2.3.2 L'ICP-MS

Le spectromètre de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) est sans contredit l'instrument analytique le plus utilisé pour la détermination des ÉGP, tant dans les matrices environnementales que biologiques (French et Turner, 2008; Rauch et al., 2005a; Ek et al., 2004b; Ward et Dudding, 2004). Sa capacité à analyser plusieurs éléments à la fois sur une grande gamme de concentrations (ng L^{-1} à mg L^{-1}) et sa limite de détection très basse ($<\text{ng L}^{-1}$) font de cette méthode un choix sûr pour l'étude des ÉGP. Malgré ces qualités, l'ICP-MS présente le désavantage d'induire la formation d'espèces interférentes. Mais avant d'approfondir le sujet, voyons comment fonctionne l'appareil.

2.3.2.1 Fonctionnement d'un ICP-MS

L'ICP-MS est composé d'une torche au plasma et d'un spectromètre de masse reliés entre eux par une interface constituée de deux cônes en nickel et d'une série de lentilles. La figure 2.4 présente un schéma explicatif de l'appareil. L'échantillon est aspiré à l'aide d'une pompe péristaltique et amené au nébuliseur où il est dispersé en fines gouttelettes au contact de l'argon. Le passage de l'échantillon au centre de la torche au plasma, où les températures peuvent atteindre de 6 000 à 8 000 °C, induit son ionisation sous forme de cations monovalents (ex. : ^{194}Pt devient $^{194}\text{Pt}^+$). Ces ions sont alors focalisés dans l'interface et séparés par le spectromètre de masse, ici un quadripôle, selon leur rapport masse sur charge (m/z). Le faisceau ionique est ensuite dirigé vers un détecteur de type multiplicateur d'électrons.

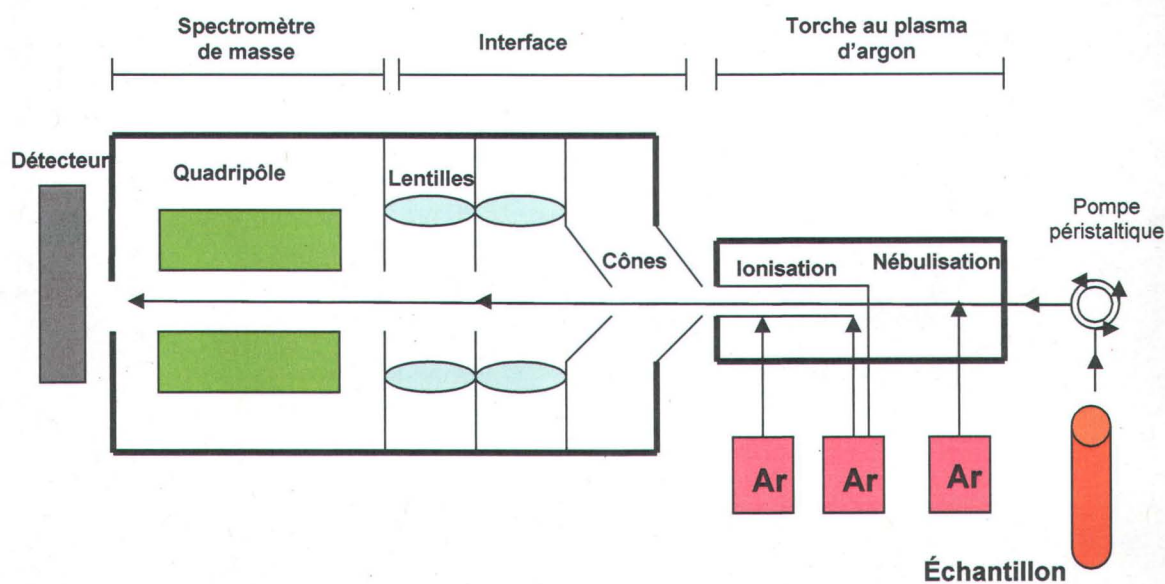


Figure 2.4 : Schéma d'un ICP-MS quadripolaire.

2.3.2.2 Formation d'espèces interférentes

L'interférence spectrale se produit lorsque le rapport m/z d'un isotope de l'élément d'intérêt est très près de celui d'une espèce interférente, et que le spectromètre de masse utilisé ne possède pas le pouvoir de résolution adéquat pour distinguer les deux signaux

(section 2.3.3.1). Différents types d'interférences spectrales sont susceptibles de survenir lors des analyses à l'ICP-MS. Tout d'abord, la formation d'ions moléculaires comme les oxydes (ex. : $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$), les hydroxydes (ex. : $^{88}\text{Sr}^{17}\text{OH}^+$) et les argides (ex. : $^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$) peut induire une interférence de type polyatomique. Ces espèces interférentes sont causées par la présence d'oxygène, d'hydrogène et d'argon dans l'appareil et d'éléments interférents dans la matrice. L'interférence spectrale isobarique, quant à elle, se produit lorsque deux éléments différents présentent des isotopes ayant une masse atomique rapprochée, comme c'est le cas pour le ^{104}Ru et le ^{104}Pd . Finalement, la génération dans le plasma d'ions divalents, ou de doubles espèces, peut également interférer sur le signal d'un isotope de l'élément d'intérêt, par exemple le $^{206}\text{Pb}^{2+}$ qui interfère sur le ^{103}Rh (Bencs et al., 2003).

Bien que l'importance des interférences puisse être atténuée en partie par un ajustement de différents paramètres d'opération de l'appareil et par un choix judicieux des isotopes suivis, il est primordial d'apporter un contrôle supplémentaire par l'une ou l'autre des méthodes décrites à la section suivante (2.3.3).

2.3.3 Contrôle des interférences spectrales

2.3.3.1 Spectromètre de masse à secteur magnétique

La résolution spectrale (R) d'un ICP-MS exprime la capacité du spectromètre de masse à différencier les signaux induits par deux espèces ayant des masses adjacentes. Elle se définit comme suit :

$$R = m / \Delta m$$

où m est la moyenne des deux masses et Δm la différence de masse entre les deux espèces. Plus les deux masses sont rapprochées, donc faible Δm , et plus le pouvoir de résolution requis est grand. L'ICP-MS quadripolaire possède une résolution moyenne de $300 m/\Delta m$, ce qui est insuffisant pour la grande majorité des interférences liées à l'analyse des ÉGP.

Or, des ICP-MS dont le spectromètre de masse est un secteur magnétique (ICP-SFMS ou HR-ICP-MS) peuvent offrir une résolution allant de 7 500 à 11 000 $m/\Delta m$. Bien que cette technique se soit révélée suffisamment efficace pour l'analyse des ÉGP dans l'urine (Krachler et al., 1998) et dans le sang (Begerow et al., 1997), la résolution de certaines interférences nécessite tout de même l'emploi de méthodes complémentaires (sections 2.3.3.2 et 2.3.3.3). De plus, une plus grande résolution se fait habituellement au détriment de la sensibilité et le coût plus élevé de ce type d'appareil fait en sorte qu'il n'est pas à la portée de tous les laboratoires.

2.3.3.2 Corrections mathématiques

Cette méthode simple consiste à identifier la contribution d'une espèce interférente au signal apparent d'un isotope de l'analyte d'intérêt. Il suffit ensuite de soustraire cette contribution pour obtenir une valeur corrigée du signal de l'isotope suivi. Pour ce faire, il faut analyser des solutions pures de chacun des éléments susceptibles d'interférer et mesurer l'intensité du signal obtenu au m/z de l'isotope suivi. La qualité des résultats obtenus à l'aide de cette méthode dépend grandement de l'importance des interférences observées; un métal en faible concentration dans une matrice chargée d'éléments interférents est susceptible de voir la quasi totalité de son signal engendré par les interférences. Il est alors recommandé de procéder à une séparation des analytes de la matrice (section 2.3.3.3). L'utilisation de corrections mathématiques pour contrôler les interférences a néanmoins été privilégiée dans plusieurs cas pour l'analyse des ÉGP, tant dans des matrices biologiques (Ek et al., 2004b; Jensen et al., 2002; Moldovan et al., 2001) qu'environnementales (Rauch et al., 2001; Barbante et al., 1999).

2.3.3.3 Séparation et préconcentration

Les faibles concentrations en ÉGP et la présence d'espèces interférentes dans des matrices complexes, telles que les tissus biologiques ou les échantillons environnementaux, font en sorte que la séparation et la préconcentration de ces métaux est une étape quelque fois

incontournable avant toute analyse (Godlewska-Zytkiewicz, 2004). Il n'est donc pas étonnant de retrouver dans la littérature plusieurs exemples d'utilisation de ces techniques. L'extraction par échange ionique a été utilisée pour mesurer les concentrations en ÉGP dans l'air (Vlasankova et al., 1999), dans les sédiments (Bérubé, 2005; Whiteley et Murray, 2005) et dans l'eau (Locatelli, 2006). Le principe de ces méthodes repose sur la grande affinité des chlorocomplexes d'ÉGP pour les résines échangeuses d'anions et leur faible affinité pour les résines échangeuses de cations (Dubiella-Jackowska et al., 2007). Selon la résine utilisée, les chlorocomplexes d'ÉGP sont, soit retenus (résines échangeuses d'anions) et les espèces interférentes éluées, soit élués (résine échangeuse de cation) alors que les espèces interférentes sont retenues. Bien qu'ayant fait ses preuves, ces méthodes ajoutent plusieurs manipulations supplémentaires qui augmentent d'autant le risque de perte des analytes, surtout lorsque le volume d'échantillon à analyser est limité.

2.3.4 Conditions analytiques à l'ICP-MS

L'appareil utilisé pour l'analyse des métaux dans le cadre de ce projet de recherche est un ICP-MS de modèle X7 (Thermo Elemental). Quotidiennement, une solution de référence (*tuning solution*), contenant des éléments (Li, Be, Co, In, Ba, Ce et U) autorisant un balayage d'une large gamme de rapport m/z, était analysée de façon à vérifier la stabilité de l'appareil dans le temps. Pour chacun des éléments analysés, la variabilité de dix lectures pour un réplikat ne dépassait pas 1%. L'analyse de cette solution servait également à l'ajustement des paramètres de pression au nébuliseur (*nebulizer*) et de distance entre la torche et le cône d'extraction (*sampling depth*). Une manipulation fine de ces paramètres permettait ainsi de minimiser la formation d'oxydes (ratio $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce} < 0,02$) et de doubles espèces (ratio $^{138}\text{Ba}^{2+}/^{138}\text{Ba} < 0,05$). De plus, de légers déplacements horizontaux et verticaux des lentilles de l'interface (figure 2.4) aidèrent à l'optimisation de la sensibilité de l'appareil. Le tableau 2.2 montre les caractéristiques principales de l'ICP-MS utilisé ainsi que les conditions d'opération.

Tableau 2.2 : Caractéristiques principales de l'ICP-MS utilisé ainsi que les conditions d'opération.

Filtre de masse	Quadripôle
Détecteur	Multiplicateur d'électrons
Cônes	Nickel
Puissance RF	1 250W
Nébuliseur	Concentrique en verre
Chambre de vaporisation	Quartz Refroidisseur Peltier
Acquisition des données	Saut de pic
Temps d'acquisition	30 ms
Lectures par réplikat	4

Tableau 2.3 : Isotopes d'ÉGP suivis et espèces interférentes.

Isotopes d'intérêts	Espèces interférentes
$^{103}\text{Rh}^*$	$^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$
$^{105}\text{Pd}^*$	$^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$
^{108}Pd	$^{40}\text{Ar}^{68}\text{Zn}$ $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$
^{194}Pt	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$
$^{195}\text{Pt}^*$	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$

* Isotope sélectionné pour la mesure des concentrations dans les échantillons.

Une fois l'appareil prêt à être utilisé, des solutions pures des éléments interférents (Hf, Y, Zn, Sr, Mo; 10 µg L⁻¹; tableau 2.3) étaient analysés afin de déterminer la contribution de ces derniers sur le signal des analytes d'intérêts (section 2.3.3.2). Ensuite, cette contribution a été soustraite selon les équations suivantes :

$$I_{103Rh(corr.)} = I_{Rh(mes)} - (I_{Sr(mes)} \times R_{SrO}) \quad (2.1)$$

$$I_{105Pd(corr.)} = I_{Pd(mes)} - (I_{Sr(mes)} \times R_{SrOH}) - (I_{Y(mes)} \times R_{YO}) \quad (2.2)$$

$$I_{108Pd(corr.)} = I_{Pd(mes)} - (I_{Zn(mes)} \times R_{ArZn}) - (I_{Mo(mes)} \times R_{MoO}) \quad (2.3)$$

$$I_{194Pt(corr.)} = I_{Pt(mes)} - (I_{Hf(mes)} \times R_{HfO}) \quad (2.4)$$

$$I_{195Pt(corr.)} = I_{Pt(mes)} - (I_{Hf(mes)} \times R_{HfOH}) \quad (2.5)$$

où $I_{103Rh(corr.)}$ est le signal corrigé de ¹⁰³Rh, $I_{Rh(mes)}$ est le signal mesuré ou apparent de ¹⁰³Rh, $I_{Sr(mes)}$ est le signal mesuré de Sr dans une solution pure de Sr (sans Rh) et R_{SrO} est le ratio SrO/Sr déterminé à partir de la solution pure de Sr (sans Rh).

L'étalonnage de l'appareil était effectuée avec des solutions d'ÉGP préparées à partir d'étalons certifiés de 1 000 µg mL⁻¹ (Plasmacal; SCP Science), à des concentrations allant de 2 à 100 ng L⁻¹. La préparation des solutions étalons se faisait avec des micropipettes calibrées à l'aide d'une balance analytique. Afin de corriger un éventuel effet de matrice, les solutions de références internes ¹¹⁵In (Turner et Wu, 2007; Lesniewska et al., 2004b; Moldovan et al., 2001) et ¹⁹³Ir ont été ajoutés aux échantillons à une concentration de 1 µg L⁻¹. Les limites de détection ont été calculées en multipliant par trois l'écart-type obtenu pour dix mesures d'un blanc (HCl 1 %). Bien qu'il n'existe pas de matériel de référence certifié d'ÉGP dans une matrice d'eau douce, l'analyse d'une solution étalon et d'un contrôle de laboratoire interne à des concentrations en ÉGP connues et provenant d'une fusion de roches étaient analysées à tous les dix échantillons.

2.3.5 Conditions analytiques à l'ICP-AES

Les cations majeurs, Na, K, Ca et Mg, ont été dosés par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES). Cette technique analytique ressemble grandement à l'ICP-MS (section 2.3.2.1). Cependant, la méthode de détection de l'ICP-AES est basée sur la détection de photons émis dans les domaines de l'ultraviolet et du visible, à des longueurs d'ondes spécifiques à chaque élément. Cette production de lumière se produit lorsque la matière ionisée et excitée retourne à un état stable.

L'appareil (ICP-AES Perkin-Elmer) a été étalonné à l'aide de solutions diluées des étalons de 1 000 et 10 000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Plasmacal; SCP Science) à des concentrations allant de 0,02 à 20 mg L^{-1} pour le Ca et le Na, de 0,05 à 5 mg L^{-1} pour le K et 0,01 à 10 mg L^{-1} pour le Mg. Afin de valider la méthode d'analyse, l'étalon certifié Multi-Éléments 900-Q30-100 (Plasmacal; SCP Science) a été analysé systématiquement à tous les 12 échantillons. De plus, un standard interne (Y) a été ajouté pour corriger tout effet de matrice possible sur les résultats obtenus.

2.3.6 Conditions analytiques au chromatographe ionique

L'analyse des chlorures a été effectuée par Michelle Bordeleau, technicienne de laboratoire à l'INRS-ETE. La technique employée est la chromatographie ionique et les paramètres analytiques sont résumés dans le tableau 2.4. Le principe de la méthode repose sur la capacité d'une résine chargée positivement à retenir sélectivement les anions. L'échantillon est injecté dans l'appareil et mélangé à l'éluant (phase mobile), ce mélange est alors envoyé dans la colonne contenant la résine (phase stationnaire) où a lieu la séparation des anions. Le temps d'éluion des différents anions étant propre à chaque espèce, les chlorures sont séparés des autres anions et ensuite détectés par conductimétrie.

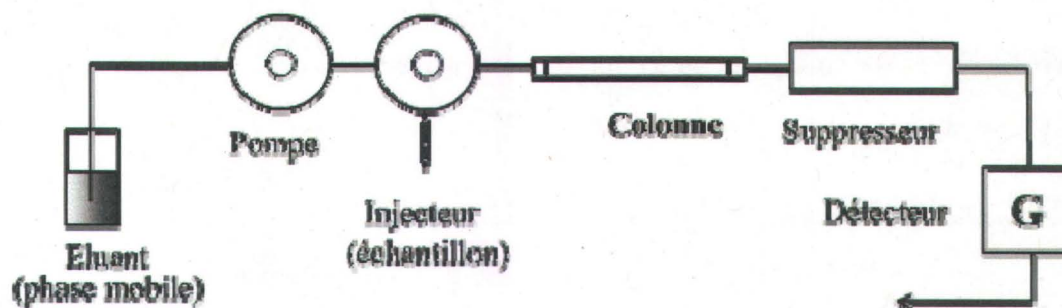


Figure 2.5 : Schéma d'un chromatographe ionique.
 (http://chimie.scola.acparis.fr/Sitedechimie/chi_exp/chromato/chromato_ioniq.htm).

Tableau 2.4 : Paramètres analytiques de chromatographie ionique.

Conditions analytiques	
Appareil utilisé	Chromatographe ionique DIONEX ICS-2000
Colonne	AS18
Éluant	KOH 23 mM
Boucle d'injection	100 μ L
Suppresseur	ASRS-300
Courant sur le suppresseur	60 mA

2.4 Méthode expérimentale pour les expériences de toxicité

2.4.1 Organisme d'étude

Chlamydomonas reinhardtii est une algue verte unicellulaire extrêmement bien étudiée, tant dans les domaines de la physiologie et de la génétique que dans celui de la biologie moléculaire. Son génome a d'ailleurs été entièrement séquencé en 2007. On retrouve cette algue microscopique autant en eau douce qu'en eau saumâtre mais elle peut également vivre dans les sols. Bien qu'elle tire principalement son énergie de la photosynthèse, *C. reinhardtii* peut vivre sans lumière à condition d'avoir accès à une source de carbone alternative. Les raisons qui ont motivé le choix de cette algue pour les tests de toxicité du présent projet de recherche résident principalement dans le fait que cet organisme a fait l'objet de plusieurs études au sein de notre laboratoire. Notamment, nous connaissons bien la toxicité, la prise en charge et la bioaccumulation de plusieurs métaux dont le Cd, l'Ag et le Hg. Aussi, comme le cycle de vie de *C. reinhardtii* est bien contrôlé en laboratoire, la culture en est grandement facilitée.

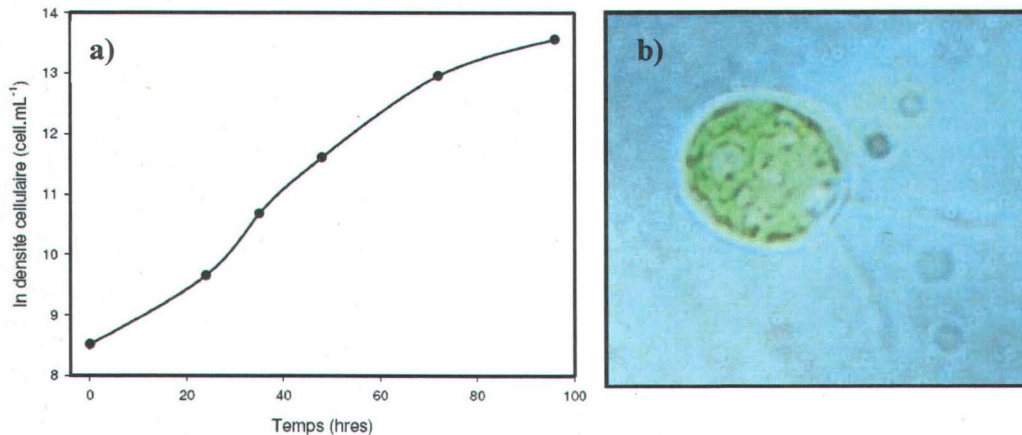


Figure 2.6 : a) Courbe de croissance de *C. reinhardtii* ; et b) Une cellule algale (photo de Gabrielle Roy).

La souche (UTCC11 ou CPCC11) utilisée lors des expériences de toxicité provient de la collection de culture d'algues de l'université de Toronto (*University of Toronto Culture Collection of Algae and Cyanobacteria*) maintenant située à l'université de Waterloo et connue sous l'appellation Canadian Phycological Culture Centre (CPCC). La mise en culture liquide des algues à partir de la souche sur gélose se faisait en conditions stériles sous une hotte à flux laminaire à l'aide d'un fil à boucle, préalablement chauffé à rouge dans la flamme d'un brûleur Bunsen. Les algues prélevées étaient ensuite transférées dans un erlenmeyer de verre de 250 mL contenant environ 100 mL de milieu de culture stérile. L'erlenmeyer était alors placé dans une chambre environnementale (Conviron, CMP4030), et posé sur une plaque agitatrice assurant un remuement continu de 60 rotations par minute. La température et la luminosité étaient contrôlées et gardées constantes à $20,0 \pm 0,1$ °C et 100 ± 10 μE ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) respectivement. Par la suite, l'entretien de la culture fille était garanti par un transfert d'environ 1 mL dans 100 mL de milieu de culture à une fréquence bihebdomadaire. L'observation microscopique a été privilégiée pour la vérification périodique de l'absence de contamination bactérienne.

2.4.2 Milieux de culture, d'exposition et de rinçage

Le milieu de culture utilisé pour la croissance et les expériences de toxicité est le milieu MSHM-1 (*Modified high salt medium*). Il s'agit d'une version modifiée d'un milieu élaboré par Macfie et al. (1994) qui a été utilisé notamment pour étudier la biodisponibilité de l'Ag (Fortin et Campbell, 2000). Le tableau 2.5 présente les concentrations des différents ions entrant dans la composition du milieu MSHM-1. La deuxième colonne montre les concentrations nominales alors que la troisième montre les concentrations réelles mesurées. Les différences de concentrations observées pour le Zn et le Cu ont été intégrées aux calculs faits avec MINEQL+. Il est à noter que ce milieu contenait également le tampon MOPS (acide N-morpholino-3-propane sulfonique) à une concentration de 10 mM, afin de stabiliser le pH au cours des tests de toxicité. Le milieu MSHM-2, utilisé pour rincer les algues avant leur digestion, est différent du fait qu'il contient une plus grande concentration en EDTA et que les oligoéléments en sont absents.

Tableau 2.5 : Concentrations molaires des ions qui composent les milieux MHSM-1 et MHSM-2.

Ions	MHSM-1 (Concentrations nominales en M)	MHSM-1 (Concentrations mesurées en M)	MHSM-2 (M)
NH ₄	9,37 x 10 ⁻⁴	9,37 x 10 ⁻⁴	9,37 x 10 ⁻⁴
Cl	5,98 x 10 ⁻⁶	5,98 x 10 ⁻⁶	–
K	4,22 x 10 ⁻³	4,22 x 10 ⁻³	4,22 x 10 ⁻³
PO ₄	1,37 x 10 ⁻⁴	1,37 x 10 ⁻⁴	1,37 x 10 ⁻⁴
CO ₃	atm ⁽¹⁾	atm ⁽¹⁾	atm ⁽¹⁾
NO ₃	5,07 x 10 ⁻³	5,07 x 10 ⁻³	5,07 x 10 ⁻³
SO ₄	8,12 x 10 ⁻⁵	8,12 x 10 ⁻⁵	8,12 x 10 ⁻⁵
Mg	8,12 x 10 ⁻⁵	8,12 x 10 ⁻⁵	8,12 x 10 ⁻⁵
Ca	6,80 x 10 ⁻⁵	6,80 x 10 ⁻⁵	6,80 x 10 ⁻⁵
Na	1,02 x 10 ⁻⁴	1,02 x 10 ⁻⁴	1,02 x 10 ⁻⁴
BO ₃	3,01 x 10 ⁻⁶	3,01 x 10 ⁻⁶	–
Mn	2,10 x 10 ⁻⁶	2,10 x 10 ⁻⁶	–
EDTA	8,06 x 10 ⁻⁷	8,06 x 10 ⁻⁷	1 x 10 ⁻⁵
Fe	5,92 x 10 ⁻⁷	5,92 x 10 ⁻⁷	–
MoO ₄	3,00 x 10 ⁻⁸	3,00 x 10 ⁻⁸	–
Zn	2,43 x 10⁻⁸	2,43 x 10⁻⁷	–
Co	1,09 x 10 ⁻⁸	1,09 x 10 ⁻⁸	–
Cu	7,04 x 10⁻¹¹	2,69 x 10⁻¹⁰	–

⁽¹⁾ La concentration des carbonates s'équilibre par échange gazeux avec l'atmosphère.

Les milieux de culture, d'exposition et de rinçage étaient préparés avec les solutions intermédiaires présentées dans le tableau 2.6. Après leur préparation, les solutions intermédiaires étaient filtrées (0,2 µm) et, certaines, autoclavées à 121°C 15 min. (exceptée la solution AAP). Elles étaient également conservées à 4°C dans l'obscurité afin de les préserver d'une éventuelle dégradation par la lumière et la chaleur.

Pour faire un litre de milieu MHSM-1, les volumes de solutions intermédiaires suivants étaient nécessaires : 5 mL d'ammonium #2, 250 μL de phosphate #2, 4 mL de KNO_3 et 100 mL de MOPS. Une fois autoclavé à 121°C 15 min. le milieu était laissé à refroidir avant d'ajouter 1 mL de la solution AAP. Le pH était alors ajusté à $7,0 \pm 0,1$ avec une solution de NaOH 0,1 M. Le milieu MHSM-2 était préparé de façon semblable sauf que 2 mL d'une solution EDTA (0,05 M) y était ajouté et qu'on omettait les oligoéléments et le tampon. Le pH était mesuré avec un pH-mètre PHM 240 (MeterLab, Radiometer Analytical, France) muni d'une électrode ORION (électrode combinée verre/gel, # 9206 BN, Fisher). L'incertitude de l'appareil était de $\pm 0,01$. Le pH-mètre était calibré à l'aide de solutions tampons de pH 4 et 7.

Tableau 2.6 : Composition et concentrations des solutions intermédiaires utilisées pour la préparation des milieux MHSM-1 et MHSM-2.

Solutions intermédiaires (filtrée sur 0,2 μm)	Produits	Concentration	Fournisseur
Ammonium #2	NH_4NO_3	15,0 g L ⁻¹	Omega
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,00 g L ⁻¹	Omega
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,21 g L ⁻¹	Baker
Phosphate #2	KH_2PO_4	29,6 g L ⁻¹	Fisher
	K_2HPO_4	57,6 g L ⁻¹	Fisher
KNO_3 (1 M)		101,11 g L ⁻¹	Omega
AAP	H_3BO_3	186 mg L ⁻¹	ACP
	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	415 mg L ⁻¹	Fisher
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	160 mg L ⁻¹	BDH
	$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300 mg L ⁻¹	Fisher
	Zn (1 g L ⁻¹)	1,59 mg L ⁻¹	Fisher
	Co (1 g L ⁻¹)	0,64 mg L ⁻¹	Fisher
	Mo (1 g L ⁻¹)	2,88 mg L ⁻¹	Fisher
	Cu (1 g L ⁻¹)	4,47 μg L ⁻¹	Fisher
Tampon	MOPS	20,93 g L ⁻¹	Sigma

Les milieux d'exposition étaient constitués essentiellement du milieu MHSM-1 auquel était ajouté le Pd, le Pt ou le Rh provenant de solutions intermédiaires préparées à partir d'étalons certifiés de 1 000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Plasmacal; SCP Science), d'eau ultra-pure et de HCl .

Les concentrations testées pour le Pd étaient : 0,1, 1, 10, 13, 17, 20, 30, 40, 50, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (i.e. 1, 9, 94, 122, 160, 188, 282, 376, 470 et 940 nM). Celles pour le Pt étaient: 1, 5, 10, 15, 30, 50 et 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (i.e. 5, 26, 51, 77, 103, 154, 256 et 512 nM). Finalement, le Rh a été testé aux concentrations suivantes : 1, 10, 25, 50 et 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (i.e. environ 10, 97, 243, 486 et 972 nM).

Au cours des expériences de toxicité, tout le matériel utilisé était minutieusement lavé par trempage dans l'acide nitrique HNO_3 15 % (v/v) durant 24 hres suivi de sept rinçages à l'eau ultrapure (Milli-Q) et laissé à sécher sous une hotte à flux laminaire. Afin de diminuer les risques de contamination bactérienne, les manipulations étaient également effectuées sous la hotte à flux laminaire.

2.4.3 Tests de toxicité

Afin de s'assurer de l'état physiologique optimal des algues, les expériences de toxicité étaient effectuées uniquement avec des cellules en phase exponentielle (Bates et al., 1983). À cet effet, un inoculum algal de 10 000 cellules mL^{-1} était mis en culture environ 48 h avant le début du test de toxicité. Le jour même du test, les algues étaient récoltées par filtration sous vide, sur un filtre de 2 μm en polycarbonate, rincées cinq fois avec le milieu MHSM et resuspendues dans un petit volume (10-20 mL) de ce même milieu. La densité algale était alors déterminée à l'aide d'un compteur de particules (Beckman Coulter Counter Multisizer III), après une dilution (1 : 100) dans une solution isotonique (Isoton[®] III). Les algues étaient ensuite réparties dans des erlenmeyers de polycarbonate de 250 mL contenant 100 mL du milieu d'exposition (voir 2.4.2), de façon à obtenir une densité algale initiale de 5 000 cellules mL^{-1} . Ce choix s'est avéré être un compromis entre le désir de minimiser l'influence que peuvent avoir les déchets métaboliques d'une grande population d'algues sur la spéciation des métaux (Franklin et al., 2002) et la simplicité d'utilisation du compteur de particules, dont la limite de détection est d'environ 10 000 cellules mL^{-1} . La densité algale a été mesurée aux temps 24, 36, 48, 72 et 96 h afin d'obtenir les courbes de croissance nécessaires à l'évaluation de la toxicité des ÉGP.

Immédiatement après l'inoculation, 1 mL de milieu d'exposition de chacun des erlenmeyers était prélevé et centrifugé à 20 000 rpm 15 min. à 20°C. Le surnageant, permettant de suivre le métal en solution, était ensuite acidifié et réfrigéré jusqu'aux analyses à l'ICP-MS. Le métal en solution et le pH ont été suivis aux temps 24, 48, 72 et 96 h.

2.4.4 Digestion

Une fois l'expérience de toxicité arrivée à son terme, 60 mL de chacun des erlenmeyers étaient prélevés et divisés dans deux tubes à centrifuger de 40 mL. Les tubes étaient ensuite placés dans un rotor de type S4-600 et SS-34 et mis à centrifuger à 20 000 g pendant 10 min à 20°C dans une centrifugeuse Sorvall® RC 5C Plus (DuPont). La centrifugation terminée, le surnageant était éliminé à l'aide d'une pipette de 10 mL en prenant soin de ne pas perturber le culot de cellules algales. Les algues étaient resuspendues dans 10 mL de milieu MHSM-2 (sans AAP) contenant 10^{-5} M de EDTA. À ce moment, le contenu des deux tubes de chacun des réplicats était rassemblé en un seul tube pour un volume total de 20 mL. Après 10 min d'attente, les tubes étaient à nouveau centrifugés pendant 10 min, le temps de lavage total était donc de 20 min. Après cette deuxième centrifugation, une aliquote de 3,6 mL du surnageant était prélevée et acidifiée avec 400 µL de HCl 10 % (v/v), pour une concentration d'acide finale de 1 % (v/v). Ces aliquotes servaient à déterminer la quantité de métaux adsorbés à la surface cellulaire. Il est à noter que la méthode expérimentale d'évaluation du Pd adsorbé a amené une légère surestimation de moins de 2 % causée par le métal présent dans l'eau interstitielle du culot. Le reste du surnageant était jeté. Les culots d'algues étaient ensuite transférés dans des bombes en Teflon et 1000 µL de HCl concentré étaient ajoutés afin de digérer les cellules. Les contenants de Teflon étaient alors déposés sur une plaque chauffante et la solution de digestion était amenée à ébullition de 30-60 min, ou jusqu'à ce que les algues soient totalement digérées. Finalement, le produit de digestion était transféré dans un tube de 50 mL et de l'eau Milli-Q était ajoutée jusqu'au trait de jauge. Les échantillons étaient ensuite réfrigérés jusqu'au jour des analyses à l'ICP-MS.

2.5 Traitement des données

2.5.1 Analyses statistiques

Le traitement statistique des résultats de terrain et de laboratoire a été réalisé à l'aide du logiciel SigmaStat[®], version 3.5 de Systat Software Inc, Chicago, IL, USA. Dans le cas des résultats de terrain, des analyses de variance à une voie (ANOVA) ont permis de comparer et de déterminer si une différence significative était présente entre les résultats des concentrations en ÉGP pour les différents mois d'échantillonnage. Les relations entre les concentrations en ÉGP et celles en chlorures ont été examinées à l'aide de régressions linéaires. Pour les résultats de toxicité, des analyses de variance à une voie (ANOVA) ont également été utilisées afin de comparer et de déterminer si une différence significative était présente entre les différents traitements expérimentés. Des procédures de comparaison deux à deux (méthode Holm-Sidak) nous servaient ensuite à déterminer quels étaient les traitements significativement différents ($p < 0,05$). Lorsque les données ne suivaient pas une distribution normale ou que l'homogénéité de la variance n'était pas respectée, des analyses à une voie de type Kruskal-Wallis (non paramétriques) suivies de procédures de comparaison deux à deux (méthode de Dunn ou test de Tukey) servaient respectivement à déterminer si des différences significatives existaient entre les traitements et quels étaient ces traitements présentant une différence ($p < 0,05$).

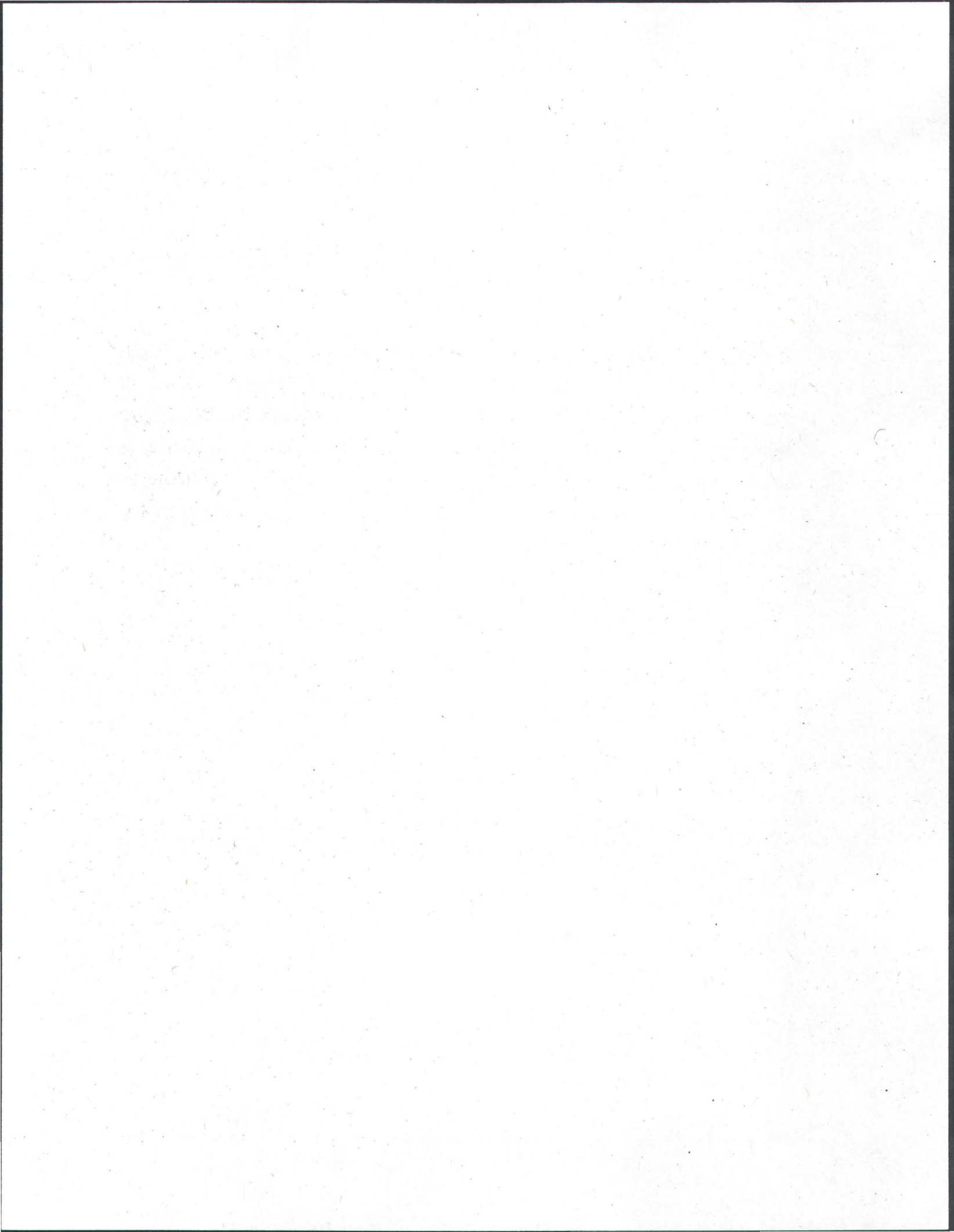
2.5.2 Calculs des CE₅₀

Pour évaluer la toxicité du Pd chez *Chlamydomonas reinhardtii* le taux de croissance algal ainsi que le rendement relatif ont été mesurés et exprimés en fonction de la concentration nominale, de la concentration mesurée en solution, du quota intracellulaire et du quota extracellulaire (i.e. le métal adsorbé à la surface cellulaire). Cependant, le rendement relatif a plutôt été privilégié pour l'étude de la toxicité du Pd en fonction de la concentration mesurée en solution à chaque pas de temps. La méthode de détermination de la CE₅₀ utilisée est basée sur l'équation de Hill :

$$f(x) = \frac{x^{nH}}{x^{nH} + EC_{50}^{nH}} \quad (2.6)$$

où nH est le nombre de Hill, qui caractérise la pente de la relation dose-réponse au point d'inflexion, et EC_{50} (ou CE_{50}) la concentration ou la dose d'effet médian.

