

**Université du Québec  
INRS – Institut Armand-Frappier**

Bioaccumulation des BPC, des HAP et des PBDE dans différentes espèces de  
moules d'eau douce et d'eau marine.

**Par  
Pierre-Luc Cloutier**

**Mémoire présenté  
pour l'obtention  
du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en sciences expérimentales de la santé**

**Jury d'évaluation**

Président du jury  
et examinateur interne  
Examineur externe

Directeur de recherche  
Codirectrice de recherche

Jacques Bernier, INRS-IAF

Sébastien Sauvé, Département de Chimie,  
Université de Montréal

Michel Fournier, INRS- IAF

Mélanie Desrosiers, CEAEQ/MDDDELCC,  
Professeure associée à l'Université de  
Montréal et Chercheure invitée INRS-  
ETE



## Résumé :

Ce projet de maîtrise fait partie du programme stratégique du CRSNG « Interactions entre la pollution et les changements climatiques (IPOC) ». Les modèles animaux utilisés dans ce projet comme organismes sentinelles sont les moules *dreissenidae* (*Dreissena polymorpha* et *Dreissena rostriformis bugensis*) en eau douce et les moules bleues (*Mytilus edulis*) en eau marine. La zone d'étude s'étend des Grands Lacs au golfe du Saint-Laurent et comprend un site dans l'arctique canadien. Les objectifs du projet étaient : 1) le développement analytique permettant la préparation d'échantillon pour des analyses simultanées pour les BPC, les HAP et les PBDE en vue d'un dosage par GC-EI-HRMS; 2) La comparaison inter-sites des teneurs accumulées chez les moules en BPC, HAP et PBDE et de leurs compositions relatives; 3). Évaluer le potentiel de bioaccumulation à partir des sédiments de surface et; 4) Évaluer les différences d'accumulation entre les deux espèces de dreissènes retrouvées en eau douce (*D. polymorpha*/*D. rostriformis bugensis*) et en fonction de la taille en eau douce et en eau marine.

Le projet a permis le développement d'une méthodologie d'analyse chimique. La validation méthodologique a montré des recouvrements obtenus près de 100 % avec des écarts-types inférieurs à 10 % et des pourcentages de recouvrement des étalons internes d'environ 70 % avec des écarts-types situés entre 5 et 15 %. Les limites de détection de méthode calculées (LDM) varient et sont d'environ 0,05 µg/kg pour les BPC, 0,2 µg/kg pour les HAP et les PBDE et de 1 ng/kg pour les PCDD/F. L'exactitude a été évaluée pour les BPC et les PCDD/F avec un matériau de référence certifié fourni par le Conseil national de recherches Canada (CNRC), la conformité des valeurs étant atteinte et l'absence de différence significative entre cette méthodologie et celle au Soxhlet.

Quant aux moules, leur utilisation et la caractérisation des teneurs accumulées en BPC, PBDE et HAP ont permis d'évaluer les similarités et différences probables de sources de contamination anthropogéniques à travers les sites évalués. Les facteurs de bioaccumulation (BSAF) ont été évalués pour ces trois espèces à partir des sédiments de surface pour les BPC, les HAP et les PBDE pour les sites prélevés, les facteurs de bioaccumulation étant plus élevés pour *Mytilus edulis* que pour les *dreissenidae*, bien que les niveaux retrouvés en eau douce soient considérablement plus élevés. Les différences de composition pour les BPC, les HAP et les PBDE entre les sédiments de surface ont aussi été étudiées et discutées. Les résultats ont montré de la bioaccumulation plus élevée chez la moule quagga (*Dreissena rostriformis bugensis*) que les moules zébrées (*Dreissena polymorpha*) pour les BPC et les PBDE, et qu'il n'y avait pas de différence pour les HAP. L'effet de la taille a aussi été évalué sur les facteurs de bioaccumulation pour les moules *dreissenidae* et les résultats ne semblent pas montrer d'effet de la taille

sur le potentiel de bioaccumulation. Enfin, la bioaccumulation chez les moules invasives en eau douce semble être fortement influencés par le stade de reproduction, la période après la ponte étant marqué par une baisse significative des teneurs accumulées, alors que ce semble moins marqué chez la moule bleue.

## **TABLE DES MATIÈRES**

<b>1. INTRODUCTION ET REVUE DE LITTÉRATURE</b> .....	<b>11</b>
1.1 CONTEXTE DU PROJET ET OBJECTIFS.....	13
1.2 LES MOULES COMME OUTIL D'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ DE L'EAU EN EAU DOUCE ET EN EAU MARINE .....	14
1.3 LA BIOLOGIE SOMMAIRE DES MOULES D'EAU DOUCE ET D'EAU MARINE .....	17
1.4 LE FLEUVE SAINT-LAURENT, SON BASSIN HYDROGRAPHIQUE ET SES PRESSIONS ANTHROPIQUES. .	25
1.5 LES POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS (POP).....	28
1.5.1 <i>Les biphényles polychlorés (BPC)</i> .....	28
1.5.2 <i>Les polychlorodibenzo-para-dioxines et les polychloro-dibenzofurannes (PCDD/Fs)</i> .....	30
1.5.3 <i>Les polybromodiphényléthers (PBDE)</i> .....	31
1.6 LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) .....	33
<b>2. MATÉRIELS ET MÉTHODES</b> .....	<b>35</b>
2.1 LES SITES D'ÉCHANTILLONNAGES.....	37
2.2 ANALYSES CHIMIQUES .....	39
2.2.1 <i>Prétraitement et échantillonnage</i> .....	40
2.2.2 <i>Extraction des échantillons</i> .....	41
2.2.3 <i>Purification des échantillons</i> .....	44
2.3 ANALYSE INSTRUMENTALE.....	48
<b>3. DÉVELOPPEMENT ET VALIDATION MÉTHODOLOGIQUE POUR L'ANALYSE CHIMIQUE DES BPC, DES PBDE, DES HAP ET DES PCDD/F DANS DES TISSUS BIOLOGIQUES.</b> .....	<b>51</b>
3.1 DEVELOPMENT OF AN ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINATION OF LOW-LEVEL DIOXIN AND FURANS IN MARINE AND FRESHWATER SPECIES. <i>JOURNAL OF XENOBIOTICS</i> . 2014. 4: 73-75 .....	53
3.1.1 <i>Introduction</i> .....	56
3.1.2 <i>Material and Methods</i> .....	56
3.1.3 <i>Results and Discussion</i> .....	57
3.1.4 <i>Conclusions</i> .....	58
3.1.5 <i>References</i> .....	58
3.1.6 <i>Table and Figures</i> .....	60
3.2 ANALYTICAL METHOD DEVELOPMENT FOR THE DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN BIOLOGICAL SAMPLES. <i>JOURNAL OF XENOBIOTICS</i> . 2014. 4: 70-72 .....	63
3.2.1 <i>Introduction</i> .....	66
3.2.2 <i>Materials and Methods</i> .....	66
3.2.3 <i>Results and Discussion</i> .....	67
3.2.4 <i>Conclusions</i> .....	69
3.2.5 <i>References</i> .....	69
3.2.6 <i>Table and Figures</i> .....	70
3.3 <i>QUECHERS</i> EXTRACTION FOR MULTI-ANALYSIS OF PCBs, PAHs, PBDES AND PCDD/Fs IN BIOLOGICAL SAMPLES. <i>TALANTA</i> . 2017, 165: 332-338 .....	73
3.3.1 <i>Introduction</i> .....	77
3.3.2 <i>Materials and methods</i> .....	78
3.3.3 <i>Results and Discussion</i> .....	81
3.3.4 <i>Conclusion</i> .....	85
3.3.5 <i>Acknowledgments</i> .....	85

3.3.6	References .....	85
3.3.7	Supplementary data .....	104
<b>4.</b>	<b>BIOACCUMULATION OF PCBs, PAHS AND PBDES IN FRESHWATER AND MARINE MUSSELS IN EASTERN CANADA. JOURNAL OF SCIENCE OF TOTAL ENVIRONMENT. EN PRÉPARATION.</b> .....	<b>113</b>
4.1	INTRODUCTION .....	117
4.2	MATERIALS AND METHODS.....	118
4.2.1	<i>Mussels sampling across Canada</i> .....	119
4.2.2	<i>Surface sediment sampling</i> .....	120
4.2.3	<i>Sample preparation and homogenization</i> .....	120
4.2.4	<i>Chemical analyses</i> .....	121
4.2.5	<i>Interpretation of results and statistics</i> .....	122
4.3	RESULTS .....	123
4.3.1	<i>Sediment contamination</i> .....	123
4.3.2	<i>Bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAH by Dreissena sp.</i> .....	124
4.3.3	<i>Bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAHs by Mytilus edulis in marine waters</i> .....	127
4.3.4	<i>Biota sediment accumulation factors (BSAF)</i> .....	129
4.4	DISCUSSION.....	129
4.4.1	<i>Sediments</i> .....	129
4.4.2	<i>Bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAHs by Dreissena sp in freshwater</i> .....	130
4.4.3	<i>Bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAH by M. edulis in marine waters</i> .....	134
4.4.4	<i>Influence of the body size on bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAHs</i> .....	136
4.4.5	<i>Differences of relative composition in surface sediments and accumulated levels by freshwater and marine mussels</i> .....	136
4.4.6	<i>Biota sediment accumulation factors (BSAF)</i> .....	138
4.5	CONCLUSION .....	139
4.6	AKNOWLEDGEMENTS.....	139
4.7	REFERENCES.....	140
4.8	TABLES AND FIGURES .....	149
4.9	SUPPLEMENTARY DATA.....	164
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONS GENERALES</b> .....	<b>169</b>
5.1	CONCLUSIONS .....	171
5.2	CRITIQUE D'ENSEMBLE ET PERSPECTIVES DES DIFFERENTS TRAVAUX DU MEMOIRE.....	177
<b>6.</b>	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>179</b>
<b>7.</b>	<b>ANNEXES SUPPLEMENTAIRES</b> .....	<b>193</b>
7.1	TABLEAUX DE DONNEES BRUTES .....	195

## **Table des tableaux**

TABLEAU 1.1 : TRAVAUX DE SUIVIS ENVIRONNEMENTAUX PUBLIÉS UTILISANT LES BIVALVES COMME ORGANISMES SENTINELLES.....	16
TABLEAU 2.1 : IDENTIFICATION DES STATIONS ET RÉGIONS IDENTIFIÉES SUR LA FIGURE 2.1.....	39
TABLEAU 2.2: TABLEAU PARTIEL TIRÉ DE LA REVUE DE LITTÉRATURE DE (FIDALGO-USED, BLANCO-GONZALEZ ET AL. 2007) ILLUSTRANT LA MULTITUDE DES METHODES DE PURIFICATION PAR CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION CLASSIQUE ET PAR CARTOUCHES COMMERCIALES.....	45
TABLEAU 2.3: TABLEAU PARTIEL TIRÉ DE LA REVUE DE LITTÉRATURE DE (FIDALGO-USED, BLANCO-GONZALEZ ET AL. 2007) ILLUSTRANT LA MULTITUDE D'APPLICATIONS DE LA PURIFICATION GPC POUR LE DOSAGE DES POP ET DES HAP DANS DES TISSUS BIOLOGIQUES.....	47
TABLEAU 2.4 : SÉLECTION DES COLONNES GC COURAMMENT UTILISÉS DANS LA LITTÉRATURE POUR LES COMPOSÉS HALOGÉNÉS TIRÉ DE (VAN LEEUWEN ET DE BOER 2008).....	49
TABLE 3.1: ACCURACY OF THE TARGETED POLYCHLORINATED DIBENZO-P-DIOXINS/FURANS SPIKED IN MUSSELS AND SALMON.....	60
TABLE 3.2: ACCURACY OF THE TARGETED POLYCHLORINATED DIBENZO-P-DIOXINS/FURANS FOR THE CRM CARP-2.....	61
TABLE 3.3: RECOVERY PERCENTAGE OF THE <sup>13</sup> C-LABELED AND DEUTERATED INTERNAL STANDARDS FOR THE FOUR COLLECTIONS ZONES TARGETED FOR THE POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS.....	70
TABLE 3.4: AVERAGE SURROGATE RECOVERIES, AND MINIMUM AND MAXIMUM OBTAINED FOR MUSSEL AND SALMON SAMPLES.....	89
TABLE 3.5: SUMMARISED STATISTICAL VALIDATION WITH 10 REPLICATES OF SPIKED SALMON WITH PCBs, PAHs, PBDEs, AND PCDD/Fs.....	90
TABLE 3.6: NRCC CARP-2 RESULTS (AVERAGE ± STDEV) FOR THE PROPOSED METHODOLOGY AND COMPARISON WITH CONVENTIONAL SOXHLET METHOD FOR PCBs.....	91
TABLE 3.7: NRCC CARP-2 RESULTS (AVERAGE ± STDEV) FOR THE PROPOSED METHODOLOGY AND COMPARISON WITH CONVENTIONAL SOXHLET METHOD FOR PCDD/Fs.....	92
TABLE 4.1: CONDITION INDEX (CI), RELATIVE DISTRIBUTION (D. POLYMORPHA/D. BUGENSIS), LIPID CONTENT AND WATER CONTENT FOR FRESHWATERS SITES AND MARINE WATERS SITES SAMPLED IN 2013-2014.....	150
TABLE 4.2: RESULTS FOR PCBs, PBDEs AND PAHs BIOACCUMULATED IN SOFT TISSUES OF DREISSENEIDAE SPECIES SAMPLED IN FRESHWATERS AND SURFACE SEDIMENTS.....	151
TABLE 4.3: DIAGNOSTIC RATIOS FOR PAHs (PH/AN, FL/PY AND LMW/HMW).....	152
TABLE 4.4: NON-PARAMETRIC WILCOXON /KRUSKAL-WALLIS ( $KH^2$ ) STATISTICAL TEST FOR THE EVALUATION OF SPECIES EFFECT FOR FRESHWATERS SITES IN 2014.....	156
TABLE 4.5: RESULTS FOR PCBs, PBDEs AND PAHs BIOACCUMULATED IN SOFT TISSUES OF M. EDULIS SAMPLED IN MARINE WATERS AND SURFACE SEDIMENTS.....	157
TABLE 4.6: NON-PARAMETRIC SPEARMAN (P) STATISTICAL TEST FOR FRESHWATERS AND MARINE WATERS SITES.....	162



## **Table des tableaux supplémentaires**

TABLE S 1: SUMMARISED RESULTS FOR THE VALIDATION AT LOW LEVEL FORTIFIED OF PAHS IN SALMON (N=10).....	105
TABLE S 2: SUMMARISED RESULTS FOR THE VALIDATION AT LOW LEVEL FORTIFIED OF PCBs IN SALMON (N=10).....	107
TABLE S 3: SUMMARISED RESULTS FOR THE VALIDATION AT LOW LEVEL FORTIFIED OF PBDEs IN SALMON (N=10).....	109
TABLE S 4: SUMMARISED RESULTS FOR THE VALIDATION AT LOW LEVEL FORTIFIED OF PCDD/Fs IN SALMON (N=10).....	110
TABLE S 5: ANOVA RESULTS FOR BCPS IN CARP-2 BETWEEN SOXHLET AND QUÉCHERS METHODS.....	111
TABLE S 6: ANOVA RESULTS FOR PCDD/Fs IN CARP-2 BETWEEN SOXHLET AND QUÉCHERS METHODS. ....	112
TABLE S 7: RELATIVE DISTRIBUTION OF PCBs HOMOLOG GROUPS BIOACCUMULATED BY DREISSENA SPECIES AND SEDIMENT FOR EACH SITES SAMPLED FOR FRESHWATERS SITES. ....	164
TABLE S 8: RELATIVE DISTRIBUTION OF PCBs HOMOLOG GROUPS BIOACCUMULATED BY M. EDULIS AND SEDIMENT FOR EACH SITES SAMPLED FOR MARINE WATERS SITES.....	165
TABLE S 9: RELATIVE DISTRIBUTION OF PAHs (2-3 RINGS, 4 RINGS, 5-6 RINGS AND ALKYLATED PAHs) BIOACCUMULATED BY DREISSENA SPECIES AND SEDIMENT FOR EACH SITES SAMPLED FOR FRESHWATERS SITES.....	166
TABLE S 10: RELATIVE DISTRIBUTION OF PAHs (2-3 RINGS, 4 RINGS, 5-6 RINGS AND ALKYLATED PAHs) BIOACCUMULATED BY M. EDULIS AND SEDIMENT FOR EACH SITES SAMPLED FOR MARINE WATERS SITES.....	167