Dans le cas de l'inhibition du taux de croissance en fonction du Pd nominal, les calculs ont été effectués à partir de la macro Excel™ REGTOX (http://eric.vindimian.9online.fr/fr_index.html). Le nombre de points étant insuffisant pour utiliser REGTOX dans les cas des expériences de toxicité étudiée en fonction de la concentration mesurée en solution, du quota intracellulaire et du quota extracellulaire, les CE_{50} ont été calculés grâce au logiciel SigmaPlot®, version 10.0 de Systat Software Inc, Chicago, IL, USA.



3. ÉCHANTILLONNAGE : RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Validation des méthodes d'analyse des ÉGP

3.1.1 Limites de détection

L'ICP-MS est l'instrument analytique le plus approprié pour la détection et la quantification des ÉGP. Les limites de détections lors de l'analyse des ÉGP par ICP-MS ont été déterminées en multipliant par trois l'écart-type (3σ) obtenue après dix mesures d'un blanc (CEAEQ, 2007). Le tableau 3.1 présente les moyennes des limites de détection obtenues lors des différentes séances d'analyses.

Tableau 3.1 : Moyennes (\pm écart-type) des limites de détection en Pd, Pt et Rh obtenues lors des analyses à l'ICP-MS (n = 11).

Palladium		Platine		Rhodium	
ng L ⁻¹	pM	ng L ⁻¹	pM	ng L ⁻¹	pM
1,2 ± 0,7	10,9 ± 6,5	0,3 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1

L'ICP-MS est un appareil très sensible et les limites de détection obtenues en sont un bon exemple. Bien que ces valeurs soient très basses et qu'elles permettent de détecter des concentrations très faibles, on remarque que la limite de détection des ÉGP peut varier grandement d'un jour à l'autre; à cet effet, le cas du palladium est particulièrement probant. Bien que la stabilité sur les mesures de plusieurs éléments contenus dans une solution étalon soit vérifiée quotidiennement (section 2.3.4), la sensibilité de l'ICP-MS semble fluctuer dans le temps. Malgré un ajustement optimal des lentilles de l'interface de l'appareil, certains facteurs peuvent influencer le bruit de fond obtenu, tels qu'un changement de cône ou l'analyse d'échantillons très concentrés par un utilisateur précédent. La présence d'ions chlorure due à l'acidification des échantillons au HCl a

également pu contribuer à faire varier la sensibilité de l'appareil. Le choix du HCl pour acidifier les échantillons s'est avéré être un compromis entre une solubilité optimale des ÉGP dans les échantillons d'eau prélevés et les variations de sensibilité de l'ICP-MS causées par les chlorures.

3.1.2 Corrections mathématiques

Des concentrations ultra-traces en ÉGP combinées à la présence d'espèces interférentes dans les matrices environnementales rendent essentiel le contrôle des interférences lors de leur analyse à l'ICP-MS. Entre autres, différentes méthodes de séparation et de préconcentration permettent de simplifier la matrice et d'éliminer la plupart des espèces interférentes (section 2.3.3.3). Cependant, afin de limiter les manipulations sur les échantillons prélevés, seules les corrections mathématiques ont été privilégiées lors du présent projet de recherche. Le Pt est celui ayant nécessité les corrections les plus faibles, de <1 à 9 % du signal apparent était engendré par les oxydes d'hafnium. Les moyennes des corrections mathématiques apportées au Pd (de 34 à 98 %) et au Rh (de 11 à 99 %) sont beaucoup plus importantes (Annexe B). Des différences appréciables dans les concentrations des espèces interférentes de ces deux métaux, surtout les oxydes et les hydroxydes de strontium, ont notamment été observées selon l'origine de l'échantillon (rivière ou exutoire pluvial) et le moment de l'année où l'échantillonnage a été effectué.) Dans un projet ultérieur, afin de diminuer l'importance des corrections mathématiques sur les résultats d'analyse, il serait avisé d'échantillonner des volumes d'eau plus importants afin d'effectuer une séparation préalable des espèces interférentes de la matrice. Dans le cadre de notre projet, une bonne partie des travaux de recherche a porté sur la toxicité des ÉGP, ce qui a limité le temps pouvant être consacré au traitement des échantillons de terrain.

3.1.3 Contrôles lors des analyses

Afin de pallier l'absence de matériel certifié pour valider la méthode analytique choisie, nous avons utilisé une solution d'ÉGP issue de la fusion de matériel géologique, et dont les concentrations avaient été préalablement déterminées par des techniciens de l'INRS-ETE. Cette solution a été dosée, de une à cinq fois par séance, lors des analyses des échantillons d'eau à l'ICP-MS. Les concentrations attendues et celles mesurées lors de ces analyses sont présentées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Moyennes (\pm écart-type) des concentrations en Pd, Pt et Rh mesurées dans une solution contrôle par ICP-MS. (Pd : n = 28 ; Pt : n = 29 ; Rh : n = 27).

Palladium			Platine			Rhodium		
attendue (ng L ⁻¹)	mesurée (ng L ⁻¹)	récupération (%)	attendue (ng L ⁻¹)	mesurée (ng L ⁻¹)	récupération (%)	attendue (ng L ⁻¹)	mesurée (ng L ⁻¹)	récupération (%)
47	58 \pm 28	123 \pm 48	49	50 \pm 3	103 \pm 6	49	50 \pm 2	103 \pm 4

Les moyennes des valeurs de concentration obtenues en Pt et en Rh sont en accord avec les valeurs attendues malgré une légère surévaluation (103 % de la valeur attendue). Dans les deux cas, on remarque que la variabilité inter-échantillon est faible (4 et 6 %), compte tenu du fait que les analyses ont été réalisées à différentes journées sur une période relativement longue (quelques mois).

Dans le cas du palladium, on voit que la moyenne des concentrations mesurées s'élève à 123 % de la valeur attendue dans la solution de référence. Une telle surestimation a notamment été observée par Luc Bérubé (2005) suite à l'analyse du matériel de référence CRM GPt-7; ce dernier avait obtenu des concentrations en Pd allant de 118 à 128 % de la valeur certifiée. De plus, la variabilité est beaucoup plus grande (48 %) que celle du Pt et du Rh. Cet écart-type important a probablement été occasionné par la tendance du Pd à

s'adsorber aux matériaux du système d'introduction des échantillons et de la chambre de nébulisation. Un relargage progressif du Pd fait en sorte que les concentrations augmentent au fur et à mesure que la session d'analyse progresse. Les valeurs mesurées de la solution de référence peuvent alors être surestimées. Pour évaluer cet effet de mémoire, différentes solutions de rinçage ont été testées (HNO₃ 2 % (v/v) et 5 % (v/v), HCl 2 % (v/v) et 5 % (v/v) et eau régale 2 % (v/v) et 5 % (v/v)). L'eau régale (HCl : HNO₃; 1 : 3) à 5 % (v/v) s'est avérée la plus efficace pour déloger les contaminations présentes dans le circuit emprunté par les échantillons lors des analyses. Le temps de rinçage entre chaque échantillon a également été augmenté de 30 à 60 secondes.

3.1.4 Blancs de terrain

L'exposition à l'air ambiant et le traitement de blancs de terrain lors des différentes campagnes d'échantillonnage a permis de nous assurer que les échantillons d'eau prélevés étaient exempts de contaminations. Ils ont également montré que le lavage du matériel servant à l'échantillonnage et au traitement était efficace. Tous les blancs de terrains analysés ont montré des concentrations en ÉGP sous les limites de détection.

3.2 Résultats d'analyse

Les résultats des concentrations en ÉGP et en chlorures retrouvées aux deux sites d'échantillonnage sont présentés par les figures 3.1 à 3.4. Certaines valeurs ne sont malheureusement pas disponibles dues aux aléas de la météo et à certaines contraintes d'échantillonnage. C'est ainsi qu'au mois d'août 2007, les rivières Lorette et Duberger n'ont pu être échantillonnées, la perche télescopique nécessaire à la prise d'échantillon n'étant alors pas disponible. Lors de cette même campagne, la conduite pluviale CPLO30 n'a pas été échantillonnée pour les chlorures car une erreur de calcul dans la préparation de la campagne de terrain a fait en sorte que le nombre de bouteilles d'échantillonnage nécessaire s'est avéré insuffisant pour compléter l'échantillonnage. De plus, la conduite

pluviale CPLO30 se retrouvant sous le niveau de l'eau de la rivière Lorette lors des campagnes des mois d'avril (2) et de juin 2008, aucun échantillon n'a pu être prélevé.

3.2.1 Concentrations en ÉGP

Le premier objectif de ce projet de recherche consistait à évaluer les concentrations en ÉGP dans deux écosystèmes aquatiques de la ville de Québec. Les figures 3.1 à 3.3 montrent les concentrations en ÉGP retrouvées, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008, dans les rivières Lorette et Duberger, ainsi que dans quatre conduites pluviales. Il est à noter que les conduites pluviales CPLO30 et CPLO31 se jettent dans la rivière Lorette alors que CPDU16 et CPDU17 se jettent dans la rivière Duberger.

Dans le cas du Pd (figure 3.1), les concentrations observées dans les rivières Lorette et Duberger étaient parfois sous la limite de détection mais pouvaient aller jusqu'à 39 ± 14 ng L⁻¹ et 74 ± 20 ng L⁻¹, respectivement. Ces variations se reflètent par le grand écart-type de la moyenne annuelle des concentrations de Pd (14 ± 13 ng L⁻¹ dans la rivière Lorette et 33 ± 26 ng L⁻¹ dans la rivière Duberger).

Les conduites pluviales CPLO30 et CPLO31 montrent des concentrations en Pd maximales de 63 ± 36 ng L⁻¹ et de 95 ± 21 ng L⁻¹ respectivement. En comparant avec le cours d'eau récepteur, on constate que les moyennes annuelles des concentrations de Pd de ces conduites pluviales (24 ± 19 ng L⁻¹ pour CPLO30 et 32 ± 25 ng L⁻¹ pour CPLO31) sont d'environ deux fois plus élevées que ce qui a été mesuré dans la rivière Lorette. Toutefois, cette différence observée entre les conduites pluviales et la rivière Lorette ne serait pas statistiquement significative. On remarque ce même phénomène de dilution entre la rivière Duberger et les conduites CPDU16 et CPDU17, alors que les concentrations moyennes annuelles en palladium y sont d'environ 9 à 11 fois plus élevées (286 ± 202 ng L⁻¹ pour CPDU16 et 364 ± 271 ng L⁻¹ pour CPDU17). Dans ce cas-ci, cependant, la différence est significative ($p < 0,05$).

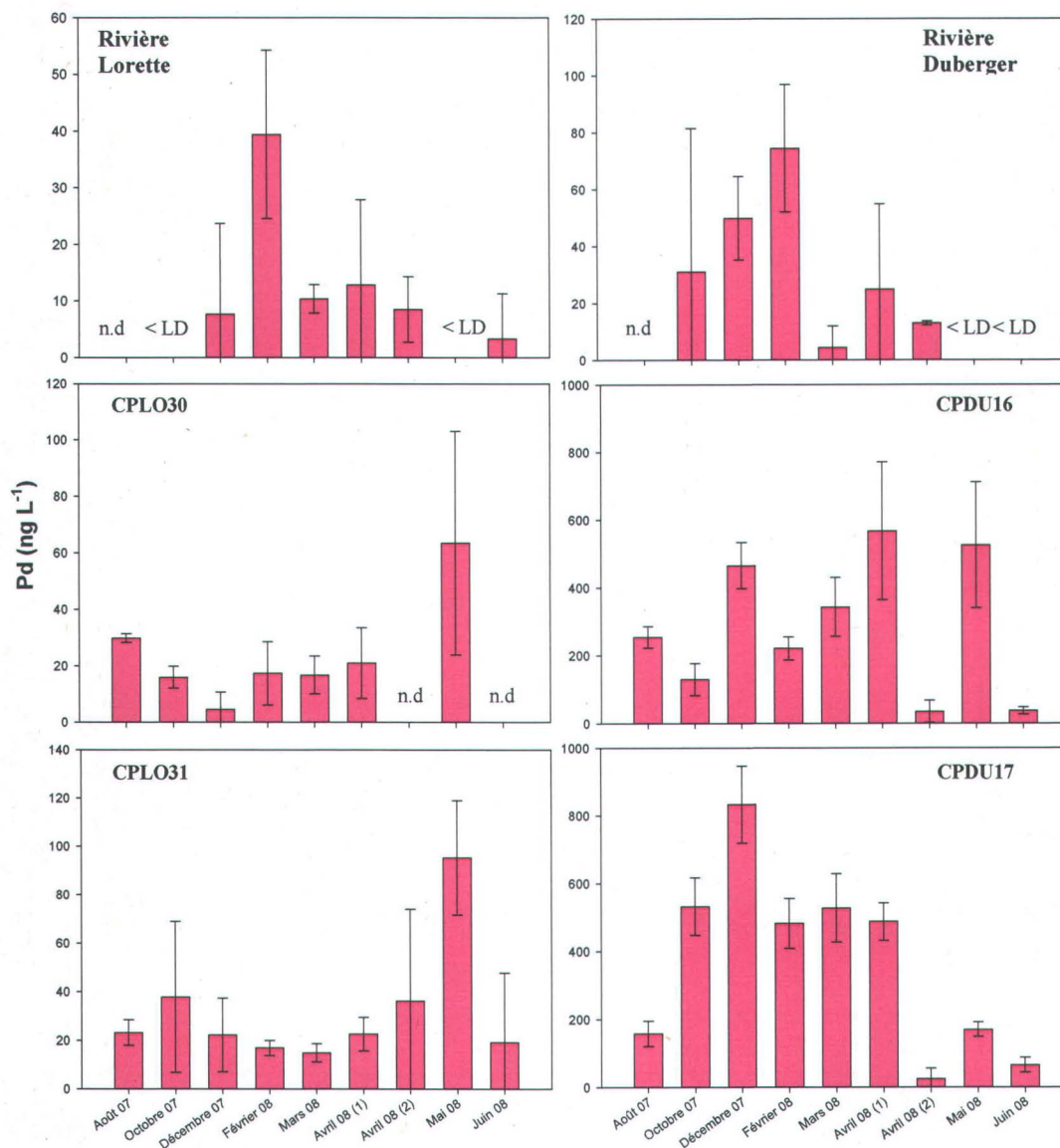


Figure 3.1 : Concentrations en Pd (ng L^{-1}) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008. (Les barres d'erreur représentent les écart-types sur la moyenne de trois mesures.) n.d.: non disponible; <LD : sous la limite de détection ($1,2 \text{ ng L}^{-1}$).

En regardant la variation du Pd dans la rivière Lorette au cours des mois, on constate que le mois de février est le moment de l'année où le métal est présent à une concentration significativement plus importante que pour les autres mois. Les conduites pluviales se jetant dans la rivière Lorette présentent plutôt une concentration plus importante en Pd au mois de mai; significativement différente des autres mois dans le cas de CPLO31 et non

différente dans le cas de CPLO30. De son côté, bien que le graphique suggère une conclusion identique à celle de la rivière Lorette, la rivière Duberger ne montre pas de différence significative dans les concentrations en Pd au cours des mois. De même, CPDU16 n'affiche pas de différence dans les concentrations de métal observées au cours des différents mois d'échantillonnage. Le cas de CPDU17 montre cependant une variation saisonnière caractérisée par trois paliers significativement différents : un niveau basal s'étendant du mois d'avril (2) au mois d'août avec des concentrations en Pd aux environs de 200 ng L^{-1} , suivi d'un niveau moyen aux mois d'octobre, février, mars et avril (1) avec des concentrations avoisinant les 500 ng L^{-1} , et finalement, le mois de décembre serait marqué par la plus forte concentration en Pd avec une concentration dépassant les 800 ng L^{-1} . Seul un échantillonnage plus fréquent et sur plusieurs années permettrait de vérifier si ces observations se répètent d'une année à l'autre comme un cycle annuel.

Bien que peu de recherches se soient attardées à la présence des ÉGP dans l'eau, il existe quelques publications permettant de comparer les résultats obtenus au cours du projet de recherche dont ce mémoire est l'aboutissement. Ainsi, en 2003, Moldovan et al. ont observé une concentration de Pd de $10,2 \pm 1,0 \text{ ng L}^{-1}$ dans l'eau d'une rivière située près d'un stationnement achalandé, ce qui est de quatre à sept fois inférieur à la concentration maximale retrouvée dans la Lorette et la Duberger, respectivement. Cependant, cette valeur est similaire à celles obtenues lors des mois d'avril, dans la Duberger, et mars, dans la Lorette, soit $13 \pm 1 \text{ ng L}^{-1}$ et $10 \pm 3 \text{ ng L}^{-1}$ respectivement. Comme les caractéristiques d'échantillonnage, tel que le moment de l'année où il a été réalisé, ne sont pas spécifiées par l'équipe de Moldovan et al. (2003), on peut penser qu'une telle concentration est comparable à ce qui a été observé dans l'eau des deux rivières de Québec. L'eau du fleuve Po, en Italie, échantillonné par Locatelli (2006), présente également une teneur en Pd se retrouvant dans la gamme des concentrations observées dans les rivières Lorette et Duberger, soit $24 \pm 4 \text{ ng L}^{-1}$. Dans les procédures d'échantillonnage décrites par les auteurs de ces deux études, les échantillons d'eau prélevés étaient filtrés, acidifiés et entreposés à 4°C , comme ce qui a été fait lors de nos campagnes d'échantillonnage. À ce jour, il n'existe aucune donnée recensée dans la littérature faisant état de la présence des

Pd dans les eaux de ruissellement, telles que recueillies dans les conduites pluviales dans le cadre de notre étude.

Quant à la présence du Pt (figure 3.2) dans les deux rivières concernées, elle n'a pu être quantifiée qu'aux mois de février et mars dans la Lorette ($0,4 \pm 0,1 \text{ ng L}^{-1}$ et $0,4 \pm 0,2 \text{ ng L}^{-1}$), alors que seul le mois de mars a montré une concentration en Pt mesurable de $1,1 \pm 1,6 \text{ ng L}^{-1}$ dans la Duberger. Bien que nous ne puissions pas comparer de façon statistique cette valeur unique avec les concentrations mesurées dans les conduites pluviales CPDU16 ($0,3 \pm 0,2 \text{ ng L}^{-1}$ à $5,6 \pm 1,0 \text{ ng L}^{-1}$) et CPDU17 ($0,9 \pm 0,4 \text{ ng L}^{-1}$ à $7,8 \pm 1,8 \text{ ng L}^{-1}$), nous pouvons tout de même tirer une conclusion qualitative de ces résultats. Le fait qu'il n'y ait qu'un seul moment où le Pt est détectable dans la rivière Duberger au cours de l'année, alors que dans les conduites pluviales il a été mesuré cinq fois au cours de mois différents, indique que ce métal semble présent en concentrations beaucoup plus faibles dans le cours d'eau récepteur que dans l'eau de ruissellement. Du côté du site de la rivière Lorette, il n'est pas non plus possible de faire des comparaisons statistiquement valables compte tenu du peu de valeurs disponibles (deux concentrations). Cependant, excepté pour le pic de $8,8 \pm 13,8 \text{ ng L}^{-1}$ observé au mois de mars dans l'eau de CPLO30, les concentrations mesurées dans la rivière et les conduites pluviales ne semblent pas différentes. Quoique les concentrations en Pt dans les échantillons prélevés des conduites pluviales soient très faibles, elles sont néanmoins plus élevées que ce qui a été observé, au début des années 90, dans les eaux de ruissellement d'autoroute avec des concentrations en Pt allant de $0,1$ à $0,7 \text{ ng L}^{-1}$ (Wei et Morrison, 1994).

Du point de vue d'une variation saisonnière du Pt dans l'eau, on voit que, dans les rivières, ce métal n'a été détecté qu'à la fin de l'hiver, soit au mois de février et mars dans la Lorette (pour laquelle les deux concentrations ne présentent pas de différence significative), et seulement au mois de mars pour la Duberger. Pour les conduites pluviales CPLO30 et CPLO31, le Pt est indétectable pour la majorité des mois d'échantillonnage excepté pour le mois de mars où on voit apparaître un pic et pour le mois d'octobre pour CPLO30 et au mois de mai pour CPLO31. Cependant, dans le cas de CPLO30, la grande variabilité de la concentration du mois de mars ne permet pas de la

différencier de celle mesurée au mois d'octobre. Pour CPLO31, le pic du mois de mars est significativement différent de la concentration mesurée au mois de mai. Les résultats obtenus pour les conduites pluviales CPDU16 et CPDU17 suggèrent que la majeure partie de l'année le Pt ne dépasse pas un certain seuil ($< 2 \text{ ng L}^{-1}$) à l'exception d'un pic observé au mois d'octobre pour lequel la concentration peut atteindre jusqu'à 8 ng L^{-1} .

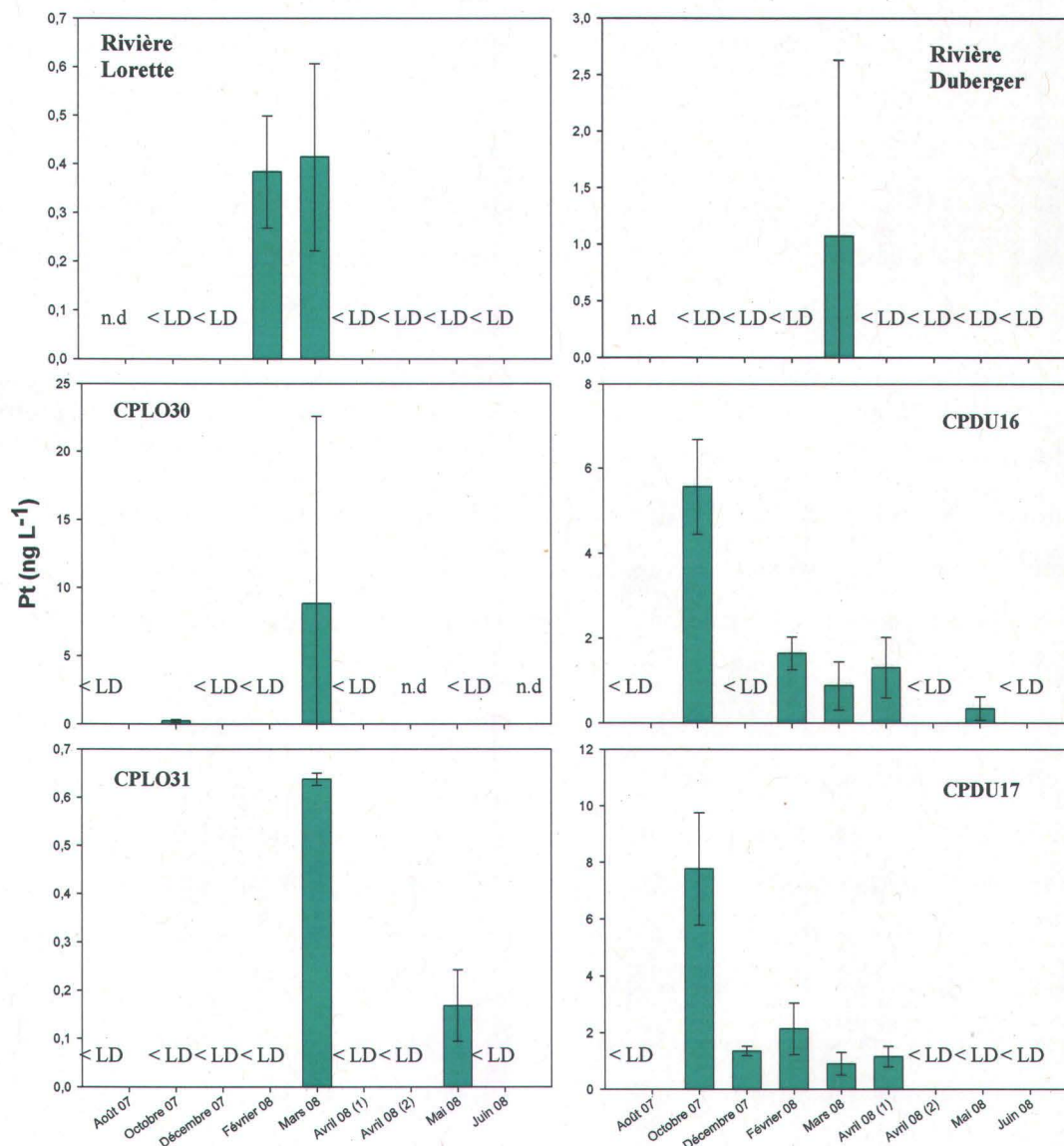


Figure 3.2 : Concentrations en Pt (ng L^{-1}) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008. (Les barres d'erreur représentent les écart-types sur la moyenne de trois mesures.) n.d.: non disponible; <LD : sous la limite de détection ($0,3 \text{ ng L}^{-1}$).

Les résultats concernant le Rh sont présentés à la figure 3.3. On remarque que la présence de ce métal n'a pu être quantifiée qu'aux mois de février et mars dans le cas de la rivière Lorette ($1,3 \pm 0,5 \text{ ng L}^{-1}$ et $1,4 \pm 0,2 \text{ ng L}^{-1}$) alors que nous avons pu le mesurer, en plus, au mois de décembre dans l'eau de la rivière Duberger à des concentrations allant de $0,4 \pm 0,6 \text{ ng L}^{-1}$ à $1,8 \pm 0,7 \text{ ng L}^{-1}$. On peut voir que, dans les échantillons prélevés des conduites pluviales CPDU16 ($0,9 \pm 2,6 \text{ ng L}^{-1}$ à $99 \pm 1 \text{ ng L}^{-1}$) et CPDU17 ($1,2 \pm 1,2 \text{ ng L}^{-1}$ à $175 \pm 5 \text{ ng L}^{-1}$), le Rh semble présent en concentrations plus importantes que dans les rivières, bien que ce ne soit pas significatif. Du côté de CPLO30 et de CPLO31, les concentrations en Rh varient de $0,3 \pm 0,1 \text{ ng L}^{-1}$ à $5,1 \pm 0,1 \text{ ng L}^{-1}$ et de $0,4 \pm 0,4 \text{ ng L}^{-1}$ à $14,2 \pm 0,6 \text{ ng L}^{-1}$, respectivement. Le peu de données récoltées dans la rivière Lorette ne nous permet cependant pas de vérifier statistiquement si une différence existe entre les concentrations observées dans ces deux conduites pluviales et dans l'eau de la rivière.

Comme dans le cas du Pt, le Rh est détecté, dans les deux rivières, aux mois de février et mars, et également au mois de décembre pour la Duberger. Le Rh est sous la limite de détection à tous les autres moments de l'année. Quant aux conduites pluviales, les quatre montrent un niveau relativement bas de Rh, souvent sous la limite de détection, tout au long de l'année avec une concentration significativement plus élevée au mois de décembre.

En prenant le débit moyen ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$) de la rivière Lorette (données fournies par le Centre d'expertise hydrique du Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs), pour chaque intervalle de temps délimité par les campagnes d'échantillonnage ayant eu lieu durant la période du 1^{er} décembre 2007 au 30 avril 2008, et en présumant que la concentration en Pd, Pt et Rh est constante tout au long de chacun des intervalles de temps, il a été possible de calculer la charge hivernale de ces métaux. Nous avons ainsi évalué que, durant une saison hivernale, $268 \pm 115 \text{ g}$ de Pd, $1,1 \pm 0,3 \text{ g}$ de Pt et $3,6 \pm 0,8 \text{ g}$ de Rh transitent dans les eaux de cette rivière au point d'échantillonnage. Les écart-types ont été calculés en supposant qu'il n'y a pas d'erreur sur les données de débit. La rivière Duberger n'ayant pas de station hydrométrique, nous n'avons pu calculer la charge pour ce cours d'eau.

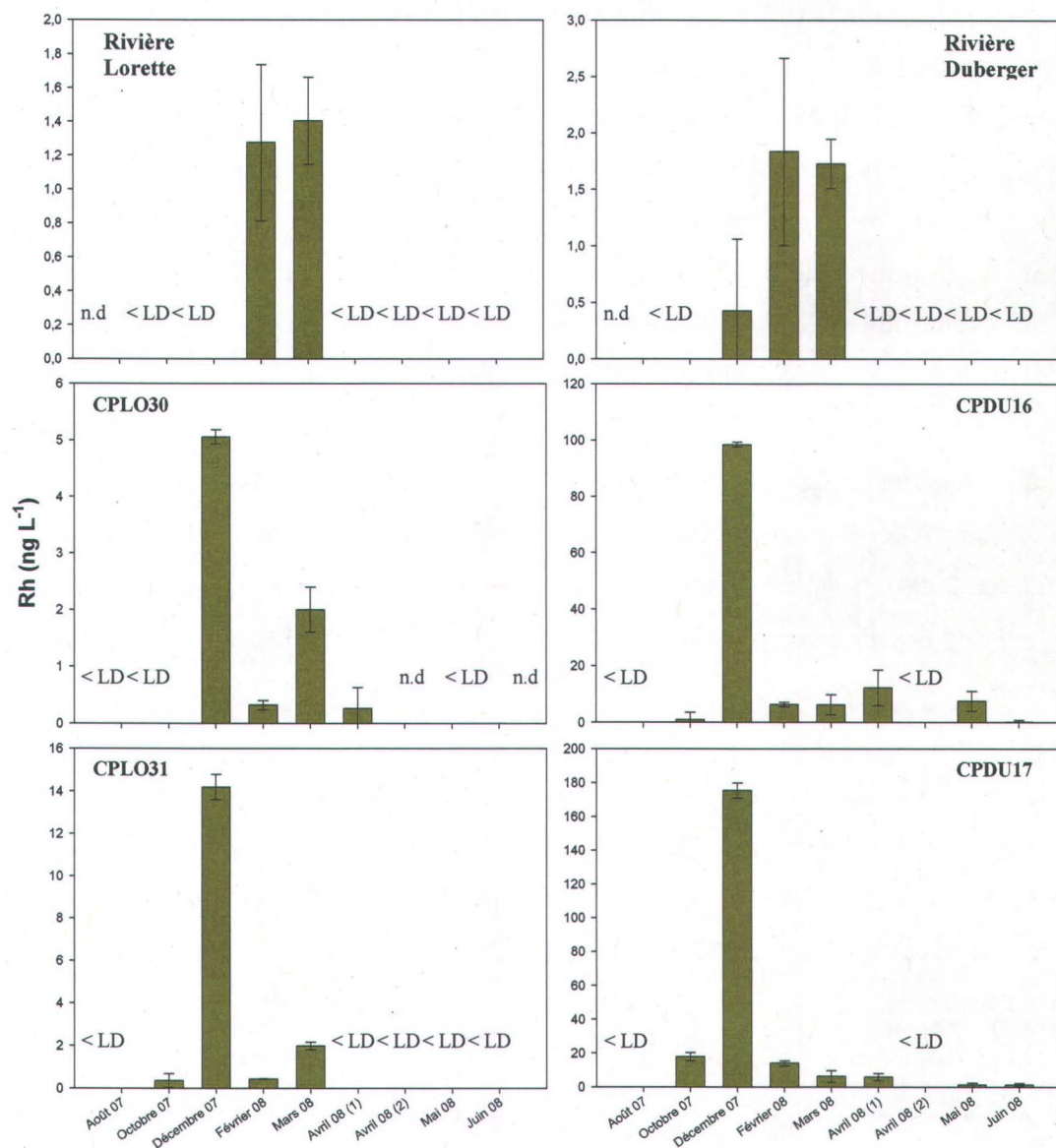


Figure 3.3 : Concentrations en Rh (ng L^{-1}) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008. (Les barres d'erreur représentent les écart-types sur la moyenne de trois mesures.) n.d: non disponible; <LD : sous la limite de détection ($0,1 \text{ ng L}^{-1}$).

De façon générale, pour les trois métaux, on observe une dilution marquée des concentrations dans les cours d'eau récepteurs comparativement aux échantillons prélevés dans les conduites pluviales. On constate aussi que la présence des ÉGP est plus importante au site de la rivière Duberger. Un nombre plus substantiel de voitures circulant à proximité pourrait en être la cause. En effet, le débit journalier sur le tronçon de

l'autoroute Félix-Leclerc (40) voisin de ce site d'échantillonnage est plus dense que celui situé près de la rivière Lorette (113 000 voitures j^{-1} contre 102 000). Une estimation de la ville de Québec (2007) de l'achalandage routier sur la rue Jean-Perrin, croisant la rivière Duberger, indique que de 4 000 à 6 000 voitures y circulent, alors que jusqu'à 10 000 véhicules enjambent la rivière Lorette via l'avenue St-Jean-Baptiste. Au total, il y a environ 10 000 voitures de plus par jour qui passent près du site de la rivière Duberger, ce qui pourrait constituer une partie de l'explication sur les différences des concentrations en ÉGP observées entre les deux sites. Outre la densité, les caractéristiques du trafic peuvent avoir un impact sur les quantités d'ÉGP relarguées; une route sur laquelle les voitures arrêtent et repartent fréquemment est susceptible de recevoir de plus grande quantité d'ÉGP qu'une route où les voitures roulent à vitesse constante (Fliegel et al., 2004; Ward et Dudding, 2004). Malheureusement, ce type d'informations sur les routes jouxtant les deux sites d'échantillonnage n'a pu être obtenu des instances gouvernementales concernées.

Pour les trois métaux, on remarque également une variabilité des concentrations au cours de l'année; certains mois, les ÉGP sont indétectables alors qu'à certains moments, par exemple, le Pd peut atteindre jusqu'à 800 ng L^{-1} . Cette variabilité, sur quelques mois, a déjà été observée dans la poussière de route par Schafer et al. (1999). Les précipitations semblent jouer un rôle dans les changements des teneurs en ÉGP retrouvées dans la poussière. En outre, une équipe de recherche anglaise a constaté une baisse des ÉGP sous forme particulaire lors des périodes de pluie, et des teneurs plus importantes au cours de périodes sèches, durant lesquelles les ÉGP s'accumulent en bordure des routes (Jarvis et al., 2001). Ces résultats ont par ailleurs été appuyés, plus récemment, par Whiteley (2005). Selon cet auteur, les ÉGP seraient tout simplement lessivés de la surface des routes par les eaux de pluie. Dans le cas qui nous occupe, d'autres facteurs influencent certainement le transport des ÉGP de la route vers les cours d'eau récepteurs (section 3.4). Limbeck et al. (2007) apportent quant à eux une explication complémentaire à ces fluctuations temporelles, en montrant que le taux d'émission des ÉGP peut varier dans le temps. Un échantillonnage quotidien de poussière en bordure de route leur a permis de constater que de grandes différences d'émission de métaux par les voitures pouvaient même se produire

entre deux jours consécutifs : par exemple, ils ont mesuré un taux d'émission de Pd de 15 ng véh⁻¹ km⁻¹ un mardi contre 33 ng véh⁻¹ km⁻¹ le lendemain. Ainsi, les concentrations mesurées lors d'échantillonnages ponctuels, séparés par une période de temps plus ou moins longue, comme que ce qui a été privilégié au cours de notre projet de recherche, ne doivent être considérées que comme des instantanées et non comme des valeurs représentatives en continu.

Lorsque l'on compare les concentrations du Pd par rapport à celles du Pt et du Rh, on voit immédiatement qu'elles sont plus importantes, tant du point de vue temporel que spatial. En effet, les concentrations en Pd se maintiennent au-dessus de celles des deux autres métaux tout au long de l'année et ce, aux deux sites d'échantillonnage. Certains auteurs ont observé des résultats similaires dans des échantillons de sols (Hooda et al., 2007; Morcelli et al., 2005; Cicchella et al., 2003) et d'air (Rauch et al., 2005a) en milieu urbain. Toutefois, selon plusieurs auteurs, le Pt serait présent en plus grandes concentrations dans le sol (Zereini et al., 2007; Fritsche et Meisel, 2004; Ely et al., 2001) et dans les sédiments (Sutherland et al., 2007; Terashima et al., 2002), ce qui est en accord avec l'idée que le Pt serait moins soluble et donc, moins susceptible d'être mobilisé de la matrice solide.

Différents éléments pourraient expliquer nos observations sur la présence plus importante du Pd dans les eaux échantillonnées. Tout d'abord, la quantité de Pd entrant dans la composition des convertisseurs catalytiques des voitures circulant dans la région de Québec, et donc, émise par ces dernières, pourrait être plus importante que celle du Pt et du Rh. Typiquement, on sait que la composante majeure de ces dispositifs est le Pt, suivi du Pd et du Rh (Barefoot, 1997). Cependant, la demande pour le Pd dans l'industrie automobile explose depuis la fin des années 90 et elle est maintenant sur un pied d'égalité avec le Pt (figure 1.3). Par ailleurs, il existe des catalyseurs ne contenant aucun Pt, ces derniers ne mettant à profit que les propriétés catalytiques du Pd et du Rh (Palacios et al., 2000; Moldovan et al., 1999). Il est alors plausible de penser que les dispositifs catalytiques dont sont munies les voitures circulant dans la région de Québec soient majoritairement composés de Pd et de Rh. Cependant, les fabricants ne divulguent pas les taux de Pt, Pd et Rh présents dans les catalyseurs afin de conserver un avantage

concurrentiel. De surcroît, ces taux sont modifiés régulièrement pour optimiser le fonctionnement et abaisser la température à laquelle le catalyseur commence à fonctionner. Cet abaissement est d'ailleurs obtenu par l'augmentation de la teneur en palladium (Amossé et Delbos, 2002). Si plus de Pd est émis par les voitures de la région et que ce dernier est plus facilement mobilisable, il est alors cohérent de mesurer des concentrations plus élevée de ce métal, comparativement au Pt et au Rh, dans les ruisseaux urbains de Québec.

La présence des ÉGP aux deux sites d'échantillonnage est intimement liée à la capacité de ces métaux à être mobilisés. Ainsi, le deuxième objectif du projet de recherche portait sur la caractérisation des entrées des ÉGP dans les eaux de surface. Plus précisément, nous voulions voir si les concentrations en chlorures dans l'eau pouvaient être reliées aux concentrations en ÉGP. La section 3.4 traite plus spécifiquement de cette relation. Avant cela, il importe de jeter un œil sur la présence des chlorures seuls aux deux sites d'échantillonnage.

3.2.2 Concentrations en chlorures

La figure 3.4 présente les résultats des analyses de chlorures aux sites des rivières Lorette et Duberger. L'eau prélevée des rivières Lorette et Duberger montre une gamme de concentrations similaires, variant de $26 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ à $298 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ et de $45 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ à $276 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$, respectivement. D'autre part, alors que les conduites pluviales CPLO30 et CPLO31 sont deux fois plus concentrées que la Lorette en chlorures ($23 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ à $758 \pm 8 \text{ mg L}^{-1}$ et $7 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ à $756 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$), CPDU16 et CPDU17 ($28 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ à $1545 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$ et $98 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ à $1193 \pm 15 \text{ mg L}^{-1}$) présentent des concentrations de quatre à six fois supérieures à celles retrouvées dans la rivière Duberger.

De façon générale, on voit que les concentrations fluctuent tout au long de l'année et semblent suivre un cycle saisonnier; la variation de l'apport en Cl, c'est-à-dire la variation d'épandage de sels de voirie, en est probablement l'explication (section 3.3.2). Toutefois,

ni Transport Québec ni la ville de Québec ne compilent de données sur les quantités de sels de voirie réellement utilisées au cours d'une année, seules les quantités achetées sont notées. De tels cycles de la salinité des cours d'eau, dus à l'épandage de sels de voirie, ont également été observés dans des lacs situés en milieu urbain (Novotny et al., 2008). Les ions chlorures étant hautement solubles et peu susceptibles d'être captés par les particules de sol, elles-mêmes chargées négativement, ils sont donc destinés à rejoindre ultimement les eaux de surface.

Bien que l'évaluation du risque que peuvent poser les sels de voirie ne soit pas, *a priori*, un des objectifs de cette étude, il est intéressant de comparer les résultats que nous avons obtenus avec ceux présentés dans des publications sur la toxicité de ces contaminants. D'abord, deux études sur les effets toxiques des chlorures sur différentes espèces d'amphibiens ont montré que certaines sont tolérantes à de grandes concentrations de chlorures (allant jusqu'à 4 000 mg L⁻¹) lors de tests de toxicité aigue, alors que leurs œufs peuvent être sensibles à des concentrations beaucoup plus faibles (de 145 à 945 mg L⁻¹) (Collins et Russell, 2009; Karkaker et Ruthig, 2009). Nos résultats se situent à l'intérieur de cette gamme de concentrations en chlorures aux deux sites que nous avons échantillonnés à différentes périodes de l'année et ce, tant dans les conduites pluviales que dans les rivières. De plus, dans leur rapport d'évaluation sur les sels de voirie (2001), Environnement Canada et Santé Canada estiment que 10 % des espèces aquatiques seraient touchées (concentration létale moyenne) par une exposition chronique à des concentrations en chlorures d'environ 240 mg L⁻¹. Ce seuil a été dépassé en mars dans nos deux rivières.

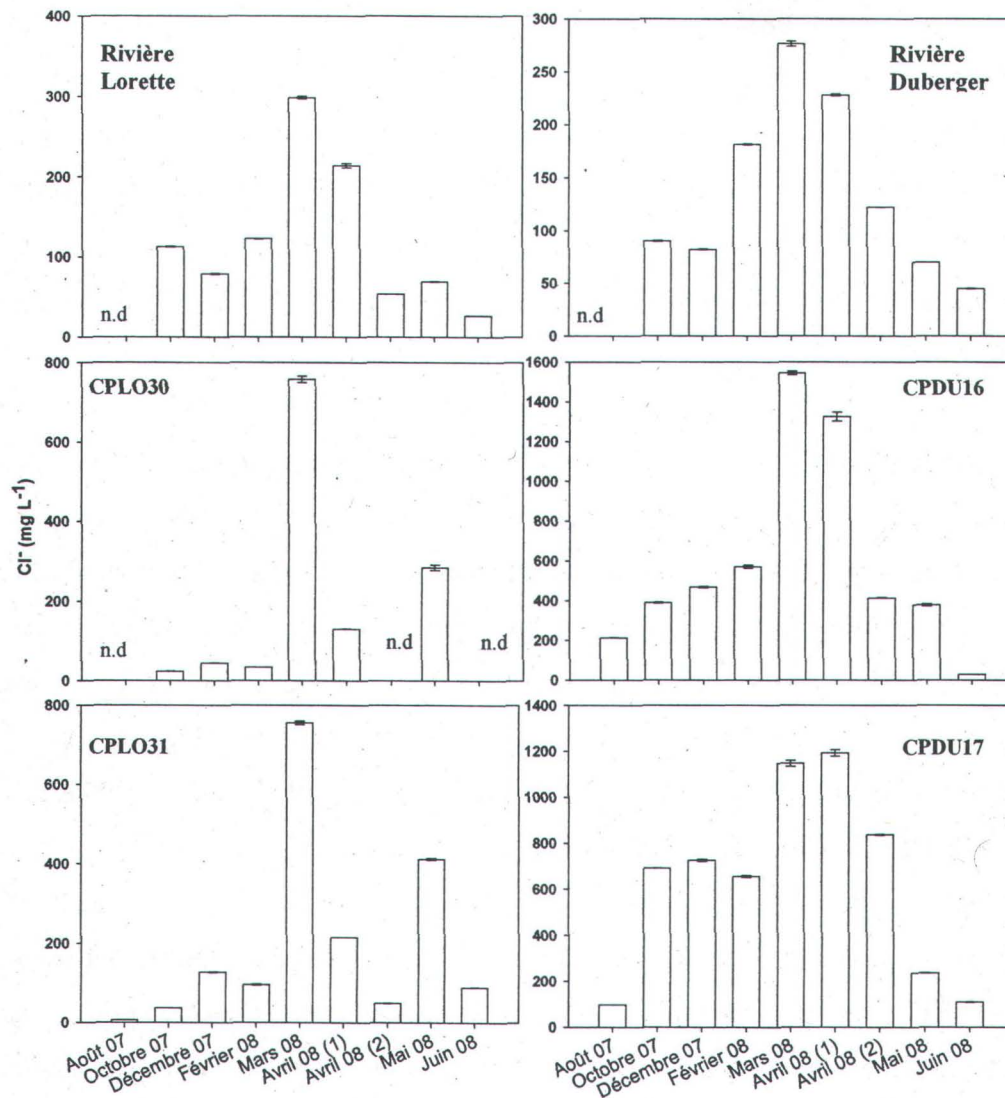


Figure 3.4 : Concentrations de Cl⁻ (mg L⁻¹) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008. (Les barres d'erreur représentent les écart-types sur la moyenne de trois mesures.). n.d: donnée non disponible.

3.2.3 Concentrations en cations majeurs

Les cations majeurs (Na, K, Ca et Mg) sont présents naturellement dans les eaux de surface et souterraines. Principalement issus de l'érosion de la croûte terrestre, ces cations sont présents en concentrations variables selon le type de roche sur lequel reposent les

cours d'eau (Bricker et Jones, 1994). Les tableaux 3.3 et 3.4 résument les résultats des concentrations en cations majeurs obtenus pour les deux sites d'échantillonnage.

Tableau 3.3 : Concentrations et écart-type (σ) en Na, K, Ca et Mg (mg L^{-1}) retrouvées dans la rivière Lorette et dans les conduites pluviales CPLO30 et CPLO31, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008.

Rivière Lorette								
	Na	σ	K	σ	Ca	σ	Mg	σ
	(mg L^{-1})		(mg L^{-1})		(mg L^{-1})		(mg L^{-1})	
Août 07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Octobre 07	57,9	0,9	2,6	<0,1	51,1	0,7	6,6	0,1
Décembre 07	44,4	0,7	2,0	<0,1	45,7	0,9	6,5	0,1
Février 08	65,0	0,8	2,2	<0,1	45,3	0,7	6,3	0,1
Mars 08	160,0	0,6	2,9	<0,1	48,8	0,3	6,2	<0,1
Avril 08 (1)	111,4	1,7	3,0	0,1	46,9	1,4	5,9	0,2
Avril 08 (2)	28,8	0,1	1,9	<0,1	24,7	0,2	3,4	0,1
Mai 08	37,9	1,0	1,5	<0,1	28,8	0,8	3,6	0,1
Juin 08	18,1	1,7	1,9	0,4	25,5	3,3	3,5	0,7
CPLO30								
Août 07	1,0	<0,1	0,3	<0,1	9,1	0,7	0,4	<0,1
Octobre 07	12,6	0,2	1,4	<0,1	28,2	0,6	5,7	0,1
Décembre 07	24,0	0,2	1,4	<0,1	27,9	0,3	5,6	0,1
Février 08	17,5	0,2	0,7	<0,1	12,8	0,2	1,2	<0,1
Mars 08	431,7	1,5	4,6	0,4	25,6	3,4	1,1	0,4
Avril 08 (1)	78,7	0,6	1,6	<0,1	15,8	0,1	1,0	<0,1
Avril 08 (2)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mai 08	157,1	1,9	3,9	<0,1	72,5	1,1	12,6	0,2
Juin 08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CPLO31								
Août 07	4,0	0,2	0,6	<0,1	7,8	0,5	0,5	<0,1
Octobre 07	22,4	0,7	1,9	<0,1	30,9	0,9	6,6	0,2
Décembre 07	69,6	3,9	3,0	0,2	38,6	2,0	7,6	0,4
Février 08	53,0	0,4	1,3	<0,1	19,7	0,1	2,3	<0,1
Mars 08	425,2	6,3	5,7	0,1	25,6	1,8	1,1	0,2
Avril 08 (1)	120,4	3,5	2,4	0,1	24,8	1,1	2,2	0,1
Avril 08 (2)	190,6	1,2	4,9	<0,1	62,8	1,5	9,8	0,1
Mai 08	223,8	1,1	5,4	0,1	67,4	0,4	13,2	0,1
Juin 08	60,1	0,1	2,9	<0,1	29,8	<0,1	3,8	<0,1

Tableau 3.4 : Concentrations et écart-type (σ) de Na, K, Ca et Mg (mg L^{-1}) retrouvées dans la rivière Duberger et dans les conduites pluviales CPDU16 et CPDU17, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008.

Rivière Duberger								
	Na	σ	K	σ	Ca	σ	Mg	σ
	(mg L^{-1})		(mg L^{-1})		(mg L^{-1})		(mg L^{-1})	
Août 07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Octobre 07	50,3	1,3	2,4	0,1	52,5	1,4	6,5	0,2
Décembre 07	47,1	0,2	1,9	<0,1	48,1	0,1	6,2	<0,1
Février 08	110,8	1,1	2,0	<0,1	47,9	0,3	5,8	<0,1
Mars 08	151,4	2,8	2,5	0,1	45,8	0,9	5,2	0,1
Avril 08 (1)	121,2	0,6	2,6	<0,1	51,1	0,4	5,8	<0,1
Avril 08 (2)	67,4	0,4	1,9	<0,1	36,2	0,2	3,9	<0,1
Mai 08	38,5	<0,1	1,3	<0,1	28,4	0,1	3,2	<0,1
Juin 08	28,5	0,5	1,7	<0,1	35,4	0,6	4,0	0,1
CPDU16								
Août 07	123,6	2,3	2,6	0,1	49,3	1,3	9,2	0,2
Octobre 07	260,3	5,2	6,9	0,1	141,7	3,0	35,8	0,7
Décembre 07	310,0	0,4	6,5	<0,1	138,1	<0,1	34,3	<0,1
Février 08	293,4	1,2	5,2	<0,1	91,2	0,2	18,2	<0,1
Mars 08	810,6	4,8	10,4	0,2	180,5	2,0	34,6	0,3
Avril 08 (1)	694,3	13,9	9,0	0,2	157,6	3,0	33,1	0,6
Avril 08 (2)	235,4	0,6	4,6	<0,1	113,5	0,2	31,7	0,1
Mai 08	220,5	2,0	4,6	0,1	125,1	1,1	33,9	0,2
Juin 08	20,2	<0,1	0,9	<0,1	20,4	0,1	2,9	<0,1
CPDU17								
Août 07	51,9	0,3	1,9	<0,1	31,3	0,1	5,2	<0,1
Octobre 07	385,9	6,6	10,7	0,1	157,4	2,7	41,1	0,7
Décembre 07	408,5	7,7	9,9	0,2	166,7	3,1	43,8	0,8
Février 08	323,9	2,6	7,0	<0,1	131,8	1,8	33,2	0,5
Mars 08	585,5	7,5	9,8	0,2	164,0	2,4	36,6	0,5
Avril 08 (1)	618,9	8,2	8,8	0,1	133,0	1,1	18,5	0,2
Avril 08 (2)	446,5	4,3	6,0	0,1	92,2	1,3	17,2	0,2
Mai 08	135,4	1,0	3,3	<0,1	62,1	0,2	12,2	0,1
Juin 08	67,5	0,2	2,3	<0,1	44,9	0,2	7,9	<0,1

3.2.4 Autres paramètres physicochimiques

En plus de prélever des échantillons d'eau pour l'analyse des ÉGP (ainsi que quelques autres métaux ; voir annexe 6.3), des chlorures et des cations majeurs, certains paramètres physicochimiques des cours d'eau étudiés ont été mesurés tels que le pH, l'oxygène dissous, la conductivité et la température. Les résultats ont été colligés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : pH, oxygène dissous, conductivité et température des rivières Lorette et Duberger et des conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17. n.d: données non disponibles.

Rivière Lorette					Rivière Duberger				
	pH	O ₂ diss. (%)	Cond. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	T° (°C)		pH	O ₂ diss. (%)	Cond. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	T° (°C)
août-07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	août-07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
oct-07	8,45	105,5	551	11,3	oct-07	8,8	103,2	496	11,4
déc-07	7,71	103,4	339	1,6	déc-07	7,81	106,9	348	1,7
févr-08	7,74	98,7	434	2,4	févr-08	8,1	101,6	555	1,2
mars-08	7,67	101,2	632	1,5	mars-08	7,99	101,1	1199	1,5
Avril 08 (1)	7,77	99,8	657	2,6	Avril 08 (1)	7,94	100,6	1275	2,7
Avril 08 (2)	7,61	98,6	342	2,5	Avril 08 (2)	7,9	103,2	498	3,5
mai-08	7,79	102,4	376	4,5	mai-08	8,05	99,4	387	3,3
juin-08	8	101,8	243	7,8	juin-08	8,22	100,6	324	5,8
CPLO30					CPDU16				
août-07	8,16	97,1	26	18,3	août-07	7,65	88,5	1041	17,6
oct-07	8,03	95,6	258	16	oct-07	8,05	92,5	1932	12,8
déc-07	7,93	105,7	236	5	déc-07	7,9	104,4	1589	2,7
févr-08	7,71	96,3	130	4	févr-08	7,91	95,5	1440	4
mars-08	8,51	98,6	1987	2,4	mars-08	7,66	96,5	3540	3,7
Avril 08 (1)	8,11	99,5	657	4,5	Avril 08 (1)	7,52	97,6	2679	4,3
Avril 08 (2)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Avril 08 (2)	7,75	95,4	1439	4,8
mai-08	7,4	102,1	989	9,9	mai-08	7,8	95,6	1390	8,1
juin-08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	juin-08	7,8	98,5	286	7,9
CPLO31					CPDU17				
août-07	7,8	96,2	93	18,9	août-07	7,16	82	619	17,9
oct-07	7,99	104,6	349	17,4	oct-07	8,24	95,2	2679	13,2
déc-07	7,94	101,9	473	7,9	déc-07	7,36	106,3	2043	3,2
févr-08	7,7	81,7	343	8,2	févr-08	8,16	100,9	1797	4,6
mars-08	8,9	90,4	2017	5,6	mars-08	7,93	96,8	3103	4,9
Avril 08 (1)	8,15	97,4	876	4,6	Avril 08 (1)	7,63	97,6	3027	5,2
Avril 08 (2)	7,53	101,4	498	5,2	Avril 08 (2)	7,7	97,7	2119	5,6
mai-08	7,46	99,7	967	5,9	mai-08	7,84	95,8	830	6,5
juin-08	7,72	99,5	674	10,1	juin-08	7,72	99,3	798	8,6

3.3 Relation entre les chlorures et le sodium

En plus de l'érosion, les cations majeurs peuvent aussi provenir de la dissociation des sels de chlorures (NaCl, KCl, CaCl₂ et MgCl₂) servant au déglacage des routes durant la saison hivernale. Si tel était le cas, on pourrait s'attendre à voir une variation dans les concentrations observées en raison des taux d'épandage de sels de voirie changeant, ces derniers étant soumis aux aléas des conditions météorologiques. En regardant de plus près les données des tableaux 3.4 et 3.5, on constate, qu'effectivement, les concentrations varient au cours de l'année. Ceci est conforme aux informations provenant du ministère des Transports et de la ville de Québec nous indiquant que le fondant majeur utilisé sur le territoire qui nous intéresse est le NaCl(s). Ainsi, les fluctuations de potassium, de calcium et de magnésium sont probablement causées par un lessivage saisonnier plus ou moins important selon l'ampleur du ruissellement généré par les variations de précipitation et la fonte du couvert nival.

En mettant sous forme de graphique les concentrations de Na en fonction des concentrations de Cl, il apparaît clair que ces ions sont reliés (figure 3.5). La moyenne des rapports stœchiométriques obtenus est de 1:1,13 (Na:Cl), ce rapport est légèrement inférieur à celui attendu (1:1) mais suffisamment proche pour qu'on puisse affirmer que ces ions ont assurément une source commune, soit le NaCl(s) de déglacage, corroborant ainsi les informations que nous tenions des instances gouvernementales. L'excès de Cl proviendrait des autres sels (KCl, CaCl₂ et MgCl₂) présents dans les déglacants en plus des niveaux de base de ces rivières.

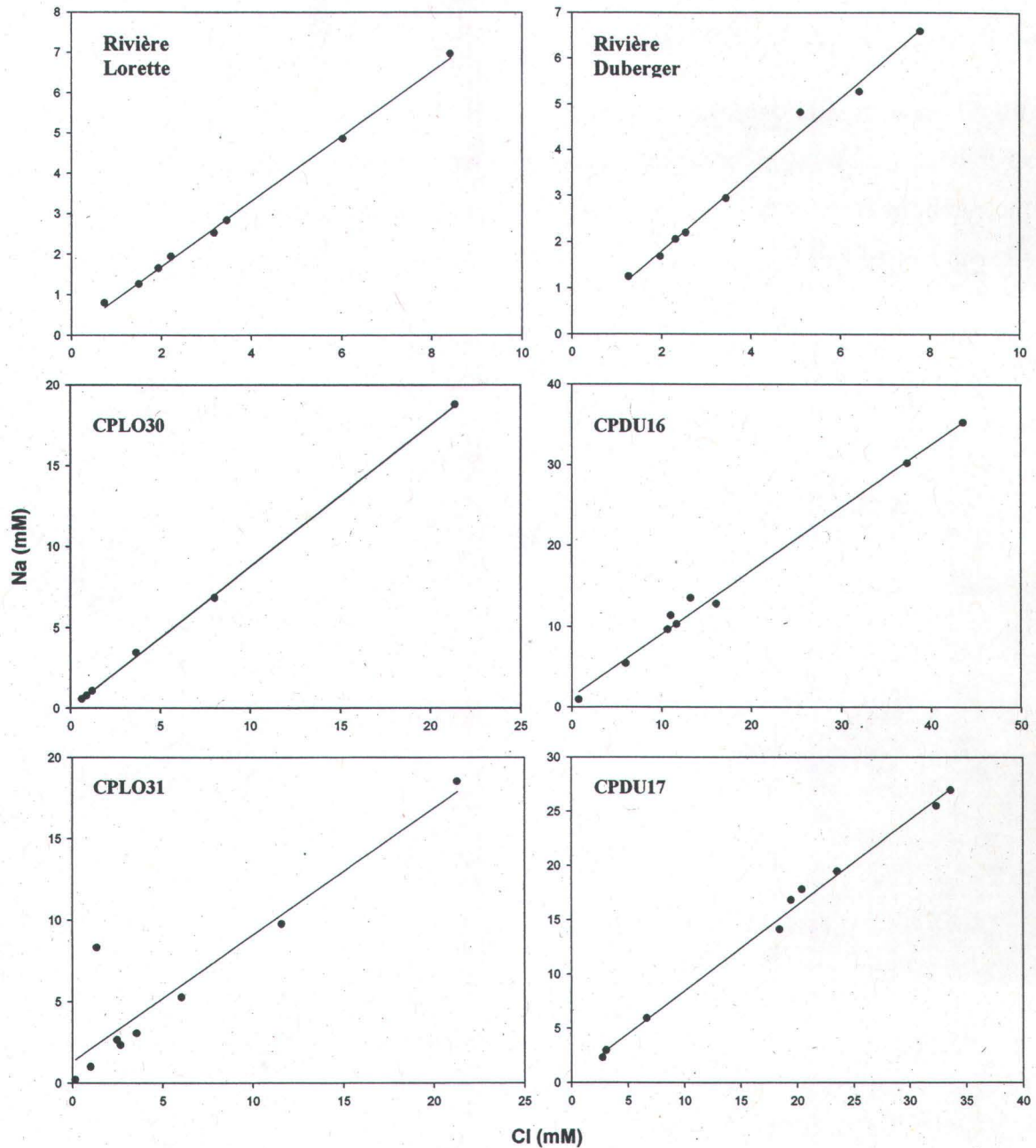


Figure 3.5 : Concentrations de Na (mM) en fonction des concentrations en Cl (mM) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17.

3.4 Relation entre les chlorures et les ÉGP

Afin de répondre à la question en lien avec le deuxième objectif de notre projet, soit la recherche d'une relation entre les concentrations en chlorures (section 3.2.2) et les concentrations en ÉGP (section 3.2.1), nous avons fait des régressions linéaires entre ces deux paramètres. Les figures 3.6 à 3.8 présentent ces résultats sous forme de graphiques.

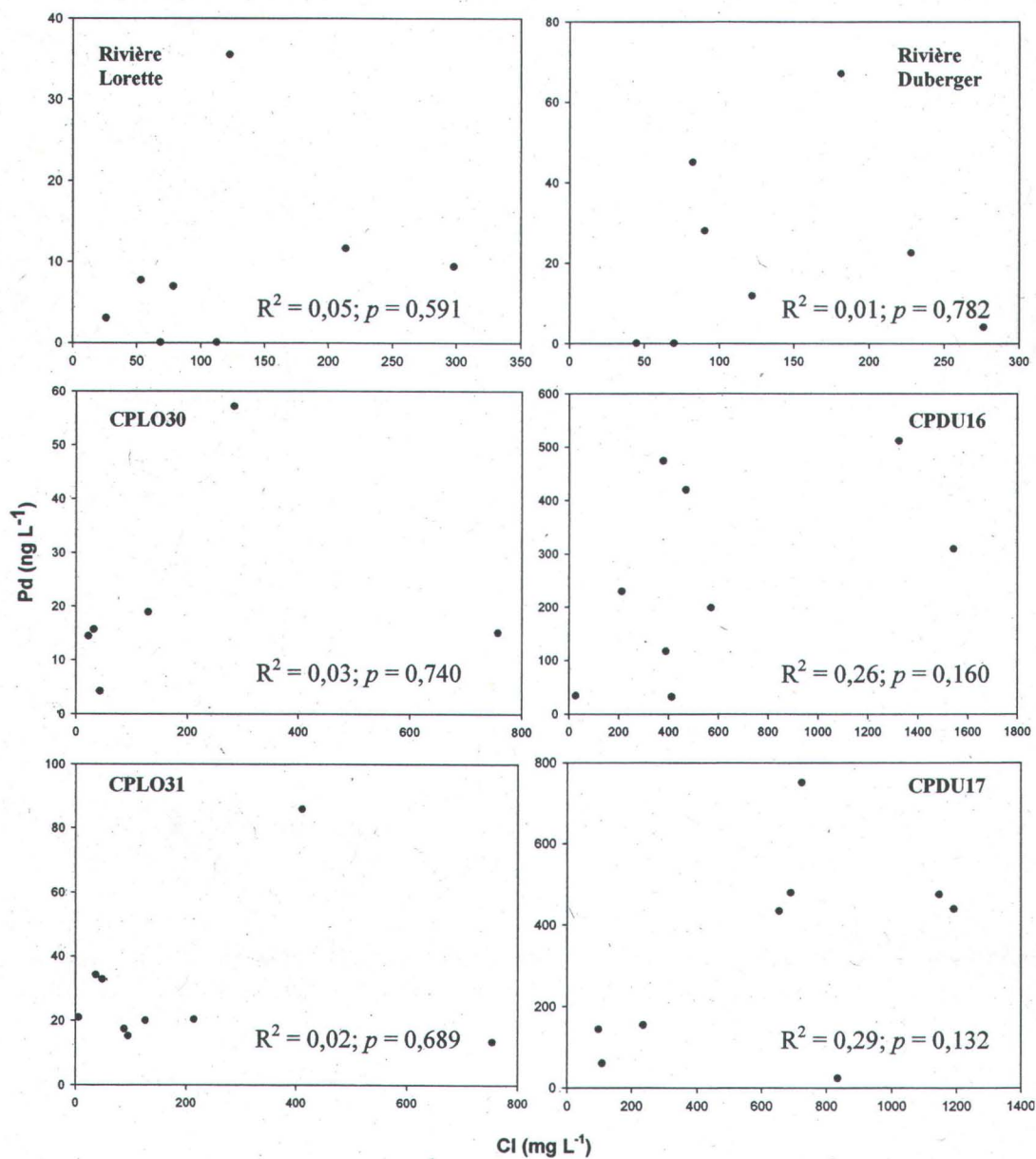


Figure 3.6 : Concentrations en Pd (ng L⁻¹) en fonction des chlorures (mg L⁻¹) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17.

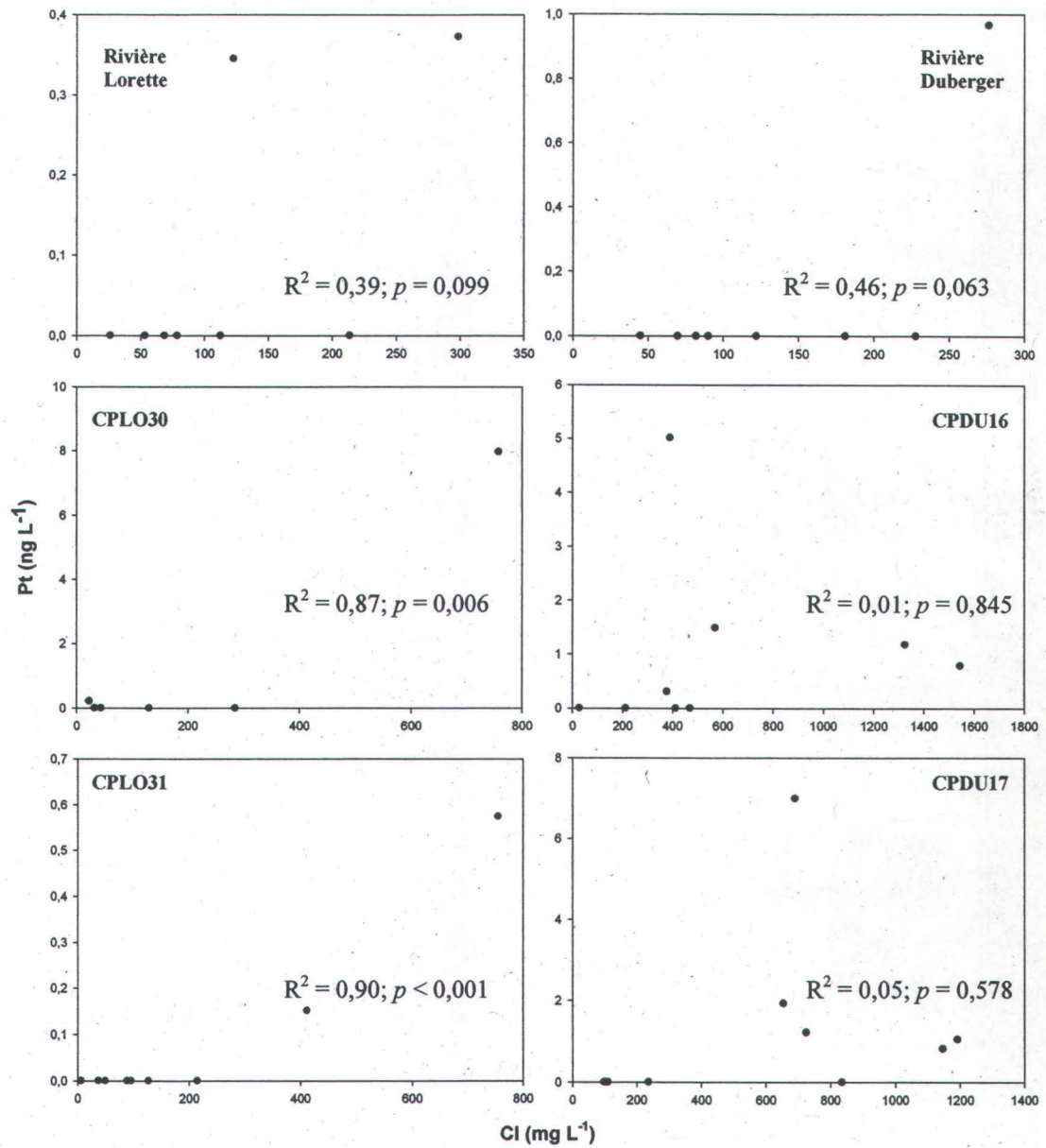


Figure 3.7 : Concentrations en Pt (ng L^{-1}) en fonction des chlorures (mg L^{-1}) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17.

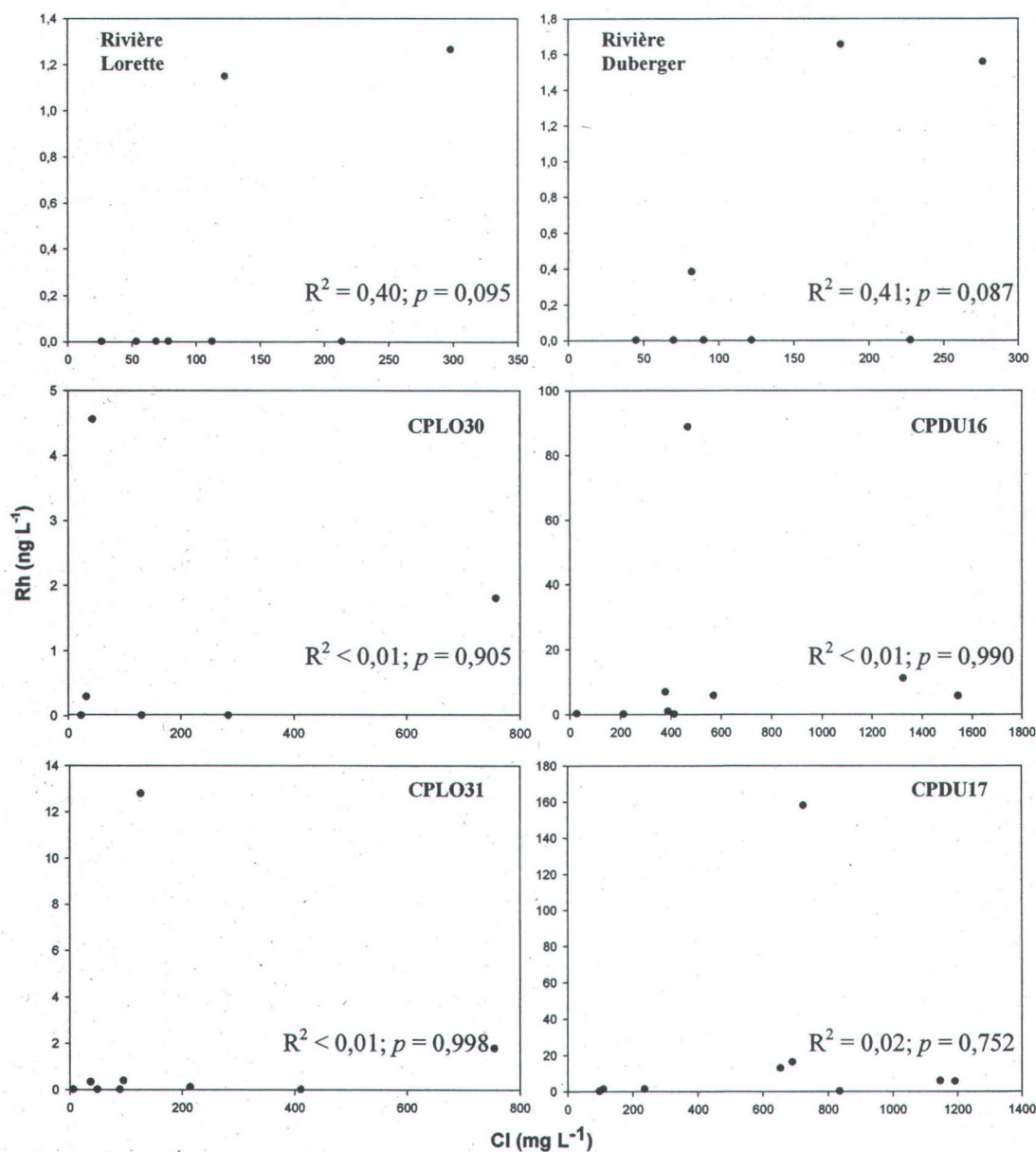


Figure 3.8 : Concentrations en Rh (ng L⁻¹) en fonction des chlorures (mg L⁻¹) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17.

Les coefficients de corrélation obtenus montrent que le lien entre la présence des chlorures et celle des ÉGP dans l'eau des rivières et des conduites pluviales échantillonnées est certainement plus complexe que la prise en compte de ces deux seules variables. Notre étude de terrain aurait probablement gagné à prendre en compte une multitude d'autres

paramètres afin de dresser un portrait plus global des entrées de ces métaux dans les deux cours d'eau visés. Les chlorures seuls se sont avérés impuissants à expliquer les concentrations mesurées ainsi que la variabilité temporelle et spatiale observée dans l'eau des rivières et des conduites pluviales. Il est à noter que la fonte du couvert nival amène de grandes quantités d'eau supplémentaires dans les égouts pluviaux et les cours d'eau, provoquant ainsi une dilution de tous les solutés, dont les ÉGP, présents dans les écosystèmes aquatiques. Ce phénomène aux effets opposés peut donc rendre difficile l'étude de la relation entre les chlorures et la mobilisation des ÉGP.