## **Table des figures**

FIGURE 1.1: PHOTO ILLUSTRANT LA MORPHOLOGIE EXTÉRIEURE ET INTÉRIEURE D'UNE MOULE BLEUE (MYTILUS EDULIS). TIRÉ DE <a href="https://en.wikipedia.org/wiki/Blue_mussel">HTTPS://EN.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/BLUE_MUSSEL</a> .....	18
FIGURE 1.2: PHOTOS TIRÉES DE <a href="http://nas.er.usgs.gov/queries/factsheet.aspx?speciesid=95">HTTP://NAS.ER.USGS.GOV/QUERIES/FACTSHEET.ASPX?SPECIESID=95</a> ILLUSTRANT LES DIFFÉRENCES MORPHOLOGIQUES ENTRE LES MOULES ZÉBRÉES (DREISSENA POLYMORPHA) ET LES MOULES QUAGGA (DREISSENA ROSTRIFORMIS BUGENSIS) .....	21
FIGURE 1.3 : CARTE DU SYSTÈME HYDROGRAPHIQUE DU SAINT-LAURENT ET DÉLIMITATION DE SES 3 SOUS-BASSINS (ENVIRONNEMENT CANADA 2013).....	25
FIGURE 1.4 : CARTE DU SAINT-LAURENT REPRÉSENTANT LES DIFFÉRENTES SECTIONS DU SAINT-LAURENT ET LES DIFFÉRENTES CARACTÉRISTIQUES DE L'EAU LES COMPOSANT (ENVIRONNEMENT CANADA 2013).	26
FIGURE 2.1 : LOCALISATIONS GÉOGRAPHIQUES DES STATIONS ET RÉGIONS D'EAU DOUCE ET D'EAU MARINE ÉVALUÉ(E)S LORS DU PROJET. CARTES OBTENUES SUR <a href="http://atlas.gc.ca/toporama/fr/index.html">HTTP://ATLAS.GC.CA/TOPORAMA/FR/INDEX.HTML</a> LE 13 AVRIL 2016.....	38
FIGURE 2.2 : VUE SOMMAIRE ET SIMPLIFIÉE DES DIFFÉRENTES STRATÉGIES POUR LE TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS EN VUE DU DOSAGE DES BPC, DES HAP ET DES PBDE DANS DES TISSUS BIOLOGIQUES (KALACHOVA, PULKRABOVA ET AL. 2011).....	40
FIGURE 3.1 ACCURACY PERCENTAGE OF THE TARGETED POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) FOR THE FOUR FRACTIONS. ....	71
FIGURE 3.2: COMPARISON OF MEAN SURROGATES RECOVERIES FOR PCBs FOR QUÉCHERS-BASED EXTRACTION FOR DIFFERENT SOLVENT AND A MIX TESTED. ....	93
FIGURE 3.3: COMPARISON OF MEAN SURROGATES RECOVERIES FOR PCBs FOR QUÉCHERS-BASED FOR FOR A METHOD BLANK FOR ONE EXTRACTION AND A DOUBLE EXTRACTION. ....	93
FIGURE 3.4: COMPARISON OF MEAN SURROGATE RECOVERIES FOR PAHS FOR QUÉCHERS-BASED EXTRACTION WITH SODIUM SULPHATE AND MAGNESIUM SULPHATE FOR 6 G OF SALMON.....	93
FIGURE 3.5: COMPARISON OF MEAN CERTIFIED VALUES FOR NRCC CARP-2 FOR CONVENTIONAL SOXHLET METHODOLOGY AND BY THE PROPOSED QUÉCHERS-GPC METHODOLOGY. ....	93
FIGURE 3.6: COMPARISON OF CERTIFIED VALUES FOR NRCC CARP-2 FOR CONVENTIONAL SOXHLET METHODOLOGY AND BY THE PROPOSED QUÉCHERS-GPC METHODOLOGY. ....	93
FIGURE 4.1: LOCATION MAP OF SITES EVALUATED FOR FRESHWATERS IN THE ST-LAWRENCE RIVER AXIS AND FOR MARINE MARINE WATERS IN THE ESTUARINE AND THE GULF OF THE ST-LAWRENCE RIVER AND CANADIAN ARCTIC. ORIGINAL MAPS LOADED FROM <a href="http://atlas.gc.ca/toporama/fr/index.html">HTTP://ATLAS.GC.CA/TOPORAMA/FR/INDEX.HTML</a> (2016 APRIL 13 <sup>TH</sup> ).....	149
FIGURE 4.2: RELATIVE DISTRIBUTION OF PCBs HOMOLOG GROUPS BIOACCUMULATED BY DREISSENA SPECIES AND SEDIMENT FOR EACH STATION.....	153
FIGURE 4.3: RELATIVE DISTRIBUTION OF PAHS (2-3 RINGS, 4 RINGS, 5-6 RINGS AND ALKYLATED PAHS) BIOACCUMULATED BY DREISSENA SPECIES AND SEDIMENT FOR EACH STATION.....	155
FIGURE 4.4: RELATIVE DISTRIBUTION OF PCBs HOMOLOG GROUPS BIOACCUMULATED BY DIFFERENT M. EDULIS AND SEDIMENT FOR EACH STATION.....	159
FIGURE 4.5: RELATIVE DISTRIBUTION OF PAHS (<4 RINGS, ≥4 RINGS AND ALKYLATED PAHS) BIOACCUMULATED BY M. EDULIS AND SEDIMENT FOR EACH STATION.....	161
FIGURE 4.6: BIOTA SEDIMENT ACCUMULATION FACTORS (BSAF) FOR DREISSENIDAE MUSSELS AND MYTILUS EDULIS. ....	163



## **Nomenclature et acronyme**

**BPC** : Biphényles polychlorés

**HAP** : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

**PBDE** : Polybromodiphényléthers

**PCDD/Fs** : Polychlorodibenzo-*para*-dioxines/Polychlorodibenzofurannes

**CEAEQ** : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec

**GC** : Chromatographie gazeuse

**HRMS** : Spectrométrie de masse à haute résolution

**SPE** : *Solid phase extraction*

**QuEChERS** : *Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged and Safe*

**MAE** : *Microwave-assisted extraction*

**PLE** : *Pressurised liquid extraction*

**ASE** : *Accelerated solvent extraction*

**SFE** : *Supercritic fluid extraction*

**GPC** : Chromatographie de perméation sur gel

**HPLC** : *High pressure liquid chromatography*

***M. Edulis*** : *Mytilus Edulis*

***D. Polymorpha*** : *Dreissena polymorpha*

***D. Bugensis*** : *Dreissena rostriformis bugensis*

***Dreissena sp.*** : *Dreissena species*

**HCB** : Hexachlorobenzène

**DDT** : dichlorodiphényltrichloroéthane

**DDE** : dichlorodiphényldichloroéthylène

**TBT** : Tributylétain

**TPT** : Triphénylétain

**POP** : Polluants organiques persistants

**IUPAC** : *International Union of Pure and Applied Chemistry*

**BSAF** : *Biota Sediment Accumulation Factor*

**IE** : Impact électronique

**IC** : Ionisation chimique

**NCI** : Negative chemical ionization

**MS** : Spectrométrie de masse

**MS/MS** : Spectrométrie de masse en tandem

## 1. Introduction et revue de littérature



## 1.1 Contexte du projet et objectifs

Ce projet de maîtrise fait partie du programme stratégique du CRSNG ‘‘Interactions entre la pollution et les changements climatiques (IPOC)’’ qui s’intéresse au développement et à l’évaluation de marqueurs biologiques sur des bivalves. De plus, le programme IPOC évalue les effets des changements climatiques, de la pollution et de la synergie de ces deux stress. Il vise l’évaluation des bivalves à titre d’espèces sentinelles en eau douce et en eau marine dans l’Est Canadien. Les modèles utilisés sont les dreissènes (*Dreissena polymorpha* et *Dreissena rostriformis bugensis*) en eau douce et les moules bleues (*Mytilus edulis*) en eau marine. La zone évaluée comprend le bassin hydrographique du Saint-Laurent qui s’étend des Grands Lacs au golfe du Saint-Laurent et comprend un site de l’arctique canadien. L’évaluation de la teneur en contaminants des moules aux sites sélectionnés dans le cadre du projet *IPOC* se concentre sur des groupes chimiques ciblés, connus pour leur toxicité ou leur potentiel de bioaccumulation et de bioamplification, soit les biphényles polychlorés (BPC), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les polybromodiphényléthers (PBDE). Les principaux objectifs du projet étaient donc:

1. Le développement des méthodes analytiques permettant la préparation d’échantillon pour des analyses simultanées pour les BPC, les HAP et les PBDE en vue d’un dosage par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (GC-EI-HRMS).
2. La comparaison inter-sites des concentrations de BPC, HAP et PBDE et de leurs compositions relatives chez les moules.
3. L’évaluation du potentiel de bioaccumulation à partir des sédiments de surface.
4. L’évaluation des différences d’accumulation entre les deux espèces de dreissènes retrouvées en eau douce canadienne (*D. polymorpha*/*D. rostriformis bugensis*) ainsi que de l’effet de la taille pour les 3 modèles de bivalve.

Le mémoire présente une introduction, le matériel et les méthodes (chapitre 1 et 2) afin de situer le projet et mieux en comprendre les enjeux et l’intérêt, les résultats obtenus pour les différents objectifs du projet sous forme d’articles scientifiques (chapitre 3 et 4). Il se termine par une conclusion sommaire des résultats, discutant de leur interprétation ainsi qu’une critique (chapitre 5) du projet dans son ensemble.

## 1.2 Les moules comme outil d'évaluation de la qualité de l'eau en eau douce et en eau marine

Les moules sont couramment utilisées comme outils d'évaluation de la qualité de l'eau en raison de leur distribution importante, leur nature de filtreur qui leur permet d'être en contact avec la colonne d'eau et de filtrer des particules potentiellement contaminées, leur longévité, leur mode de vie sédentaire au stade adulte et leur capacité d'accumuler les contaminants présents dans l'eau et dans les matières en suspension en plus d'être situées en bas de la chaîne trophique (Amiard-Triquet, Burgeot *et al.* 1999, Costan et De Lafontaine 2000). Leur prélèvement s'avère des plus aisées de même que leur maintien en laboratoire et elles peuvent être aisément placées en cage ce qui simplifie leur utilisation comme outil d'évaluation de la qualité de l'eau. Elles ont été intégrées à de nombreux programmes de suivi environnemental (Tableau 1.1) à grand déploiement et long terme, le plus connu est le « *US Mussel Watch* » qui a été élaboré par l'*Environmental Protection Agency (EPA)* des États-Unis d'Amérique dans les années 70. Le « *US Mussel Watch* » a débuté officiellement en 1986 et avait pour objectif le suivi environnemental, à l'aide de bivalves, en milieu côtier pour plus de 300 stations localisées en milieu urbanisé, industriel et portuaire. Il est toujours en application et comprend une imposante quantité de données pour les espèces qui ont été utilisées, soit la moule bleue (*Mytilus edulis*), l'huître (*Crassostrea virginica*) et la moule zébrée (*Dreissena polymorpha*).

Pour des activités de suivi environnemental, les moules sont à la fois utilisées pour de la biosurveillance passive et/ou active. La biosurveillance passive consistant à prélever des organismes résidents d'un environnement alors que la biosurveillance active consiste à placer des moules en cage pour une période de temps donnée. On retrouve généralement un suivi environnemental passif lorsqu'une importante quantité de sites d'intérêts sont concernés alors que l'actif va être davantage utilisé pour le suivi d'une problématique quelconque pour un site ou une problématique localisée donnée.

En eau douce, l'utilisation de moules en tant qu'outil de suivi ou d'espèce sentinelle s'avère moindre en raison de l'abondance plus grande d'espèces peu distribuées ce qui nécessite le développement de davantage de modèles animaux qu'en eau marine. Cependant, plusieurs travaux ont été réalisés avec les moules unioïdes (*Elliptio complanata*; Tableau 1.1). Toutefois, le genre unioïde renferme plus d'une trentaine d'espèces et s'avère moins abondant que la moule bleue ce qui complexifie l'établissement de comparables, sa difficulté de prélèvement et limitait ainsi son utilisation comme espèce sentinelle (communication personnelle Yves de Lafontaine)

Provenant d'Europe de l'Est, les moules zébrées (*Dreissena polymorpha*) ont envahi la majorité des rivières et lacs d'Europe et fait leur apparition dans les dernières décennies en Amérique du Nord à l'aide du transport maritime. Ces moules de petite taille (10 à 30 mm de longueur en moyenne) sont retrouvées de manière abondante dans la majorité des écosystèmes d'eau douce occidentaux. Elles adhèrent facilement à tout type de substrat rigide et s'y fixent, elles sont présentes même dans les environnements fortement contaminés et/ou considérés hostiles au développement d'organismes vivants. Dans les années 80-90, Environnement Canada constatait le peuplement des Grands Lacs canadiens par la moule zébrée et du fleuve Saint-Laurent suite à son apparition dans le lac St-Clair (Costan et De Lafontaine 2000). Toutefois, récemment, une seconde espèce invasive très similaire à la moule zébrée, soit la moule quagga (*Dreissena rostriformis bugensis*), a fait son apparition et a déplacé les populations de moules zébrées vers le fleuve Saint-Laurent. Désormais, on n'observe que des moules quagga dans les Grands Lacs canadiens alors qu'on observe une cohabitation des deux espèces dans le fleuve Saint-Laurent (Ricciardi et Whoriskey 2004).

Les trois espèces de moules sélectionnées dans ce projet (la moule bleue, la moule zébrée et la moule quagga) remplissent ainsi la majorité des critères favorables pour une espèce sentinelle et s'avèrent particulièrement intéressantes pour le suivi de la qualité de l'eau en eau douce et d'eau marine. De plus, leur diète par filtration et absorption de matières en suspension et de phytoplancton leur permet d'accumuler et d'absorber les contaminants en circulation et disponibles dans la colonne d'eau. Elles s'avèrent donc particulièrement intéressantes pour évaluer les contaminants hydrophobes ou lourds comme les BPC, les pesticides organochlorés, les PBDE et les organosténiques qui sont peu retrouvés en circulation dissous dans la colonne d'eau due à leur forte hydrophobicité et qui sont dispersés par les matières en suspension.

D'ailleurs, pour le « *US mussel Watch* », les contaminants hautement hydrophobes et persistants ont été privilégiés pour l'évaluation, soit les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les biphényles polychlorés (BPC), le dichlorodiphényltrichloroéthane DDT et ses métabolites, le tributylétain (TBT), des pesticides organochlorés et des éléments toxiques au niveau de traces (Borja, Bricker *et al.* 2008, O'connor 1998). Il existe également un programme français qui utilise deux types de bivalves, soit des moules et des huîtres pour 80 sites en milieu côtiers (Amiard-Triquet, Burgeot *et al.* 1999). Le suivi concernait les HAP, BPC, les pesticides organochlorés et les métaux (Claisse, Joanny *et al.* 1992). Les teneurs en contaminants organiques étaient mesurées annuellement pour ce programme alors que les métaux étaient mesurés deux fois par année. Les moules sont une composante du biote dans la colonne qui est d'ailleurs le compartiment à privilégier pour l'évaluation des BPC, HAP,

pesticides organochlorés et autres composés hydrophobes selon la directive-cadre européenne sur l'eau (Besse, Geffard *et al.* 2012).

Le tableau 1.1 regroupe des publications et programmes utilisant les bivalves comme espèce sentinelle pour l'évaluation des contaminants organiques et inorganiques dans les écosystèmes d'eau douce et d'eau marine ainsi que les contaminants chimiques concernés.