La complexation des ÉGP par d'autres ligands, inorganiques ou organiques, présents dans l'environnement, pourrait aussi jouer un rôle dans la mobilité de ces métaux. De plus, il est fort possible que le Pd, le Pt et le Rh adoptent des comportements différents selon la nature des ligands en présence et la variation de certains paramètres physicochimiques tels que le pH et le potentiel oxydo-réducteur du milieu. C'est en utilisant un modèle thermodynamique, que l'équipe de Colombo et al. (2008) a suggéré que la mobilisation des ÉGP pouvait être influencée par plusieurs ligands inorganiques communément retrouvés dans l'environnement. Par exemple, un milieu oxygéné, comme l'eau d'une rivière ou d'une conduite pluviale, serait propice à la formation de complexes hydroxylés ($\text{Pt}(\text{OH})_2$, $\text{Pd}(\text{OH})_2$, $\text{Rh}(\text{OH})_3$). Certains auteurs soupçonnent également que la matière organique puisse participer à la mobilisation des ÉGP (section 1.2.3.2). Ces observations sont d'autant plus intéressantes que les sels de voirie (NaCl), augmenterait la capacité de mobilisation de la matière organique dans les sols (Amrheln et al., 1992).

Finalement, le ruissellement des chlorures et des métaux, des routes vers les écosystèmes aquatiques, peut être influencé par d'autres facteurs, tels qu'identifiés par Scott (1981) : la longueur des routes principales traitées et drainées, la quantité de sels épandue avant la période de dégel, le profil de drainage et la topographie des routes, le débit des eaux réceptrices, le niveau d'urbanisation, le rythme d'élévation de la température au-dessus du point de congélation et la durée de cette période de réchauffement, ainsi que les précipitations. Le type de sol et le couvert végétal seraient aussi à considérer.

1

4. TOXICITÉ : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le troisième objectif de ce projet de recherche visait à évaluer les effets d'une exposition chronique aux ÉGP chez l'algue d'eau douce *C. reinhardtii*. Le palladium présente le risque le plus préoccupant, étant donné sa propension à être mobilisé de façon préférentielle en comparaison du Pt et du Rh (Whiteley et Murray, 2005; Zimmermann et al., 2005; Rauch et al., 2004a). Des différences statistiques dans les ratios Pt/Pd et Pd/Rh observés dans les sédiments d'un bassin de drainage jouxtant une autoroute, ont montré que les échantillons semblent s'enrichir en Pd plus le point de prélèvement est bas dans la pente du bassin (Whiteley et Murray, 2005). Bien que nos résultats sur la présence des ÉGP dans deux écosystèmes aquatiques ne nous permettent pas de conclure sur la mobilisation préférentielle du Pd, nos observations révèlent cependant des concentrations plus importantes de Pd dans les échantillons d'eau (Chapitre 3). Ainsi, nous avons privilégié une étude plus exhaustive de la toxicité du Pd. Le Pt et le Rh ont donc été étudiés de façon plus succincte dans une perspective de comparaison avec le Pd.

4.1 Cas du palladium

4.1.1 Choix de la verrerie

Comme les tests de toxicité en lot sont statiques (i.e. le milieu n'est pas renouvelé en cours d'expérience), il importait de minimiser l'adsorption du Pd aux parois de la verrerie par un choix judicieux de cette dernière. Nous avons procédé à un test préliminaire avec des contenants faits de différents types de matériau, soit le téflon (polytétrafluoroéthylène), le pyrex et le polycarbonate. Le suivi du Pd dans le milieu de culture MHSM-1, sans les algues, a permis de mesurer la moyenne des concentrations de métal restant en solution tout au long des 96 h que dure le test de toxicité. Ces résultats sont exprimés en pourcentage de métal restant et sont présentés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : % Pd restant en solution en fonction du type de contenant.

Type de contenant	% Pd restant (moyenne \pm écart-type)
Pyrex	42 \pm 7
Polycarbonate	45 \pm 8
Téflon	53 \pm 24

Tous les contenants montrant des pertes sensiblement du même ordre, malgré une variabilité plus grande avec le téflon, nous avons décidé d'utiliser le polycarbonate, un matériau largement utilisé au sein de notre laboratoire pour les expériences de toxicité. Cobelo-Garcia et al. (2007) ont également étudié le comportement des ÉGP selon la composition synthétique des contenants utilisés. Leurs résultats indiquent que le verre borosilicaté et le téflon tendent à moins adsorber ces métaux que le polypropylène (PP) et le polyéthylène de basse densité (LDPE). Les auteurs ont aussi montré que non seulement le type de contenant utilisé peut influencer l'ampleur des pertes en ÉGP mais également la composition du milieu étudié (pertes de 40-90 % de Pd dans l'eau Milli-Q contre 10-50 % dans l'eau de rivière). Ces résultats s'expliquent par la complexation accrue de Pd dans une eau naturelle, diminuant ainsi la réactivité de l'ion Pd²⁺ avec la surface des flacons. Lors de futures expériences de toxicité avec les ÉGP, un traitement préalable des fioles d'exposition avec les métaux testés pourrait aider à diminuer l'ampleur des pertes observées.

4.1.2 Calculs de spéciation du Pd dans les milieux d'exposition

Tel que mentionné à la section 1.3, les constantes d'équilibre permettant de déterminer la spéciation des ÉGP dans les milieux d'exposition sont peu connues. La version 4.6 du logiciel MINEQL+ utilisée par notre équipe n'a, par ailleurs, aucune donnée relative à ces métaux dans son répertoire de données. Cependant, il a été possible de trouver quelques constantes d'équilibre pour certains complexes de Pd (tableau 4.2).

Tableau 4.2 : Constantes de formation de quelques complexes de Pd.

Complexes de Pd	Constantes de formation (log β)	Distribution des complexes de Pd dans le milieu d'exposition (%)
Pd^{2+}	-	<0,1%
PdCl^+	6,1	<0,1%
PdCl_2^0	10,7	<0,1%
PdCl_3^-	13,1	<0,1%
PdCl_4^{2-}	15,7	<0,1%
PdEDTA^{2-}	27,32	79,4
PdOH^+	-1,6	<0,1%
Pd(OH)_2^0	-1,5	20,6

Ces valeurs sont issues des bases de données suivantes : NIST Standard Reference Database 46 Version 8.0 et The IUPAC Stability Constants Database. La distribution des espèces de Pd dans le milieu d'exposition montre que près de 80 % du Pd est lié à l'EDTA et 20 % aux ions hydroxyles (tableau 4.2). Quant au Pt et au Rh, les quelques constantes trouvées dans ces bases de données n'étaient pas utilisables car les conditions (force ionique > 0,5) dans lesquelles elles ont été déterminées étaient incompatibles avec le milieu choisi pour la présente étude, ce qui ne nous permet pas de déterminer la spéciation de ces métaux dans nos milieux.

En effectuant des calculs de spéciation du Pd dans le milieu d'exposition choisi pour les expériences de toxicité, nous avons rapidement constaté que la proportion de Pd libre était très faible. Dans notre gamme de concentrations de Pd total, la concentration en Pd^{2+} était de l'ordre de l'attomol par litre (aM ou 10^{-18} M) et du zeptomol par litre (zM ou 10^{-21} M). Par ailleurs, nous avons maintenu les conditions d'exposition constantes lors de nos expériences de sorte que la spéciation de nos métaux n'a pas varié (concentrations des ligands constantes). Ainsi, les expériences de toxicité ont plutôt été menées en considérant

les concentrations totales nominales ou mesurées de Pd en solution en fonction du temps ainsi que les quotas intracellulaires, c'est-à-dire les teneurs en Pd à l'intérieur des cellules.

Bien que les concentrations nominales puissent constituer un premier pas dans l'étude de la toxicité d'un métal, il est essentiel de considérer les concentrations en ions libres pour l'étude des effets toxiques d'un métal (Twiss et al., 2001). En effet, le modèle de l'ion libre prédit que la réponse biologique d'un organisme vivant (prise en charge et toxicité), exposé à un métal en solution, sera directement proportionnelle à l'activité de l'ion libre de ce métal (M^{2+}) (Morel, 1983). Ce modèle permet de prédire la prise en charge et la toxicité de plusieurs métaux chez les organismes aquatiques, incluant l'algue verte *C. reinhardtii* (Kola et Wilkinson, 2005; Slaveykova et Wilkinson, 2005; Campbell et al., 2002). Nous n'avons toutefois pas tenté de confirmer l'applicabilité du modèle de l'ion libre à la toxicité du Pd. Ceci pourrait être fait, par exemple, en faisant varier la concentration de Pd^{2+} libre dans les solutions d'exposition par un ajout croissant de ligand.

4.1.3 Courbes de croissance de *C. reinhardtii* à différentes concentrations de Pd nominales

Afin de déterminer quelle gamme de concentrations en Pd pourrait engendrer un effet toxique chez *C. reinhardtii*, une expérience préliminaire testant une seule concentration, soit $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (940 nM), a été réalisée. Nous avons ainsi constaté que la toxicité de ce métal ne pourrait être étudiée qu'en deçà de cette concentration, étant donné l'absence de croissance algale à $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (résultats non montrés). À partir de ce résultat, nous avons choisi de tester une dizaine de concentrations de Pd nominales : 0.1, 1, 10, 13, 17, 20, 30, 40, 50 et $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (i.e. 1, 9, 94, 122, 160, 188, 282, 376, 470 et 940 nM). Les courbes de croissance obtenues lors de ces expériences de toxicité sont présentées à la figure 4.1.

La toxicité du Pd semble se manifester à partir de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (94 nM), la densité cellulaire des algues exposées à cette concentration étant significativement différente de celle du témoin après 24 h d'exposition ($p < 0,001$). Cependant, cette différence s'amointrit dans les heures suivantes de telle sorte que tous les traitements allant de 0.1 à $13 \mu\text{g L}^{-1}$ sont

identiques aux témoins à $t = 36$ h. À ce moment, les algues exposées aux concentrations supérieures n'ont pas commencé à se diviser.

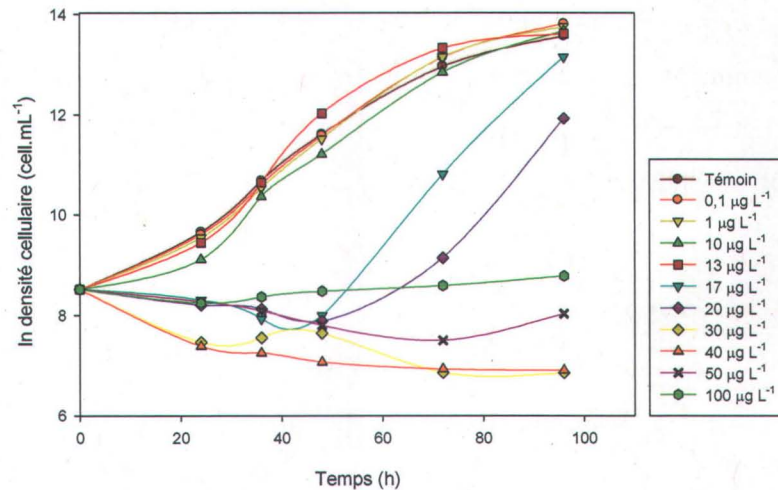


Figure 4.1 : Courbes de croissance de *C. reinhardtii* en fonction des concentrations nominales de Pd. (Les barres d'erreur ont été omises par soucis de clarté).

C'est seulement deux jours après le début du test que les algues exposées aux concentrations 17 et 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ commencent à croître de façon exponentielle et, qu'à $t = 72$ hres, leurs densités est significativement différentes des cellules soumises aux concentrations plus élevées; alors que les algues témoin et celles exposées aux traitements allant jusqu'à 13 $\mu\text{g L}^{-1}$ entrent dans leur phase stationnaire. Profitant des éléments nutritifs toujours en solution, ces cellules algales (traitements de 17 et 20 $\mu\text{g L}^{-1}$) n'ont, par ailleurs, toujours pas atteint leur état stationnaire au moment de mettre un terme à l'expérience. Leur densité cellulaire est significativement inférieure à celle du témoin avec des rendements relatifs (densité cellulaire des algues exposées à une concentration de Pd donnée ρ divisée par la densité cellulaire des algues témoins ρ_0) de 59 et 18 %, respectivement ($p = 0,001$). On peut voir également que les concentrations nominales allant de 30 à 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ semblent trop importantes pour permettre la division de *C.*

reinhardtii puisqu'aucune croissance n'a été observée au cours du test de toxicité pour ces traitements.

Ces résultats nous ont donné une idée plus précise de la toxicité du palladium chez cette algue verte. La réponse toxique semblait donc être étroitement circonscrite entre les concentrations nominales 10 et 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. C'est en traçant la courbe dose-réponse que nous avons pu déterminer précisément la CE_{50} (concentration effective diminuant la croissance de 50 % par rapport à une culture témoin) du Pd chez *C. reinhardtii* (section 4.1.4).

4.1.4 Effet toxique du Pd en fonction des concentrations nominales

En calculant la pente des courbes de croissance dans l'intervalle de temps 24 à 48 h, il a été possible d'obtenir le taux maximal de croissance algale, c'est-à-dire, le nombre de division cellulaire par jour pendant la phase exponentielle de croissance. Ces taux de croissance ont ensuite été portés en graphique en fonction des concentrations nominales de Pd. La courbe dose-réponse obtenue est présentée à la figure 4.2.

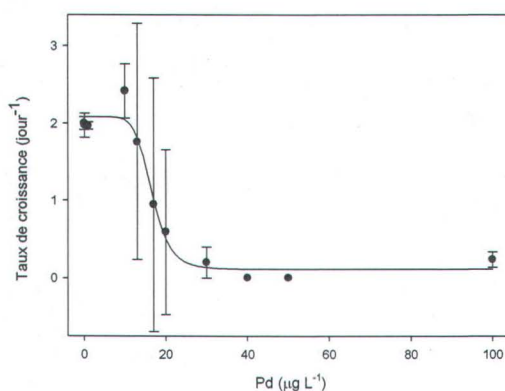


Figure 4.2 : Taux de croissance de *C. reinhardtii* en fonction des concentrations nominales de Pd. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur la moyenne de trois mesures.

Une particularité évidente que cette courbe dose-réponse met en relief est l'étroitesse de la gamme de concentrations en Pd causant la toxicité chez *C. reinhardtii*. L'inhibition du taux de croissance de l'algue verte commence aux environs de $13 \mu\text{g L}^{-1}$ et s'accroît jusqu'à l'absence quasi-complète de croissance à partir de $30 \mu\text{g L}^{-1}$. En d'autres mots, seul un facteur d'environ deux sépare la concentration initiant l'inhibition de la croissance algale de celle la supprimant totalement. Par comparaison, l'échelle de concentrations en Cd et en Zn provoquant un effet toxique chez *Microcystis aeruginosa*, une espèce de cyanobactérie, peut s'étendre jusqu'à un facteur dix (Zeng et al., 2009). De même, le Cu induirait l'inhibition de la croissance sur une gamme de concentrations similaire chez deux espèces de *Chlamydomonas* (Knauer et al., 1997). On remarque également que les écart-types sur les taux de croissance sont beaucoup plus importants pour les concentrations en Pd induisant une réponse de la part de l'algue. Cette différence entre les réplicats est le reflet de la variabilité de la réponse biologique des algues à la présence d'une substance toxique, en occurrence, le palladium.

Par définition, un test de toxicité cherche à quantifier l'effet que peut avoir une substance toxique sur un organisme vivant. Selon le paramètre observé, dans notre cas c'est la CE_{50} , les concentrations testées doivent être assez élevées pour inhiber complètement la croissance de l'organisme. Or, cette façon d'évaluer la toxicité d'une substance peut camoufler une singularité de la réponse biologique d'un organisme qui a, par ailleurs, souvent été observée (plus de 900 citations dans Web of Science): l'hormèse. Ce phénomène se distingue par deux phases distinctes entraînées par l'exposition à deux gammes de concentrations (Calabrese, 2008). La première est caractérisée par une stimulation des processus biologiques par des doses faibles de la substance étudiée. Cette phase serait le reflet d'une acclimatation de l'organisme à l'environnement. Arrive ensuite la deuxième phase où l'organisme, exposé à de fortes doses, est incapable de maintenir son homéostasie; commence alors l'inhibition (Calabrese, 2008). La courbe dose-réponse obtenue suite à l'exposition de *C. reinhardtii* à plusieurs concentrations de Pd semble être de type hormétique. D'abord, on remarque une stimulation significative du taux de croissance allant jusqu'à environ 20 % de la croissance algale par rapport au groupe témoin ($p = < 0,001$). Pour les concentrations allant jusqu'à $13 \mu\text{g L}^{-1}$, ce serait la première

phase de la réponse hormétique. Ensuite, pour la gamme de concentrations allant de 13 à 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, on observe la phase d'inhibition, due aux fortes doses de Pd, que l'on pourrait identifier comme la seconde phase de la réponse hormétique.

En entrant les données relatives aux taux de croissance en fonction des concentrations nominales en Pd dans la macro REGTOX (http://eric.vindimian.9online.fr/fr_index.html), il a été possible de déterminer la CE_{50} chez *C. reinhardtii*. Dans les conditions étudiées ici, la CE_{50} est de $16,8 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ (i.e. environ 160 nM) et cette valeur correspond aussi à la concentration la plus faible induisant un effet significatif sur la croissance de l'algue. En comparant cette valeur avec les concentrations en Pd mesurées dans les rivières Lorette et Duberger, ainsi que dans quatre exutoires pluviaux, on note une différence marquée entre les résultats de terrain et ceux issus des expériences en laboratoire. Du côté des exutoires pluviaux, la CE_{50} est jusqu'à 20, 30, 175 et 265 fois supérieure aux concentrations en Pd observées dans l'eau de CPDU17, CPDU16, CPLO31 et CPLO30, respectivement. Si on tient compte du fait qu'environ 80 % du Pd est lié à l'EDTA dans le milieu d'exposition, la CE_{50} serait plutôt équivalente à $3,4 \mu\text{g L}^{-1}$ et représenterait donc 4, 6, 36 et 54 fois ce qui a été mesuré dans ces conduites pluviales. En considérant maintenant les deux rivières, on remarque que la différence entre la CE_{50} et les concentrations mesurées est beaucoup plus accentuée que dans le cas des exutoires pluviaux, étant donné le phénomène de dilution. Ainsi, la CE_{50} est d'environ 225 et 425 fois plus considérable que les concentrations les plus élevées trouvées dans les rivières Duberger et Lorette, respectivement. Ici aussi, en considérant la spéciation du Pd dans le milieu d'exposition, la CE_{50} serait plutôt de 45 et de 85 fois supérieures aux concentrations observées dans ces deux cours d'eau, respectivement. Ces observations suggèrent, à prime abord, que les concentrations en palladium mesurées aux deux sites échantillonnés ne semblent pas suffisamment importantes pour causer un effet toxique chez *C. reinhardtii*. Évidemment, ces observations seront revues dans la section 4.1.7, en tenant compte des concentrations de palladium en solution mesurées en fonction du temps et des quotas cellulaires.

4.1.5 Évaluation des concentrations de Pd total en solution en fonction du temps

La perte de métal en solution au cours d'un test de toxicité n'est pas propre au Pd. Ce phénomène est connu mais beaucoup de publications ne tiennent compte, dans les recherches sur la toxicité des métaux, que des concentrations nominales ou celles mesurées initialement (Simpson et al., 2003). Cette façon de faire a pour conséquence de sous-estimer la toxicité de ces métaux pour les organismes vivants. En effet, puisque les conditions finales d'exposition ne correspondent plus à celles imposées initialement, il est difficile d'établir avec certitude la toxicité d'un métal à une concentration donnée si cette dernière varie en fonction du temps. Ainsi, pour mieux caractériser la toxicité du Pd, nous avons suivi son évolution dans les solutions d'exposition jusqu'à $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Pour des considérations de temps, nous avons limité notre étude à la gamme de concentrations cernant la CE_{50} trouvée à la section 4.1.4. Au cours des tests de toxicité, des échantillons du milieu de culture étaient prélevés une fois par jour afin de suivre l'évolution de la concentration de Pd en solution. Les échantillons étaient centrifugés et seul le surnageant, exempt d'algues, était prélevé pour fin d'analyses. La figure 4.3 illustre les variations observées.

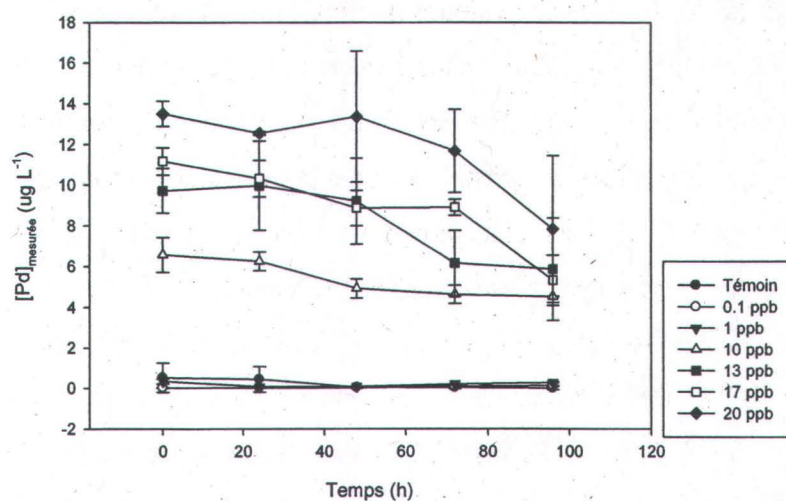


Figure 4.3 : Évolution des concentrations de Pd en solution sur 96 h. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur la moyenne de trois mesures. Les concentrations nominales sont données dans la légende de la figure.

Lorsque l'on regarde l'allure des courbes de la figure 4.3, on note que dès le début du test, les concentrations mesurées sont inférieures aux concentrations nominales. Pareilles observations avaient d'ailleurs été faites lors d'expériences avec les ÉGP (Cobelo-Garcia et al., 2007; Zimmermann et al., 2004). Bien qu'une tendance à la baisse semble se dessiner pour tous les traitements, la concentration en palladium est demeurée stable d'un point de vue statistique tout au long de l'expérience pour les concentrations nominales de 13 et de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($p = 0,066$; $p = 0,078$). Le traitement à 17 $\mu\text{g L}^{-1}$ a, quant lui, vu la concentration en palladium diminuer significativement aux temps 48 et 96 h ($p < 0,001$). La diminution de métal en solution après deux jours pourrait expliquer pourquoi les cellules algales exposées à cette concentration commencent à croître à $t = 48$ h (figure 4.1). Dans le cas des traitements à 1 et à 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, c'est au cours des premières 48 h que la concentration en Pd baisse significativement ($p < 0,001$; $p = 0,001$), pour ensuite se stabiliser jusqu'à la fin du test. Finalement, pour la plus faible concentration nominale testée, 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$, c'est à compter du troisième jour d'exposition que la concentration de Pd en solution diminue de façon significative ($p < 0,001$).

Le tableau 4.3 montre les concentrations moyennes de palladium en solution au cours du test de toxicité. On note que les concentrations réelles auxquelles les algues sont exposées représentent en fait de 50 à 63 % des valeurs nominales. Voilà pourquoi la considération exclusive des concentrations nominales dans l'évaluation de la toxicité d'un métal peut induire une sous-estimation de cette dernière. Dans la prochaine section (4.1.6), ce sont donc les concentrations mesurées qui seront utilisées pour évaluer la toxicité du palladium. Le rapport des concentrations en Pd mesurées à $t = 96$ h et celles mesurées à $t = 0$ h suggère que le Pd à plus faibles concentrations semble plus stable dans le temps que lorsque qu'il est présent à concentrations plus élevées. Bien que nous n'ayons pas exploré la question pour trouver une explication à cette observation, il est fort probable que la présence accrue d'exsudats dans les milieux à plus faibles concentrations constitue un élément de réponse. Quoiqu'il en soit, des résultats semblables ont été obtenus par Cobelo et al. (2007) lors d'expériences où ils ont observé des pertes de 90 % de Pd à 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ alors que les pertes s'élevaient à 75 % aux concentrations 5 et 10 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tableau 4.3 : Moyenne des concentrations de Pd mesurées au cours du test de toxicité et rapport entre les concentrations mesurées et nominales de Pd.

[Pd] _{nominale} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Pd] _{mesurée} (moyenne $\mu\text{g L}^{-1} \pm \text{écart-type}$)	[Pd] _{mesurée} / [Pd] _{nominale} (%)	[Pd] _{mes. t = 96h} / [Pd] _{mes. t = 0 h} (%)
0,1	0,06 \pm 0,01	60	85
1	0,20 \pm 0,04	50	82
10	5,4 \pm 0,4	54	69
13	8,2 \pm 1,9	63	60
17	8,9 \pm 0,8	52	48
20	11,8 \pm 1,9	59	58

Des diminutions en Cd ont également été observées lors d'expériences similaires dans lesquelles la concentration de métal était peu ou pas tamponnée; la proportion de métal libre en solution passant de 52 % à 18 % entre le début et la fin de la période d'exposition (Paquet, 2007). L'Ag serait aussi un métal ayant tendance à voir sa concentration en solution décliner dans le temps. Hiriart-Baer et al. (2006) ont observé que la concentration en Ag en solution pouvait diminuer de 90 %, passant d'environ 9 nM à moins de 1 nM après quatre jours d'expérimentation. Ces diminutions observées dans les concentrations en métaux peuvent s'expliquer, notamment, par l'adsorption sur les parois des contenants (cf. Tableau 4.1). De même, l'adsorption sur la paroi des cellules algales et l'assimilation du métal par les algues peuvent aussi contribuer de façon importante au bilan de masse du Pd après 96 h (cf. annexe 6; Tableau 6.4). À l'inverse, la capacité des algues à excréter différents ligands ou exsudats (pouvant contenir des composés thiolés) complexant les métaux présents dans le milieu peut contribuer à diminuer la biodisponibilité du métal et favoriser son maintien en solution. Ce phénomène, observé tant chez les algues marines (Vasconcelos et al., 2002) que chez les algues d'eau douce (Pawlik-Skowronska, 2002), permet aux algues de s'adapter à leur milieu, afin de le rendre propice à une croissance optimale.

4.1.6 Effet toxique du Pd en fonction des concentrations mesurées à chaque pas de temps

Les concentrations de palladium en solution pouvant varier dans le temps pendant la période d'exposition (voir section précédente), nous avons donc décidé de considérer, comme paramètre d'évaluation de la toxicité, la densité cellulaire relative à chaque pas de temps en fonction du Pd mesuré. La densité relative est calculée en divisant la densité des algues exposées à une concentration de Pd en solution donnée, à un temps donné, par la densité algale du témoin au même moment. Le tableau 4.4 et la figure 4.4 présentent, respectivement, les valeurs de CE_{50} et les courbes dose-réponse obtenues.

Tableau 4.4 : Valeur de la CE_{50} estimée à partir de la densité relative de la culture en fonction du Pd mesuré à différents pas de temps.

Temps (h)	$CE_{50} \pm ET$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
24	$10,1 \pm 0,4$
48	$8,7 \pm 0,9$
72	$6,5 \pm 0,3$
96	$5,7 \pm 0,5$

Les résultats montrent bien l'intérêt d'une exposition à long terme pour estimer la toxicité d'une substance sur les organismes vivants. D'après les calculs des différentes CE_{50} , l'effet toxique du palladium sur l'algue semble augmenter dans le temps, ce qui se traduit par une CE_{50} de plus en plus faible. À titre d'exemple, ce phénomène a également été observé chez *P. subcapitata* au cours d'une exposition chronique (72 h) au cadmium (Paquet, 2007). Cependant, il est important de tenir compte du fait que le protocole d'exposition suivi dans notre projet de recherche, ainsi que dans celui de Paquet (2007), impliquait l'utilisation de cultures en lot. Cette méthode d'exposition apporte nécessairement un biais par rapport à ce qui peut être observé en milieux naturels, dans lesquels les concentrations en métaux sont plutôt susceptibles de présenter de grandes

variabilités dans le temps, surtout dans des zones affectées par des fluctuations dans les émissions anthropiques comme celles provenant des automobiles.

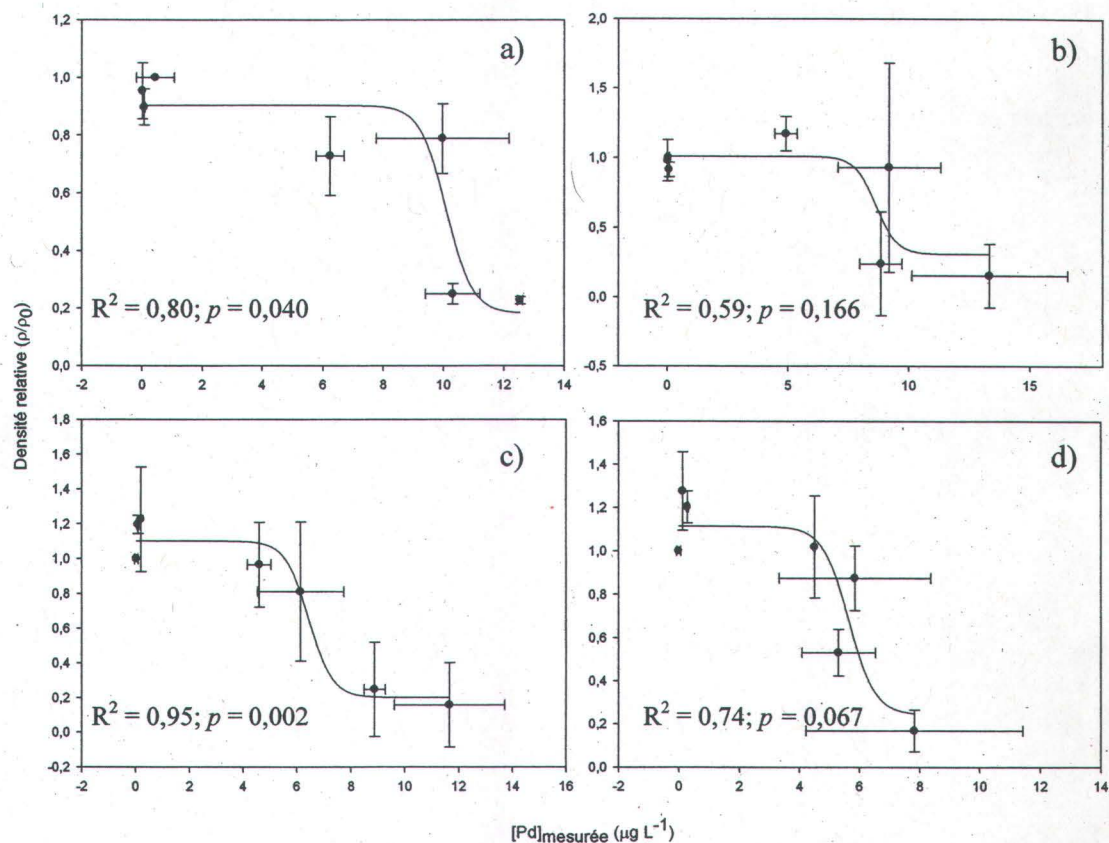


Figure 4.4 : Densité cellulaire relative (densité cellulaire des algues exposées à une concentration de Pd donnée ρ divisée par la densité cellulaire des algues témoins ρ_0) en fonction des concentrations en Pd mesurées aux pas de temps a) 24 h, b) 48 h, c) 72 h et, d) 96 h. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur la moyenne de trois mesures.

4.1.7 Effet toxique du Pd en fonction des quotas cellulaires

Après avoir étudié le comportement de *C. reinhardtii* en présence de différentes concentrations de palladium (nominales et mesurées), nous nous sommes penchés sur la prise en charge de ce métal aux concentrations nominales comprises entre 0.1 et 20 $\mu g L^{-1}$. Comme la quantité de Pd accumulée par l'algue n'a pu être déterminée qu'au terme du test de toxicité, la digestion nécessitant une grande densité algale, nous avons convenu d'exprimer les résultats des quotas cellulaires en fonction des concentrations moyennes de

Pd mesurées sur la durée de l'expérience, soit 96 h (figure 4.5a). De plus, afin de mieux visualiser l'effet de ce métal sur *C. reinhardtii*, nous avons tracé la courbe dose-réponse montrant le taux de croissance en fonction du Pd mesuré (figure 4.5b). Dans un souci de comparaison avec d'autres études, les résultats concernant les quotas cellulaires en palladium sont exprimés en utilisant l'unité de mole et non l'unité de gramme comme dans les autres sections.

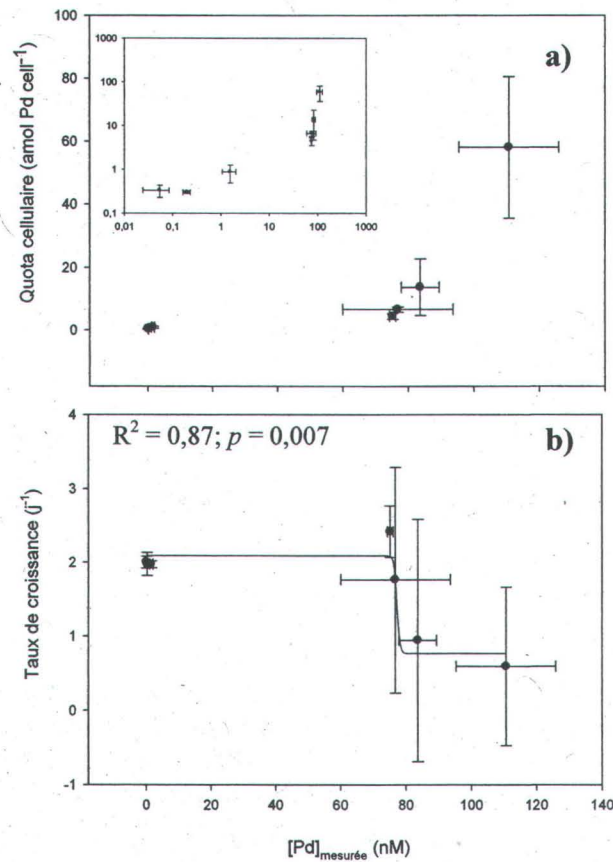


Figure 4.5 : a) Quota cellulaire (amol Pd cell⁻¹) et b) Taux de croissance (j⁻¹) en fonction de la moyenne des concentrations de Pd mesurées en solution (nM). Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur la moyenne de trois mesures.

Lorsque l'on regarde la courbe de la figure 4.5a, on note que la prise en charge du palladium par l'algue est minime à des concentrations mesurées de métal en solution inférieures à 80 nM. En effet, en faisant la régression linéaire sur les données à plus faibles concentrations (< 80 nM), on obtient une pente très faible ($m_1 = 0,05$). On observe alors que le quota cellulaire ne dépasse pas les 10 amol Pd cell⁻¹. Au-delà de 80 nM Pd_{mesuré}, la

prise en charge du métal augmente radicalement, jusqu'à atteindre environ 60 amol Pd cell⁻¹, et ce, malgré une croissance grandement inhibée (figure 4.5b). Cette augmentation se reflète par ailleurs dans la valeur de la pente des points aux concentrations mesurées supérieures (> 80 nM) qui est beaucoup plus élevée ($m_2 = 1,5$).

Lorsque des effets toxiques sont observables, le métabolisme cellulaire étant affecté par la présence du métal, il est étonnant de constater que l'algue accumule le Pd de façon aussi marquée. Des études ont d'ailleurs montré que la présence de certains métaux, notamment le Cd, pouvait induire des changements physiologiques chez les cellules algales de *C. reinhardtii* mais également chez d'autres espèces phytoplanctoniques comme *Chlorella vulgaris* et *Scenedesmus quadricauda* (Adhiya et al., 2002, Harris et Ramelow, 1990). Lors d'expériences de toxicité similaires aux nôtres, mais avec *P. subcapitata*, Nathalie Paquet (2007) avait aussi observé une prise en charge plus importante du cadmium aux concentrations supérieures en métal. Bien que nous n'ayons pas mesuré le taux d'entrée du Pd dans la cellule, il est plausible de présumer qu'il soit resté constant tout au long de l'exposition. Ainsi, comme les algues ont cessé de se diviser aux environs de 80 nM de Pd en solution, le quota cellulaire a nécessairement augmenté à partir de ce seuil.