Tableau 1.1 : Travaux de suivis environnementaux publiés utilisant les bivalves comme organismes sentinelles.

Espèce(s) utilisée(s)	Pays	Biosurveillance (active/passive)	Contaminants ciblés	Publication
<i>D. bugensis</i>	Canada	Passif	Cd, Cu et Zn	(Johns 2011)
<i>D. bugensis</i>	États-Unis d'Amérique	Passif	Mercure	(Mueting et Gerstenberger 2010)
<i>D. bugensis</i>	Canada	Passif	BPC, HCB, Hexachlorobutadiene, Octachlorostyrène et métaux	(Richman et Somers 2010)
<i>D. polymorpha</i>	Belgique	Actif	BPC, HCB, p,p'-DDE, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb et Zn	(Bervoets, Voets <i>et al.</i> 2005)
<i>D. polymorpha</i>	Italie	Passif	PBDE	(Binelli, Guzzella <i>et al.</i> 2008)
<i>D. polymorpha</i>	Italie	Passif	BPC, HAP, DDT et métabolites, chloropurifos et herbicides	(Binelli, Ricciardi <i>et al.</i> 2006)
<i>D. polymorpha</i>	États-Unis d'Amérique	Passif	Mercure total	(Blackwell, Driscoll <i>et al.</i> 2013)
<i>D. polymorpha</i>	Canada	Passif	Ca, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Mn, Ni, Pb, Se et Zn	(Kwan, Chan <i>et al.</i> 2003)
<i>D. polymorpha</i>	États-Unis d'Amérique	Passif	BPC	(Kwon, Fisher <i>et al.</i> 2006)
<i>D. polymorpha</i>	France	Passif	BPC et HAP	(Minier, Abarnou <i>et al.</i> 2006)
<i>D. polymorpha</i>	Canada	Passif	TBT et TPT	(Regoli, Chan <i>et al.</i> 2000)
<i>D. polymorpha</i>	États-Unis d'Amérique	Passif	BPC, HAP, As, Cr, Ba, Hg, Cd, Pb, Ba et Ag	(Roper, Cherry <i>et al.</i> 1996)
<i>D. polymorpha</i>	Autriche	Passif	Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Tl et Zn	(Sures, Steiner <i>et al.</i> 1999)
<i>D. polymorpha</i>	Suisse et Autriche	Passif	C <sup>13</sup> et N <sup>15</sup> isotope	(Yohannes, Franke <i>et al.</i> 2014)
<i>D. polymorpha</i> et <i>Elliptio complanata</i>	Canada	Actif	Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Zn, Ni, Pb et Co	(Gagné 2002)
<i>D. polymorpha</i> et <i>Elliptio complanata</i>	Canada	Passif	BPC, DDT et DDE	(Renaud, Martel <i>et al.</i> 2004)

Espèce(s) utilisée(s)	Pays	Biosurveillance (active/passive)	Contaminants ciblés	Publication
<i>M. edulis</i>	Belgique et Pays-Bas	Passif et Actif	PBDE	(Booij, Zegers <i>et al.</i> 2002)
<i>M. edulis</i>	Groenland (Danemark)	Passif	PBDE	(Christensen, Glasius <i>et al.</i> 2002)
<i>M. edulis</i>	Groenland (Danemark)		BPC, DDT, HCH, HCB, <i>trans</i> -nonachlor	(Cleemann, Riget <i>et al.</i> 2000)
<i>M. edulis</i>		Passif	BPC, DDT	(Dorr et Liebezeit 2009)
<i>M. edulis</i>		Passif	BPC	(Gilek, Bjork <i>et al.</i> 1996)
<i>M. edulis</i>	Groenland (Danemark)	Passif	BPC, PBDE et pesticides organochlorés	(Glasius, Christensen <i>et al.</i> 2005)
<i>M. edulis</i>	États-Unis d'Amérique	Actif	BPC	(Hofelt et Shea 1997)
<i>M. edulis</i>	États-Unis d'Amérique	Passif et Actif	Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, BPC, HAP et pesticides	(Hunt et Slone 2010)
<i>M. edulis</i>	États-Unis d'Amérique	Passif	HAP, As, Hg, Ni, Pb, Se, Zn, Ag, Ag, Cd, butylsténiques et hydrocarbures chlorés	(O'connor 1998)
<i>M. edulis</i>	États-Unis d'Amérique	Actif	BPC, HAP et pesticides organochlorés	(Peven, Uhler <i>et al.</i> 1996)
<i>M. edulis</i>	Islande	Passif	As, Cu, Se, Hg et Zn	(Sturludottir, Gunnlaugsdottir <i>et al.</i> 2013)
<i>M. edulis</i>	États-Unis d'Amérique	Passif	BPC, PBDE, HAP et pesticides organochlorés	(Subedi, Yun <i>et al.</i> 2014)
<i>M. galloprovincialis</i>	Afrique du Sud	Passif	BPC	(Kampire, Rubidge <i>et al.</i> 2015)
<i>M. galloprovincialis</i>	France	Passif	Cd, Co, Cr, Hg, Ni et Pb	(Lafabrie, Pergent <i>et al.</i> 2007)
<i>M. trossulus</i>	États-Unis d'Amérique	Passif	BPC	(Reese, Estes <i>et al.</i> 2012)
<i>Mytilus spp.</i>	Pologne, Suède, Hollande, Japon, Russie, France, Espagne, Corée du Sud, Brésil, Mexique et Yémen	Passif	Cd, Pb, Cu, Zn, Co, Fe, Cr, Ni	(Szefer, Fowler <i>et al.</i> 2006)
<i>P. viridis</i>	Malaisie	Passif	HAP	(Shahbazi, Zakaria <i>et al.</i> 2010)

### 1.3 La biologie sommaire des moules d'eau douce et d'eau marine

Les moules d'eau douce et d'eau marine sont des bivalves qui filtrent la matière en suspension présente dans la colonne d'eau à travers les branchies. Elles se nourrissent ainsi en majorité du phytoplancton présent dans la colonne d'eau. Les moules, autant en milieu marin qu'en eau douce, sont retrouvés sur des substrats solides auxquels elles se fixent lors de leur croissance et développent leur coquille par la suite. Elles sont fixées au substrat par un tissu amorphe qui se nomme byssus et dont l'attraction au substrat est très

prononcée. Le prélèvement de moules nécessite souvent la coupure du byssus pour éviter d'endommager les tissus de la moule qui se retrouvent à l'intérieur de la coquille.



*Figure 1.1: Photo illustrant la morphologie extérieure et intérieure d'une moule bleue (Mytilus edulis). Tiré de [https://en.wikipedia.org/wiki/Blue\\_mussel](https://en.wikipedia.org/wiki/Blue_mussel)*

Les moules bleues (*M. edulis*) (Figure 1.1) vivent dans les zones rocailleuses en bordure de mer et ne sont pas retrouvées dans les zones sablonneuses ou argileuses, en raison de l'impossibilité de se fixer à un substrat solide (Pêches et Océans Canada 2003). Toutefois, elles peuvent vivre aisément dans des estuaires peu profonds et légèrement saumâtres jusque dans des milieux très profonds à forte salinité en haute mer, du moment qu'elles peuvent trouver un substrat solide pour s'y fixer. Néanmoins, elles favorisent la colonisation des baies et des estuaires qui ont un taux élevé de nutriments dû aux eaux de ruissellement qui favorise un accroissement du phytoplancton (Pêches et Océans Canada 2003). La fraie des moules bleues survient généralement suite à des fluctuations de la température de l'eau (réchauffement) et un apport élevé en aliments. Le frai génère la libération des œufs et des spermatozoïdes et la fécondation a lieu dans la colonne d'eau pour former des embryons qui atteignent rapidement le stade larvaire et peuvent nager et s'attacher à un substrat solide afin de finaliser leur développement (Pêches et Océans Canada 2003).

Les moules bleues (*M. Edulis*) sont présentes dans la section estuarienne d'eau marine du Saint-Laurent à partir de la rivière Saguenay jusqu'au golfe du Saint-Laurent. Par ailleurs, on retrouve des activités de mytiliculture au Canada des moules bleues pour les îles de la Madeleine, la portion est du Nouveau-Brunswick, la côte de la Nouvelle-Écosse donnant sur le détroit de Northumberland et l'ouest du Cap Breton et finalement sur l'île du Prince-Édouard. Au niveau mondial, les moules bleues sont principalement retrouvées dans la majorité des eaux marines polaires et tempérées (Pêches et Océans Canada 2003).

Le taux de filtration des moules bleues est influencé par le taux de nourriture disponible, une quantité de nourriture plus importante (par exemple >45 000 cellules algales /mL) tend à diminuer considérablement le taux de filtration de la moule bleue (Clausen et Riisgard 1996). Néanmoins, pour les taux normalement retrouvés dans l'environnement, le taux demeure constant et une moyenne de  $\approx 30$  ml/min/individu semble réaliste pour de petits individus (longueur de la coquille de 25 à 30 mm) en présence d'une concentration d'algue de 6000 cellules/mL, ce qui correspond  $\approx 43$  L/jour/individu (Clausen et Riisgard 1996). En 2008, une équipe de Pêches et Océans Canada a démontré le ralentissement du taux de filtration de moules bleues exposées à une plus faible température (100 % à 9°C et 17 % à 0°C) (Comeau, Pernet *et al.* 2008). L'étude a montré que pour une exposition de 63 jours à une concentration de 10 000 cellules algales/mL, le taux d'élimination est de 100% à 9°C alors qu'il diminue à 17% à 0°C (Comeau, Pernet *et al.* 2008).

La moule zébrée a été observée pour la première fois en 1986 dans les Grands Lacs et en 1989 dans la section d'eau douce du fleuve Saint-Laurent alors que la moule quagga a été observée pour la première fois en 1992 dans ce dernier (Costan et De Lafontaine 2000). Elles ont été introduites par la présence de larves dans les eaux de ballasts provenant de la pointe Porto-Caspienne et la moule zébrée a été observée pour la première fois dans le Lac St-Clair en 1988 avant d'être observée dans la majorité des Grands Lacs en 1990 (Vanderploeg, Nalepa *et al.* 2002). La moule zébrée a par la suite été retrouvée dans plusieurs cours d'eau de la côte Est américaine et canadienne en 1992 (Vanderploeg, Nalepa *et al.* 2002). Faisant face à une abondance en nourriture (phytoplancton, protozoaires et bactéries) et bien peu de prédateurs (oiseaux, poissons, écrevisses et sangsues) et qui s'avèrent peu efficaces, la moule zébrée a su peupler et coloniser la section d'eau douce du fleuve Saint-Laurent et des Grands Lacs (Costan et De Lafontaine 2000). Bien que nombreuse et invasive avec des densités supérieures à plus de 20 000 individus par mètre carré dans le fleuve Saint-Laurent, la moule zébrée demeure nettement moins abondante que dans les Grands Lacs avec des densités supérieures à 100 000 individus par mètre carré et jusqu'à 300 000 individus par mètre carré par endroits (Claudi et L. Mackie 1994, Costan et De Lafontaine 2000). Cette plus faible abondance serait attribuable à l'important débit du fleuve Saint-Laurent et par la dérive

des larves pouvant aller jusque dans la partie marine où elles ne peuvent pas survivre (Costan et De Lafontaine 2000). Malgré tout, leur peuplement dans la section d'eau douce a impacté les écosystèmes concernés et a décimé des populations de moules qui y résidaient (par ex. moules unioides). Pendant de nombreuses années, l'espèce envahissante dominante dans la section d'eau douce du fleuve Saint-Laurent a été la moule zébrée (*D. polymorpha*), toutefois, avec le temps, les populations de moules quagga (*D. bugensis*) ont considérablement augmenté et ont déplacé celles des moules zébrées. De plus, les moules quagga tendent à être retrouvés davantage en profondeur que près de la surface comparativement aux moules zébrées (Costan et De Lafontaine 2000, Jones et Ricciardi 2014, Ricciardi et Whoriskey 2004). Ces espèces envahissantes ont aussi été retrouvées en Europe de l'Ouest dû au transport maritime et le même déplacement de la population de moules zébrées vers la moule quagga semble être observé (Gallardo, Ermgassen *et al.* 2013, Matthews, Van Der Velde *et al.* 2014). Ces moules semblent coloniser les eaux en aval par le relargage de larves fécondées suite à la reproduction et en amont par l'attachement de moules sur les navires et la présence de larves dans les eaux de ballasts. Les travaux de Jones *et al.* (2005) suggéraient que les populations de moules quagga dépendaient de ressources en calcium plus élevées que les moules zébrées ce qui pourrait permettre d'expliquer les différences de population observées à travers la section d'eau douce du fleuve Saint-Laurent.

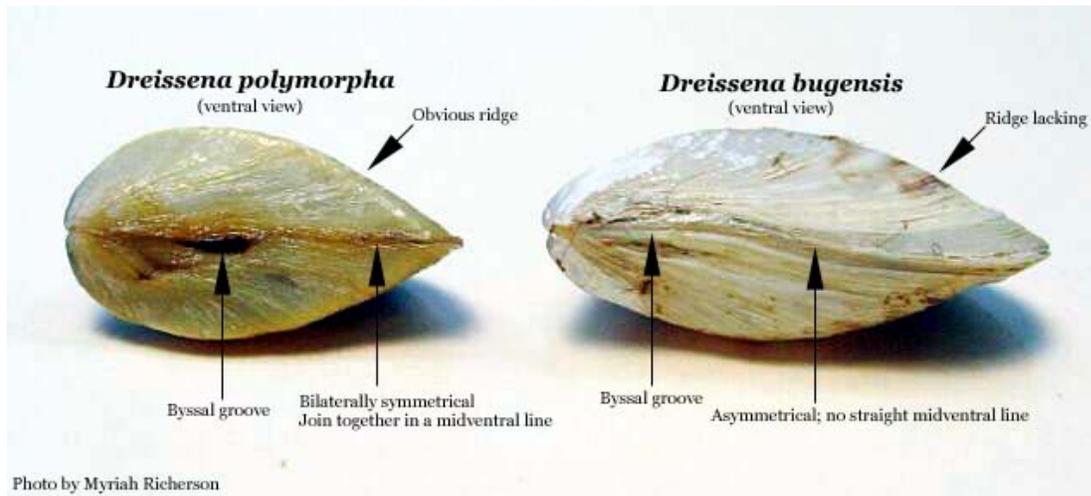


Figure 1.2: Photos tirées de <http://nas.er.usgs.gov/queries/factsheet.aspx?speciesid=95> illustrant les différences morphologiques entre les moules zébrées (*Dreissena polymorpha*) et les moules quagga (*Dreissena rostriformis bugensis*)

Les dreissènes (*D. polymorpha* et *D. bugensis*) (Figure 1.2) vivent également sur des substrats solides, mais en eau douce. Ainsi, des planches de quai, flotteurs, pierres et autres substrats conviennent à leur croissance. Toutefois, elles ne sont que très peu retrouvées dans le fond du fleuve Saint-Laurent en raison de la présence de sédiment sablonneux et argileux qui ne favorise pas leur colonisation.

La période de ponte chez les dreissènes et la présence de larves survient de la mi-juin à la fin septembre avec un sommet d'abondance au début de juillet (Costan et De Lafontaine 2000). Tout comme la moule bleue, la fraie a lieu directement dans la colonne d'eau chez la moule zébrée et une femelle à elle seule peut pondre de 30 000 à 40 000 œufs (Costan et De Lafontaine 2000). Le stade larvaire qui suit la fécondation est caractérisé par quatre stades de développement larvaire, soit le stade D, le stade umbonale, le stade pédivéligère et le stade plantigrade qui vont durer de 7 à 21 jours, la moule zébrée dérivant au gré du courant tout au long du stade larvaire (Costan et De Lafontaine 2000).