On voit sur la figure 4.5 que le taux de croissance diminue grandement aux environs de 80 nM, et que, de façon concomitante, l'accumulation de Pd augmente, signifiant que la cellule subit un stress. Il est donc possible qu'au-delà de ce seuil il y ait un changement important dans la spéciation du Pd dans le milieu d'exposition qui augmenterait la biodisponibilité du métal en solution expliquerait ainsi l'augmentation du quota cellulaire. Comme la proportion de Pd complexé par l'EDTA (80 %) est constante sur toute la gamme de concentrations testées, une modification dans la production d'exsudats par les cellules algales serait probablement responsable de ce changement de spéciation du Pd. Lorsque la population algale est importante, aux faibles concentrations de Pd, la production d'exsudat est d'autant plus importante, le Pd est alors complexé et n'est pas disponible pour les algues, induisant ainsi une faible toxicité. Inversement, aux concentrations supérieures (> 80 nM), la production d'exsudat diminue car la croissance algale est fortement compromise, le Pd est alors disponible pour les cellules et la toxicité

et le quota cellulaire sont beaucoup plus importants. Une fois à l'intérieur de la cellule le Pd peut se lier, de façon non spécifique, à certaines fractions subcellulaires sensibles aux métaux comme les organelles et les protéines sensibles à la chaleur (Campbell et al., 2006). Il y a alors induction d'un stress, reflété ici par l'inhibition du taux de croissance. Pour explorer cette hypothèse, il serait intéressant de procéder au fractionnement subcellulaire de *C. reinhardtii* ayant été exposées à ce métal. Un protocole permettant de déterminer la distribution intracellulaire des métaux a d'ailleurs été mis au point au sein de notre laboratoire (Lavoie, 2008).

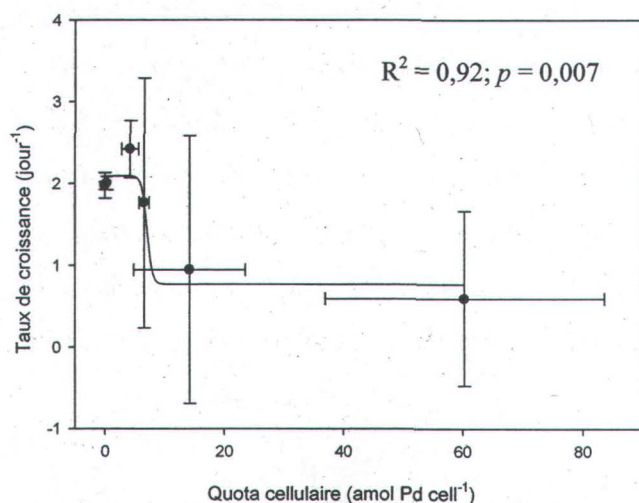


Figure 4.6 : Taux de croissance de *C. reinhardtii* en fonction du quota cellulaire de Pd. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur la moyenne de trois mesures.

La figure 4.6 montre la courbe dose-réponse du taux de croissance en fonction du quota cellulaire. À l'instar de la courbe de la figure 4.2, on remarque une stimulation significative du taux de croissance algal pour les quotas cellulaires allant jusqu'à environ 4 amol cell⁻¹ ($p < 0,001$), au-delà, on voit que le taux de croissance diminue avec la quantité de Pd intracellulaire. Cette courbe a notamment permis de calculer une CE₅₀ de $7,0 \pm 0,4$ amol Pd cell⁻¹. *C. reinhardtii* semble supporter un quota cellulaire d'environ 5 amol Pd cell⁻¹, avant de voir sa croissance compromise. Cette espèce a cependant montré un niveau de tolérance beaucoup plus élevé en présence d'autres métaux, soit l'argent et le cadmium. Exposée à l'argent, *C. reinhardtii* peut tolérer un quota cellulaire de 74 amol cell⁻¹ avant de voir sa croissance inhibée de 50 % (Lee et al., 2005). Dans le cas du cadmium, Boily (2004) a observé qu'un quota cellulaire d'environ 500 amol cell⁻¹ avait peu d'effet sur les cellules algales. Cette valeur représente 100 fois le quota cellulaire que peut tolérer l'algue

en présence de palladium. Ces résultats montrent bien la pertinence d'évaluer plus en profondeur le risque écologique que peut représenter le Pd.

4.1.8 Adsorption de Pd par *C. reinhardtii*

Un dernier aspect abordé par notre étude sur les effets du palladium chez *C. reinhardtii* est la quantification du métal adsorbé à la surface cellulaire au terme de l'expérimentation. La distinction entre le métal adsorbé et le métal accumulé est essentielle afin d'interpréter les résultats de toxicité avec justesse. La figure 4.7 présente l'adsorption de palladium (amol cell^{-1}) en fonction de la moyenne des concentrations de Pd mesurées en solution (nM).

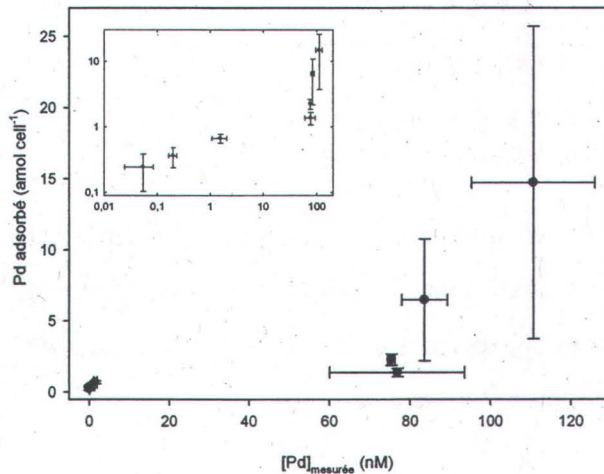


Figure 4.7 : Adsorption (amol Pd cell^{-1}) en fonction de la moyenne des concentrations de Pd mesurées en solution (nM). Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur la moyenne de trois mesures.

Lorsque l'on regarde la courbe obtenue, on voit que la relation entre les deux variables, le Pd adsorbé et le Pd mesuré, est caractérisée par deux droites de pentes différentes, tout comme ce qui a été observé pour le quota cellulaire (figure 4.5a). Pareillement à l'accumulation du métal, l'adsorption semble être relativement plus faible aux concentrations inférieures à 80 nM pour ensuite s'accroître de façon beaucoup plus importante. Ces résultats semblent confirmer l'influence des exsudats dans le changement de spéciation du Pd, il y aurait donc une diminution de la croissance algale lorsqu'il y a une augmentation de la biodisponibilité du métal dans le milieu d'exposition. Les concentrations en Pd testées n'ont cependant pas permis d'observer le plateau caractéristique d'une saturation des sites d'adsorption à la surface cellulaire. Le suivi des concentrations supérieures en Pd permettrait de visualiser le phénomène.

4.1.9 Comparaison avec les résultats de terrain

L'évaluation du taux de croissance en fonction de la concentration en Pd nominale et mesurée en solution montre de façon claire qu'il peut exister une divergence entre les différents résultats de CE_{50} . Le tableau 4.5 présente les valeurs de CE_{50} obtenues selon le type de concentration de palladium considérée.

Tableau 4.5 : Valeur de la CE_{50} estimée à partir du taux de croissance maximal des cellules en fonction du Pd nominal et mesuré.

Concentration considérée	$CE_{50} \pm ET$
[Pd] nominale	$16,8 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$
[Pd] mesurée	$8,23 \pm 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$

Tel qu'attendu, la CE_{50} obtenue en utilisant les valeurs de palladium mesurées est inférieure à celle calculée avec le palladium nominal. Dans le cas de l'algue étudiée, on constate que la concentration en palladium mesurée permet d'obtenir une CE_{50} quelque deux fois plus faible que lorsque la valeur nominale est prise en compte.

Le fait de ne pas tenir compte de la répartition d'un métal dans un milieu d'exposition (libre, total, adsorbé, accumulé, précipité) conduit à une sous-estimation de la toxicité d'un métal. La concentration mesurée suppose que tout le métal en solution est disponible pour l'algue alors que ce n'est pas nécessairement le cas. En effet, selon la composition du milieu, une proportion plus ou moins grande du métal peut se retrouver sous forme libre. Le quota cellulaire en Pd nous donne donc des indications plus précises sur la toxicité de ce métal. Ces résultats montrent bien l'importance de la forme du palladium pour une évaluation adéquate du danger potentiel que peut représenter ce métal. Dans le cadre d'un projet de recherche futur sur la toxicité des ÉGP, l'étude de l'influence de la spéciation de ces métaux sur leur biodisponibilité serait d'une grande pertinence (ex. : en variant la concentration de ligands). En effet, nous ne savons pas si le modèle de l'ion libre

s'applique à ces métaux. Toutefois, les défis sont nombreux car le principal ligand est l'ion hydroxyle, ce qui implique de modifier les concentrations de protons qui peuvent à leur tour influencer la biodisponibilité des métaux. De plus, ces métaux sont connus pour avoir une cinétique de complexation très lente. Ceci pourrait mener à une internalisation plus rapide que la dissociation des complexes, ce qui est contraire à une des prémisses de base du modèle de l'ion libre (Campbell, 1995).

Maintenant que nous disposons de paramètres plus sensibles pour évaluer la toxicité du palladium, soit les concentrations de métal mesurées, nous allons, cette fois encore, comparer avec les résultats obtenus des nos campagnes d'échantillonnage. Comme la valeur de CE_{50} calculée en fonction du Pd mesuré en solution est plus faible, il est normal de s'attendre à des écarts moins marqués, bien qu'encore relativement importants. Elle représente 10, 15, 90 et 130 fois les concentrations observées plus élevées dans les exutoires pluviaux CPDU17, CPDU16, CPLO31 et CPLO30, respectivement. Dans les rivières, étant donné le phénomène de dilution, on observe que la valeur de CE_{50} est 110 et 210 fois plus importante que les valeurs maximales obtenues dans la Duberger et la Lorette. En considérant que 80 % du Pd est complexé par l'EDTA dans le milieu d'exposition, la valeur de la CE_{50} est plutôt de 2, 3, 18 et 26 fois supérieure aux concentrations mesurées respectivement dans les quatre exutoires pluviaux, et de 22 et de 42 fois supérieure aux concentrations dans les deux rivières. Ces résultats indiquent que le site de la rivière Duberger semble plus préoccupant que celui de la rivière Lorette. Si on considère seulement les concentrations en Pd retrouvées dans l'eau des rivières, il s'avère que ce métal présente un risque potentiel assez faible pour l'espèce d'algue étudiée. Cependant, compte tenu 1) de l'augmentation rapide des concentrations en ÉGP dans les matrices environnementales depuis quelques années, 2) de l'échantillonnage spatial et temporel limité de notre étude et 3) de la toxicité relativement importante du Pd chez *C. reinhardtii*, l'étude de la toxicité potentielle du Pd chez d'autres organismes aquatiques mérite d'être investiguée en profondeur.

4.2 Cas du platine

Afin de comparer la toxicité du Pt et celle du Pd, nous avons choisi d'exposer les algues à la même gamme de concentrations en Pt que celle expérimentée pour le Pd. Ainsi, des concentrations nominales en Pt de 1, 5, 10, 15, 20, 30, 50 et 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (i.e. 5, 26, 51, 77, 103, 154, 256 et 512 nM) ont été testées. Contrairement au Pd, le Pt n'a pas été dosé dans les milieux d'exposition. Étant donné la masse atomique plus importante du Pt, il est à noter que la gamme de concentrations testée, exprimée en molarité, ne représente en fait que la moitié inférieure de la gamme des concentrations en Pd (5 à 512 nM de Pt contre 1 à 940 nM de Pd). Cependant, comme la très grande majorité des articles concernant la toxicité et la bioaccumulation des ÉGP ne tiennent compte que des concentrations exprimées en unité de masse, nous avons choisi, par souci de comparaison avec les publications disponibles, de faire de même. Les courbes de croissance obtenues suite à ces expériences sont présentées à la figure 4.8.

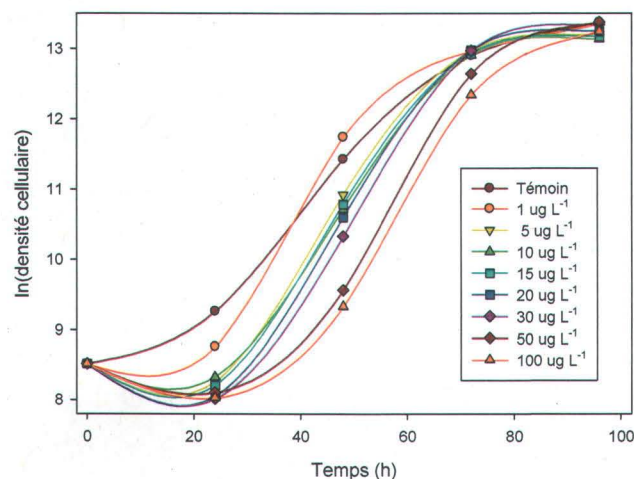


Figure 4.8 : Courbes de croissance de *C. reinhardtii* en fonction des concentrations nominales de Pt (Les barres d'erreur ont été omises par soucis de clarté).

Lorsque l'on regarde le graphique de la densité cellulaire en fonction du temps, on remarque qu'aucune des concentrations en Pt n'a provoqué une inhibition complète de la croissance cellulaire. On remarque toutefois un décalage dans le temps des différentes courbes de croissance, à partir du début du test, et ce, jusqu'à 72 h, ce qui indique que les

cellules réagissent à la présence du métal dans le milieu de culture. Dans les premières 24 h, le témoin se détache nettement des autres cultures et présente une densité cellulaire significativement supérieure aux autres traitements ($p < 0,05$). Le Pt semble donc provoquer une période de latence prolongée d'au moins 24 h chez cette espèce d'algue, dans les conditions testées. À partir de ce moment, on voit cependant que, pour tous les traitements, la division cellulaire reprend et la croissance devient alors exponentielle. Après deux jours d'exposition, la densité cellulaire des algues soumises à une concentration de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ n'est pas différente de celle observée pour les réplicats témoins ($p > 0,05$). Les cellules algales exposées aux concentrations plus élevées continuent de croître si bien qu'au bout de 72 h, seules les algues $100 \mu\text{g L}^{-1}$ présentent une densité significativement inférieure aux autres traitements ($p < 0,05$). Malgré ce retard de croissance, la densité cellulaire des algues au terme du test de toxicité n'est pas différente entre les différents traitements et le témoin. En effet, on voit qu'à la fin du test ($t = 96 \text{ h}$), aucune différence significative n'est observée entre les traitements ($p > 0,05$). Il n'a donc pas été possible de tracer une courbe dose-réponse après 96 h. L'absence d'effet observable après 96 h d'exposition au Pt est probablement causée par une perte de métal en solution. Cette baisse de la concentration dans le temps permet aux algues, ayant été peu affectées, par le Pt de recommencer à se diviser et, ultimement, de présenter une densité algale similaire au groupe témoin. Seul un dosage du Pt en solution aurait permis de confirmer cette hypothèse. Des expériences de toxicité effectuées sur une communauté périphytonique exposée à des concentrations en platine allant jusqu'à 1000 nM, soit le double de ce qui été testé dans notre cas, n'ont pu permettre de mesurer de réponse toxique chez les algues et aucune valeur de CE_{50} n'a pu être calculée (Rauch et al., 2004b).

Si on considère plutôt la densité relative, au temps $t = 48 \text{ h}$, en fonction des concentrations nominales, on obtient une CE_{50} ($4,5 \pm 0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ou $23 \pm 2 \text{ nM}$) beaucoup plus faible que celle calculée pour le palladium ($16,4 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ou $154 \pm 3 \text{ nM}$) avec les mêmes paramètres (figure 4.9). Il serait donc extrêmement intéressant d'étudier plus en profondeur la toxicité du Pt.

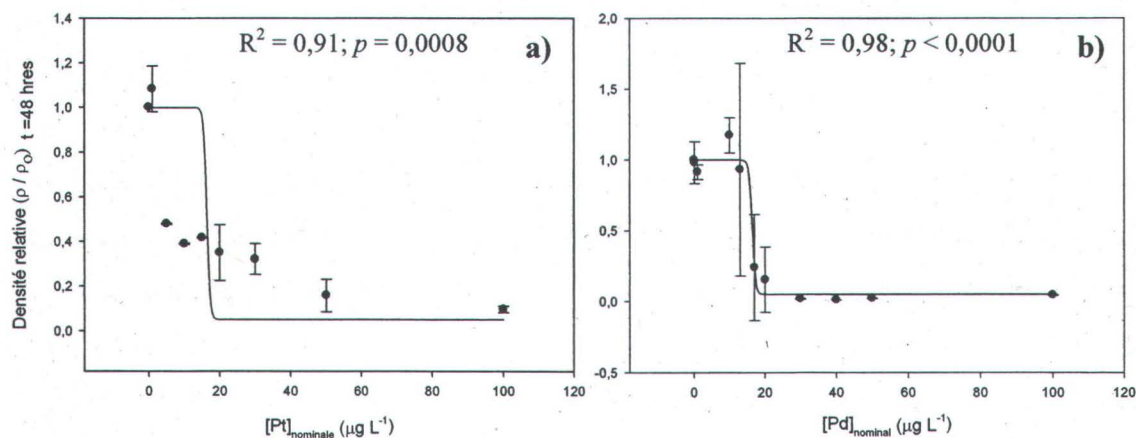


Figure 4.9 : Densité cellulaire relative (densité cellulaire des algues exposées à une concentration de Pd donnée ρ divisée par la densité cellulaire des algues témoins ρ_0) au temps $t = 48$ h, en fonction de a) la concentration nominale en Pt ($\mu\text{g L}^{-1}$) et b) la concentration nominale en Pd ($\mu\text{g L}^{-1}$). Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur la moyenne de trois mesures.

Maintenant, si on compare les résultats de terrain avec ceux obtenus en laboratoire, on arrive à un constat similaire à celui du palladium. On se rend compte que les concentrations nominales testées en laboratoire, et qui ont un effet sur l'algue, sont beaucoup plus élevées que ce qui a pu être observé dans les échantillons d'eau prélevés sur le terrain. En prenant la valeur de la CE_{50} calculée, on remarque qu'elle représente tout de même environ 500 à 22 000 fois les concentrations en platine les plus élevées que nous avons mesurées dans les rivières et les exutoires pluviaux. Considérant les effets plus subtils (seul un effet de retard sur la croissance a été observé) du Pt par rapport au Pd, il s'avère ainsi que le platine semble encore moins préoccupant que le palladium, du point de vue du risque potentiel pour l'espèce d'algue étudiée dans le cadre de ce projet de recherche.

4.3 Cas du rhodium

Toujours dans l'optique de comparer la toxicité des ÉGP, des concentrations nominales en Rh de 1, 10, 25, 50 et 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (i.e. environ 10, 97, 243, 486 et 972 nM) ont été testées sur les cellules algales. À l'instar du Pt, le Rh n'a pas été dosé dans les milieux

d'exposition. Dans le cas de ce métal, le test de toxicité a été arrêté au bout de 72 h, étant donné qu'aucun effet n'avait été observé durant ce laps de temps. En effet, à $t = 24, 48$ et 72 h, aucune différence significative n'est observée entre les différents traitements (figure 4.10 ; $p > 0,05$).

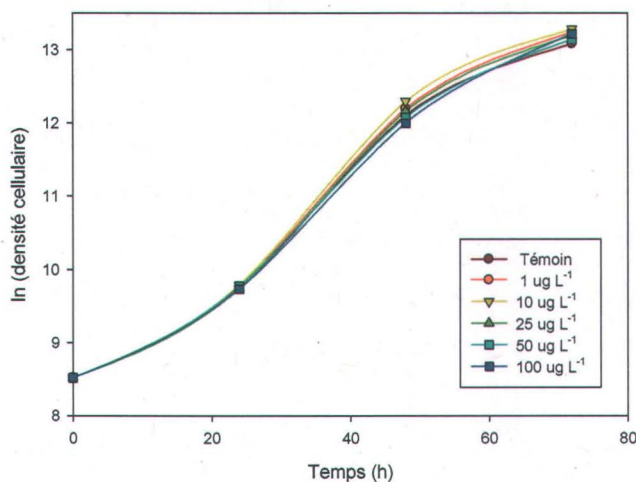


Figure 4.10 : Courbes de croissance de *C. reinhardtii* en fonction des concentrations nominales de Rh.

L'absence d'effet toxique du rhodium chez *C. reinhardtii* pourrait s'expliquer par la faible perméabilité des membranes cellulaires aux molécules très chargées ($z = 3, 4, 5$, etc). Or, l'état d'oxydation du rhodium est de trois. Des expériences de toxicité sur l'espèce d'algue *Chara corallina* ont par ailleurs montré que le flux d'entrée de cations trivalents (Al^{3+} , Sc^{3+} et Ga^{3+}) était inférieur à celui de cations divalents (Ca^{2+} , Zn^{2+}) et monovalents (Na^+ , Rb^+) (Reid et al., 1996). Bien entendu, ceci est aussi conforme avec le BLM étant donné la tendance des cations de forte charge à former des complexes en solution.

La concentration nominale testée la plus importante, $100 \mu g L^{-1}$, ne présentant pas de effet toxique, nous allons utiliser cette valeur comme point de comparaison avec les concentrations mesurées dans les échantillons d'eau. Ainsi, le risque posé par le rhodium semble minime étant donné que les concentrations mesurées sur le terrain sont de quelques centaines à plusieurs milliers de fois inférieures à la valeur de référence obtenue au laboratoire. De plus, la quantification de la réponse toxique de *C. reinhardtii* en

présence de Rh pourra éventuellement apporter des changements à ces chiffres qui risquent d'être revus à la hausse. En effet, comme les concentrations en Rh inhibant de façon significative la croissance de l'algue seront plus importantes que $100 \mu\text{g L}^{-1}$, l'écart entre les résultats de terrain et ceux obtenus au laboratoire sera d'autant plus grand.

4.4 Comparaison de la toxicité du Pd, du Pt et du Rh chez *C. reinhardtii*

En tenant compte du fait que les observations issues des tests de toxicité avec le Pt et le Rh sont basées sur les concentrations nominales, et que, par conséquent, nous nous devons de les interpréter avec prudence, nous pouvons tout de même dégager certaines conclusions des résultats obtenus. À l'instar du Pd, il est fort probable que si nous avions mesuré les concentrations en Pt et en Rh en solution au cours des tests de toxicité, nous aurions observé des diminutions considérables dans le temps. Zimmermann et al. (2004) ont noté des diminutions de 50 à 70 % en Pt et en Rh, selon le type de milieu, après sept jours d'exposition. Ceci étant dit, nous constatons que le Pd provoque chez *C. reinhardtii* une toxicité plus importante que le Pt et le Rh pour une concentration donnée. La toxicité des ÉGP pourrait ainsi être exprimée par ordre d'importance comme suit : Pd > Pt >> Rh. Les algues exposées au Rh, à une gamme de concentrations similaire à celle que nous avons utilisée pour le Pd, ne présentent aucun signe d'inhibition de leur croissance. Des études plus poussées testant des concentrations plus élevées en Rh pourraient permettre de quantifier la réponse toxique de *C. reinhardtii* mais celles-ci ne seraient évidemment pas pertinentes par rapport aux concentrations de rhodium attendues dans l'environnement à la lumière de nos résultats (cf. Chap. 3).

En 2008, Fujiwara et al. publient un article sur la toxicité ($t = 96 \text{ h}$) d'une large gamme de métaux, dont les ÉGP, chez l'espèce phytoplanktonique *Chlorella kessleri*. La comparaison de leurs données avec les nôtres montrent que les résultats d'expérience de toxicité peuvent grandement varier d'une espèce d'algue à l'autre. Ainsi, contrairement à ce qui a été obtenu au cours de nos expérimentations utilisant *C. reinhardtii*, les auteurs ont plutôt observé une toxicité à peu près équivalente parmi les trois métaux avec des valeurs de CE_{50} , basées sur les concentrations nominales, de 8,6, 9,7 et $13,3 \mu\text{g L}^{-1}$, pour

le Rh, Pt et Pd respectivement. Quoiqu'il en soit, on note que les valeurs qu'ils ont obtenues se trouvent dans une gamme de concentrations expérimentales comparable à la nôtre. Outre le type d'espèce testée, il se peut que la composition du milieu d'exposition ait pu avoir eu une influence sur l'importance relative de la toxicité des ÉGP. Des expériences de toxicité avec différents métaux, évaluant les effets chez l'amphipode *Hyaella azteca*, ont montré que l'ordre de toxicité des ÉGP pouvait changer selon que les amphipodes étaient un milieu d'exposition ayant une dureté variable. Ainsi, dans l'eau Milli-Q, la toxicité suivait cet ordre : Pt > Rh > Pd; alors que dans l'eau du robinet provenant du lac Ontario, le palladium s'avérait plus toxique que le rhodium (Pt > Pd > Rh). La présence des ions Ca et Mg s'est donc avérée bénéfique pour l'organisme dans le cas du Rh. Suite à cette observation, les auteurs ont suggéré, sans le démontrer, que le rhodium pourrait emprunter les voies d'entrée de ces espèces cationiques (Borgmann et al., 2005).

La membrane cellulaire étant imperméable aux ions ou aux molécules polaires, le transport des nutriments essentiels (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$) se fait à l'aide de protéines transmembranaires. Comme ces protéines ne sont pas nécessairement spécialisées pour le transport d'un nutriment spécifique, les métaux non essentiels, comme il a été démontré avec le Cd, peuvent également utiliser ces voies d'accès intracellulaire (Sunda et Huntsman, 1998). Certaines caractéristiques des métaux non essentiels peuvent expliquer comment ils réussissent à « berner » la cellule et causer une toxicité. Par exemple, un rayon ionique similaire à celui d'un nutriment essentiel peut influencer la toxicité d'un métal (Fujiwara et al., 2008). Cependant, la prédiction de la toxicité des métaux, basée sur leurs propriétés physico-chimiques, est plutôt spéculative, et se doit d'être utilisée avec discernement (Wolterbeek et Verburg, 2001). Ainsi, bien que l'on puisse faire un certain classement de la toxicité des ÉGP selon leurs caractéristiques, il apparaît essentiel que des études en laboratoire viennent appuyer ces prédictions.

À ce jour, les mécanismes de toxicité des ÉGP n'ont pas fait l'objet d'étude à proprement parler. Cependant, Dielh et Gagnon (2007) ont tenté d'étudier l'influence que peuvent avoir certains nutriments essentiels, soit le Ca^{2+} et le Zn^{2+} , sur l'accumulation des ÉGP,

chez deux espèces de plantes. Selon leurs résultats, cependant, il n'y avait aucune différence significative entre les traitements. Néanmoins, chez les algues unicellulaires, il est maintenant admis que plusieurs métaux peuvent entrer en compétition pour les sites de liaison à la surface de la membrane cellulaire, révélant ainsi leur mécanisme de prise en charge (Töpperwien et al., 2007). Il est clair que l'étude des mécanismes de toxicité et de prise en charge des ÉGP est un domaine de recherche d'une pertinence incontestable compte tenu de l'augmentation de ces métaux dans l'environnement. À l'instar de plusieurs autres métaux, différentes avenues pourraient être explorées afin de caractériser ces mécanismes, telles que l'étude de l'influence, entre autres, des phosphates (Wang et Dei, 2006), des thiosulfates (Hiriart-Baer et al., 2006; Boily, 2004), des chlorures (Fortin et Campbell, 2000) et du pH (François et al., 2007; De Schamphelaere et al., 2005).

5. CONCLUSION

La démocratisation de l'usage de l'automobile à partir de la deuxième moitié du XXe siècle a fait naître non seulement une gigantesque industrie mais également de graves problèmes de qualité de l'air se traduisant par la présence de smog et de gaz tels le monoxyde de carbone et les oxydes de soufre et d'azote dans les grandes villes du monde. En réponse à cette problématique, les gouvernements de pays industrialisés, notamment les États-Unis, le Canada et le Japon, ont adopté des lois au cours des années 1970 visant la diminution significative des émissions polluantes des automobiles, entre autres, par l'utilisation obligatoire des convertisseurs catalytiques. Le fonctionnement de ces dispositifs reposant sur les propriétés catalytiques des éléments du groupe platine (ÉGP), leur présence a été observée dans diverses matrices environnementales en milieu urbain, comme les sols, les sédiments, l'eau et l'air, mais également en milieu éloigné.

Bien qu'aujourd'hui la montée des préoccupations environnementales amène les technologies alternatives à se développer dans l'industrie automobile, il va sans dire que le moteur à essence n'est pas près de tomber en désuétude. Ainsi, les dispositifs catalytiques permettant de diminuer les émissions nocives seront encore largement utilisés dans les années à venir. Devant ce constat, la pertinence d'un projet de recherche sur le risque potentiel que peuvent représenter les éléments du groupe platine est amplement justifiée.

Afin de mieux caractériser l'importance du risque posé par les ÉGP, nous avons choisi de greffer aux travaux de terrain en milieu urbain un volet d'expérimentation en laboratoire abordant l'aspect de la toxicité de ces métaux. Ces deux volets ont été couverts par trois objectifs de recherche. Le premier a consisté à évaluer les concentrations en ÉGP dans deux ruisseaux en milieu urbain de la région de Québec. Pour ce faire, nous avons échantillonné l'eau de deux affluents de la rivière St-Charles, soit les rivières Lorette et Duberger, situées sur le territoire de la ville de Québec. L'eau de quatre conduites pluviales se jetant dans ces rivières a également été prélevée. Nous avons ainsi procédé à plusieurs campagnes d'échantillonnage, s'échelonnant sur une période d'une année. Bien

qu'indélectable à certains moments de l'année, les concentrations en Pd pouvaient aller jusqu'à $39 \pm 14 \text{ ng L}^{-1}$ dans le cas de la Lorette et jusqu'à $74 \pm 20 \text{ ng L}^{-1}$ pour la Duberger. La gamme des concentrations maximales mesurées dans l'eau des conduites pluviales variaient de $63 \pm 36 \text{ ng L}^{-1}$ à $833 \pm 103 \text{ ng L}^{-1}$. Le Pt et le Rh étaient présents à des concentrations plus faibles que le Pd. Les concentrations les plus élevées de Pt mesurées dans les deux rivières variaient de $0,4 \pm 0,1 \text{ ng L}^{-1}$ à $1,1 \pm 1,6 \text{ ng L}^{-1}$ alors que celles observées dans les conduites pluviales ne dépassaient pas de $0,64 \pm 0,01 \text{ ng L}^{-1}$ à $8,8 \pm 13,8 \text{ ng L}^{-1}$. Quant au Rh, il a été mesuré à des concentrations maximales allant de $0,4 \pm 0,6 \text{ ng L}^{-1}$ à $1,8 \pm 0,7 \text{ ng L}^{-1}$ dans l'eau des rivières alors que les conduites pluviales affichaient des concentrations pouvant aller jusqu'à $175 \pm 5 \text{ ng L}^{-1}$. Ainsi, à l'instar de plusieurs villes du globe où la présence des ÉGP a été observée, nos résultats montrent que les concentrations en ÉGP sont détectables et quantifiables dans les eaux de surface de la ville de Québec. Par ailleurs, nos travaux contribuent à augmenter les connaissances sur la présence de ces métaux dans l'eau. À ce jour, peu de données sont disponibles sur la quantification des ÉGP dans ce type de matrice (tableau 1.6)

Dans un second temps, nous avons cherché à caractériser les entrées des ÉGP dans les eaux de surface. Plus spécifiquement, nous voulions répondre à la question suivante : y a-t-il un lien entre les variations des concentrations en chlorures et en ÉGP trouvées dans les eaux de ruissellement urbain, sur une période d'une année. Les sels de voirie étant abondamment utilisés comme déglacant, nous voulions voir s'il y avait un lien entre leur épandage sur les routes et le transport des ÉGP jusqu'aux cours d'eau échantillonnés. Ainsi, au cours des campagnes de terrain, en plus de mesurer les concentrations en ÉGP, nous avons également prélevé des échantillons pour l'analyse des chlorures. Les données montrent bien la variation saisonnière des concentrations en chlorures, avec un maximum au printemps, à la fonte du couvert nival, et un minimum durant la saison estivale. Cependant, nos résultats de régressions linéaires suggèrent que l'influence des chlorures sur la mobilisation des ÉGP s'exerce probablement de façon plus complexe que ce que notre protocole d'échantillonnage nous a permis de couvrir dans le cadre de notre projet. L'analyse d'autres facteurs comme par exemple le profil de drainage et la topographie des

routes ou encore le type de sol et le couvert végétal, nous permettraient sans doute de clarifier la relation entre ces deux paramètres.

Finalement, le dernier objectif de ce projet a été de mesurer les effets d'une exposition chronique aux ÉGP sur l'algue d'eau douce *Chlamydomonas reinhardtii*. En lien avec notre premier objectif de recherche, nous avons également tenté de savoir si les concentrations en ÉGP mesurées dans l'environnement sont préoccupantes par rapport à celles pour lesquelles l'algue est sensible. Pour répondre à cette question, nous avons mené des expériences de toxicité exposant les cellules algales à différentes concentrations d'ÉGP. Une exposition au Pd a permis de calculer une CE_{50} basée sur le taux de croissance maximal de $8,23 \pm 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ et de $16,8 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ en tenant compte, respectivement, de la concentration de métal mesurée en solution et de la concentration nominale. Des CE_{50} beaucoup plus faibles ont par ailleurs été calculées en tenant compte de la densité cellulaire à différents temps par rapport à la densité cellulaire du groupe témoin en fonction des concentrations en Pd mesurées. Des valeurs de $10,1 \pm 0,4 \mu\text{g L}^{-1}$, $8,7 \pm 0,9 \mu\text{g L}^{-1}$, $6,5 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ et $5,7 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ont été obtenues aux temps 24, 48, 72 et 96 h respectivement. Le suivi de la densité cellulaire sur une longue période semble donc donner une réponse plus sensible pour l'évaluation de la toxicité du Pd. En revanche, des concentrations nominales allant jusqu'à $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pt et de Rh n'ont pas suffi à inhiber complètement la croissance algale. La comparaison des résultats de terrain avec ceux obtenus en laboratoire montrent que les concentrations ayant un effet sur la croissance algale sont beaucoup plus élevées que celles observées dans les cours d'eau échantillonnés. Bien que les résultats de toxicité soient difficiles à transposer en milieu naturel, puisque nous n'avons utilisé qu'un seul organisme cible, il n'en demeure pas moins que le risque potentiel représenté par ces métaux semble faible.

Cependant, en prenant en considération que la présence des ÉGP dans l'environnement a connu une hausse rapide dans les dernières années, que l'échantillonnage effectué dans le cadre de notre étude était restreint du point de vue temporel et spatial et que le Pd présentait des effets toxiques relativement importants chez *C. reinhardtii*, il serait fort à propos de pousser plus loin et de diversifier les projets de recherche sur ces métaux. Aussi, dans le

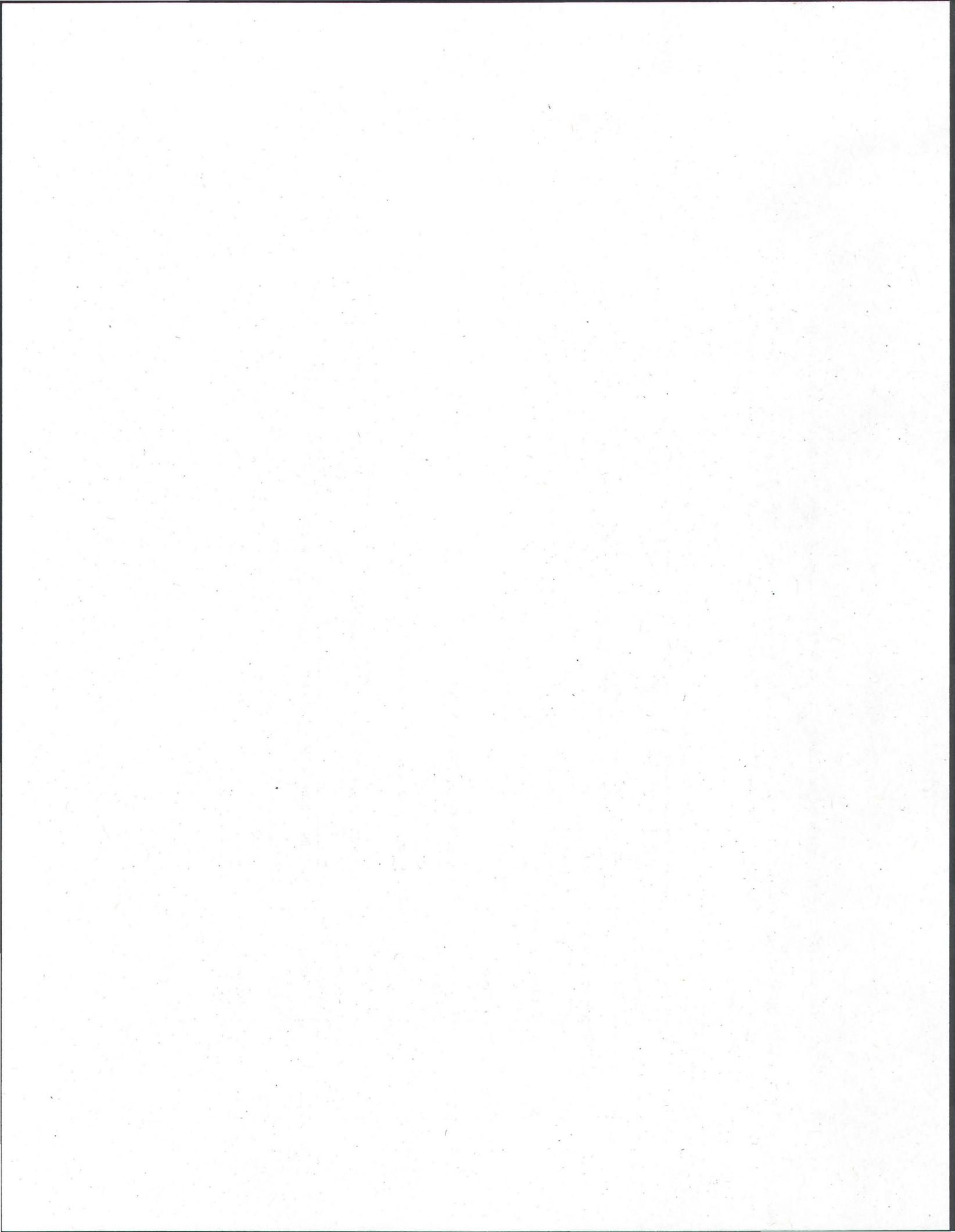
cadre d'études futures, il serait donc intéressant de procéder à de semblables investigations sur la présence des ÉGP dans l'environnement, mais à une échelle spatiale et temporelle beaucoup plus grande, et ce, dans autres grandes villes canadiennes. Ces connaissances permettraient de brosser un portrait plus complet du risque potentiel que ces métaux peuvent représenter pour les écosystèmes aquatiques et terrestres de notre territoire. Sur le plan de la gestion publique de l'eau, ces connaissances pourraient permettre aux instances gouvernementales d'être beaucoup mieux éclairées sur les décisions à prendre pour la protection de l'environnement et de la santé des citoyens en regard de ces métaux.

D'un point de vue appliqué, les ÉGP ont fait l'objet, récemment, d'une quantité relativement appréciable d'études sur leur présence dans l'environnement et leur effet sur les organismes vivants. Cependant, dans les années à venir, la science fondamentale sera probablement sollicitée afin de contribuer à l'apport de nouvelles connaissances thermodynamiques s'appliquant aux ÉGP. Nul doute que les calculs des constantes d'affinité de ces métaux pour différents ligands, autant ceux retrouvés dans les écosystèmes aquatiques tels que les chlorures, les sulfures, et la matière organique dissoute, que ceux utilisés dans les expériences de toxicité comme l'acide éthylènediamine-tétraacétique (EDTA) seront d'une grande utilité pour la compréhension de leur comportement dans la nature et la caractérisation des mécanismes régissant leur prise en charge et leur effet toxique.

6. ANNEXE A : Précipitations et températures lors des campagnes d'échantillonnage

Tableau 6.1 : Moyennes quotidiennes des précipitations (mm) et des températures (°C) enregistrées à l'aéroport Jean-Lesage le jour de chacune des campagnes de terrain et au cours de la semaine précédente. Les moyennes mensuelles sont également données. T : traces (Environnement Canada, 2007-2008).

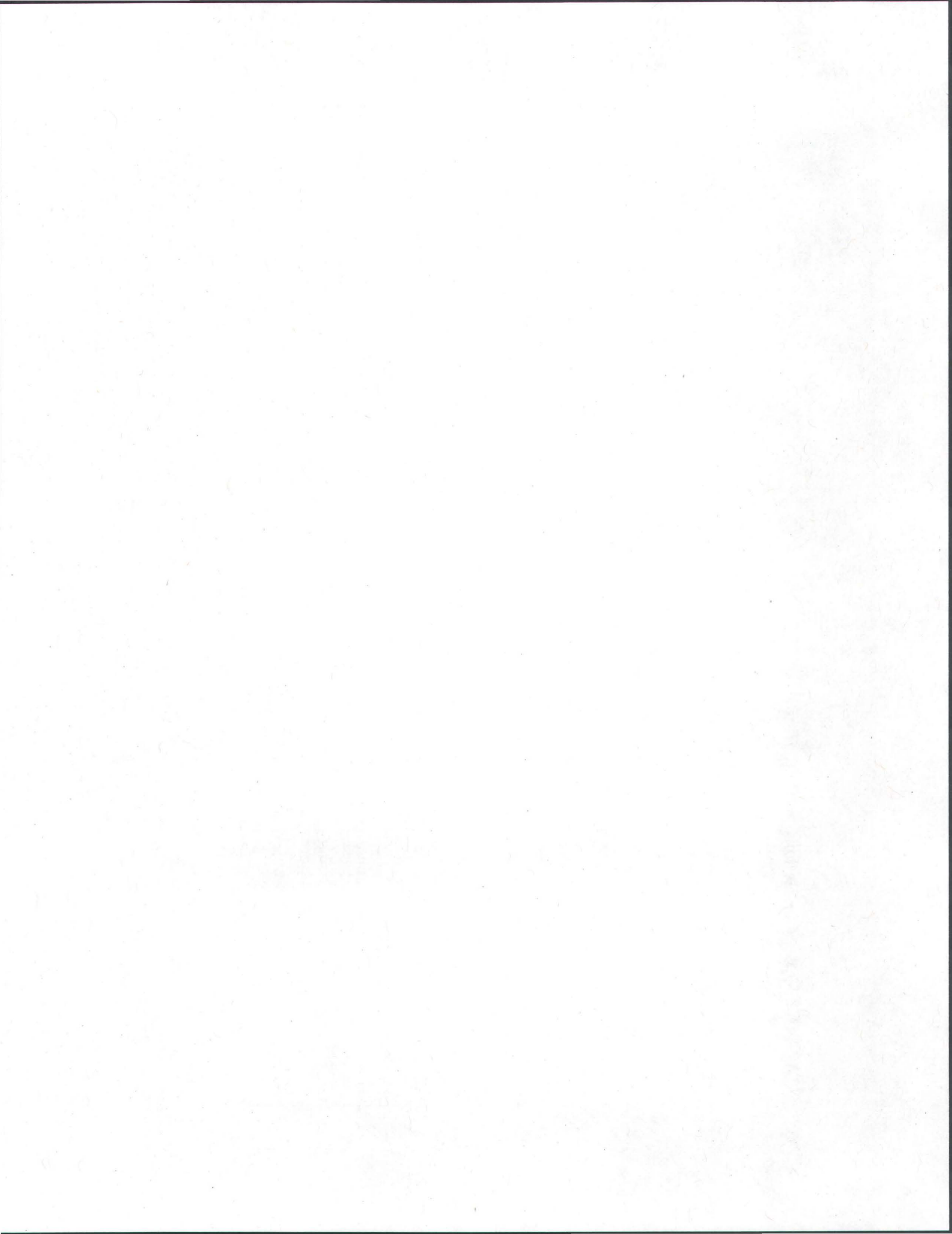
Campagnes		Semaine précédant la campagne d'échantillonnage							Jour de la campagne d'échantillonnage	Moyennes des données mensuelles
1 (Août 2007)	Date	1 ^{er} août 2007	2 août 2007	3 août 2007	4 août 2007	5 août 2007	6 août 2007	7 août 2007	8 août 2007	1 ^{er} au 31 août 2007
	Précipitations (mm)	0	0	14,9	0	0	21,8	0	26,3	138,6
	Température (°C)	20,4	24,5	22,2	18,4	17,5	14,6	19,6	14,3	17,3
2 (Octobre 2007)	Date	3 oct. 2007	4 oct. 2007	5 oct. 2007	6 oct. 2007	7 oct. 2007	8 oct. 2007	9 oct. 2007	10 octobre 2007	1 ^{er} au 31 oct. 2007
	Précipitations (mm)	0,3	0	0	T	0,4	1,1	0,2	0,5	98,9
	Température (°C)	14,6	14,4	14,6	12,4	8,4	9,6	8,5	9,5	9,5
3 (Décembre 2007)	Date	12 déc. 2007	13 déc. 2007	14 déc. 2007	15 déc. 2007	16 déc. 2007	17 déc. 2007	18 déc. 2007	19 décembre 2007	1 ^{er} au 31 déc. 2007
	Précipitations (mm)	2,2	T	3,9	0	11,1	2	0	1,3	84,3
	Température (°C)	-9	-16,8	-12,5	-19,4	-12,2	-10,8	-17,7	-14,8	-9,1
4 (Février 2008)	Date	8 fév. 2008	9 fév. 2008	10 fév. 2008	11 fév. 2008	12 fév. 2008	13 fév. 2008	14 fév. 2008	15 février 2008	1 ^{er} au 29 fév. 2008
	Précipitations (mm)	1	T	12,1	0,2	0	7,9	0,7	4,4	79,2
	Température (°C)	-12,2	-11,2	-5,2	-12,3	-16,7	-9,8	-9	-11,1	-10,4
5 (Mars 2008)	Date	12 mars 2008	13 mars 2008	14 mars 2008	15 mars 2008	16 mars 2008	17 mars 2008	18 mars 2008	19 mars 2008	1 ^{er} au 31 mars 2008
	Précipitations (mm)	T	0	0,3	13	0,3	0	0	12,2	98,9
	Température (°C)	1,5	-6,3	-5,2	-1,7	3,6	0,2	2	-0,3	-6,7
6 (Avril 2008 (1))	Date	28 mars 2008	29 mars 2008	30 mars 2008	31 mars 2008	1 avril 2008	2 avril 2008	3 avril 2008	4 avril 2008	1 ^{er} au 30 avril 2008
	Précipitations (mm)	1,3	0,4	0	6,3	20,4	T	0	7,1	103,1
	Température (°C)	-1,3	-0,9	2,2	3,1	5,6	2,5	4,3	5,7	4,7
7 (Avril 2008 (2))	Date	11 avril 2008	12 avril 2008	13 avril 2008	14 avril 2008	15 avril 2008	16 avril 2008	17 avril 2008	18 avril 2008	1 ^{er} au 30 avril 2008
	Précipitations (mm)	1,1	12,7	0,7	0	0	0	0	0	103,1
	Température (°C)	6	1,7	4,6	8,3	7,5	12,6	19,1	12,1	4,7
8 (Mai 2008)	Date	2 mai 2008	2 mai 2008	2 mai 2008	2 mai 2008	2 mai 2008	30 avril 2008	1 mai 2008	2 mai 2008	1 ^{er} au 31 mai 2008
	Précipitations (mm)	0	T	0,4	23,3	32	T	0	0	66,4
	Température (°C)	12,2	14,7	12,8	12,4	7,6	7,2	9,1	11,1	10,7
9 (Juin 2008)	Date	12 juin 2008	13 juin 2008	14 juin 2008	15 juin 2008	16 juin 2008	17 juin 2008	18 juin 2008	19 juin 2008	1 ^{er} au 30 juin 2008
	Précipitations (mm)	0	0	6,8	46,6	6,4	2,3	13,4	32,5	231,2
	Température (°C)	23	23,9	24,2	18,6	17,7	19,7	18,7	17,3	16,9



7. ANNEXE B : Corrections mathématiques à l'ICP-MS

Tableau 7.1 : Pourcentage (%) de correction mathématique appliqué aux résultats d'analyse à l'ICP-MS des répliqués des échantillons prélevés dans les rivières Lorette et Duberger et dans les exutoires pluviaux CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17. (Gris : Les rivières Lorette et Duberger n'ont pas été échantillonnées au mois d'août 2007 alors que CPLO30 n'a pas été échantillonné aux mois de mai et juin 2008; Bleu : les résultats obtenus après l'application de ces corrections n'ont pas été utilisés car ils étaient sous la limite de détection.)

Échantillons	Août 2007			Octobre 2007			Décembre 2007			Février 2008			Mars 2008			Avril 2008 (1)			Avril 2008 (2)			Mai 2008			Juin 2008		
	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh
#1 Lorette				100	19	100	99	1	100	93	3	93	95	5	85	91	13	93	64	6	100	100	5	97	100	15	99
#2 Lorette				100	13	100	97	1	96	90	2	88	96	7	86	88	8	95	39	1	100	97	6	98	97	18	94
#3 Lorette				97	9	98	92	1	95	88	2	90	68	6	81	88	7	90	68	4	100	99	5	100	96	5	99
Moyenne				99	14	99	96	1	97	90	2	90	86	6	84	89	9	93	57	4	100	99	5	98	98	13	97
Écart-type				2	5	1	3	0	3	2	0	2	16	1	2	2	3	2	15	2	0	2	1	2	2	7	3
#1 Duberger				98	16	100	93	1	97	91	4	94	96	11	85	86	6	87	34	3	100	100	5	100	100	4	100
#2 Duberger				97	12	98	92	1	94	90	2	91	96	1	82	86	4	88	32	3	100	98	4	98	99	4	100
#3 Duberger				86	10	96	89	1	93	87	2	88	71	5	82	86	4	89	36	3	100	98	3	98	98	4	96
Moyenne				94	13	98	92	1	95	89	3	91	87	6	83	86	5	88	34	3	100	99	4	99	99	4	99
Écart-type				7	3	2	2	0	2	2	1	3	14	5	2	0	1	1	2	0	0	1	1	1	1	0	2
#1 CPLO30	64	5	100	85	10	92	93	1	12	76	3	77	87	15	71	79	3	84				98	4	100			
#2 CPLO30	65	4	100	87	10	94	88	2	12	78	3	80	93	6	60	76	2	71				95	3	96			
#3 CPLO30	68	4	100	88	7	93	86	1	12	65	2	81	36	0	58	76	3	74				94	4	95			
Moyenne	66	4	100	87	9	93	89	1	12	73	2	79	72	7	63	77	2	76				96	4	97			
Écart-type	2	1	0	1	2	1	3	0	0	7	1	2	31	7	7	2	1	6				2	1	3			
#1 CPLO31	76	3	100	88	11	95	94	1	12	85	2	88	86	2	64	86	2	83	100	7	100	95	3	100	100	2	100
#2 CPLO31	71	4	100	89	10	93	92	1	12	85	2	88	93	6	62	86	2	92	23	3	100	95	3	99	95	2	98
#3 CPLO31	67	5	100	74	12	92	87	1	12	87	2	88	44	1	63	86	3	87	24	2	100	93	3	98	94	2	94
Moyenne	71	4	100	84	11	93	91	1	12	85	2	88	74	3	63	86	3	88	49	4	100	94	3	99	96	2	97
Écart-type	4	1	0	8	1	2	3	0	0	1	0	0	27	3	1	0	1	4	44	3	0	1	0	1	3	0	3
#1 CPDU16	79	3	100	96	6	100	84	2	11	89	1	90	90	3	92	91	2	95	44	5	100	93	5	96	95	1	96
#2 CPDU16	77	3	100	97	3	100	82	2	11	86	0	87	91	1	96	88	2	88	48	2	100	86	3	90	94	1	89
#3 CPDU16	75	2	100	94	2	98	79	2	10	87	1	88	86	1	89	83	1	88	16	3	100	88	2	93	93	1	93
Moyenne	77	3	100	96	4	99	82	2	11	88	1	88	89	2	92	87	2	90	36	3	100	89	3	93	94	1	93
Écart-type	2	1	0	1	2	1	3	0	0	2	0	1	2	1	3	4	1	4	17	2	0	4	2	3	1	0	3
#1 CPDU17	83	5	100	91	1	95	84	1	11	91	1	91	92	1	98	85	1	91	28	2	100	92	2	95	95	2	94
#2 CPDU17	78	3	100	89	2	94	82	1	11	89	0	89	90	2	93	84	2	91	100	1	100	92	1	95	97	2	96
#3 CPDU17	76	3	100	87	1	93	79	1	10	89	0	90	87	2	92	87	5	95	50	2	100	93	1	98	97	1	96
Moyenne	79	4	100	89	1	94	82	1	11	90	0	90	89	2	94	86	3	92	59	2	100	92	1	96	97	2	95
Écart-type	4	1	0	2	0	1	2	0	0	1	0	1	2	1	3	2	2	2	37	1	0	1	1	2	1	0	2



8. ANNEXE C : Autres métaux possiblement liés à la circulation automobile (Cu, Ni, Zn, Pb et Cd) dans les rivières Lorette et Duberger ainsi que dans quatre exutoires pluviaux.

8.1 Introduction

Outre les éléments du groupe platine (ÉGP), plusieurs métaux liés à la circulation automobile, comme le Cu, le Ni, le Cd, le Zn et le Pb, sont également présents dans l'environnement (Zehetner et al., 2009; Dallarosa et al., 2008; Haus et al., 2007, Monaci et Bargagli, 1997; Benfenati et al., 1992). Les pertes d'huile à moteur, l'érosion des pneus et des freins ainsi que l'émission des gaz d'échappement sont à l'origine du relargage de la plupart de ces métaux (Napier et al., 2008; Wik et al., 2008). Comme ils sont susceptibles de se retrouver dans les eaux de ruissellement (Göbel et al., 2007) et, ultimement, dans les eaux de surface, nous avons procédé à leur analyse en simultanée avec les ÉGP. Nous avons aussi exploré l'influence des chlorures sur leur mobilisation.

8.2 Méthodologie

Comme l'ICP-MS est un appareil pouvant analyser plusieurs éléments à la fois, le Cu, le Ni, le Zn, le Pb et le Cd ont été mesurés dans les mêmes échantillons ayant servi pour les analyses d'ÉGP. Ainsi, les techniques d'échantillonnage et le traitement des échantillons sont les mêmes et sont traités aux sections 2.2.2 et 2.2.3. Quant aux conditions d'analyse à l'ICP-MS, elles sont décrites à la section 2.3.4. Les isotopes suivis et les espèces interférentes prises en compte pour les corrections mathématiques sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 8.1. : Isotopes suivis et espèces interférentes

Isotopes d'intérêts	Espèces interférentes
^{60}Ni	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$
^{65}Cu	$^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}$
^{66}Zn	$^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}$ $^{52}\text{Cr}^{14}\text{N}$
^{111}Cd	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ $^{98}\text{Mo}^{13}\text{C}$
^{208}Pb	—

Des solutions pures des éléments interférents (Ca, Mg, Cr et Mo; 10 µg L⁻¹; tableau 8.1.) étaient analysés afin de déterminer la contribution de ces derniers sur le signal des analytes d'intérêts (section 2.3.3.2). Ensuite, cette contribution a été soustraite selon les équations suivantes :

$$I_{^{60}\text{Ni}(\text{corr.})} = I_{\text{Ni}(\text{mes})} - (I_{\text{Ca}(\text{mes})} \times R_{\text{CaO}})$$

(6.1)

$$I_{^{65}\text{Cu}(\text{corr.})} = I_{\text{Cu}(\text{mes})} - (I_{^{25}\text{Mg}(\text{mes})} \times R_{\text{Ar}^{25}\text{Mg}})$$

(6.2)

$$I_{^{66}\text{Zn}(\text{corr.})} = I_{\text{Zn}(\text{mes.})} - (I_{^{26}\text{Mg}(\text{mes})} \times R_{\text{Ar}^{26}\text{Mg}}) - (I_{\text{Cr}(\text{mes})} \times R_{\text{CrN}})$$

(6.3)

$$I_{^{111}\text{Cd}(\text{corr.})} = I_{\text{Cd}(\text{mes})} - (I_{^{95}\text{Mo}(\text{mes})} \times R_{\text{MoO}}) - (I_{^{98}\text{Mo}(\text{mes})} \times R_{\text{MoC}})$$

(6.4)

où $I_{^{60}\text{Ni}(\text{corr.})}$ est le signal corrigé de ⁶⁰Ni, $I_{\text{Ni}(\text{mes})}$ est le signal mesuré ou apparent de ⁶⁰Ni, $I_{\text{Ca}(\text{mes})}$ est le signal mesuré de Ca dans une solution pure de Ca (sans Ni) et R_{CaO} est le ratio CaO/Ca déterminé à partir de la solution pure de Ca (sans Ni).

L'échantillonnage, le traitement des échantillons et l'analyse des chlorures ont été réalisés selon les méthodes décrites dans les sections 2.2.2, 2.2.3 et 2.3.6.

8.3 Résultats

Les figures 8.1 à 8.5 présentent les concentrations de Cd, Ni, Zn, Cu et Pb respectivement. Dans les rivières, le cadmium varient de 4 ± 1 à 27 ± 20 ng L⁻¹, le Ni, de 43 ± 88 à 1700 ± 954 ng L⁻¹, le Zn, de 1,1 ± 0,2 à 11,3 ± 9,3 µg L⁻¹, le Cu, de 611 ± 37 à 3228 ± 1741 ng L⁻¹, et le Pb, de 27 ± 0,2 à 1779 ± 1551 ng L⁻¹. Dans les conduites pluviales, le cadmium varient de 5 ± 1 à 84 ± 2 ng L⁻¹, le Ni, de 92 ±

47 à $1165 \pm 4 \text{ ng L}^{-1}$, le Zn, de $0,8 \pm 0,2$ à $26 \pm 0,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, le Cu, de 521 ± 10 à $7742 \pm 170 \text{ ng L}^{-1}$, et le Pb, de 11 ± 3 à $1353 \pm 1449 \text{ ng L}^{-1}$. Seuls le Ni et le Pb sont sous les limites de détection aux mois de mars et de mai respectivement.

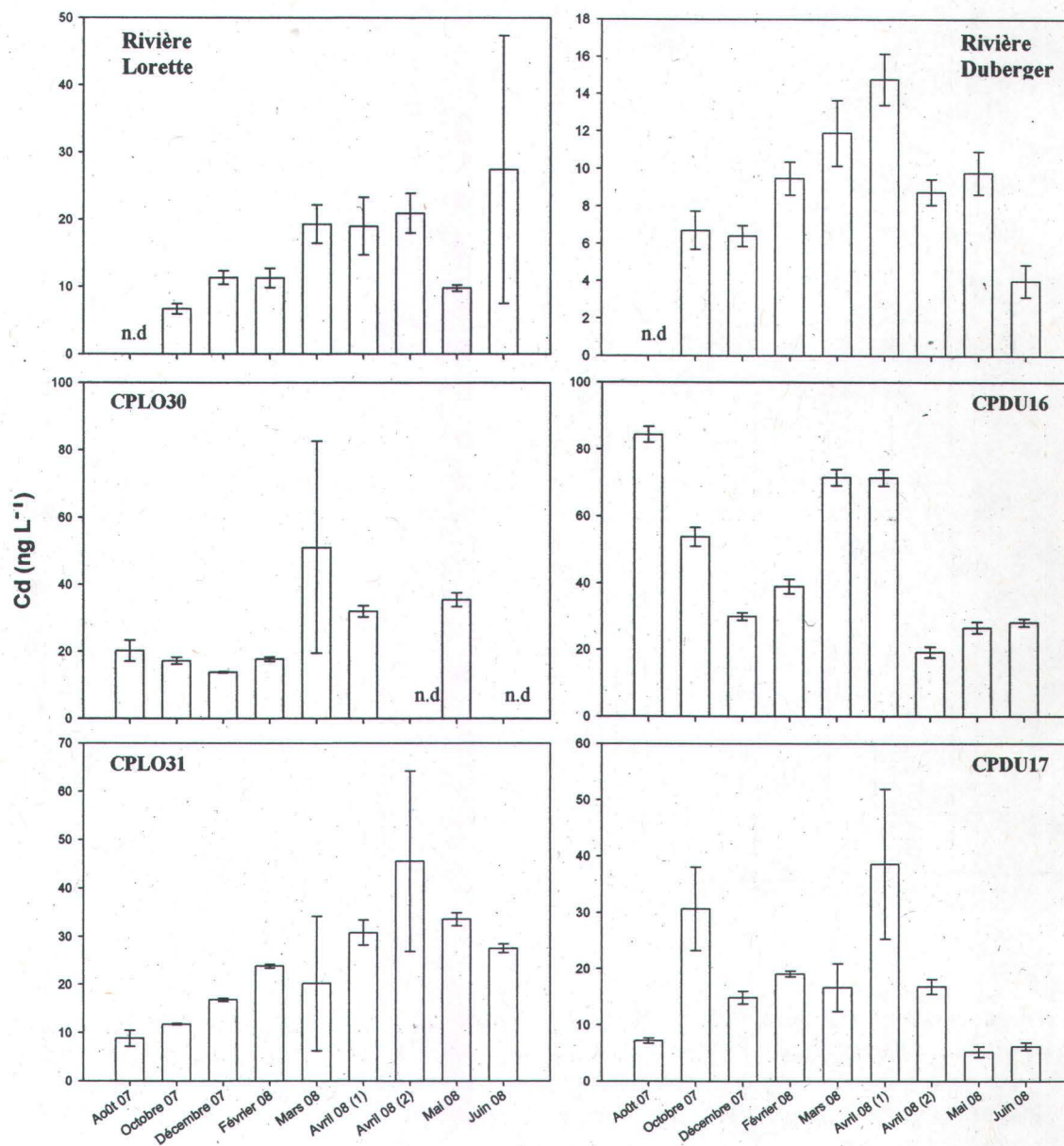


Figure 8.1 : Concentrations en Cd (ng L^{-1}) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008. (Les barres d'erreur représentent les écart-types sur la moyenne de trois mesures.) n.d.: donnée non disponible.

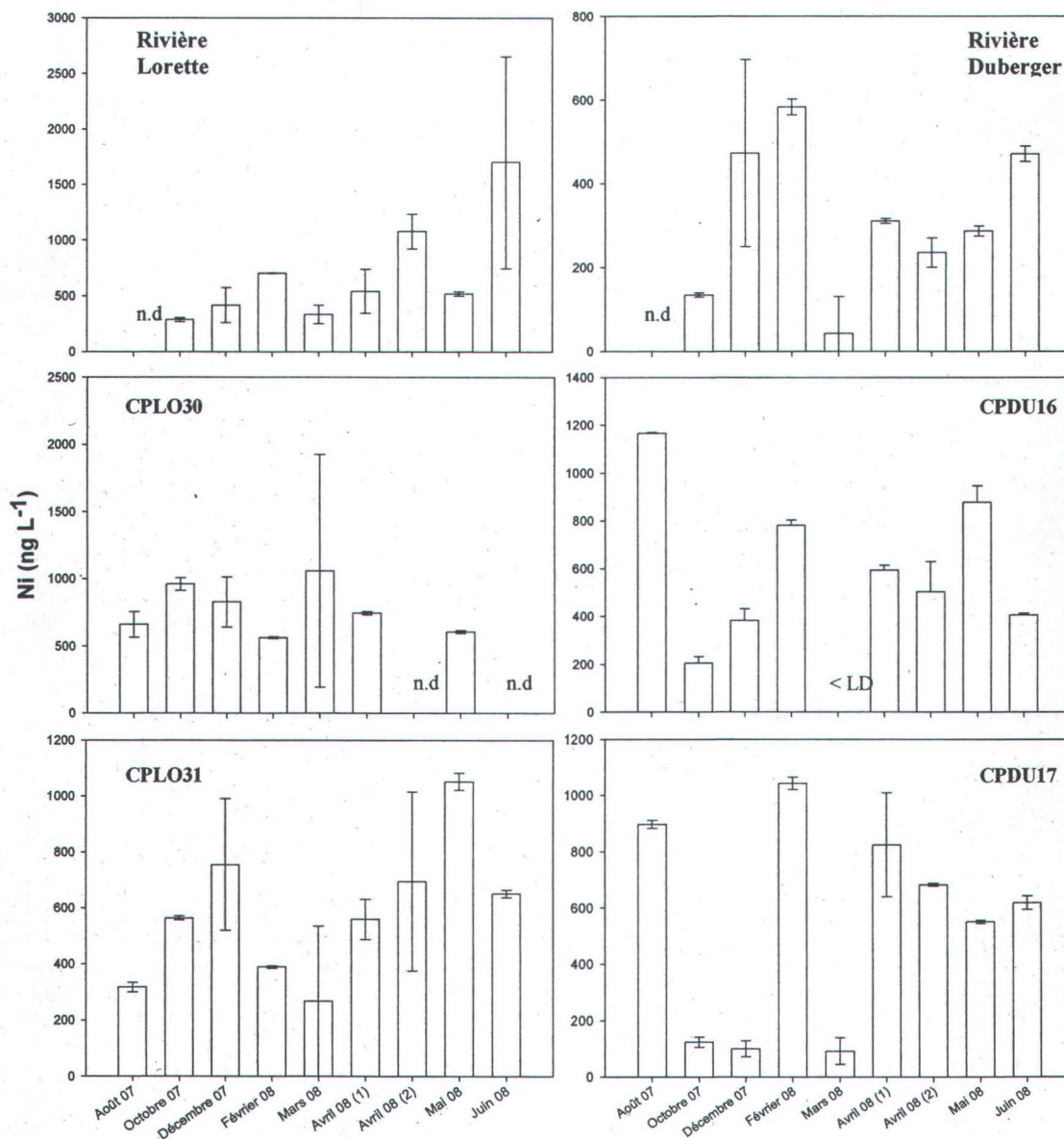


Figure 8.2 : Concentrations en Ni (ng L⁻¹) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008. (Les barres d'erreur représentent les écart-types sur la moyenne de trois mesures.) n.d: donnée non disponible; <LD : sous la limite de détection.

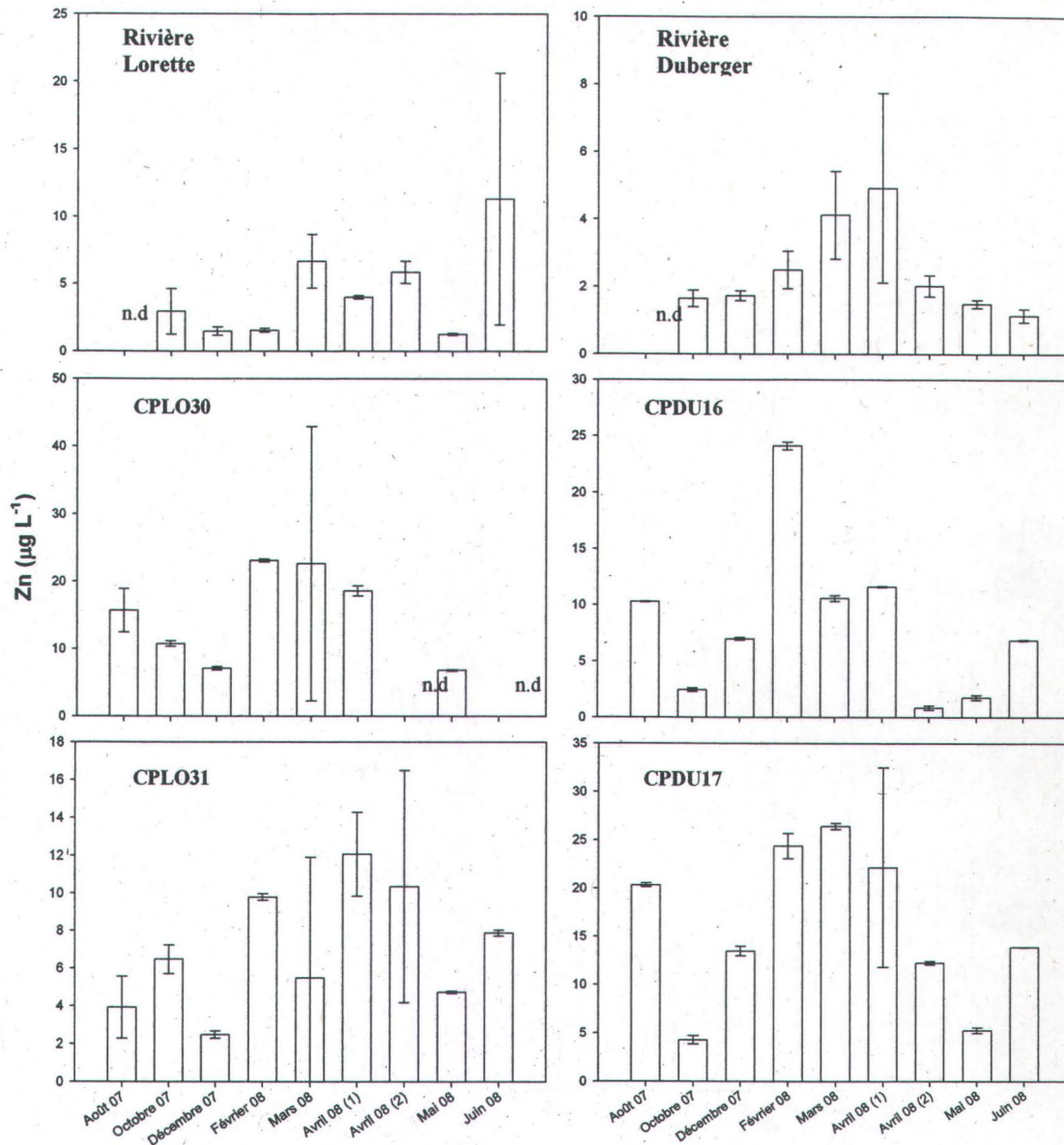


Figure 8.3 : Concentrations en Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008. (Les barres d'erreur représentent les écart-types sur la moyenne de trois mesures.) n.d.: donnée non disponible.

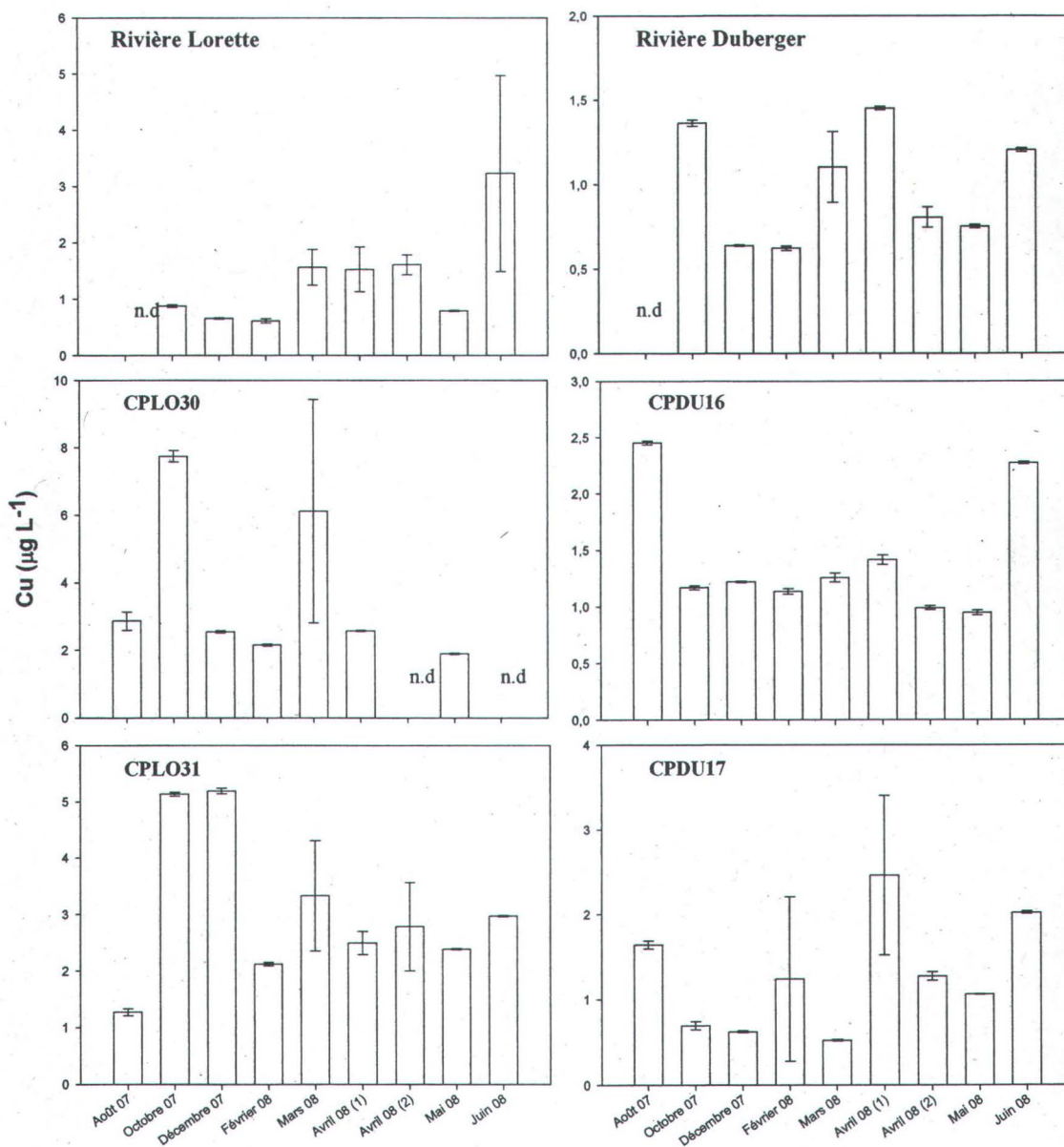


Figure 8.4 : Concentrations en Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008. (Les barres d'erreur représentent les écart-types sur la moyenne de trois mesures.) n.d.: donnée non disponible.