Les moules d'eau douce (*D. polymorpha* et *D. bugensis*) ont la capacité de percevoir la présence d'un stress chimique dans leur environnement immédiat et de fermer leur coquille, à l'aide de deux puissants muscles adducteurs, afin d'assurer leur protection et ultimement leur survie. Ainsi, elles peuvent survivre à des environnements hostiles et des stress chimiques ponctuels importants. De plus, leur population importante dans le fleuve Saint-Laurent et ses tributaires due à son caractère invasif ainsi que son importante capacité de filtration ( $\approx 1\text{L}/\text{jour}/\text{individu}$ ) par l'absorption de la majorité des matières en

suspension (Costan et De Lafontaine 2000). Bien que peu documenté, il semblerait toutefois que la moule quagga aurait un taux de filtration supérieur à celui de la moule zébrée (2001). Les travaux de Diggins, (2001) ont montré que pour une exposition de 1 à 12 mg/L de sédiments en suspension, les moules quagga auraient un taux de filtration de 37% supérieur à celui de la moule zébrée au printemps (309 ml/L/individu vs 226 ml/L/individu pour les moules quagga et zébrées respectivement) (Diggins 2001). Ces valeurs sont nettement supérieures à ce qui était véhiculé par Environnement Canada en 2000 ce qui pourrait être attribuable à la saison concernée. En effet, les travaux de Diggins publiés en 2001 montraient que la saison influençait fortement le taux de filtration, celui-ci étant réduit de près de la moitié durant la saison hivernale pour les deux classes de taille et espèces (Costan et De Lafontaine 2000, Diggins 2001). De plus, la différence serait davantage marquée entre les espèces, les moules zébrées étudiées ayant un poids sec par individu plus élevé que pour les moules quagga (Diggins 2001).

Les moules, tant en eau douce qu'en eau marine, ont la capacité d'accumuler des contaminants organiques persistants comme les biphényles polychlorés (BPC) et les polybromodiphényléthers (PBDE) et de les entreposer dans leur matière grasseuse. De nombreuses études ont été effectuées sur les accumulations de divers contaminants et leur excrétion sous la forme des fèces afin de mieux comprendre les cinétiques d'absorption et d'élimination.

Les travaux de Pruell et *al.* (1986) ont été réalisés avec des expositions en aquarium de moules bleues peu contaminées à un sédiment contaminé pour 40 jours ainsi qu'une période de dépuración de 40 jours sans sédiments. Les niveaux de HAP et de BPC ont été mesurés aux jours 0, 3, 10, 20 et 40 pour les périodes d'accumulation et de dépuración. Leurs résultats ont montré que les HAP et les BPC sont accumulés rapidement chez la moule bleue pour obtenir des valeurs maximales après 20 jours d'exposition, les HAP de 4, 5 et 6 cycles étant les plus accumulés (chrysène > benzo[b]fluoranthène > fluoranthène > benzo[e]pyrène > benz[a]anthracène) et les BPC (*hexa*-chlorés > *penta*-chlorés > *tri*-chlorés). L'hydrophobicité des contaminants ( $\log K_{ow}$ ) semble être l'un des facteurs déterminant l'accumulation des BPC et des HAP, une valeur plus élevée menant à une augmentation plus importante et une dépuración plus lente, malgré que la situation soit plus complexe pour les HAP. Le temps de dépuración pour les HAP étant en moyenne de 12 à 30 jours, alors qu'il était considérablement plus élevé pour les BPC, ceux-ci n'ayant perdu que 50 % de la teneur accumulée à la fin de l'expérimentation (40 jours).

Les travaux de Cho et *al.* (2004) sur la bioconcentration et l'excrétion des BPC par les fèces chez la moule zébrée lors d'exposition à des algues contaminées ont montré que les moules zébrées ingèrent environ 46 à 90 % des cellules algales contaminées aux BPC

dépendamment du taux de cellules algales exposés. De ce nombre, environ 45 à 78 % est excrété et 15 à 35 % est retrouvé dans les tissus des moules. L'excrétion est plus élevée pour les composés moins hydrophobes alors qu'on retrouve davantage des congénères plus hydrophobes ( $\log K_{ow}$  faible) dans les tissus de la moule. De plus, plus le taux de filtration des cellules algales était élevé et plus les taux de filtration et d'élimination s'avéraient faibles, illustrant une corrélation négative comme retrouvée dans d'autres études (Berg, Fisher *et al.* 1996, Fanslow, Nalepa *et al.* 1995, Reeders, Devaate *et al.* 1989). La même corrélation négative entre les niveaux de cellules algales et le taux de filtration a aussi été observée pour la moule bleue par les travaux de Bjork et Gillek (1999). Les travaux de Morrison *et al.* (1995) chez des moules zébrées ont montré des résultats similaires pour 36 BPC, soit que plus le  $K_{ow}$  est élevé, plus le taux d'élimination est lent avec des temps d'élimination à 95 % de 17,5 à 71 jours.

Drouillard *et al.* (2007) ont évalué le taux d'élimination de huit PBDE et cinq BPC pour l'*Elliptio complanata* lors d'une dépuración de 120 jours avec des moules acclimatés et dépurés pour un an, exposés à des cellules algales contaminées pendant 18 jours et évaluées aux jours 0, 2, 5, 10, 30, 60 90 et 120. Leurs travaux ont montré que les taux d'élimination étaient similaires entre les BPC et les PBDE pour des coefficients  $K_{ow}$  équivalents qui correspondent à l'hydrophobicité des composés en question. Les auteurs ont noté des temps d'élimination de 48 à 66 jours pour les dibromo- et tribromodiphényléthers comparativement à 91 à plus de 390 jours pour les tétrabromo- au hexabromodiphényléthers. Enfin, l'*octa*-bromé BDE-190 et l'*hepta*-bromé BDE-183 étaient éliminés en 174 jours et 10 jours respectivement, comparativement à l'*hexa*-bromé BDE-153 qui a été éliminé en 390 jours ce qui indique que les moules étaient en mesure de détoxifier plus efficacement les espèces plus bromées, probablement par des mécanismes de biotransformation métabolique chez l'*elliptio complanata* (Drouillard, Chan *et al.* 2007). La moule zébrée montrerait peu de biotransformation pour le BDE-99 comparativement à ce qui a été observé pour les poissons. Toutefois, les BDE-190 et BDE-183 sont probablement biotransformés en des BDE moins bromés comme observé ce qui peut affecter les vitesses d'élimination calculées pour les BDE moins bromés en les surestimant. Le BDE-183 est susceptible de se biotransformer en BDE-154 et deux autres BDE non identifiés comme ce qui a pu être observé pour des carpes juvéniles (*Cyprinus carpio*) par les travaux de Stapleton *et al.* (2004).

Gewurtz *et al.* (2002) ont évalué les cinétiques d'absorption et d'excrétion pour des moules d'eau douce (*elliptio complanata*) pour des HAP, soit le naphthalène, l'acénaphthylène, l'acénaphthène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo[a]anthracène, le chrysène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[a]pyrène, l'indeno[1,2,3-cd]pyrène, le dibenzo[a,h]pyrène

et le benzo[g,h,i]pérylène. Des solutions de HAP dans du dichlorométhane ont été absorbées sur de la laine de verre et le solvant a ensuite été évaporé. La laine de verre a alors été appliquée dans l'aquarium et équilibrée une semaine avant l'exposition d'une vingtaine de moules pour 5 jours. Les cinétiques d'excrétion ont ensuite été suivies par un changement d'eau déchloré de l'aquarium et une décontamination à l'aide de charbon activé. Les résultats ont montré que dans son ensemble, les cinétiques d'élimination sont similaires à celles des BPC en répondant à l'hydrophobicité des composés avec des  $k_2$  variant 0.10 à 0.22 jour<sup>-1</sup>. Toutefois, on note peu d'accumulation du naphthalène attribuable à la volatilité de ce composé et/ou la biotransformation de celui-ci. Le benzo[a]pyrène est aussi peu accumulé (log  $K_{ow}$  =6.0), alors qu'un comportement similaire à ceux de l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (log  $K_{ow}$  =6.5) et du dibenzo[a,h]pyrène (log  $K_{ow}$  =6.8) était attendu, illustrant la plausibilité de mécanismes de biotransformation pour le benzo[a]pyrène. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Magnusson et *al.* (2000) qui ont exposé des moules bleues à du benzo[a]pyrène radioactif et ont noté un temps de demi-vie relativement court de 15 à 17 jours ainsi qu'une abondance d'adduits 8 jours après l'exposition ce qui suggère la biotransformation métabolique du benzo[a]pyrène. Les auteurs terminent en indiquant que les cinétiques d'élimination et d'accumulation chez les moules semblent davantage attribuables à l'hydrophobicité des contaminants plutôt qu'attribuable à l'espèce, les valeurs obtenues pour la moule zébrée et l'*elliptio complanata* étant similaire pour les études sur les BPC.

Ils n'existent que très peu de prédateurs pour la moule bleue soient les canards de mer, les étoiles de mer, les crabes, les humains (Pêches Et Océans Canada 2003) ou la pie de mer en Europe alors que pour les moules zébrées, le principal prédateur semble être le gobie à taches noires qui est aussi une espèce exotique envahissante provenant de l'isthme pontocaspien et introduit accidentellement dans les Grands Lacs. Des études de transfert trophique des moules zébrées et quagga vers le gobie à taches noires et l'achigan à petite bouche ont été réalisées dans le lac Érié pour les BPC (Kwon, Fisher *et al.* 2006). Les travaux de Naddafi et *al.* (Naddafi et Rudstam 2013, Naddafi et Rudstam 2014) ont évalué les comportements des moules zébrées et quagga face à leurs prédateurs, soit le gobie à taches noires (*Neogobius melanostomus*), le crapet-soleil (*Lepomis gibbosus*) et l'écrevisse américaine (*Orconectes rusticus*) qui sont présents en Amérique du Nord. En présence de prédateurs, les moules quagga et zébrées tendent à augmenter l'épaisseur de leur coquille et diminuer leur croissance face à ces prédateurs, en particulier face au crapet-soleil et à l'écrevisse américaine (Naddafi et Rudstam 2014).

#### 1.4 Le fleuve Saint-Laurent, son bassin hydrographique et ses pressions anthropiques.

Le bassin hydrographique du Saint-Laurent est composé du sous-bassin des Grands Lacs, du sous-bassin du fleuve Saint-Laurent et des sous-bassins littoraux du golfe (Frenette, Barbeau *et al.* 1989) (Figure 1.3). Le fleuve Saint-Laurent jusqu'au golfe Saint-Laurent couvre à lui seul une superficie de 470 000 km<sup>2</sup> pour totaliser jusqu'à 720 000 km<sup>2</sup> pour le bassin Grands Lacs – Saint-Laurent (Frenette, Barbeau *et al.* 1989). Il est considéré comme l'un des plus importants et imposants cours d'eau dans le monde et regroupe une aire de drainage d'environ 1 610 100 km<sup>2</sup> (système hydrographique du Saint-Laurent) qui s'étend dans l'Est canadien et le nord-est des États-Unis d'Amérique (Masson, Desrosiers *et al.* 2010) (Figure 1.3). Le système hydrographique des Grands Lacs et du Saint-Laurent s'avère être le troisième plus important en Amérique du Nord après celui du Mississippi et du Mackenzie et représente à lui seul plus de 25 % des réserves mondiales d'eau douce (Environnement Canada 2013).

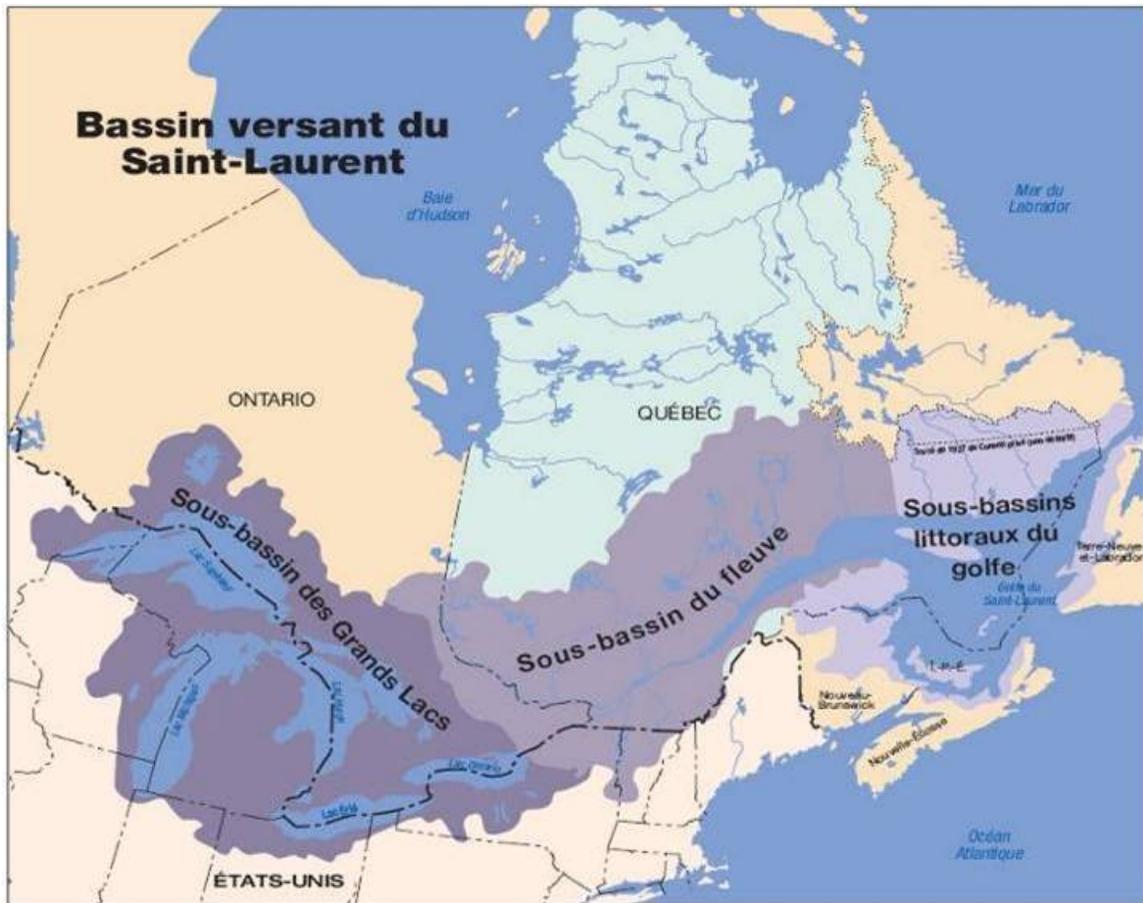


Figure 1.3 : Carte du système hydrographique du Saint-Laurent et délimitation de ses 3 sous-bassins (Environnement Canada 2013).

Le fleuve Saint-Laurent regroupe divers types d'écosystèmes, autant en eau douce, eau saumâtre et marine. Il est ainsi couramment divisé entre quatre sections distinctes (Figure 1.4), soit le tronçon fluvial, l'estuaire fluvial, le moyen estuaire et Saguenay et finalement l'estuaire maritime et le golfe (Environnement Canada 2013). La section du tronçon fluvial et celle de l'estuaire fluvial sont composées d'eau douce alors que le moyen estuaire et le Saguenay sont constitués d'eau saumâtre (Environnement Canada 2013). L'estuaire maritime et le golfe quant à eux ne sont composés que d'eau salée (Environnement Canada 2013). Le tronçon fluvial est la seule portion qui n'est pas influencée par les marées. Enfin, la profondeur maximum du tronçon fluvial et de l'estuaire fluvial demeure faible (13 à 40 m) ce qui nécessite régulièrement des opérations de dragage afin d'assurer la pérennité de la voie navigable que représente le Saint-Laurent (Environnement Canada 2013).