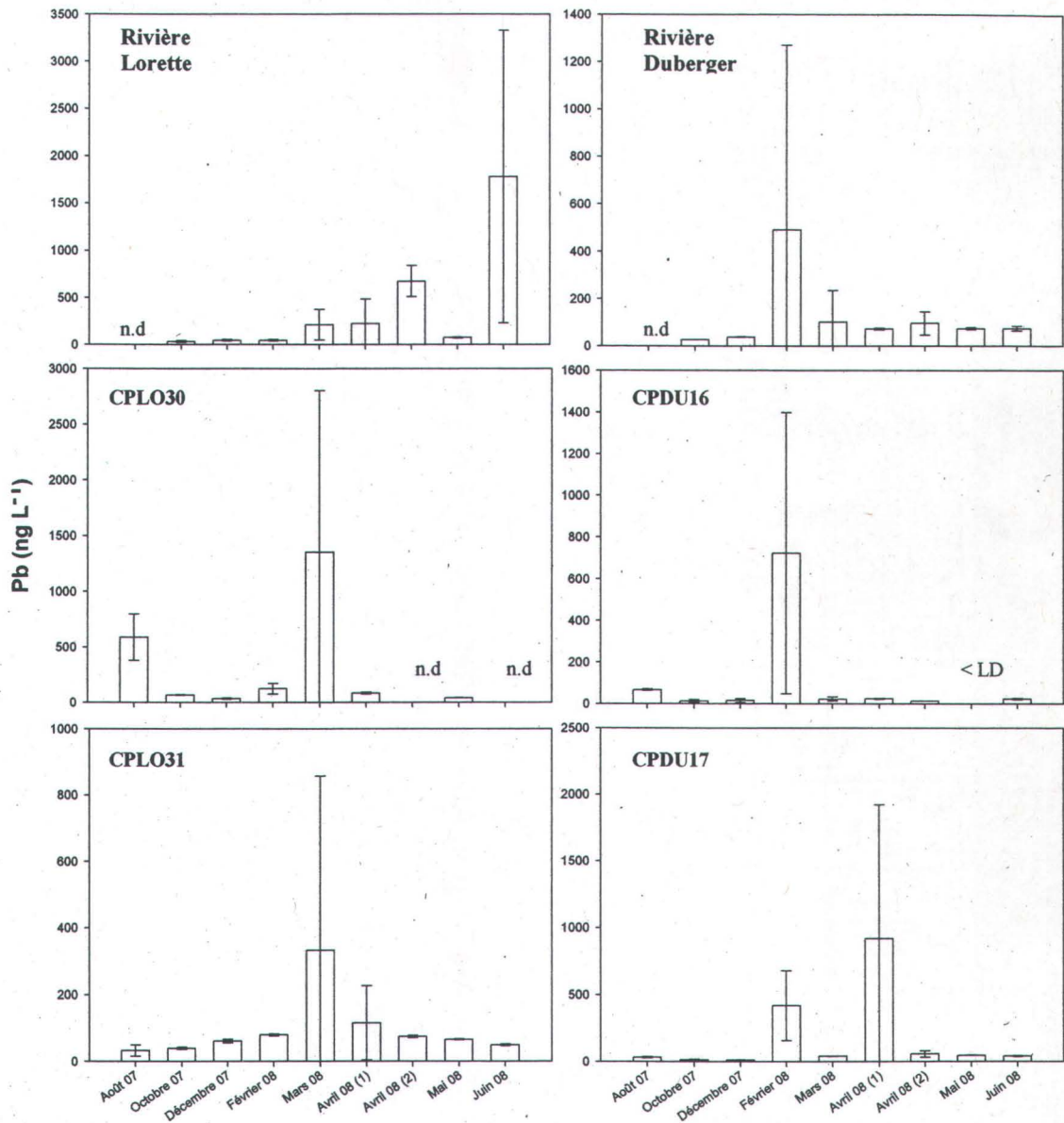


Figure 8.5 : Concentrations en Pb (ng L⁻¹) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales, du mois d'août 2007 au mois de juin 2008. (Les barres d'erreur représentent les écart-types sur la moyenne de trois mesures.) n.d.: non disponible; <LD : sous la limite de détection.

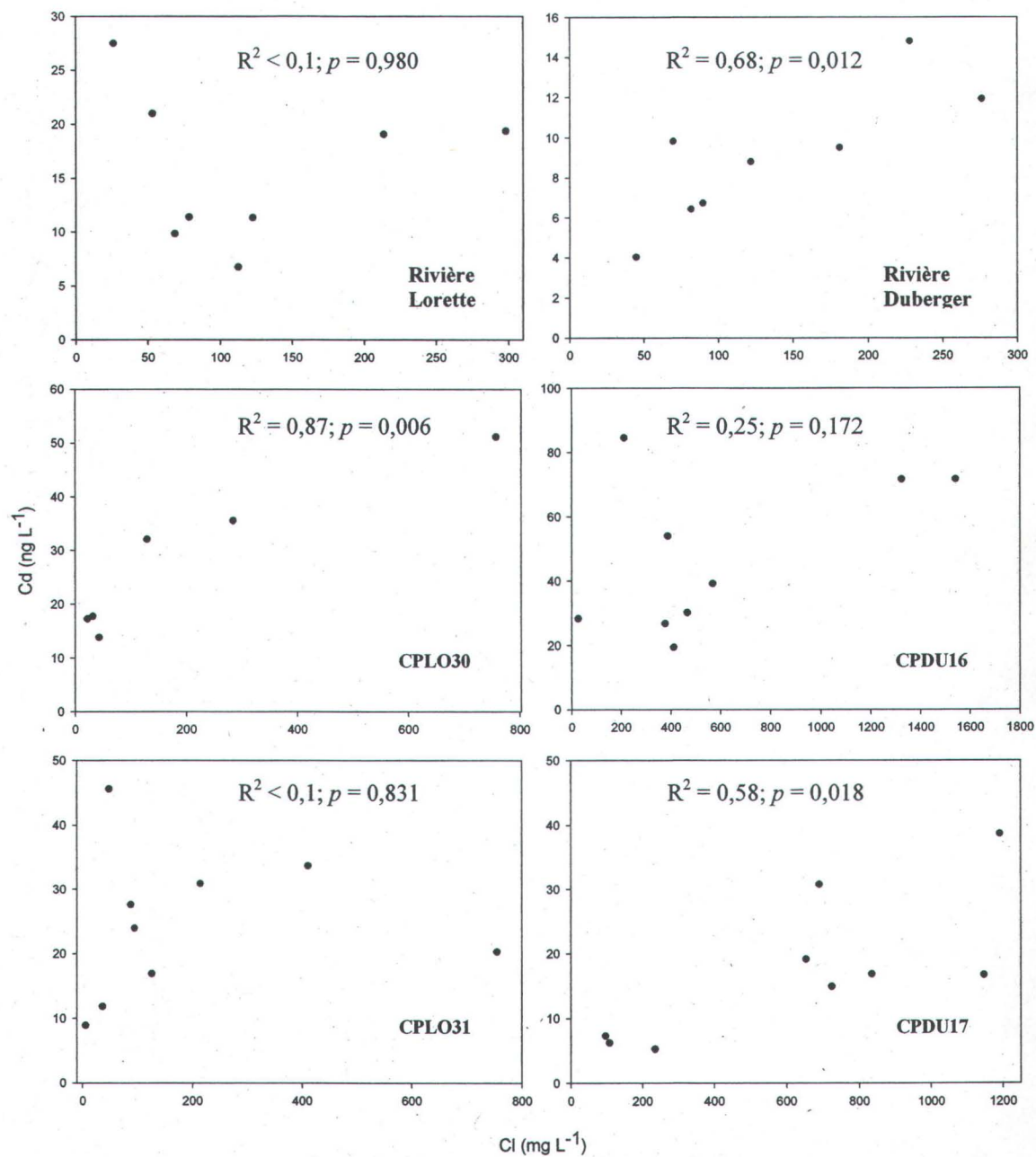


Figure 8.6 : Concentrations en Cd (ng L⁻¹) en fonction des chlorures (mg L⁻¹) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17.

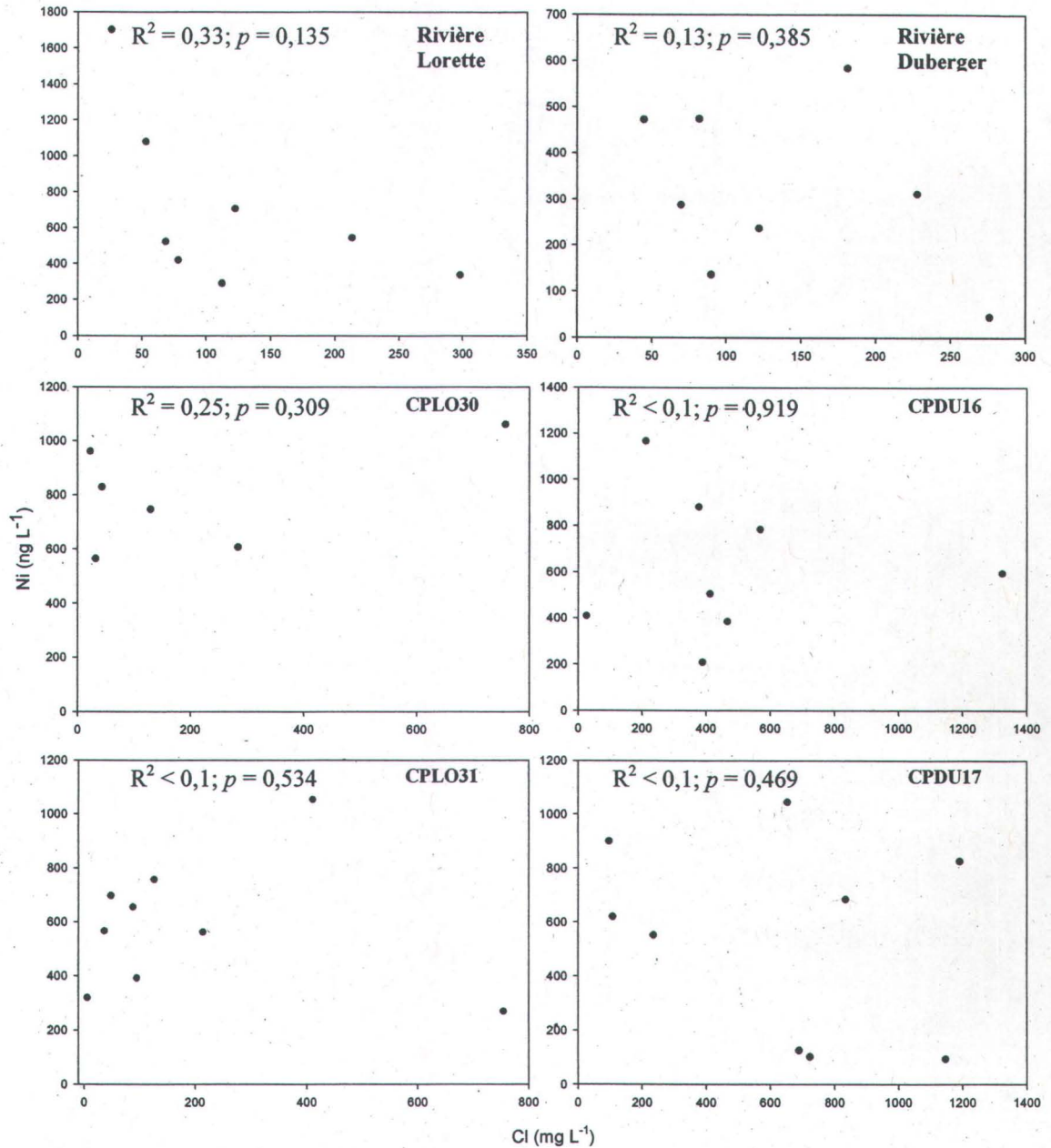


Figure 8.7 : Concentrations en Ni (ng L⁻¹) en fonction des chlorures (mg L⁻¹) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17.

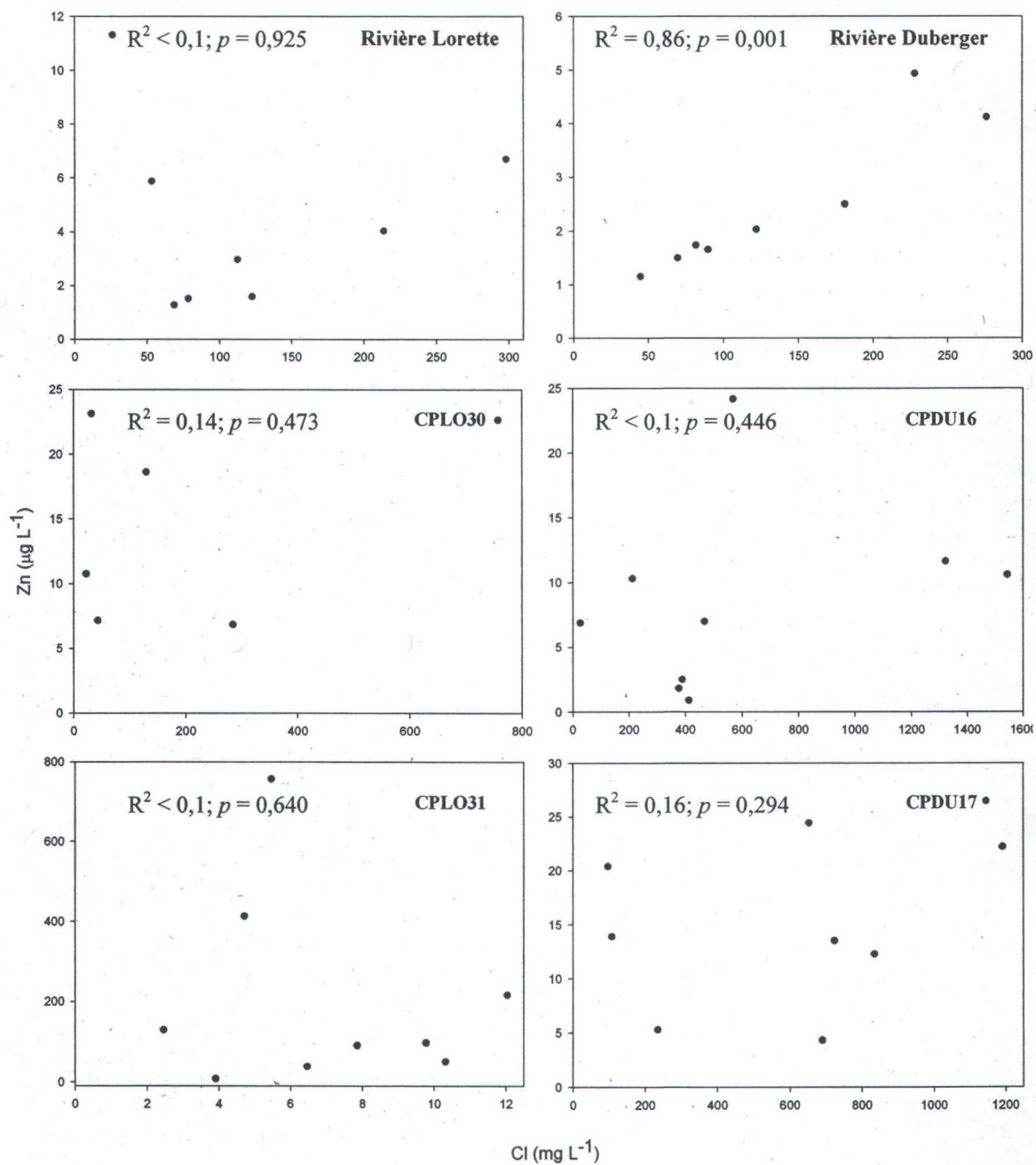


Figure 8.8 : Concentrations en Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$) en fonction des chlorures (mg L^{-1}) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17.

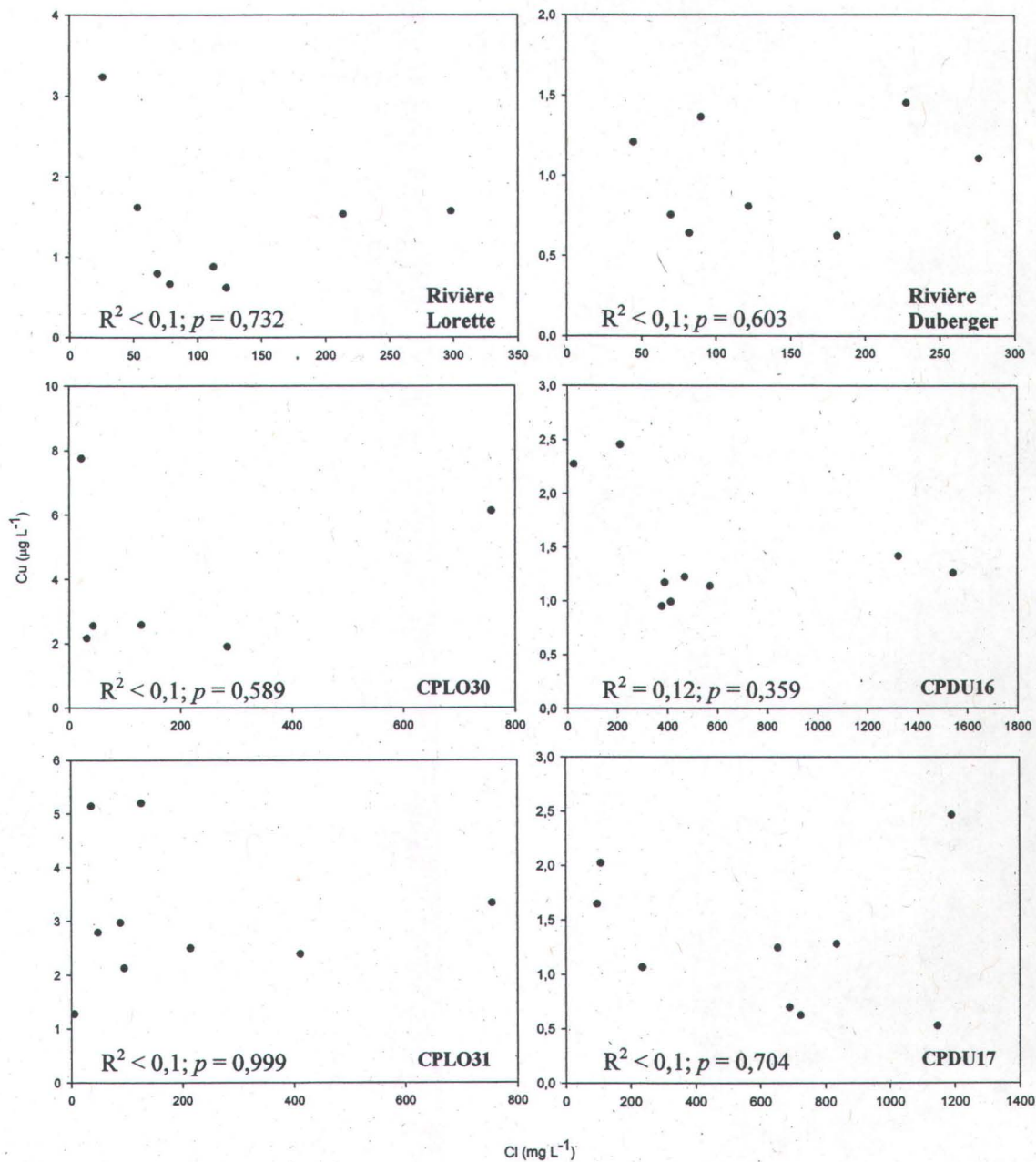


Figure 8.9 : Concentrations en Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$) en fonction des chlorures (mg L^{-1}) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17.

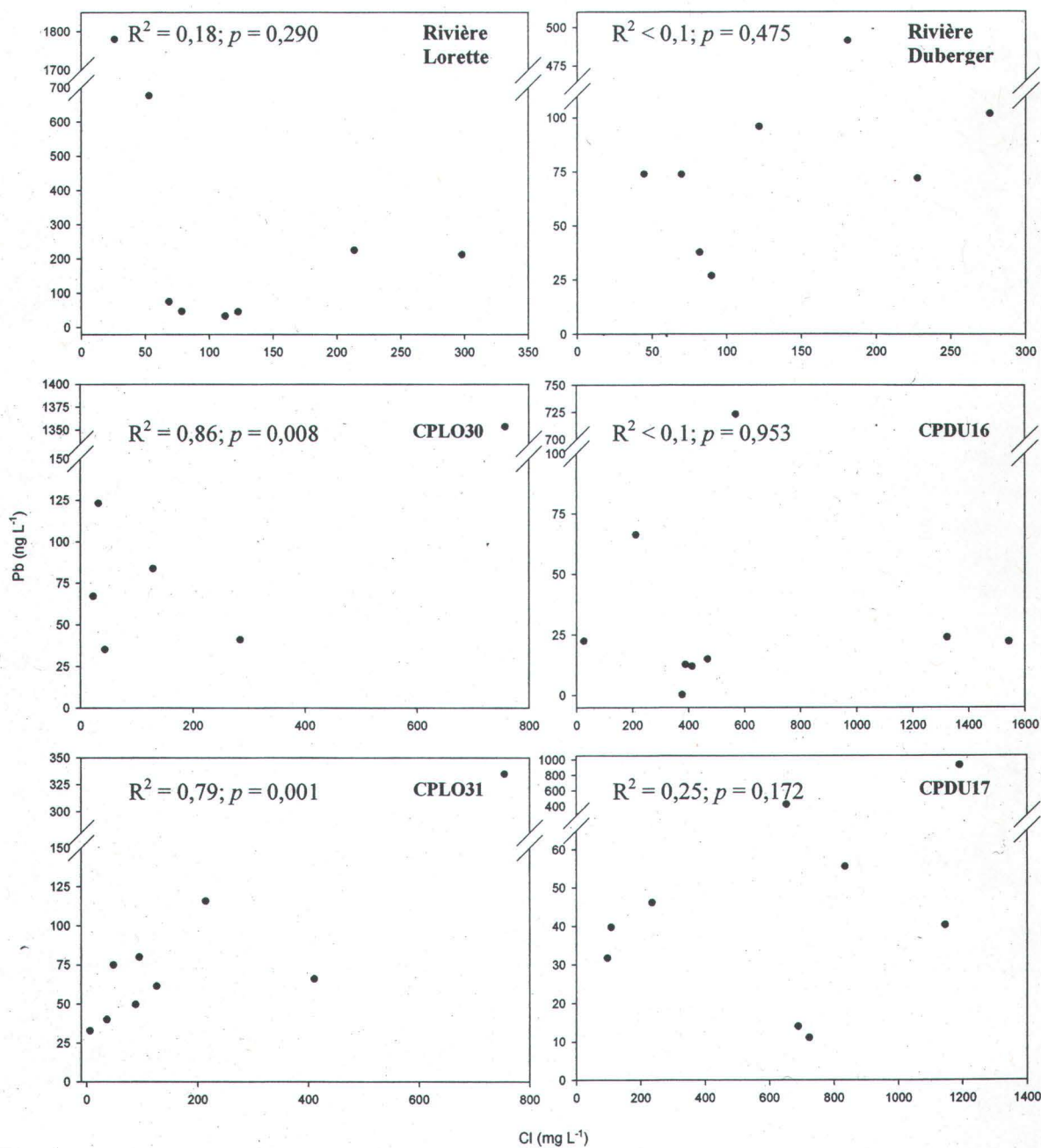


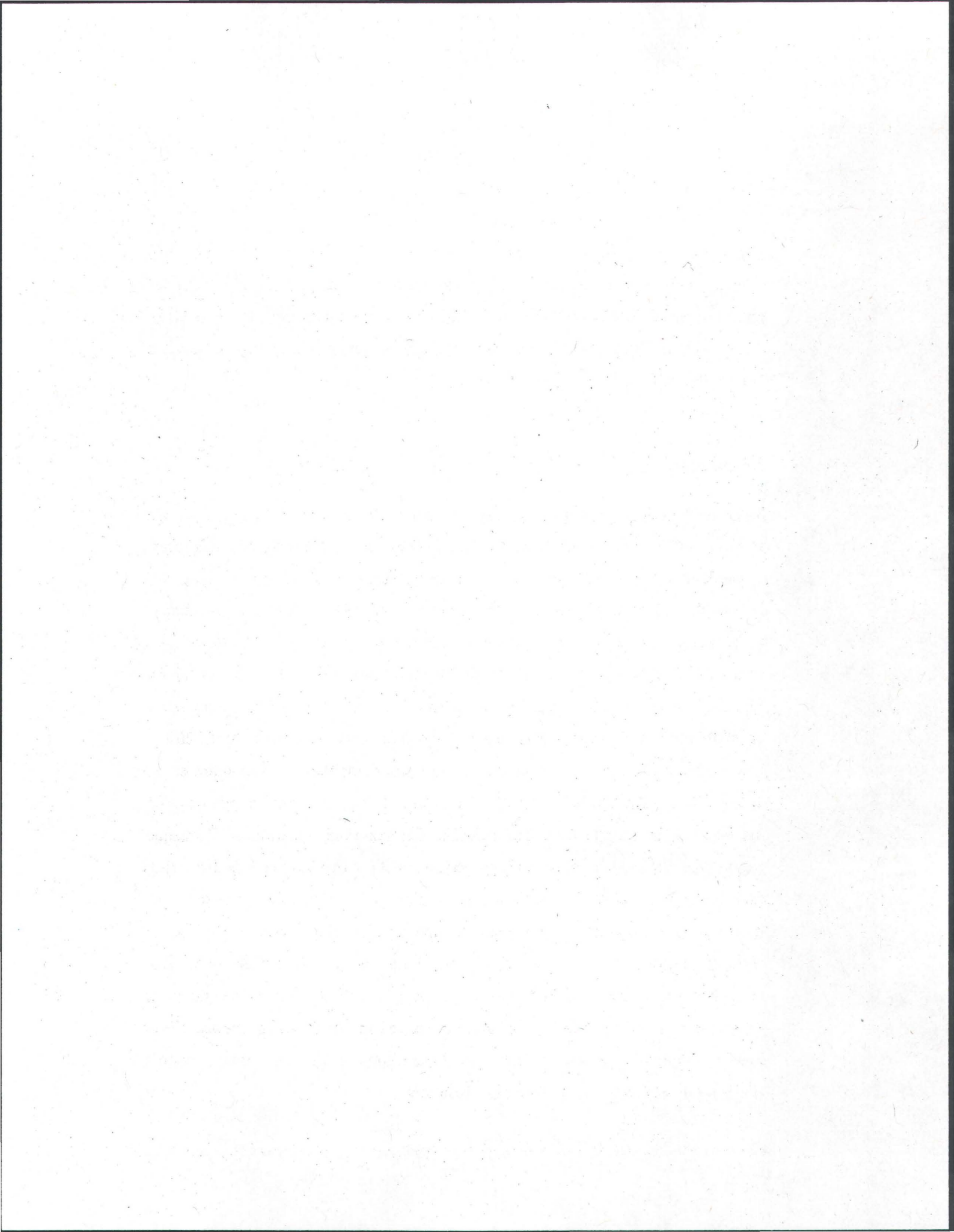
Figure 8.10 : Concentrations en Pb (ng L⁻¹) en fonction des chlorures (mg L⁻¹) retrouvées dans les rivières Duberger et Lorette, et dans quatre conduites pluviales CPLO30, CPLO31, CPDU16 et CPDU17.

Les figures 8.6 à 8.10 montrent la relation entre les concentrations en Cd, Ni, Zn, Cu et Pb et les chlorures. Contrairement aux ÉGP, nous pouvons observer des corrélations significatives entre ces deux paramètres pour trois de ces métaux dans

la rivière Duberger et dans trois conduites pluviales. En effet, dans le cas du Pb, on remarque une corrélation significative dans les conduites pluviales CPLO30 et CPLO31. Quant au Zn, il est corrélé avec les chlorures de façon significative uniquement dans la rivière Duberger. Puis finalement, le Cd montre une corrélation avec les chlorures dans la rivière Duberger et dans les conduites pluviales CPLO30 et CPDU17. Contrairement au Pb et au Zn, on remarque à ces résultats que la corrélation du Cd et des chlorures est observée dans les deux types d'échantillons d'eau, soit l'eau de la rivière (Duberger) et l'eau de ruissellement (CPLO30 et CPDU17).

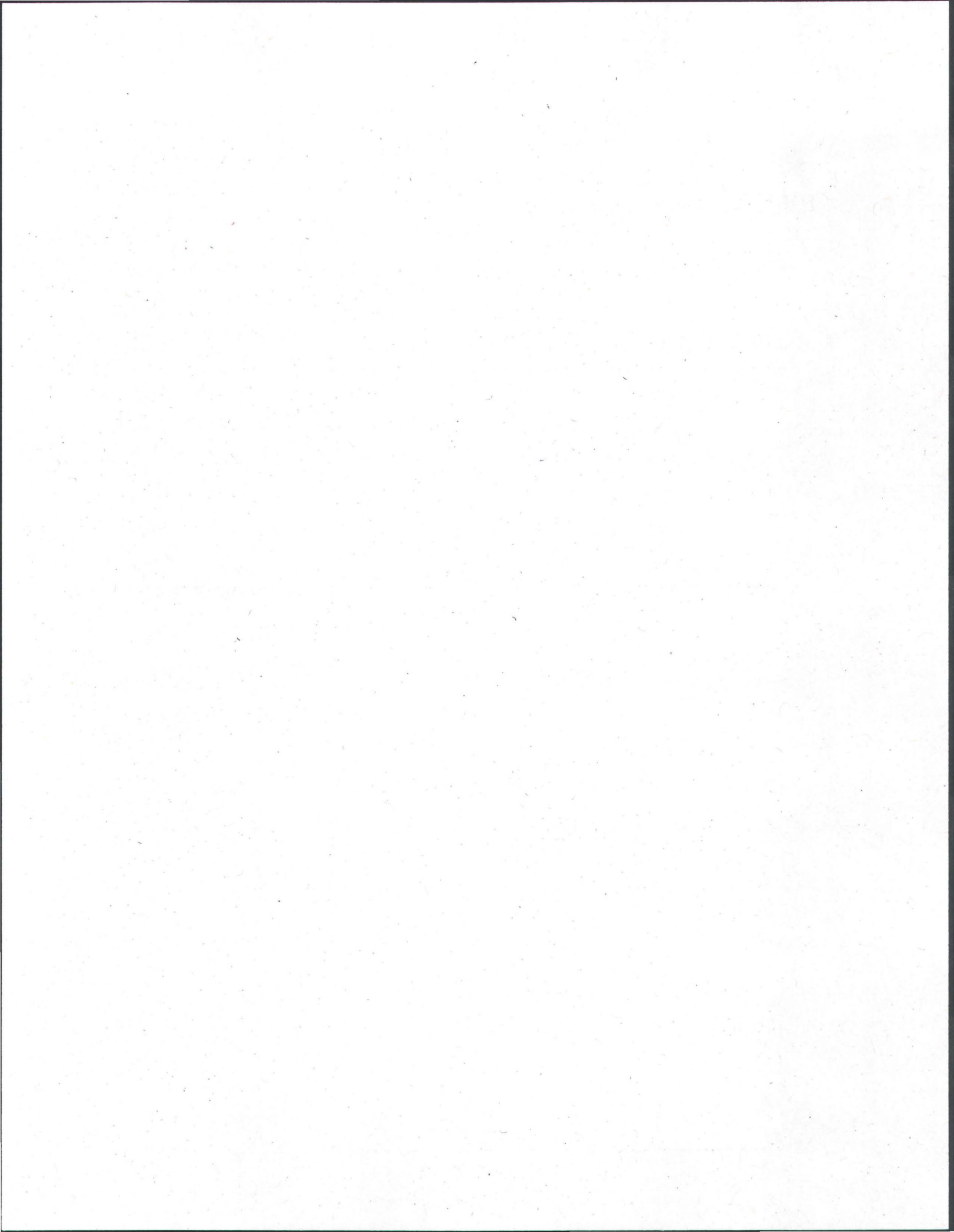
8.4 Discussion

Selon nos résultats, les variations dans les concentrations de Pb, de Zn et de Cd seraient attribuables, dans certains échantillons, à la présence des chlorures. Cependant, les concentrations de Cu et de Ni semblent plutôt varier selon des paramètres non mesurés dans le cadre de notre projet. Ces résultats sont en partie en accord avec une étude sur le lessivage des métaux dans des échantillons de sol prélevés en milieu urbain montrant que la mobilisation du Cd, du Ni et du Zn serait influencée par la présence des chlorures, alors que le Cu et le Pb serait préférablement influencés par la matière organique dissoute (Linde et al., 2007). Une étude antérieure était arrivée à des conclusions semblables (Bäckström et al., 2004). Selon Armheln et al. (1992) l'épandage de sels de voirie aurait un effet indirect sur la mobilisation des métaux. Ce serait les conditions d'échange cationique (Na^+) apportées par la présence du NaCl qui entraineraient la dispersion de la matière organique, cette dernière complexant les métaux et favorisant leur transport. Les propriétés du sol (texture, capacité d'échange cationique, présence d'oxydes de fer) aux environs des cours d'eau peuvent également avoir une incidence sur la propension plus ou moins forte des métaux à être mobilisé (Norrström et Jacks, 1998). À la lumière de ces informations, la mesure de la matière organique dissoute dans nos échantillons aurait sans doute permis d'ajouter un éclairage nouveau sur nos résultats.



9. ANNEXE D : Bilan de masse du Pd suite aux expériences de toxicité

[Pd] nominale ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Masse nominale (ng)	Qté de Pd en solution (ng) (moyenne \pm écart-type)	Qté de Pd accumulée (ng) (moyenne \pm écart-type)	Qté de Pd adsorbée (ng) (moyenne \pm écart-type)	Perte (%)
0,1	10	2,1 \pm 0,4	2,7 \pm 0,3	3,1 \pm 0,5	21
1	100	16,6 \pm 5,2	7,3 \pm 3,4	5,6 \pm 0,9	70
10	1000	802 \pm 10	29,2 \pm 9,7	20,9 \pm 8,6	15
13	1300	818 \pm 178	33,0 \pm 5,3	14,3 \pm 3,6	33
17	1700	890 \pm 61	38 \pm 20	48 \pm 46	43
20	2000	1178 \pm 163	48 \pm 12	21,2 \pm 1,8	38



10. BIBLIOGRAPHIE

- ADHIYA, J., CAI, X., SAYRE, R. T. & TRAINA, S. J. (2002) Binding of aqueous cadmium by the lyophilized biomass of *Chlamydomonas reinhardtii*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 210, 1-11.
- AMOSSÉ, J. & DELBOS, V. (2002) Dispersion dans l'environnement routier et urbain de Pt, Pd, et Rh émis par les pots d'échappement catalytiques. Étude de la spéciation des éléments. Dispersion of Pt, Pd and Rh produced by catalytic converters into the roadside and urban environment. Element speciation study. *Comptes Rendus Chimie*, 5, 565-570.
- AMRHELN, C., STRONG, J. E. & MOSHER, P. A. (1992) Effect of deicing salts on metal and organic matter mobilization in roadside soils. *Environmental Science & Technology*, 26, 703-709.
- ARTELT, S., KOCK, H., KÖNIG, H. P., LEVSEN, K. & ROSNER, G. (1999a) Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmospheric Environment*, 33, 3559-3567.
- ARTELT, S., CREUTZENBERG, O., KOCK, H., LEVSEN, K., NACHTIGALL, D., HEINRICH, U., RÜHLE, T. & SCHÖGL, R. (1999b) Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study. *Science of the Total Environment*, 228, 219-242.
- ASSOCIATION DES TRANSPORTS DU CANADA (2003) Synthèses des meilleures pratiques de gestion des sels de voirie. <http://www.tac-atc.ca/francais/centredesressources/salledelecture/pdf/plandegestion.pdf> Ottawa, Gouvernement du Canada (Visité le 21 mars 2008).
- BÄCKSTRÖM, M., KARLSSON, S., BÄCKMAN, L., FOLKESON, L. & LIND, B. (2004) Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. *Water Research*, 38, 720-732.
- BARAJ, B., SASTRE, A., MARTÍNEZ, M. & SPAHIU, K. (1996) Simultaneous determination of chloride complexes of Pt(IV) and Pd(II) by capillary zone electrophoresis with direct UV absorbance detection. *Analytica Chimica Acta*, 319, 191-197.