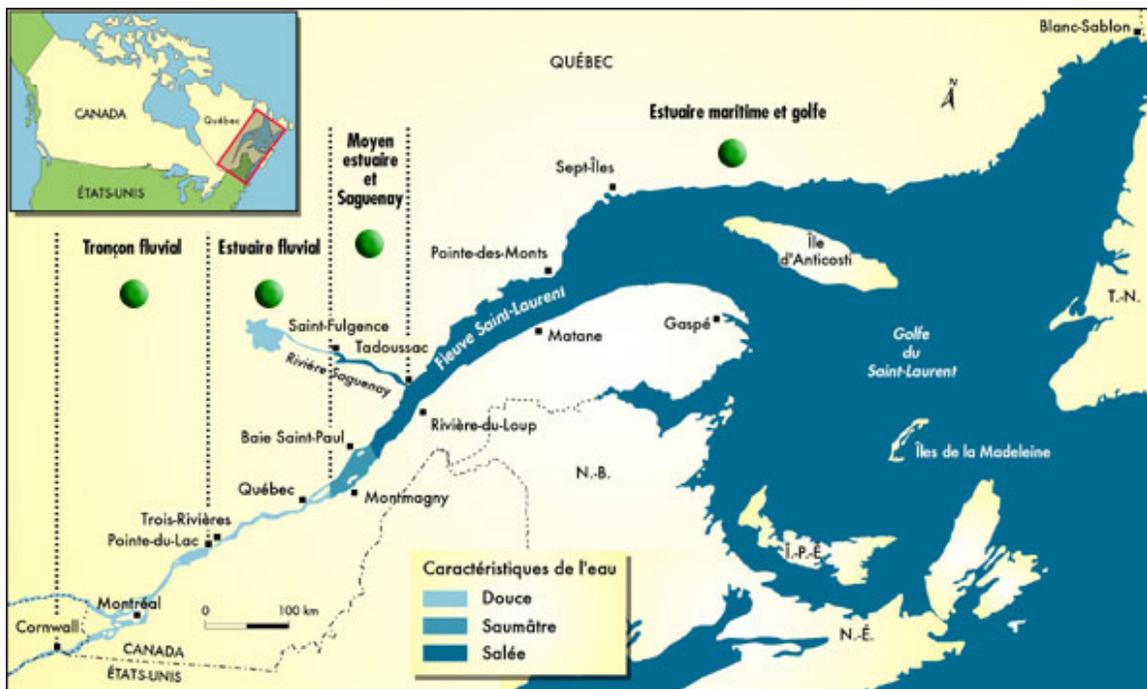


Figure 1.4 : Carte du Saint-Laurent représentant les différentes sections du Saint-Laurent et les différentes caractéristiques de l'eau les composant (Environnement Canada 2013).

Par ailleurs, le fleuve Saint-Laurent est composé de trois lacs fluviaux qui possèdent une forme caractéristique d'un lac, qui favorise la déposition des matières en suspension présente dans la colonne d'eau. Le lac Saint-François est le premier des lacs fluviaux, il est situé en aval de Cornwall sur le territoire de l'Ontario et du Québec et supporte un mélange de terres industrielles, agricoles et de zones protégées, alors que le lac Saint-Louis est situé en amont de l'île de Montréal et au sud de celle-ci (Desrosiers, Gagnon et

al. 2008, La Violette 2004). Ce dernier est influencé par un bassin versant et l'influence des rejets municipaux environnants et des industries, tout comme le port de Montréal (Desrosiers, Gagnon *et al.* 2008). Le lac Saint-Pierre quant à lui est situé à près d'une centaine de kilomètres en aval de l'île de Montréal et représente la fin du tronçon fluvial qui est caractérisé par l'absence de marées, de même que la présence de rapides, d'îles et d'îlots (Centre Saint-Laurent (CSL) et Université Laval, 1991). D'ailleurs, on retrouve un grand nombre d'îles en amont du lac Saint-Pierre qui forment un archipel (La Violette 2004). À la fin de l'exutoire du lac Saint-Pierre débute ainsi la seconde portion, soit l'estuaire fluvial. Il subit ainsi une influence des tributaires du fleuve Saint-Laurent qui s'y jettent, soit la rivière Yamaska, la rivière Saint-François et la rivière Nicolet principalement attribuable au ruissellement des terres agricoles qui représente l'influence majeure anthropogénique pour le lac Saint-Pierre (Desrosiers, Gagnon *et al.* 2008).

Le continuum eau douce eau marine du fleuve Saint-Laurent est connu pour avoir subi de nombreux stress anthropiques dont les impacts ont été nombreux, soit la modification du régime d'écoulement, la dégradation de la qualité de l'eau, l'artificialisation et l'érosion des rives ainsi que le déclin de certaines communautés végétales et animales (Groupe de travail suivi de l'état du Saint-Laurent 2014). Le fleuve Saint-Laurent a été exposé à une multitude de stress anthropogéniques due à la présence d'environ 70 % de la population québécoise (~5,5 millions d'habitants) résidants sur ses berges en plus de 75 % des industries de la province situées à proximité (Centre Saint-Laurent 1996). La situation s'est toutefois considérablement améliorée par les efforts déployés, même si le fleuve demeure vulnérable, en particulier la section estuarienne et du golfe, en vertu de l'agriculture intensive, de l'empiétement dans la plaine inondable, le dragage du chenal de navigation, la régularisation du débit, les changements climatiques, les espèces envahissantes et les substances toxiques émergentes (Groupe de travail suivi de l'état du Saint-Laurent 2014).

En ce qui concerne la contamination chimique pour le Saint-Laurent, on retrouve deux types de contamination, soit la contamination historique et la contamination émergente qui ont pour origine principalement les rejets industriels, les effluents urbains et le ruissellement des terres agricoles (Groupe de travail suivi de l'état du Saint-Laurent 2014). La contamination historique correspond à celle léguée par la révolution industrielle et inclut la contamination des métaux, du mercure, des HAP, des BPC, des PCDD/F et des pesticides organochlorés qui étaient retrouvés abondamment dans les sédiments des lacs fluviaux et dont les niveaux ont considérablement diminués depuis les trente dernières années (Groupe de travail suivi de l'état du Saint-Laurent 2014, Pelletier 2002, Pelletier 2005). En ce qui concerne les pesticides, ceux-ci ont été remplacés par des composés moins persistants et les niveaux retrouvés à la station de Québec ont diminué

de 50 % de 1995 à 2012 alors qu'ils sont demeurés stables dans le lac Ontario (Groupe de travail suivi de l'état du Saint-Laurent 2014, Rondeau 2015). La contamination émergente comprend les retardateurs de flammes dont les PBDE et les produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) dont les médicaments, les hormones, les antidépresseurs, les siloxanes, les produits d'hygiène et de beauté, etc. qui sont majoritairement reliés aux effluents urbains (Groupe de travail suivi de l'état du Saint-Laurent 2014). Par ailleurs, les niveaux de PBDE ont considérablement augmenté dans les sédiments de surface situés en aval de l'île de Montréal et de son émissaire depuis 1995 (Groupe de travail suivi de l'état du Saint-Laurent 2014, Rondeau 2015). Les espèces marines de l'estuaire du Saint-Laurent demeurent considérablement vulnérables, tel que le béluga, même si les niveaux accumulés en toxiques bioaccumulables comme les BPC, le DDT et le mercure ont diminué pour le béluga, le fou de Bassan et le grand héron (Groupe de travail suivi de l'état du Saint-Laurent 2014). On note une augmentation des PBDE toutefois chez le béluga et une diminution des teneurs chez les œufs de fou de Bassan (Groupe de travail suivi de l'état du Saint-Laurent 2014, Lebeuf, Measures *et al.* 2014).

### 1.5 Les polluants organiques persistants (POP)

Les polluants organiques persistants (POP) sont des composés anthropogéniques qui ont été produits sous forme de molécule active unique ou en mélange dont la persistance dans l'environnement suite à leur introduction a été démontrée. Les composés ou mélanges sélectionnés ont été classés lors de la convention de Stockholm par différents gouvernements occidentaux et interdits d'utilisation (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants 2001). Originellement, on retrouvait de nombreux pesticides qui ont été fortement utilisés et épandus, souvent halogénés, des biphényles polychlorés (BPC) ainsi que les polychlorodibenzo-*p*-dioxines et les polychlorodibenzofurannes (PCDD/F). La liste de composés et mélanges de la Convention de Stockholm a par la suite été révisée et différents composés ont été ajoutés, comme les retardateurs de flamme tels que les polybromodiphényléthers (PBDE).

#### 1.5.1 Les biphényles polychlorés (BPC)

Les biphényles polychlorés (BPC) sont des composés formés de deux cycles benzéniques liés entre eux et halogénés à différents niveaux de chloration. Les BPC peuvent être composés de 1 à 10 atomes de chlore par molécule et les différents isomères de conformation possible permettent d'indiquer un nombre théorique maximal de 209 congénères. La nomenclature utilisée pour nommer chacun des congénères est couramment celle de l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) ou la nomenclature BZ. Dans les deux cas, chacun des isomères de conformations appelés

congénères est identifié par un numéro de 1 à 209. Les BPC ont été développés dans la fin des années 1940 sous forme de mélanges synthétiques par la compagnie Monsanto. Ces mélanges commerciaux couramment retrouvés en Amérique du Nord portaient l'appellation Aroclor© et ont été utilisés jusqu'à la fin des années 1970 (United States Environmental Protection Agency 2016). On les retrouvait sous les appellations Aroclor 1260, 1254 et 1242 dont les deux premiers chiffres indiquaient le nombre d'atomes de carbone, et les deux derniers chiffres indiquant le pourcentage massique (P/P) de chlore contenu dans le mélange. Le mélange 1016 toutefois ne respectait pas cette nomenclature, comportant tout de même 12 atomes de carbone et 42% (P/P) de chlore. Dû à leur capacité calorifique exceptionnelle et leur résistance à l'auto-inflammation, ils ont été utilisés à titre de refroidisseurs dans les fluides de transformateurs électriques et des condensateurs (United States Environmental Protection Agency 2016).

Bien qu'en apparence peu toxique pour des expositions aiguës, les expositions chroniques mènent à l'accumulation de ces composés hydrophobes dans les tissus lipidiques des organismes hôtes et s'avèrent persistantes à la fois dans l'environnement, les organismes et le corps humain. Leur temps de demi-vie dans l'environnement peut s'élever à plus de mille ans, alors que dans le cas du corps humain, il peut s'étendre à plus d'une vingtaine d'années. Cette persistance est attribuable aux systèmes de détoxification en jeu, soit la nécessité de déshalogination enzymatique qui s'avère complexe, sinon presque inexistante chez la majorité des organismes. Ainsi, la métabolisation s'avère lente et son caractère lipophile permet son accumulation dans les tissus adipeux plutôt que la métabolisation par la phase I et II et ainsi son excrétion par les reins et/ou le foie. Les biphényles polychlorés ont la capacité de se bioaccumuler et de se bioamplifier à travers les différents maillons de la chaîne trophique (United States Environmental Protection Agency 2016).

Dû à leur persistance, leur accumulation et leur toxicité pour une exposition chronique, la production et la commercialisation ont été interdites dans la majorité des pays occidentaux dans les années 70 et 80, dont les États-Unis d'Amérique (United States Environmental Protection Agency). L'importation a aussi été bannie dans les années 1970 (United States Environmental Protection Agency 2016).

De plus, ils ont été classés sous l'appellation de polluants organiques persistants (POP) lors de la convention de Stockholm en 1997 et font partie de l'annexe A, soit à éliminer (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants 2016). Leur surveillance est ainsi réalisée par de nombreux gouvernements et agences réglementaires pour suivre leur devenir environnemental dû à leur persistance malgré l'interdiction d'utilisation. Leur évaluation pour la qualité de l'eau est communément réalisée sur des aliquotes d'eau

prélevée (environ un à plusieurs litres), des sédiments de surface, des matières en suspension et des organismes aquatiques (poissons, crustacés, bivalves) qui peuvent être dédiés à l'alimentation et qui peuvent poser préjudice à la santé publique. D'ailleurs, l'exposition majeure pour la santé publique humaine est liée aux teneurs accumulées chez les poissons qui sont dédiés à la diète alimentaire (United States Environmental Protection Agency 2016).

Bien que les teneurs semblent avoir diminué depuis quelques années, leur présence est de nouveau source de questionnements suite à leur toxicité à titre de perturbation endocrinienne et neurotoxique, en particulier développementale, dont les conséquences semblent être de plus en plus observées dans les pays occidentaux qui ont été exposés à ces composés. Les BPC figurent d'ailleurs dans les possibles cancérigènes humains et sont classés dans le top 10% des composés les plus toxiques par le *United States Environmental Protection Agency (US EPA)* (2016).

L'entreposage des transformateurs et condensateurs qui sont susceptibles d'être contaminés et les fluides électriques sont légiférés et doivent être détruits dans des incinérateurs à très haute température afin d'éviter que leur incinération mène à la formation de polychlorodibenzo-*p*-dioxines et polychlorodibenzofurannes, qui sont fortement plus toxiques. Les BPC sont principalement retrouvés de nos jours dans les sites d'enfouissement en Occident (United States Environmental Protection Agency 2016).

La composition des congénères pour une contamination donnée peut permettre d'identifier le mélange commercial (Arochlor) susceptible d'avoir été utilisé lors d'une contamination récente. Toutefois, plus le temps s'écoule et plus la composition est altérée par la dégradation des congénères qui diffèrent d'un à l'autre, en particulier dans les tissus métaboliques par les mécanismes d'absorption et de métabolisation impliquée. Cependant, cette altération permet de distinguer différentes sources anthropogéniques lors de suivi environnemental par leurs différences.

### **1.5.2 Les polychlorodibenzo-*para*-dioxines et les polychlorodibenzofurannes (PCDD/Fs)**

Les polychlorodibenzo-*p*-dioxines et les polychlorodibenzofurannes (PCDD/F) sont des composés aromatiques chlorés similaires aux biphényles polychlorés (BPC). Les polychlorodibenzo-*p*-dioxines sont composés de deux cycles benzéniques chlorés liés par deux liaisons éther (formé par un oxygène) en position *ortho* ce qui confère une configuration planaire à la molécule. Les polychlorodibenzofurannes sont aussi composés

de deux cycles benzéniques liés par une liaison éther et une liaison simple entre les cycles qui confèrent une configuration planaire tout comme les polychlorodibenzo-*p*-dioxines. Les PCDD/F sont particulièrement plus toxiques que les BPC et cette toxicité accrue serait due à la planéité de la molécule qui peut réagir avec le récepteur nucléaire *AhR* et ensuite induire une importante réponse toxique. Ils sont reconnus pour être hautement toxiques, cancérigènes, immunotoxiques et perturbateurs endocriniens et susceptibles d'affecter les fonctions reproductrices (United States Environmental Protection Agency 2015). D'ailleurs, le Centre international de recherche sur la cancer (CIRC) classe les dioxines parmi les cancérigènes humains connus. Ils sont aussi comme fortement bioaccumulables et bioamplifiables comme les BPC et les PBDE et la principale source d'exposition serait la consommation de poissons contaminés (United States Environmental Protection Agency 2015).

Les PCDD/F, comme les BPC font partie de la liste initiale de composés lors de la convention de Stockholm (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants 2016). Toutefois et contrairement à la plupart des POP, les PCDD/F ne sont pas produits intentionnellement, ce sont des produits indésirables découlant d'activités humaines et industrielles impliquant de la combustion en présence de chlore (p. ex. l'incinération des déchets domestiques) et/ou du blanchiment par chloration de matière organique et sont donc régis dans l'annexe C (production non intentionnelle)(Stockholm Convention on persistent organic pollutants 2016, United States Environmental Protection Agency 2015). Ils sont aussi formés accidentellement lors de la production de composés organiques chlorés comme les BPC et le DDT (United States Environmental Protection Agency 2015). L'incinération de produits formés de polychlorovinyles (PVC) conduirait à la formation de dioxines et de furannes potentiellement toxiques dans l'atmosphère, même dans les incinérateurs à très haute température ( $t > 800^{\circ}\text{C}$ ) . Les PCDD/F ont apparu dans les agences réglementaires et les gouvernements suite à l'explosion d'une industrie de chlore en 1978 à Seveso en Italie qui s'avérait le premier désastre environnemental dû à l'industrie en milieu urbain (Hombberger et *al.* 1979)

### 1.5.3 Les polybromodiphényléthers (PBDE)

Tout comme les biphényles polychlorés, les polybromodiphényléthers (PBDE) sont composés de deux cycles benzéniques et produits sous forme de mélanges commerciaux pour leurs caractéristiques de stabilité thermique exceptionnelles. À leur différence, les cycles benzéniques sont liés par une liaison éther (formé d'un atome d'oxygène) et les cycles sont bromés plutôt que chlorés. L'utilisation du brome comme substituant aux cycles benzéniques comparativement au chlore rend ceux-ci moins susceptibles de s'avérer persistants que les BPC, le brome étant un meilleur groupement halogéné sortant

que le chlore par sa capacité de polarisation plus élevée. De plus, le relargage de radicaux bromés permet de réduire la vitesse de combustion ainsi que sa dispersion (United States Environmental Protection Agency 2014).

Tout comme les BPC, on dénombre 209 isomères de conformations au total pour les divers degrés de bromation des cycles, bien que beaucoup moins de ces composés sont retrouvés dans l'environnement et les mélanges commerciaux. La nomenclature couramment utilisée est aussi celle de l'IUPAC avec l'attribution d'un numéro à chacun des isomères de conformation possible, soit de 1 à 209. Les PBDE sont des hydrocarbures bromés et sont communément inclus dans les retardateurs de flammes bromés (BFRs) (United States Environmental Protection Agency 2014).

Ils ont été couramment produits depuis les années 1990 en Amérique du Nord sous forme de trois mélanges commerciaux communs, soit le *penta*-BDE, l'*octa*-BDE et le *deca*-BDE. Le nom des mélanges correspond au degré de bromation de ceux-ci, tout comme les BPC, soit le *penta*-BDE est communément composé de diphenyl éther avec cinq atomes de brome, l'*octa*-BDE avec huit atomes de brome et le *deca*-BDE avec dix atomes de brome. Le *penta*-BDE a été utilisé en premier avant d'être interdit en Occident pour faire place à l'*octa*-BDE et ensuite le *deca*-BDE. Ils ont aussi été ajoutés comme polluants organiques persistants à éliminer par une révision de la convention de Stockholm pour le *penta*-BDE et l'*octa*-BDE (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants 2016), alors que le *deca*-BDE est à l'étude. La production et la commercialisation des PBDE est interdite au Canada pour tous les mélanges depuis 2013 avec l'interdiction concernant le dernier mélange commercial (*deca*-BDE) (United States Environmental Protection Agency 2014), bien qu'il fut le plus utilisé. Le *penta*-BDE et l'*octa*-BDE comportaient directement des composés qui s'avéraient persistant, alors que le *deca*-BDE s'avérait moins stable et se décomposait pour former des PBDE plus stables et plus persistants que le mélange comme tel. De plus, ils sont aussi bioaccumulables dans les tissus lipidiques des organismes dus à faible métabolisation des composés halogénés et bioamplifiables à travers les chaînons de la chaîne trophique vers les strates supérieures.

Les congénères de PBDE qui sont les plus retrouvés dans les tissus biologiques sont le BDE-28, BDE-47, BDE-49, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154 et le BDE-183. Malgré l'abondance du BDE-209 dans les sédiments et l'eau de surface étant donné l'importante utilisation du *deca*-BDE, très peu de ce composé est retrouvé accumulé dans les tissus des organismes exposés. Ce phénomène s'expliquerait par la plus grande facilité du BDE-209 a été métabolisé ou dégradé une fois absorbé par l'organisme. Tout comme les BPC, les PBDE seraient aussi connus pour être des perturbateurs endocriniens dus à

leur conformation structurelle ce qui leur conférerait une toxicité chronique même à très faible niveau (ng/g et pg/g) chez les organismes importunés.

Les PBDE ont été utilisés dans une panoplie de produits domestiques dont les fournitures en plastiques, dans les équipements électriques et dispositifs, les textiles et autres (United States Environmental Protection Agency 2014). Les émissions de PBDE de nos jours en Occident, sont principalement associées aux procédés manufacturiers, aux sites de recyclage et la lixiviation des sites d'enfouissement (Agency for Toxic Substances and Disease Registry 2004). De plus, les PBDE possèdent une importante mobilité dans l'atmosphère et peuvent être retrouvés dans des zones éloignées avec les mouvements d'air dû à leur attachement aux particules en suspension contenus dans l'air. Ils peuvent aussi être présents et adsorbés à la poussière dans les environnements domestiques et commerciaux dus à lixiviation des surfaces en contenant, les PBDE n'y étant pas chimiquement liés (Agency for Toxic Substances and Disease Registry 2004).

### 1.6 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques (HAP) sont des composés constitués de carbone et d'hydrogène sous forme de cycles benzéniques fusionnés par des arrangements linéaires, angulaires ou en coin (Ineris 2005). Les liaisons  $\pi$ - $\pi$  de ces composés sont en résonance tout au long des cycles ce qui leur confère une importante stabilité chimique. De plus, étant seulement composé de carbone et d'hydrogène, ces composés sont relativement volatils, le plus volatile étant le naphthalène composé de seulement deux cycles benzéniques côtes à côtes jusqu'à des composés plus lourds et moins volatils par exemple le dibenzo(a,i)pyrène. Dû à leur volatilité, certains composés des HAP peuvent se vaporiser très aisément, passant rapidement de la phase solide à la phase gazeuse par sublimation (United States Environmental Protection Agency 2008). Ils sont peu solubles dans l'eau et peu mobiles dans le sol, car ils sont facilement adsorbés par la matière organique contenue (Ineris 2005). Les HAP sont des composés retrouvés dans l'environnement dû à la biosynthèse des organismes vivants, de l'utilisation de combustibles fossiles ainsi que de la pyrolyse de matières organiques et de l'incinération des déchets domestiques et commerciaux (Ineris 2005, United States Environmental Protection Agency 2008). La principale voie d'introduction des HAP dans l'environnement est attribuable à la combustion du charbon et du pétrole et ainsi reliée à des actions anthropiques pyrogéniques (Ineris 2005). Ils sont retrouvés abondamment dans le créosote de goudron de houille et peuvent représenter plus de 85% massique (P/P) de celui-ci composé majoritairement de naphthalène (17%), de phénanthrène (19%) et de fluoranthène (12%) (Ineris 2005). Ils sont aussi retrouvés naturellement et abondamment dans les combustibles fossiles, parfois sous formés alkylés qui sembleraient être

davantage toxiques que les HAP eux-mêmes (origine pétrogénique). Bien qu'ils ne sont pas considérés par la convention de Stockholm comme polluants organiques persistants (POP), ils demeurent considérés fortement persistants dû au fait qu'ils peuvent demeurer présents pour de longues périodes de temps une fois qu'ils ont été relâchés dans l'environnement (United States Environmental Protection Agency 2008).

Les HAP sont fortement hydrophobes et sont aisément absorbés par les poumons lors d'une exposition d'air contaminé et peuvent être stockés dans les lipides de l'organisme. Chez les organismes complexes, tels que les mammifères, ils sont rapidement métabolisés pour donner des métabolites hydroxylés plus toxiques que les HAP eux-mêmes. L'hydroxylation survient suite à la formation d'époxydes instables avec le HAP parent qui donne un métabolite hydroxylé susceptible de réagir plus efficacement aux systèmes de métabolisation de phase I et II en vue d'excréter le toxique chez l'organisme atteint. L'excrétion des HAP chez les mammifères survient en quelques jours, comparativement aux BPC, aux PBDE et aux PCDD/F qui peuvent prendre plusieurs années. Toutefois, chez les organismes moins complexes, ces systèmes de métabolisation pour les HAP ne sont pas toujours présents et peuvent conduire à l'accumulation des HAP dans les tissus lipidiques. Ainsi, leur potentiel d'accumulation s'avère plus faible que celui observé pour les POP. Pour ces raisons, ils sont considérés persistants dû à leur temps de résidence élevée dans l'environnement, mais plus faiblement que les POP, en particulier une fois absorbé par les organismes (United States Environmental Protection Agency 2008).

Bien que les effets toxicologiques des HAP ne soient pas entièrement connus, les données obtenues chez l'animal indiquent des effets sur la santé ainsi que des effets systémiques (hépatiques, hématologiques et immunologiques). Des effets sur la reproduction, génotoxiques et cancérigènes sont aussi à noter pour les HAP (Ineris 2005).

## 2. Matériels et méthodes



L'échantillonnage en eau douce a été réalisé par l'équipe d'Yves de Lafontaine d'Environnement Canada en 2013 et par Pierre-Luc Cloutier et Lauris Evariste en 2014. En eau marine, pour les deux années d'échantillonnage, les prélèvements ont été réalisés par des étudiants de l'équipe du Pr Michel Fournier de l'INRS-IAF, alors que les moules des îles de la Madeleine provenaient d'une miticulture. Les moules d'eau marine provenant de Kuujuaq ont été récoltées par des pêcheurs autochtones à marée basse sous couvert glacé au printemps. Les dépurations ont été réalisées par les mêmes équipes qui ont effectué l'échantillonnage.

Les prétraitements, les mesures biométriques, les préparations organiques menant aux analyses chimiques, les dosages instrumentaux et le traitement des données ont été réalisés par Pierre-Luc Cloutier. Le développement méthodologique ainsi que la validation ont été effectués par Pierre-Luc Cloutier. L'interprétation des données expérimentales obtenues a été effectuée par Pierre-Luc Cloutier et encadrée par Mélanie Desrosiers. Les résultats obtenus ont été véhiculés à travers des conférences par des présentations orales et par affiche qui ont été corrigées et bonifiées par Mélanie Desrosiers, Paule-Émilie Groleau, Yves de Lafontaine, Pauline Brousseau et Michel Fournier. Les articles scientifiques soumis et/ou publiés ont été rédigés en premier lieu par Pierre-Luc Cloutier, modifiés et bonifiés par Mélanie Desrosiers et Paule-Émilie Groleau et revus et corrigés par Frédérick Fortin, Pauline Brousseau et Michel Fournier.

Les travaux ainsi réalisés, communiqués, soumis et/ou publiés ont permis de rencontrer les objectifs du projet IPOC, soit l'évaluation de la charge chimique de moules et la bioaccumulation des BPC, PBDE et des HAP pour ces moules dans des écosystèmes d'eau douce et d'eau marine de l'Est canadien. Ils ont permis le développement d'outils d'analyses chimiques visant l'accélération de la cadence analytique, l'augmentation de la robustesse instrumentale, l'amélioration de l'hygiène de travail ainsi que la réduction des coûts analytiques. Les travaux subséquents ont enfin permis l'évaluation de différents facteurs de biais (espèces et taille) concernant la bioaccumulation des BPC, PBDE et les HAP sur les en vue d'établir des critères pour ces espèces comme organisme sentinelle pour l'évaluation et la caractérisation de la qualité de l'eau dans l'Est canadien.

## **2.1 Les sites d'échantillonnages**

Les sites d'échantillonnage visités pour le programme *IPOC* sont situés dans l'Est Canadien et concernent des écosystèmes d'eau douce et d'eau marine. Les régions visitées en eau douce comprennent trois stations dans la portion canadienne du lac Érié, trois stations dans la région urbaine de Montréal et deux stations dans la région urbaine de la ville de Québec. Les régions visitées en eau marine comprennent deux stations dans

la Baie-des-Chaleurs, deux stations de l'Île-du-Prince-Édouard, une station des Îles de la Madeleine, deux stations de l'Estuaire du Saint-Laurent et une station dans l'arctique canadien. L'approche visée implique l'évaluation d'une station considérée témoin et contaminée pour chacune des régions évaluées, exceptées celles des îles de la Madeleine et de l'arctique Canadien qui agissent d'office comme stations témoins. L'ensemble des stations et régions évaluées sont localisées sur la Figure 2.1 suivante ainsi que l'énumération de ceux-ci.

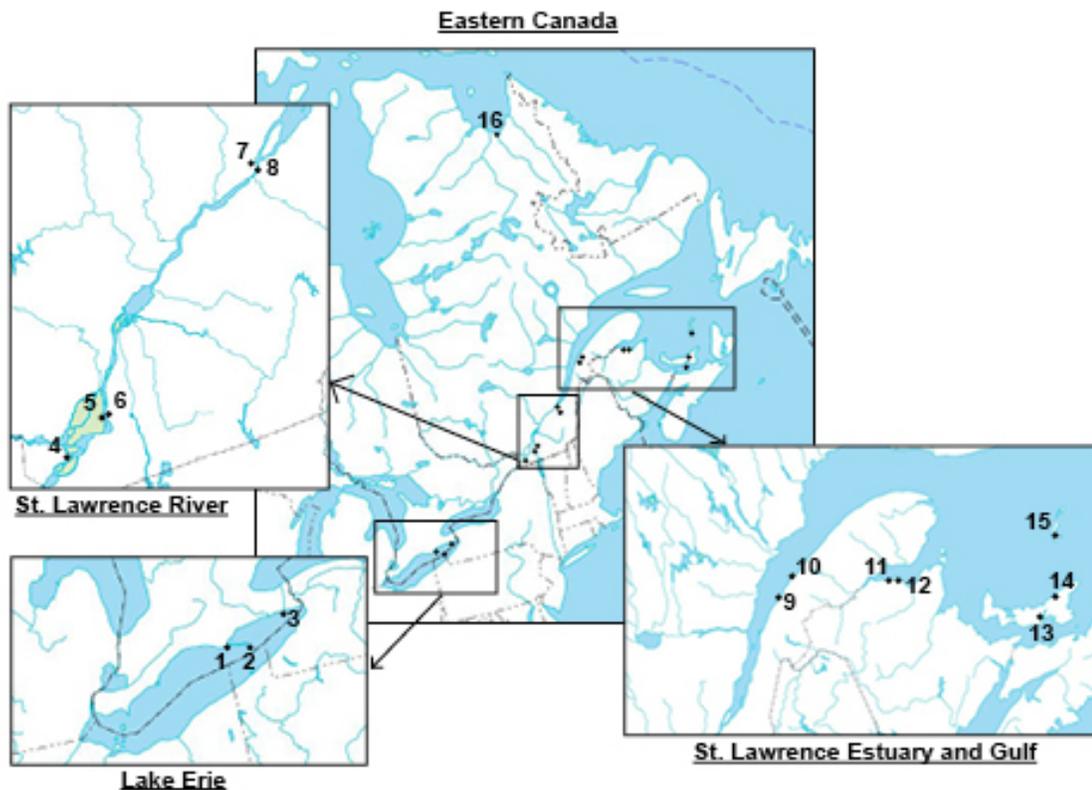


Figure 2.1 : Localisations géographiques des stations et régions d'eau douce et d'eau marine évalué(e)s lors du projet. Cartes obtenues sur <http://atlas.gc.ca/toporama/fr/index.html> le 13 avril 2016.

Pour des raisons logistiques et de coûts associés, une première évaluation des sites a été effectuée pour la majorité des stations en eau douce et en eau marine en 2013 pour les BPC et les PBDE afin d'identifier des stations d'intérêts pour l'évaluation de la bioaccumulation des BPC, des PBDE et des HAP pour les moules d'eau douce et d'eau marine. Les sédiments de surface ainsi que des biais d'évaluation possibles (taille des organismes et espèces) sont aussi évalués pour ces stations d'intérêts.

Tableau 2.1 : Identification des stations et régions identifiées sur la Figure 2.1.