- BARBANTE, C., COZZI, G., CAPODAGLIO, G., VAN DE VELDE, K., FERRARI, C., VEYSSEYRE, A., BOUTRON, C. F., SCARPONI, G. & CESCO, P. (1999) Determination of Rh, Pd, and Pt in polar and alpine snow and ice by double focusing ICP-MS with microconcentric nebulization. *Analytical Chemistry*, 71, 4125-4133.
- BARBANTE, C., VEYSSEYRE, A., FERRARI, C., VAN DE VELDE, K., MOREL, C., CAPODAGLIO, G., CESCO, P., SCARPONI, G. & BOUTRON, C. (2001) Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. *Environmental Science & Technology*, 35, 835-839.
- BAREFOOT, R. R. (1997) Determination of platinum at trace levels in environmental and biological materials. *Environmental Science & Technology*, 31, 309-314.
- BATES, S. S., LÉTOURNEAU, M., TESSIER, A. & CAMPBELL, P. G. C. (1983) Variation in zinc adsorption and transport during growth of *Chlamydomonas variabilis* (Chlorophyceae) in batch culture with daily addition of zinc. *Canadian Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 40, 895-904.
- BATTKE, F., LEOPOLD, K., MAIER, M., SCHMIDHALTER, U. & SCHUSTER, M. (2008) Palladium exposure of barley: uptake and effects. *Plant Biology*, 10, 272-276.
- BEGEROW, J., TURFELD, M. & DUNEMANN, L. (1997) Determination of physiological palladium and platinum levels in urine using double focusing magnetic sector field ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, 1095-1098
- BENCS, L., RAVINDRA, K. & VAN GRIEKEN, R. (2003) Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58, 1723-1755.
- BENFENATI, E., VALZACCHI, S., MARIANI, G., AIROLDI, L. & FANELLI, R. (1992) PCDD, PCDF, PCB, PAH, cadmium and lead in roadside soil: relationship between road distance and concentration. *Chemosphere*, 24, 1077-1083.
- BÉRUBÉ, L. (2005) Mobilité et géochronologie du Pt et du Pd dans les sédiments de deux lacs du Québec. (Mémoire de maîtrise). *Institut national de recherche scientifique: Centre Eau, Terre et Environnement*. Québec, Université du Québec.

- BOCCA, B., ALIMONTI, A., CRISTAUDO, A., CRISTALLINI, E., PETRUCCI, F. & CAROLI, S. (2004) Monitoring of the exposure to platinum-group elements for two Italian population groups through urine analysis. *Analytica Chimica Acta*, 512, 19-25.
- BOILY, F. (2004) Mécanisme de prise en charge et toxicité du Cd en présence de thiosulphate chez une algue verte, *Chlamydomonas reinhardtii* (Mémoire de maîtrise). *Institut national de recherche scientifique: Centre Eau, Terre et Environnement*. Québec, Université du Québec.
- BORGMANN, U., COUILLARD, Y., DOYLE, P., AND DIXON, D. G. (2005) Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *Hyalella azteca* at two levels of water hardness. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 24, 641-652.
- BOSCH OJEDA, C. & SÁNCHEZ ROJAS, F. (2006) Determination of rhodium: Since the origins until today: Atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 68, 1407-1420.
- BRICKER, O. P. & JONES, B. F. (1994) Main factors affecting the composition of naturel waters. IN SALBU, B. & STEINNES, E. (Eds.) *Trace elements in naturel waters*. CRC Press.
- BYRNE, R. H. & YAO, W. S. (2000) Formation of palladium(II) hydroxychloride complexes and precipitates in sodium chloride solutions and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 4153-4156.
- CALABRESE, E. J. (2008) Hormesis: Why it is important to toxicology and toxicologists. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 27, 1451-1474.
- CAMPBELL, P. G. C. (1995) Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the Free Ion activity model. IN TESSIER, A. & TURNER, D. R. (Eds.) *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. New York, IUPAC/John Wiley & Sons.
- CAMPBELL, P. G. C., CHAPMAN, P. M. & HALE, B. A. (2006) Risk Assessment of Metals in the Environment. *Chemicals in the environment*. Michigan, Royal Society of Chemistry.
- CAMPBELL, P. G. C., ERRECALDE, O., FORTIN, C., HIRIART-BAER, V. P. & VIGNEAULT, B. (2002) Metal bioavailability to phytoplankton—applicability of the biotic ligand model. *Comparative Biochemistry & Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 133, 189-206.

- CAROLI, S., ALIMONTI, A., PETRUCCI, F., BOCCA, B., KRACHLER, M., FORASTIERE, F., SACERDOTE, M. T. & MALLONE, S. (2001) Assessment of exposure to platinum-group metals in urban children. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56, 1241-1248.
- CAWTHORN, R. G. (2006) Centenary of the discovery of platinum in the Bushveld complex. *Platinum Metals Review*, 50, 130-133.
- CEAEQ (2007) Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie. http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf Centre d'expertise en analyses environnementales du Québec, Gouvernement du Québec. (Visité le 5 septembre 2007).
- CICHELLA, D., DE VIVO, B. & LIMA, A. (2003) Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: possible effects of catalytic exhausts. *Science of the Total Environment*, 308, 121-131.
- COBELO-GARCIA, A., TURNER, A., MILLWARD, G. E. & COUCEIRO, F. (2007) Behaviour of palladium(II), platinum(IV), and rhodium(III) in artificial and natural waters: Influence of reactor surface and geochemistry on metal recovery. *Analytica Chimica Acta*, 585, 202-210.
- COLLINS, S. J. & RUSSELL, R. W. (2009) Toxicity of road salt to Nova Scotia amphibians. *Environmental Pollution*, 157, 320-324.
- COLOMBO, C., MONHEMIUS, A. J. & PLANT, J. A. (2008) The estimation of the bioavailabilities of platinum, palladium and rhodium in vehicle exhaust catalysts and road dusts using a physiologically based extraction test. *Science of the Total Environment*, 389, 46-51.
- CONSEIL DE BASSIN DE LA RIVIÈRE SAINT-CHARLES (2007) *Portrait du bassin de la rivière Saint-Charles*, Québec.
- COOK, J. M., GARDNER, M. J., GRIFFITHS, A. H., JESSEP, M. A., RAVENSCROFT, J. E. & YATES, R. (1997) The comparability of sample digestion techniques for the determination of metals in sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 637-644.
- DA SILVA, L. I. D., DE SOUZA SARKIS, J. E., ZOTIN, F. M. Z., CARNEIRO, M. C., NETO, A. A., DA SILVA, A. D. S. A. G., CARDOSO, M. J. B. & MONTEIRO, M. I. C. (2008) Traffic and catalytic converter - Related atmospheric contamination in the metropolitan region of the city of Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, 71, 677-684.

- DAHLHEIMER, S. R., NEAL, C. R. & FEIN, J. B. (2007) Potential mobilization of platinum-group elements by siderophores in surface environments. *Environmental Science & Technology*, 41, 870-875.
- DALLAROSA, J., TEIXEIRA, E. C., MEIRA, L. & WIEGAND, F. (2008) Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM10 and PM2.5 in the urban and rural areas of South Brazil. *Atmospheric Research*, 89, 76-92.
- DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., STAUBER, J. L., WILDE, K. L., MARKICH, S. J., BROWN, P. L., FRANKLIN, N. M., CREIGHTON, N. M. & JANSSEN, C. R. (2005) Toward a biotic ligand model for freshwater green algae: surface-bound and internal copper are better predictors of toxicity than free Cu^{2+} -ion activity when pH is varied. *Environmental Science & Technology*, 39, 2067-2072.
- DE VOS, E., EDWARDS, S. J., MCDONALD, I., WRAY, D. S. & CAREY, P. J. (2002) A baseline survey of the distribution and origin of platinum group elements in contemporary fluvial sediments of the Kentish Stour, England. *Applied Geochemistry*, 17, 1115-1121.
- DIEHL, D. B. & GAGNON, Z. E. (2007) Interactions between essential nutrients with platinum group metals in submerged aquatic and emergent plants. *Water, Air & Soil Pollution*, 184, 255-267.
- DONGARRÁ, G., VARRICA, D. & SABATINO, G. (2003) Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy). *Applied Geochemistry*, 18, 109-116.
- DUBIELLA-JACKOWSKA, A., POLKOWSKA, Z. & NAMIESNIK, J. (2007) Platinum group elements: A challenge for environmental analytics. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16, 329-345.
- DUÇOULOMBIER-CREPINEAU, C., FEIDT, C. & RYCHEN, G. (2007) Platinum and Palladium transfer to milk, organs and tissues after a single oral administration to lactating goats. *Chemosphere*, 68, 712-715.
- EK, K. H., MORRISON, G. M. & RAUCH, S. (2004a) Environmental routes for platinum group elements to biological materials—a review. *Science of the Total Environment*, 334-335, 21-38.
- EK, K. H., RAUCH, S., MORRISON, G. M. & LINDBERG, P. (2004b) Platinum group elements in raptor eggs, faeces, blood, liver and kidney. *Science of the Total Environment*, 334-335, 149-159.

ELY, J. C., NEAL, C. R., KULPA, C. F., SCHNEEGURT, M. A., SEIDLER, J. A. & JAIN, J. C. (2001) Implications of platinum-group element accumulation along U.S. roads from catalytic-converter attrition. *Environmental Science & Technology*, 35, 3816-3822.

ENVIRONNEMENT CANADA (2004) Code de pratique pour la gestion environnementale des sels de voirie. http://www.ec.gc.ca/nopp/roadsalt/cop/fr/rs_main.htm Ottawa, Gouvernement du Canada. (Visité le 23 mars 2008).

ENVIRONNEMENT CANADA (2007-2008) Archives nationales d'information et de données climatologiques. http://climate.weatheroffice.ec.gc.ca/climateData/canada_f.html Ottawa, Gouvernement du Canada. (Visité le 25 juillet 2008).

ENVIRONNEMENT CANADA ET SANTÉ CANADA (2001) Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation - Sels de voirie. http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl2lsp2/road_salt_sels_voirie/road_salt_sels_voirie_introduction-fra.php Ottawa, Gouvernement du Canada. (Visité le 5 juillet 2008).

FLIEGEL, D., BERNER, Z., ECKHARDT, D. & D., S. (2004) New data on the mobility of Pt emitted from catalytic converters. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 379, 131-136.

FORTIN, C. & CAMPBELL, P. G. C. (2000) Silver uptake by the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* in relation to chemical speciation: influence of chloride. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 19, 2769-2778.

FRANÇOIS, L., FORTIN, C. & CAMPBELL, P. G. C. (2007) pH modulates transport rates of manganese and cadmium in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* through non-competitive interactions: Implications for an algal BLM. *Aquatic Toxicology*, 84, 123-132.

FRANKLIN, N. M., STAUBER, J. L. APTE, S. C. & LIM, R. P. (2002) Effect of initial cell density on the bioavailability and toxicity of copper in microalgal bioassays. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 21, 742-751.

FRENCH, B. & TURNER, A. (2008) Mobilization, adsorption, and bioavailability of Pt and Pd in coastal sediments: the role of the polychaete, *Arenicola marina*. *Environmental Science & Technology*, 42, 3543-3549.

FRITSCHÉ, J. & MEISEL, T. (2004) Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS. *Science of the total Environment*, 325, 145-154.

- FUJIWARA, K., MATSUMOTO, Y., KAWAKAMI, H., AOKI, M. & TUZUKI, M. (2008) Evaluation of metal toxicity in *Chlorella kessleri* from the perspective of the periodic table. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 81, 478-488.
- GÖBEL, P., DIERKES, C. & COLDEWEY, W. G. (2007) Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of Contaminant Hydrology*, 91, 26-42.
- GODLEWSKA-ZYŁKIEWICZ, B. (2004) Preconcentration and separation procedures for the spectrochemical determination of platinum and palladium. *Microchimica Acta*, 147, 189-210.
- GODWIN, K. S., HAFNER, S. D. & BUFF, M. F. (2003) Long-term trends in sodium and chloride in the Mohawk River, New York: the effect of fifty years of road-salt application. *Environmental Pollution*, 124, 273-281.
- HALL, G. E. M. & PELCHAT, J. C. (1993) Determination of palladium and platinum in fresh waters by inductively coupled plasma mass spectrometry and activated charcoal preconcentration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 1059-1065.
- HARRIS, P. O. & RAMELOW, G. J. (1990) Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*. *Environmental Science & Technology*, 24, 220-228.
- HAUS, N., ZIMMERMANN, S., WIEGAND, J. & SURES, B. (2007) Occurrence of platinum and additional traffic related heavy metals in sediments and biota. *Chemosphere*, 66, 619-629.
- HAUTALA, E. L., REKILA, R., TARHANEN, J. & RUUSKANEN, J. (1995) Deposition of motor vehicle emissions and winter maintenance along roadside assessed by snow analyses. *Environmental Pollution*, 87, 45-49.
- HIGNEY, E., OLIVE, V., MACKENZIE, A. B. & PULFORD, I. D. (2002) Isotope dilution ICP-MS analysis of platinum in road dusts from west central Scotland. *Applied Geochemistry*, 17, 1123-1129.
- HIRIART-BAER, V. P., FORTIN, C., LEE, D. Y. & CAMPBELL, P. G. C. (2006) Toxicity of silver to two freshwater algae, *Chlamydomonas reinhardtii* and *Pseudokirchneriella subcapitata*, grown under continuous culture conditions: influence of thiosulphate. *Aquatic Toxicology*, 78, 136-148.

- HOODA, P. S., MILLER, A. & EDWARDS, A. C. (2007) The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Science of the Total Environment*, 384, 384-392.
- IAVICOLI, I., BOCCA, B., CARELLI, G., CAROLI, S., CAIMI, S., ALIMONTI, A. & FONTANA, L. (2007a) Biomonitoring of tram drivers exposed to airborne platinum, rhodium and palladium. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 81, 109-114.
- IAVICOLI, I., MARINACCIO, A. & CARELLI, G. (2007b) The effects of sub-chronic exposure to palladium on cytokines in rats. *Toxicology Letters*, 172, S116-S116.
- JACKSON, M. T., SAMPSON, J. & PRICHARD, H. M. (2007) Platinum and palladium variations through the urban environment: Evidence from 11 sample types from Sheffield, UK. *Science of the Total Environment*, 385, 117-131.
- JARVIS, K. E., PARRY, S. J. & PIPER, J. M. (2001) Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. *Environmental Science & Technology*, 35, 1031-1036.
- JENSEN, K. H., RAUCH, S., MORRISON, G. M. & LINDBERG, P. (2002) Platinum group elements in the feathers of raptors and their prey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42, 338-347.
- JOHNSON MATTHEY (2008a) PGM Prices, Current & Historical. http://www.platinum.matthey.com/prices/current_historical.html (Visité le 13 juin 2008).
- JOHNSON MATTHEY (2008b) Emission Control Technologies. Applications: Cars, Vans and Light Trucks. <http://ect.jmcatalysts.com/site.asp?siteid=836&pageid=902> (Visité le 13 juin 2008).
- KAN, S. F. & TANNER, P. A. (2005) Platinum concentrations in ambient aerosol at a coastal site in South China. *Atmospheric Environment*, 39, 2625-2630.
- KARRAKER, N. E. & RUTHIG, G. R. (2009) Effect of road deicing salt on the susceptibility of amphibian embryos to infection by water molds. *Environmental Research*, 109, 40-45.

- KIELHORN, J., MELBER, C., KELLER, D. & MANGELSDORF, I. (2002) Palladium - A review of exposure and effects to human health. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 205, 417-432.
- KNAUER, K., BEHRA, R. & SIGG, L. (1997) Effects of free Cu^{2+} and Zn^{2+} on growth and metal accumulation in freshwater algae. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 16, 220-229.
- KOLA, H. & WILKINSON, K. J. (2005) Cadmium uptake by a green alga can be predicted by equilibrium modelling. *Environmental Science & Technology*, 39, 3040-3047.
- KOŁODZIEJ, M., BARANOWSKA, I. & MATYJA, A. (2007) Determination of platinum in plant samples by voltammetric analysis. *Electroanalysis*, 19, 1585-1589.
- KRACHLER, M., ALIMONTI, A., PETRUCCI, F., IRGOLIC, K. J., FORASTIERE, F. & CAROLI, S. (1998) Analytical problems in the determination of platinum-group metals in urine by quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 363, 1-10.
- KÜMMERER, K., HELMERS, E., HUBNER, P., MASCART, G., MILANDRI, M., REINTHALER, F. & ZWAKENBERG, M. (1999) European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources. *Science of the Total Environment*, 225, 155-165.
- LAMBLE, K. J. & HILL, S. J. (1998) Microwave digestion procedures for environmental matrices. *Analyst*, 123, 103R-133R.
- LAVOIE, M. (2008) Synthèse de peptides thiolés et distribution intracellulaire du cadmium chez deux algues vertes (*Chlamydomonas reinhardtii* et *Pseudokirchneriella subcapitata*) (Mémoire de maîtrise). *Institut national de recherche scientifique. Centre Eau, Terre et Environnement*. Québec, Université du Québec.
- LEE, D. Y., FORTIN, C., CAMPBELL, P. G. C. (2005) Contrasting effects of chloride on the toxicity of silver to two green algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* and *Chlamydomonas reinhardtii*. *Aquatic Toxicology*, 75, 127-135.
- LESNIEWSKA, B. A., GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, B., BOCCA, B., CAIMI, S., CAROLI, S. & HULANICKI, A. (2004a) Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Bialystok area (Poland): a pilot study. *Science of the Total Environment*, 321, 93-104.

- LESNIEWSKA, B. A., MESSERSCHMIDT, J., JAKUBOWSKI, N. & HULANICKI, A. (2004b) Bioaccumulation of platinum group elements and characterization of their species in *Lolium multiflorum* by size-exclusion chromatography coupled with ICP-MS. *Science of the Total Environment*, 322, 95-108.
- LIMBECK, A. (2006) Microwave-assisted UV-digestion procedure for the accurate determination of Pd in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 575, 114-119.
- LIMBECK, A., PULS, C. & HANDLER, M. (2007) Platinum and palladium emissions from on-road vehicles in the Kaisermuhlen Tunnel (Vienna, Austria). *Environmental Science & Technology*, 41, 4938-4945.
- LINDE, M., ÖBORN, I. & GUSTAFSSON, J. P. (2007) Effects of changed soil conditions on the mobility of trace metals in moderately contaminated urban soils. *Water, Air & Soil Pollution*, 183, 69-83.
- LOCATELLI, C. (2006) Simultaneous square wave stripping voltammetric determination of platinum group metals (PGMs) and lead at trace and ultratrace concentration level: Application to surface water. *Analytica Chimica Acta*, 557, 70-77.
- MACFIE, S. M., TARMOHAMED, Y. & WELBOURN, P. M. (1994) Effects of cadmium, cobalt, copper, and nickel on growth of the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*: the influences of the cell wall and pH. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 27, 454-458.
- MERGET, R. & ROSNER, G. (2001) Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. *Science of the Total Environment*, 270, 165-173.
- MOLDOVAN, M. (2007) Origin and fate of platinum group elements in the environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388, 537-540.
- MOLDOVAN, M., GOMEZ, M. M. & PALACIOS, M. A. (1999) Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1163-1169.
- MOLDOVAN, M., GOMEZ, M. M. & PALACIOS, M. A. (2003) On-line preconcentration of palladium on alumina microcolumns and determination in urban waters by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 478, 209-217.

- MOLDOVAN, M., PALACIOS, M. A., GOMEZ, M. M., MORRISON, G., RAUCH, S., MCLEOD, C., MA, R., CAROLI, S., ALIMONTI, A., PETRUCCI, F., BOCCA, B., SCHRAMEL, P., ZISCHKA, M., PETTERSSON, C., WASS, U., LUNA, M., SAENZ, J. C. & SANTAMARIA, J. (2002) Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Science of the Total Environment*, 296, 199-208.
- MOLDOVAN, M., RAUCH, S., GOMEZ, M., PALACIOS, M. A. & MORRISON, G. M. (2001) Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*. *Water Research*, 35, 4175-4183.
- MOLDOVAN, M., VESCHAMBRE, S., AMOUROUX, D., BENECH, B. & DONARD, O. F. X. (2007) Platinum, palladium and rhodium in fresh snow from the Aspe Valley (Pyrenees Mountains, France). *Environmental Science & Technology*, 41, 66-73.
- MONACI, F. & BARGAGLI, R. (1997) Barium and other trace metals as indicators of vehicle emissions. *Water, Air & Soil Pollution*, 100, 89-98.
- MORCELLI, C. P. R., FIGUEIREDO, A. M. G., SARKIS, J. E. S., ENZWEILER, J., KAKAZU, M. & SIGOLO, J. B. (2005) PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil. *Science of The Total Environment*, 345, 81-91.
- MOREL, F. M. M. (1983) *Principles of aquatic chemistry*, Somerset, N.J, John Wiley & Sons.
- MOTELICA-HEINO, M., RAUCH, S., MORRISON, G. M. & DONARD, O. F. X. (2001) Determination of palladium, platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 436, 233-244.
- NAPIER, F., D'ARCY, B. & JEFFERIES, C. (2008) A review of vehicle related metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK environment. *Desalination*, 226, 143-150.
- NIEMELA, M., PIISPANEN, J., POIKOLAINEN, J. & PERAMAKI, P. (2007) Preliminary study of the use of terrestrial moss (*Pleurozium schreberi*) for biomonitoring traffic-related Pt and Rh deposition. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 52, 347-354.
- NORRSTRÖM, A. C. & JACKS, G. (1998) Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. *Science of the Total Environment*, 218, 161-174.

- NOVOTNY, E. V., MURPHY, D. & STEFAN, H. G. (2008) Increase of urban lake salinity by road deicing salt. *Science of the Total Environment*, 406, 131-144.
- NOVOTNY, V., MUEHRING, D., ZITOMER, D. H., SMITH, D. W. & FACEY, R. (1998) Cyanide and metal pollution by urban snowmelt: impact of deicing compounds. *Water Science and Technology*, 38, 223-230.
- ODIYO, J. O., BAPELA, H. M., MUGWEDI, R. & CHIMUKA, L. (2005) Metals in environmental media: a study of trace and platinum group metals in Thohoyandou, South Africa. *Water SA*, 31, 581-588.
- OVARI, M., MURANSZKY, G., ZEINER, M., VIRAG, I., STEFFAN, I., MIHUCZ, V. G., TATAR, E., CAROLI, S. & ZARAY, G. (2007) Determination of Pt in urine of tram drivers by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 87, 159-162.
- PALACIOS, M., GOMEZ, M. M., MOLDOVAN, M., MORRISON, G., RAUCH, S., MCLEOD, C., MA, R., LASERNA, J., LUCENA, P., CAROLI, S., ALIMONTI, A., PETRUCCI, F., BOCCA, B., SCHRAMMEL, P., LUSTIG, S., ZISCHKA, M., WASS, U., STENBOM, B., LUNA, M., SAENZ, J. C. & SANTAMARIA, J. (2000) Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. *Science of the Total Environment*, 257, 1-15.
- PAQUET, N. (2007) Évolution temporelle de la prise en charge et de la toxicité de l'argent (en présence et en absence d'acide humique) et du cadmium chez l'algue verte *Pseudokirchneriella subcapitata* (Mémoire de maîtrise). *Institut national de recherche scientifique Centre Eau, Terre et Environnement*. Québec, Université du Québec.
- PAWLIK-SKOWRONSKA, B. (2002) Correlations between toxic Pb effects and production of Pb-induced thiol peptides in the microalga *Stichococcus bacillaris*. *Environmental Pollution*, 119, 119-127.
- PUIG, A. I. & ALVARADO, J. I. (2006) Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61, 1050-1053.
- PYRZYNSKA, K. (2000) Monitoring of platinum in the environment. *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 99N-103N.

- RAO, C. R. M. & REDDI, G. S. (2000) Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *Trends in Analytical Chemistry*, 19, 565-586.
- RAUCH, S., HEMOND, H. F. & PEUCKER-EHRENBRINK, B. (2004a) Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environmental Science & Technology*, 38, 396-402.
- RAUCH, S., HEMOND, H. F., PEUCKER-EHRENBRINK, B., EK, K. H. & MORRISON, G. (2005a) Platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in urban airborne particles from Boston, Massachusetts. *Environmental Science & Technology*, 39, 9464-9470.
- RAUCH, S., HEMOND, H. F., BARBANTE, C., OWARI, M., MORRISON, G. M., PEUCKER-EHRENBRINK, B. & WASS, U. (2005b) Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium and rhodium in the northern hemisphere. *Environmental Science & Technology*, 39, 8156-8162.
- RAUCH, S., LU, M. & MORRISON, G. M. (2001) Heterogeneity of platinum group metals in airborne particles. *Environmental Science & Technology*, 35, 595-599.
- RAUCH, S. & MORRISON, G. M. (1999) Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* in urban rivers. *Science of the Total Environment*, 235, 261-268.
- RAUCH, S., MOTELICA-HEINO, M., MORRISON, G. M. & DONARD, O. F. X. (2000) Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulisation and high resolution ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 329-334.
- RAUCH, S., PAULSSON, M., WILEWSKA, M., BLANCK, H. & MORRISON, G. M. (2004b) Short-term toxicity and binding of platinum to freshwater periphyton communities. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 47, 290-296.
- RAVINDRA, K., BENCS, L. & VAN GRIEKEN, R. (2004) Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of the Total Environment*, 318, 1-43.
- REID, R. J., RENGEL, Z. & SMITH, F. A. (1996) Membrane fluxes and comparative toxicities of aluminium, scandium and gallium. *Journal of Experimental Botany*, 47, 1881-1888.

- RESSOURCES NATURELLES CANADA (2005) Métaux du Groupe Platine. *Annuaire des minéraux du Canada*. <http://www.rncan-nrcan.gc.ca/smm-mms/busi-indu/cmy-amc/contenu/2005/71.pdf> Ottawa, Gouvernement du Canada (Visité le 15 mars 2008).
- RESSOURCES NATURELLES CANADA (2007) Production minérale du Canada, par province et territoire 2007. <http://mmsd.mms.nrcan.gc.ca/stat-stat/prod-prod/2007-fra.aspx> Ottawa, Gouvernement du Canada (Visité le 10 avril 2007).
- RIGA-KARANDINOS, A. N., SAITANIS, C. J. & ARAPIS, G. (2006) First study of anthropogenic platinum group elements in roadside top-soils in Athens, Greece. *Water, Air & Soil Pollution*, 172, 3-20.
- ROJAS, F. S., OJEDA, C. B. & PAVÓN, J. M. C. (2006) Automated on-line separation preconcentration system for palladium determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry and its application to palladium determination in environmental and food samples. *Talanta*, 70, 979-983.
- RUDNICK, R. L. & GAO, S. (2003) Composition of the Continental Crust. *Treatise On Geochemistry*, 3, 1-64.
- SCHAFER, J., ECKHARDT, J. D., BERNER, Z. A. & STUBEN, D. (1999) Time-dependent increase of traffic-emitted platinum-group elements (PGE) in different environmental compartments. *Environmental Science & Technology*, 33, 3166-3170.
- SCHAFER, J., HANKER, D., ECKHARDT, J.-D. & STUBEN, D. (1998) Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. *Science of the Total Environment*, 215, 59-67.
- SCHINS, R. P. F., POLAT, D., BEGEROW, J., TURFELD, M., BECKER, A. & BORM, P. J. A. (2004) Platinum levels in nasal lavage fluid as a biomarker for traffic-related exposure and inflammation in children. *Science of the Total Environment*, 334-335, 447-455.
- SCHMID, M., ZIMMERMANN, S., KRUG, H. F. & SURES, B. (2007) Influence of platinum, palladium and rhodium as compared with cadmium, nickel and chromium on cell viability and oxidative stress in human bronchial epithelial cells. *Environment International*, 33, 385-390.
- SCOTT, W. S. (1981) An analysis of factors influencing de-icing salt levels in streams. *Journal of Environmental Management*, 13, 269-287.

- SIMPSON, S. L., ROLAND, M. G. E., STAUBER, J. L. & BATLEY, G. E. (2003) Effect of declining toxicant concentrations on algal bioassay endpoints. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 22, 2073-2079.
- SINGER, C., ZIMMERMANN, S. & SURES, B. (2005) Induction of heat shock proteins (hsp70) in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) following exposure to platinum group metals (platinum, palladium and rhodium): comparison with lead and cadmium exposures. *Aquatic Toxicology*, 75, 65-75.
- SLAVEYKOVA, V. I. & WILKINSON, K. J. (2005) Predicting the bioavailability of metals and metal complexes: critical review of the biotic ligand model. *Environmental Chemistry*, 2, 9-24.
- STATISTIQUES CANADA (2007) *Immatriculations de véhicules automobiles, par province et territoire (Québec, Ontario, Manitoba)*. <http://www40.statcan.ca/102/cst01/trade14b-fra.htm> Ottawa, Gouvernement du Canada. (Visité le 23 mars 2008).
- SUNDA, W. G. & HUNTSMAN, S. A. (1998) Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: phytoplankton as model systems. *Science of the Total Environment*, 219, 165-181.
- SURES, B., THIELEN, F., BASKA, F., MESSERSCHMIDT, J. & VON BOHLEN, A. (2005) The intestinal parasite *Pomphorhynchus laevis* as a sensitive accumulation indicator for the platinum group metals Pt, Pd and Rh. *Environmental Research*, 98, 83-88.
- SURES, B. & ZIMMERMANN, S. (2007) Impact of humic substances on the aqueous solubility, uptake and bioaccumulation of platinum, palladium and rhodium in exposure studies with *Dreissena polymorpha*. *Environmental Pollution*, 146, 444-451.
- SURES, B., ZIMMERMANN, S., MESSERSCHMIDT, J. & VON BOHLEN, A. (2002) Relevance and analysis of traffic related platinum group metals (Pt, Pd, Rh) in the aquatic biosphere, with emphasis on palladium. *Ecotoxicology*, 11, 385-392.
- SURES, B., ZIMMERMANN, S., MESSERSCHMIDT, J., VON BOHLEN, A. & ALT, F. (2001) First report on the uptake of automobile catalyst emitted palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust. *Environmental Pollution*, 113, 341-345.

- SURES, B., ZIMMERMANN, S., SONNTAG, C., STUBEN, D. & TARASCHEWSKI, H. (2003) The acanthocephalan *Paratenuisentis ambiguus* as a sensitive indicator of the precious metals Pt and Rh from automobile catalytic converters. *Environmental Pollution*, 122, 401-405.
- SUTHERLAND, R. A., PEARSON, D. G. & OTTLEY, C. J. (2007) Platinum-group elements (Ir, Pd, Pt and Rh) in road-deposited sediments in two urban watersheds, Hawaii. *Applied Geochemistry*, 22, 1485-1501.
- SUTHERLAND, R. A. & TOLOSA, C. A. (2000) Multi-element analysis of road-deposited sediment in an urban drainage basin, Honolulu, Hawaii. *Environmental Pollution*, 110, 483-495.
- TERASHIMA, S., MITA, N., NAKAO, S. & ISHIHARA, S. (2002) Platinum and palladium abundances in marine sediments and their geochemical behavior in marine environments. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 53, 725-747.
- THUNQVIST, E.-L. (2004) Regional increase of mean chloride concentration in water due to the application of deicing salt. *Science of the Total Environment*, 325, 29-37.
- THURMAN, E. M. (1985) Aquatic humic substances. IN MARTINUS NIJHOFF & DR. W. JUNK (Eds.) *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Dordrecht, Kluwer academic publishers.
- TOKALIOGLU, S., OYMAK, T. & KARTAL, S. (2004) Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel. *Analytica Chimica Acta*, 511, 255-260.
- TÖPPERWIEN, S., BEHRA, R. & SIGG, L. (2007) Competition among zinc, manganese, and cadmium uptake in the freshwater alga *Scenedesmus vacuolatus*. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 26, 483-490.
- TRANSPORTS QUÉBEC (2006) Débit de circulation sur les principales routes de l'agglomération de Québec en 2005. Ministère des Transports, Gouvernement du Québec.
- TRANSPORTS QUÉBEC (2007) Évaluation des quantités de sels vendues pouvant être épandues sur les routes relevant du Ministère des Transports sur le territoire de la ville de Québec. Ministère des Transports, Gouvernement du Québec.
- TURNER, A. & WU, K. T. (2007) Removal of platinum group elements in an estuarine turbidity maximum. *Marine Chemistry*, 107, 295-307.

- TWISS, M. R., ERRECALDE, O., FORTIN, C., CAMPBELL, P. G. C., JUMARIE, C., DENIZEAU, F., BERKELAAR, E., HALE, B. & VAN REES, K. (2001) Coupling the use of computer chemical speciation models and culture techniques in laboratory investigations of trace metal toxicity. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 13, 9-24.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY (2005) Collection of water samples. *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data*.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY (2008) Platinum-group metals statistics and information. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/platinum/> (Visité le 21 mars 2008).
- VAN DE VELDE, K., BARBANTE, C., COZZI, G., MORET, I., BELLOMI, T., FERRARI, C. & BOUTRON, C. (2000) Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century. *Atmospheric Environment*, 34, 3117-3127.
- VAN MIDDLESWORTH, J. M. & WOOD, S. A. (1999) The stability of palladium(II) hydroxide and hydroxy-chloride complexes: an experimental solubility study at 25-85°C and 1 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1751-1765.
- VASCONCELOS, M., LEAL, M. F. C. & VAN DEN BERG, C. M. G. (2002) Influence of the nature of the exudates released by different marine algae on the growth, trace metal uptake, and exudation of *Emiliania huxleyi* in natural seawater. *Marine Chemistry*, 77, 187-210.
- VILLE DE QUÉBEC (2007) *Achalandage sur le réseau routier (2006-2010)*, Service de l'aménagement du territoire, Division du transport.
- VLASANKOVA, R., OTRUBA, V., BENDL, J., FISERA, M. & KANICKY, V. (1999) Preconcentration of platinum group metals on modified silicagel and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in airborne particulates. *Talanta*, 48, 839-846.
- VOET, D. & VOET, J. G. (2002) Repliement des protéines, dynamique, et évolution structurale. IN De BOECK UNIVERSITY (Eds.) *Biochimie*, John Wiley & Sons.
- WANG, W. X. & DEI, R. C. H. (2006) Metal stoichiometry in predicting Cd and Cu toxicity to a freshwater green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental Pollution*, 142, 303-312.

- WARD, N. I. & DUDDING, L. M. (2004) Platinum emissions and levels in motorway dust samples: influence of traffic characteristics. *Science of the Total Environment*, 334-335, 457-463.
- WEDEPOHL, K. H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
- WEI, C. & MORRISON, G. M. (1994) Platinum in road dusts and urban river sediments. *Science of the Total Environment*, 146, 169-174.
- WHITELEY, J. D. (2005) Seasonal variability of platinum, palladium and rhodium (PGE) levels in road dusts and roadside soils, Perth, Western Australia. *Water, Air & Soil Pollution*, 160, 77-93.
- WHITELEY, J. D. & MURRAY, F. (2005) Autocatalyst-derived platinum, palladium and rhodium (PGE) in infiltration basin and wetland sediments receiving urban runoff. *Science of the Total Environment*, 341, 199-209.
- WICHMANN, H., ANQUANDAH, G. A. K., SCHMIDT, C., ZACHMANN, D. & BAHADIR, M. A. (2007) Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Science of the Total Environment*, 388, 121-127.
- WIK, A., LYCKEN, J. & DAVE, G. (2008) Sediment quality assessment of road runoff detention systems in Sweden and the potential contribution of tire wear. *Water, Air & Soil Pollution*, 194, 301-314.
- WOLTERBEEK, H. T. & VERBURG, T. G. (2001) Predicting metal toxicity revisited: general properties vs. specific effects. *Science of the Total Environment*, 279, 87-115.
- WOOD, S. A. (1996) The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews*, 11, 1-31.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (2002) Environmental Health Criteria for Palladium. Genève, World Health Organization
- ZEHETNER, F., ROSENFELLNER, U., MENTLER, A. & GERZABEK, M. H. (2009) Distribution of road salt residues, heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons across a highway-forest interface. *Water, Air & Soil Pollution*, 198, 125-132.

- ZENG, J., YANG, L. & WANG, W. X. (2009) Cadmium and zinc uptake and toxicity in two strains of *Microcystis aeruginosa* predicted by metal free ion activity and intracellular concentration. *Aquatic Toxicology*, 91, 212-220.
- ZEREINI, F., SKERSTUPP, B., ALT, F., HELMERS, E. & URBAN, H. (1997) Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *Science of the Total Environment*, 206, 137-146.
- ZEREINI, F., WISEMAN, C., ALT, F., MESSERSCHMIDT, J., MULLER, J. & URBAN, H. (2001) Platinum and rhodium concentrations in airborne particulate matter in Germany from 1988 to 1998. *Environmental Science & Technology*, 35, 1996-2000.
- ZEREINI, F., WISEMAN, C. & PUTTMANN, W. (2007) Changes in palladium, platinum, and rhodium concentrations, and their spatial distribution in soils along a major highway in Germany from 1994 to 2004. *Environmental Science & Technology*, 41, 451-456.
- ZIMMERMANN, S., ALT, F., MESSERSCHMIDT, J., VON BOHLEN, A., TARASCHEWSKI, H. & SURES, B. (2002) Biological availability of traffic-related platinum-group elements (palladium, platinum and rhodium) and other metals to the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in water containing road dust. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 21, 2713-2718.
- ZIMMERMANN, S., BAUMANN, U., TARASCHEWSKI, H. & SURES, B. (2004) Accumulation and distribution of platinum and rhodium in the European eel *Anguilla anguilla* following aqueous exposure to metal salts. *Environmental Pollution*, 127, 195-202.
- ZIMMERMANN, S., MESSERSCHMIDT, J., VON BOHLEN, A. & SURES, B. (2005) Uptake and bioaccumulation of platinum group metals (Pd, Pt, Rh) from automobile catalytic converter materials by the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). *Environmental Research*, 98, 203-209.