<b>Eau douce (<i>Dreissena sp.</i>)</b>	<b>Eau marine (<i>Mytilus edulis</i>)</b>
<u>Lac Érié</u>	<u>Estuaire du Saint-Laurent</u>
Turkey Point, ON (1)	Rimouski, QC (9)
Lac Érié 879, ON (2)	Baie de Mitis, QC (10)
Port Colborne, ON (3)	
<u>Région urbaine de Montréal</u>	<u>Baie des Chaleurs</u>
Pointe-des-cascades, QC (4)	Black Point, NB (11)
Port d'escale de Montréal, QC (5)	Belledune, NB (12)
Club nautique de Longueuil (6)	
<u>Région urbaine de Québec</u>	<u>Golfe du Saint Laurent</u>
Club nautique de Lévis, QC (7)	Charlottetown, IPE (13)
Bassin Louise, QC (8)	St-Peter's Bay, IPE (14)
	Îles de la Madeleine, QC (15)
	<u>Surbarctique canadien</u>
	Kuujuuaq, QC (16)

## 2.2 Analyses chimiques

Les méthodes d'analyses pour le dosage des BPC, des HAP, des PBDE et des PCDD/F dans les échantillons environnementaux et biologiques nécessitent diverses étapes successives. Ces étapes comprennent généralement un prétraitement des échantillons suite à l'échantillonnage en vue des analyses, une extraction des analytes d'intérêts, une purification de ceux-ci en vue d'éliminer les interférences et d'assurer la robustesse de l'analyse ainsi que le dosage par analyse instrumentale. La présente partie du mémoire portera sur la revue les différentes stratégies d'analyses pour chacune des étapes pour le dosage et indiquera les avantages et les inconvénients reliés. La Figure 2.2 suivante tirée des travaux de Kalachova et *al.* (2011) rassemble et permet de visualiser aisément l'ensemble des stratégies pour le dosage des BPC, des HAP et des PBDE dans des tissus biologiques.

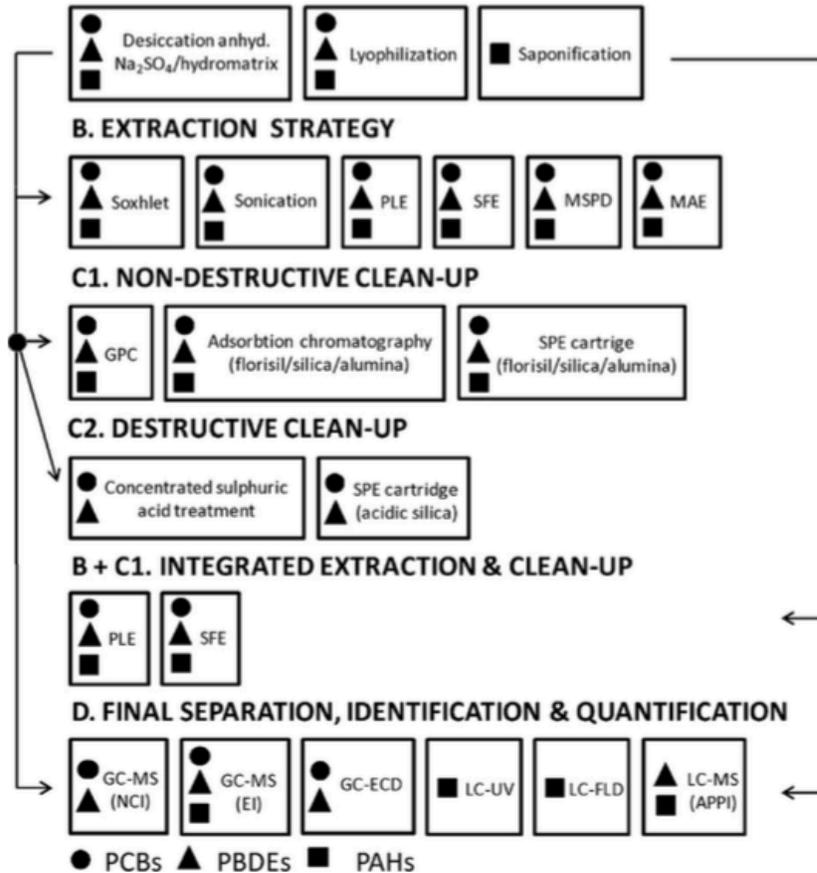


Figure 2.2 : Vue sommaire et simplifiée des différentes stratégies pour le traitement des échantillons en vue du dosage des BPC, des HAP et des PBDE dans des tissus biologiques (Kalachova, Pulkrabova et al. 2011).

### 2.2.1 Prétraitement et échantillonnage

Dans un premier temps, il est nécessaire d'effectuer une dépuration des organismes de manière à éliminer les contaminants contenus dans le tube digestif, mais non absorbé. La dépuration des moules consiste à simplement les immerger dans un bassin d'eau oxygénée, mais dépourvu de matière en suspension et de nutriments pour une période donnée (généralement de 24 à 36 heures) en vue de vider leur tube digestif. Dans le cas d'eau marine, les moules seront immergés dans un bassin d'eau marine artificielle afin d'éviter un choc dû à l'absence de salinité de l'eau.

Une fois cette étape effectuée, les organismes sont disséqués et broyés afin d'augmenter la surface de contact et d'abimer les cellules de l'organisme afin d'améliorer l'extraction des analytes lors du contact avec le solvant organique. Ils sont par la suite généralement congelés à -20°C et entreposés jusqu'à l'étape d'extraction. Pour une période de temps supérieur à 1 an, les organismes devraient être conservés à -80°C, malgré la stabilité et

l'absence d'effets pour les analytes d'intérêts ici, soit les BPC, les HAP, les PBDE et les PCDD/s. L'entreposage à -20°C pour une longue période de temps (> 1 an) conduit à la détérioration des tissus des organismes, en particulier les lipides, qui conduisent à la multiplication d'interférences et d'effets matrices abondants qui peuvent affecter le dosage et la robustesse de l'analyse. Il est aussi possible d'entreposer les organismes dans des paquets scellés sous vide afin de ralentir davantage ce processus. En ce sens, l'extraction des échantillons devrait être réalisée dans la première année de conservation des échantillons afin de limiter l'abondance des effets matrices et des interférences observés.

Enfin, pour la majorité des analyses chimiques avec des composés hydrophobes, tels que les BPC, les HAP, les PBDE et les PCDD/F, il est couramment nécessaire de sécher les échantillons afin de permettre au solvant organique de s'infiltrer dans les différents tissus des organismes et d'extraire les composés d'intérêts. Pour ce faire, les échantillons peuvent être séchés à l'air tout simplement (Van Leeuwen et De Boer 2008), mélangés abondamment avec un sel asséchant (p. ex. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Van Leeuwen et De Boer 2008) ou séché à froid (lyophilisation) (Fidalgo-Used, Blanco-Gonzalez *et al.* 2007). Les échantillons frais, séchés à l'air ou mélangés avec un sel asséchant seulement permettent de réduire la contamination croisée et la perte d'analytes volatiles (Van Leeuwen et De Boer 2008).

### 2.2.2 Extraction des échantillons

Les analyses chimiques pour les BPC, les HAP, les PBDE et les PCDD/F débutent généralement par une extraction des tissus des moules disséqués et broyés. Les composés halogénés ainsi que les HAP sont généralement stockés chez les organismes dans les lipides ainsi que dans les phospholipides pour ceux dont la teneur est très faible (< 1%). Ainsi, l'extraction de type solide-liquide utilisé vise l'extraction des lipides et des phospholipides de ces organismes pour les libérer et les rendre disponibles pour les étapes de purifications subséquentes (Van Leeuwen et De Boer 2008). Parmi les types d'extraction solide-liquide les plus couramment utilisés et acceptés, on retrouve l'extraction traditionnelle par Soxhlet, par *Microwave-Assisted Extraction (MAE)*, par *Pressurised Liquid Extraction (PLE)*, par *Superfluid Extraction (SFE)* et par *QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged and Safe)* (Fidalgo-Used, Blanco-Gonzalez *et al.* 2007, Van Leeuwen et De Boer 2008).

### 2.2.2.1 Extraction au Soxhlet

Introduite en 1879, l'extraction au Soxhlet est la plus ancienne des extractions de type solide-liquide, la plus répandue et a été utilisée depuis des décennies (Fidalgo-Used, Blanco-Gonzalez *et al.* 2007). Elle figure par ailleurs comme méthode (3540C) acceptée et publiée par le *US Environmental Protection Agency (US EPA)*(1996). Elle demeure la méthode de référence d'extraction pour une quantité de contaminants chimiques, bien que des nouvelles méthodes soient apparues et sont désormais acceptées depuis. Elle consiste à introduire l'échantillon solide dans une cartouche verticale qui est introduite dans un tube de verre. Un ballon contenant du solvant organique placé sous le tube de verre est chauffé jusqu'à ébullition et les vapeurs du solvant sont transférées dans le tube de verre et condensé dans des réfrigérants situés au-dessus du tube de verre. Les vapeurs condensées se retrouvent alors en contact avec l'échantillon et le tube de verre se remplit de solvants organiques jusqu'à ce que la cartouche se remplisse. Une fois rempli, le tube de verre se vide et le solvant organique retourne dans le ballon qui est chauffé. L'extraction au soxhlet permet ainsi un contact du solvant organique avec l'échantillon pour une multitude de cycles de remplissage du tube de verre et de vidange (environ 4 à 6 cycles à l'heure).

Cette technique demeure simpliste et nécessite peu d'investissement excepté la verrerie nécessaire pour l'extraction. Toutefois, elle requiert un important temps d'extraction (généralement de 12 à 24 heures) ce qui ralentit la cadence analytique et nécessite une importante quantité de solvants organiques (>150 ml par échantillon) (Fidalgo-Used, Blanco-Gonzalez *et al.* 2007). De plus, un nettoyage extensif doit être porté afin de prévenir la contamination croisée des échantillons du au système ouvert en jeu ainsi qu'à la difficulté de nettoyer les pièces de verre utilisées, en particulier le tube extracteur soxhlet. Enfin, l'utilisation d'un système à reflux peut induire la volatilisation et la perte de certains analytes volatiles et diminuer la robustesse des résultats obtenus.

L'extraction de matériel très gras peut être facilement réalisée à l'aide d'un solvant non polaire comme le *n*-hexanes ou le *n*-pentane, toutefois, les mélanges avec un solvant polaire comme le dichlorométhane et l'acétone sont préférés pour du matériel faiblement gras pour assurer une meilleure extraction des POP des tissus (Van Leeuwen et De Boer 2008). Les mélanges de solvants les plus couramment retrouvés pour l'extraction des POP sont des mélanges hexane : acétone (1 :1, v/v), ou (3 :1, v/v) (De Boer 1988) ainsi que l'utilisation simple de toluène qui dispose d'importante affinité pour les composés aromatiques tels que les POP (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec 2011, Fidalgo-Used, Blanco-Gonzalez *et al.* 2007).

### 2.2.2.2 Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged and Safe extraction (QuEChERS extraction)

L'extraction *QuEChERS* a été introduite pour la première fois en 2003 pour l'analyse des pesticides dans les fruits et légumes avec une importante teneur en eau (Anastassiades, Lehotay *et al.* 2003). Exceptionnellement simple, rapide et peu dispendieuse, cette stratégie d'extraction par sa robustesse et son faible coût s'est rapidement étendue à d'autres composés que les pesticides tels que les quinolones, les sulfanilamides, les amphénicols (Amelin, Volkova *et al.* 2015), les carbamates (Moreno-Gonzalez, Huertas-Perez *et al.* 2015), les mycotoxines (Myresiotis, Testempasis *et al.* 2015), les carbaryles (Paiga, Domingues *et al.* 2015), les pesticides organochlorés (Paz, Correia-Sa *et al.* 2015), les stéroïdes, les drogues humaines et vétérinaires (Salvia, Vulliet *et al.* 2012) et les antibiotiques (Wang, Zou *et al.* 2012). Cette technique d'extraction a surtout été utilisée pour des matrices très liquides, mais a rapidement été étendue à davantage de matrices moins liquides telles que le riz (Paz, Correia-Sa *et al.* 2015), les œufs de poulet (Hildmann, Gottert *et al.* 2015), le saumon (Holmes, Dunkin *et al.* 2015), les sédiments de surface et les muscles de poisson (Lazartigues, Wiest *et al.* 2011), le lait (Wang, Liu *et al.* 2015), des testicules de rat (Pouech, Tournier *et al.* 2012), du sol (Salvia, Vulliet *et al.* 2012) et des fèces de rats (Paiga, Domingues *et al.* 2015).

Le principe de l'extraction *QuEChERS* est assez simpliste. Il consiste à mélanger l'échantillon broyé en contact avec du solvant partiellement miscible avec l'eau tel que l'acétonitrile ou l'acétate d'éthyle qui sont couramment utilisés. L'échantillon est ainsi rapidement agité à la main pour une courte période et des sels sont ensuite ajoutés afin d'augmenter la force ionique de la phase aqueuse et l'assécher afin de faire migrer les analytes vers la phase organique. Les échantillons sont par la suite centrifugés afin de séparer les phases organiques et les phases aqueuses. La phase organique est ainsi prélevée et purifiée ou non par des étapes subséquentes. En 2011, les travaux de Kalachova *et al.* (2011) ont montré l'applicabilité de l'extraction *QuEChERS* pour les BPC, les HAP et les PBDE pour du saumon ainsi que pour des crevettes avec l'acétate d'éthyle comme solvant d'extraction.

Cette stratégie d'extraction s'avère robuste et facilement implantable dans un laboratoire. De plus, elle ne requiert aucun investissement en capital et utilise de très petites quantités de solvant (10 à 15 ml) comparé à toutes les autres méthodes d'extraction ainsi que des solvants moins dommageables pour la santé humaine et l'environnement. Enfin, elle permet d'utiliser les échantillons sous leur forme hydratée ce qui permet d'éliminer une étape de préparation, d'accélérer la cadence analytique en plus de limiter la perte des analytes volatils.

### 2.2.3 Purification des échantillons

Les extraits de tissus biologiques pour les POP doivent être purifiés afin d'éliminer les lipides qui sont extraits simultanément afin d'obtenir une chromatographie convenable pour la quantification des composés. De plus, la et/ou les purifications vont permettre d'éliminer une importante quantité d'interférents qui vont affecter la qualité des résultats découlant de l'analyse instrumentale subséquente. Parmi celles-ci, on retrouve des purifications destructives tel que le traitement à l'acide, la saponification, l'adsorption sur de la silice acidifiée comparativement à des purifications non destructives telles que la chromatographie d'adsorption et d'exclusion.

#### 2.2.3.1 Purifications destructives

Parmi les purifications destructives, on retrouve la mise en contact des échantillons avec de l'acide sulfurique directement ou imprégnée dans la silice qui permet la dégradation des lipides. Ces interférents une fois mis en contact sont pour la plupart dégradés et solubilisés dans l'acide sulfurique et l'extrait étant préalablement coloré devient translucide. Lorsque le traitement acide est effectué à l'aide de silice acidifiée, les interférents sont dégradés et adsorbés sur cette silice ce qui permet leur élimination. De plus, les composés non solubilisés dans l'acide sulfurique ou qui ne sont pas adsorbés sur une silice acidifiée pourront être purifiés plus aisément par des purifications subséquentes dues à la création de composés dégradés qui sont davantage susceptibles de s'adsorber sur les adsorbants des colonnes de purification couramment utilisés.

Ces techniques rapides et simples de purification destructive conviennent aux BPC, aux PBDE et aux PCDD/F et ont couramment été reportés dans la littérature. Toutefois, ces techniques ne conviennent pas pour une purification simultanée des HAP, qui en milieu fortement acide vont être dégradés.

#### 2.2.3.2 Purifications non destructives

Les techniques non destructives de purification pour le dosage des POP et des HAP dans des matrices biologiques utilisent couramment la chromatographie d'adsorption et/ou d'exclusion de taille. Dans les deux cas, des colonnes de chromatographie peuvent être fabriquées lors de la purification des échantillons avec des sorbants ou achetées commercialement déjà prêtes à l'utilisation. Ainsi, des colonnes commerciales de *Solid Phase Extraction (SPE)*, conçu pour l'extraction de ces composés pour l'analyse d'échantillons d'eau, sont couramment utilisées comme colonnes de purification alors que des colonnes d'exclusion de taille conçue pour *High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)* sont vendues commercialement. L'avantage d'utiliser des

colonnes d'exclusion de taille commerciale est de pouvoir les utiliser couplé à des systèmes HPLC qui sont aisément automatisés pour la purification d'échantillons et de réduire considérablement la quantité de solvant utilisée comparativement à des colonnes maison avec des Biobeads S-X3.

Les sorbants de silice (avec ou sans eau ajoutée) sont couramment utilisés pour la purification des BPC, HAP et PBDE et peuvent être imprégnés d'agents actifs d'acide sulfurique (pas pour les HAP), d'hydroxyde de sodium et de nitrate d'argent. De plus, on reporte l'utilisation de sorbants d'oxyde d'aluminium et de florasil pour la purification de ces composés chimiques d'intérêts pour des matrices biologiques. Toutefois, bien qu'efficaces, les purifications sur colonnes d'adsorption conventionnelles tendent à ne pas éliminer complètement les lipides et les interférences ce qui résulte à une augmentation du bruit instrumental lors de l'analyse instrumentale ainsi qu'une maintenance instrumentale accrue afin de consolider la qualité des résultats. De plus, les échantillons de tissus biologiques avec un important contenu lipidique peuvent s'avérer des plus complexes et nécessiter des dilutions afin de limiter les effets matrices et d'assurer la qualité des résultats. Toutefois, la dilution des échantillons résulte une diminution de la sensibilité du même facteur que celui de la dilution et peut ainsi affecter la qualité des résultats et du suivi environnemental. Le Tableau 2.2 provenant des travaux de revue de littérature de (Fidalgo-Used, Blanco-Gonzalez *et al.* 2007) montre rapidement la multitude de méthodes de purification par chromatographie d'adsorption classique et sous forme de cartouches répertoriés dans la littérature pour les BPC, les HAP, les PBDE et les PCDD/F dans des tissus biologiques.

*Tableau 2.2: Tableau partiel tiré de la revue de littérature de (Fidalgo-Used, Blanco-Gonzalez et al. 2007) illustrant la multitude des méthodes de purification par chromatographie d'adsorption classique et par cartouches commerciales.*

<b>Composé</b>	<b>Matrice</b>	<b>Colonne d'adsorption</b>	<b>Référence</b>
HAP	Tissus de poissons	Cartouche de silice après digestion alcaline	(Pena, Pensado <i>et al.</i> 2006)
HAP	Fruits et légumes	Silice	(Camargo et Toledo 2003)
BPC	Algues	Silice	(Crespo et Yusty 2005) (Jayaraman, Pruell <i>et al.</i> 2001, So, Zhang <i>et al.</i> 2005)
BPC, pesticides organochlorés, HAP	Moules	Silice	(De Boer, Allchin <i>et al.</i> 2001)
PBDE	Moules, anguille, marsouin et cormorant	Silice après traitement acide	(Serrano, Lopez <i>et al.</i> 1999)
BPC et pesticides organochlorés	Tissus de baleine	Silice automatisé par LC	(Manirakiza, Covaci <i>et al.</i> 2002)
BPC et pesticides organochlorés	Tissus de poissons	Silice imprégné d'acide sulfurique	

<b>Composé</b>	<b>Matrice</b>	<b>Colonne d'adsorption</b>	<b>Référence</b>
HAP	Foie de poissons	Alumine	(Vives, Grimalt <i>et al.</i> 2004)
HAP	Moules	Alumine après digestion alcaline	(Martinez, Gros <i>et al.</i> 2004)
HAP	Lichens	Alumine	(Domeno, Blasco <i>et al.</i> 2006)
HAP, pesticides organochlorés et BPC	Foie de poissons	Alumine	(Vives et Grimalt 2002)
PBDE	Muscle de poissons, fruits de mer et foie de poissons	Alumine	(Allchin, Law <i>et al.</i> 1999)
BPC	Palourde, oeufs de spatule, poissons, moules et huîtres	Florisil après traitement acide	(Gomez-Ariza, Bujalance <i>et al.</i> 2002) (Gustavson et Jonsson 1999)
BPC et pesticides organochlorés	Foie de poissons, graisse de baleine et sabre noir	Florisil	(Antunes, Gil <i>et al.</i> 2003, Stern, Macdonald <i>et al.</i> 2005, Storelli, Storelli <i>et al.</i> 2004)
HAP	Plantes, moules, anguille et tissus de poissons	Florisil	(Binelli et Provini 2004, Meudec, Dussauze <i>et al.</i> 2006, Pointet et Milliet 2000, Rodriguez-Sanmartin, Moreda-Pineiro <i>et al.</i> 2005)
HAP	Aiguilles de sapin	Cartouches d'alumine	(Ratola, Lacorte <i>et al.</i> 2006)
HAP, BPC et DDT	Moules et krill	Silice + alumine (3:1)	(Fuoco, Giannarelli <i>et al.</i> 2005)
POP	Foie de morue	Florisil + charbon + alumine basique	(Sinkkonen et Paasivirta 2000)
BPC	Moules	Silice + alumine	(Xiong, He <i>et al.</i> 2000)
BPC	Tissus de poissons	Acide sulfurique + silice + nitrate d'argent	(Fu et Wu 2005)

Afin d'assurer un maximum de robustesse méthodologique même pour les échantillons les plus gras, il est généralement recommandé d'utiliser la chromatographie d'exclusion de taille couplée à la chromatographie d'adsorption qui permet de travailler avec des charges en lipides plus importantes que la chromatographie d'adsorption à elle seule en plus d'être non destructive. La chromatographie d'exclusion de taille permet l'élimination de l'ensemble des lipides (majoritairement les triglycérides et les diglycérides) et des composés soufrés à partir de la taille moléculaire des composés à éliminer (généralement plus de 500 Å) (Fidalgo-Used, Blanco-Gonzalez *et al.* 2007). De plus, cette technique de purification s'avère plus efficace avec les composés interférents inconnus d'échantillons à éliminer que la chromatographie d'adsorption qui requiert davantage d'attention.

Toutefois, les lipides ne sont pas toujours complètement éliminés, comme les stérols, qui peuvent être facilement éliminés par la suite par une chromatographie d'adsorption (Fidalgo-Used, Blanco-Gonzalez *et al.* 2007). Cette méthode de purification est reconnue depuis plusieurs années comme méthode officielle (3640A) de la *United States Environmental Protection Agency* (1994) et a couramment été reportée dans la littérature pour des tissus biologiques (Bio-Beads S-X3; 200-400 mesh) (Fidalgo-Used, Blanco-Gonzalez *et al.* 2007) comme l'illustre le tableau 2.3 et peut être facilement automatisée. De plus, il est aussi possible de se procurer des colonnes HPLC pour effectuer du GPC de manière automatisée et en réduisant drastiquement le volume de solvant nécessaire comparativement aux Bio-Beads S-X3 ainsi que la durée d'élution.

Tableau 2.3: Tableau partiel tiré de la revue de littérature de (Fidalgo-Used, Blanco-Gonzalez *et al.* 2007) illustrant la multitude d'applications de la purification GPC pour le dosage des POP et des HAP dans des tissus biologiques.

Composé	Matrice	Colonne GPC	Référence
BPC et pesticides organochlorés	Tissus de poissons	Biobeads S-X3	(Suchan, Pulkrabova <i>et al.</i> 2004)
HAP	Aiguilles d'épinette et tissus de poissons	Biobeads S-X3	(Janska, Tomaniova <i>et al.</i> 2004)
BPC	Tissus de fougères	Biobeads S-X3	(Dodder, Strandberg <i>et al.</i> 2003)
HAP	Végétation	Biobeads S-X3 après colonne de silice + alumine	(Smith, Grant <i>et al.</i> 2006)
BPC, PBDE et PCN	Moules	Silice + Biobeads S-X3 + colonne d'alumine	(Pan, Yang <i>et al.</i> 2007)
BPC et pesticides organochlorés	Guillemot, moules, oursins verts, chabots et palourdes	Biobeads S-X3 après colonne de florisil	(Kuzyk, Stow <i>et al.</i> 2005)
BPC et pesticides organochlorés	Saumon	Biobeads S-X3 après colonne de florisil	(Easton, Luszniak <i>et al.</i> 2002)
PBDE	Œufs de goélands argentés	Biobeads S-X3 après colonne de florisil	(Norstrom, Simon <i>et al.</i> 2002)
BPC et pesticides organochlorés	Perche et graisse de phoque	Biobeads S-X3 après colonne de silice	(Olsson, Vitinsh <i>et al.</i> 1999)(Weichbrodt <i>et al.</i> 1999)
BPC, PBDE et pesticides organochlorés	Biote	Biobeads S-X3 après colonne de silice	(Asmund, Vorkamp <i>et al.</i> 2004)
BPC, PCDD/F et pesticides organochlorés	Tissus de poissons et de baleine	Biobeads S-X3 après colonne de silice	(Hoekstra, O'hara <i>et al.</i> 2005)
BPC et pesticides organochlorés	Tissus adipeux d'ours polaire	Biobeads S-X3 après colonne de silice et de florisil	(Verreault, Muir <i>et al.</i> 2005)

Composé	Matrice	Colonne GPC	Référence
BPC et pesticides organochlorés	Tissus de poissons	Biobeads S-X3 après colonne d'alumine	(Evenset, Christensen <i>et al.</i> 2004)
PBDE	Dauphins et marsouin	Biobeads S-X3 après colonne de silice	(Ramu, Kajiwara <i>et al.</i> 2005)
POP	Tissus biologiques	Biobeads S-X3 après colonne de silice	(Johansson, Heas-Moisan <i>et al.</i> 2006)
PBDE	Truite	Biobeads S-X3 après colonne d'alumine	(Luross, Alae <i>et al.</i> 2002)

### 2.3 Analyse instrumentale

L'analyse instrumentale des BPC, PBDE et PCDD/F est couramment réalisée par chromatographie couplée à un détecteur ECD ou le plus couramment et accepté par spectrométrie de masse (Van Leeuwen et De Boer 2008). L'analyse par un spectromètre de masse à haute résolution (GC-HRMS) s'avère être la référence et le plus accepté pour le dosage des PCDD/F et des composés halogénés comme les BPC et les PBDE, les groupements halogénés disposant de masses isotopiques très singulières (Van Leeuwen et De Boer 2008). Deux ions moléculaires radicalaires positifs les plus abondants sont mesurés pour les BPC et les PCDD/Fs alors que l'analyse des PBDE inclut aussi des fragments moléculaires débromés (M-Br<sub>2</sub>) pour les analytes de haute masse moléculaire (>900 Da).

L'identification est effectuée par le respect des ratios isotopiques entre deux isotopes de l'ion moléculaire caractéristique du composé en question. Le mode d'ionisation couramment utilisé pour ce type d'analyse instrumentale est couramment l'impact électronique (IE), qui est une source d'ionisation dure/énergétique et l'analyseur est soit un quadrupole simple ou en tandem (GC-MS ou GC-MS/MS), ou un secteur magnétique (GC-HRMS) (Van Leeuwen et De Boer 2008). Le quadrupole en tandem a peu été utilisé auparavant, mais tend à trouver de plus en plus d'applications par l'amélioration des systèmes actuellement commercialisés. Le mode d'ionisation NCI (*negative chemical ionisation*) qui utilise du méthane ionisé suite à un impact électronique est aussi utilisé pour le dosage des composés halogénés, plus particulièrement pour des PBDE et s'avère plus simple et sensible qu'en EI, toutefois ce mode s'avère moins sélectif (<sup>79</sup>Br et <sup>81</sup>Br) et peut être confondu avec n'importe quelle molécule bromée ayant un temps de rétention similaire (Van Leeuwen et De Boer 2008). Différents types de colonne GC ont et sont utilisés pour séparer les différents comme l'indique le tableau 2.4 en amont de la spectrométrie de masse:

Tableau 2.4 : Sélection des colonnes GC couramment utilisées dans la littérature pour les composés halogénés tiré de (Van Leeuwen et De Boer 2008).

Échelle de polarité	Phase stationnaire	Appellations commerciales
5	100% Diméthyl polysiloxane	ZB-1(ms), CP-Sil5CB, DB-1, HP-1(ms), PE-1, RTX-1, BP(x)-1, Ultra-1
8	5% Phényl-(arylène)-95% méthyl polysiloxane	ZB-5(ms), CP-Sil8CB, DB-5(ms), HP-5(ms), PE-5, RTX-5(ms), BPX-5, Ultra-2
17	50% Phényl-50% méthyl polysiloxane	ZB-50, DB-17(ms), HP-50+, HP-17 PE-17, RTx-50, BPX-50, OV-17, Optima 17
24	75% Phényl-25% méthyl polysiloxane	ZB-50, CP Sil 24 CB
43	50% 3-Cyanopropyl-50% phénylméthyl polysiloxane	007-225, CP-Sil 43 CB, AT-225, BP-225
52	Polyéthylène glycol	ZB-WAX, ZB-WAX <i>plus</i> , DB-WAX, CP-Wax 52 CB
88	100% 3-Cyanopropylpolysiloxane	BPX70, CP-Sil 88 CB, DB23, HP23, PE-23, RTX-2330, VF-23MS
Non-Polaire <sup>b</sup>	50% <i>n</i> -Octyl-50% diméthyl siloxane	SB-octyl 50
Modéremment polaire <sup>b</sup>	65% Phényl-35% méthylpolysiloxane	007-65HT
Modéremment polaire <sup>b</sup>	Blocs de polymère de méthyl-phényl-polysiloxane entrelacés	
Polaire <sup>b</sup>	Phase de polysilphénylène	BPC-DXN, RTX-Dioxin2, SP-2331, 007-23, RTX-2332, DB-Dioxin
Polaire <sup>b</sup>	44% Méthyl-28% phényl-20% cyanopropyl polysiloxane	DB-Dioxin
<sup>c</sup>	Biphenylcarboxylate ester méthylpolysiloxane	SB-smectic
<sup>c</sup>	Diméthyl (50% crystal liquide) polysiloxane	LC-50
<sup>d</sup>	$\alpha$ -Cyclodextrin	$\alpha$ -DEX 120
<sup>d</sup>	$\beta$ -Cyclodextrin	CP-Chirasil-Dex CB, $\beta$ -DEX 120, Cyclodex-B, HP-Chiral- $\beta$ , Rt- $\beta$ DEX
<sup>d</sup>	$\gamma$ -Cyclodextrin	BGB-176SE, BGB-172, RT- $\gamma$ DEX

<sup>a</sup> Polarité relative comme déterminée par l'indice de McReynolds et Kovats

<sup>b</sup> Classification qualitative. Aucune figure sur l'échelle de polarité disponible.

<sup>c</sup> Forme sélective.

<sup>d</sup> Basé sur la chiralité.

L'analyse des HAP est couramment retrouvée dans la littérature en chromatographie liquide couplée à l'absorbance UV-vis et/ou à la fluorescence pour des analyses d'eau et d'eaux usées (United States Environmental Protection Agency 1986). Toutefois, on la retrouve davantage en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse due aux procédés d'extraction en amont pour les tissus biologiques, les sédiments et par sa plus grande sélectivité que l'absorbance UV-vis et la fluorescence pour des analyses d'eau (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec 2011). Le couplage de

la spectrométrie de masse à la chromatographie liquide pour l'analyse des HAP s'avère peu efficace, car les modes d'ionisation disponible en chromatographie liquide favorisent généralement la formation d'ions moléculaires protonés par transfert de charge, ce qui est nettement moins favorisé pour les HAP qui sont électroniquement abondamment peuplés et qui sont alors plus facilement ionisés par l'arrachement d'un électron que par une protonation. Pour les mêmes raisons, le mode IE est nettement favorisé pour l'analyse des HAP que par l'ionisation chimique (IC). Plus sélective, l'analyse en spectrométrie de masse couplée au GC permet de mieux différencier les HAP des interférences par une meilleure résolution chromatographique. Toutefois, les masses des ions moléculaires n'étant pas autant singulières que celles des composés halogénés, la spectrométrie de masse en haute résolution n'améliore pas significativement la sélectivité et la sensibilité pour les HAP et la spectrométrie de masse en tandem s'avère souvent plus sélective en introduisant le concept de fragmentation moléculaire pour différencier les HAP des interférences.

3. Développement et validation méthodologique pour l'analyse chimique des BPC, des PBDE, des HAP et des PCDD/F dans des tissus biologiques.



**3.1 Development of an analytical method for determination of low-level dioxin and furans in marine and freshwater species. *Journal of Xenobiotics*. 2014. 4: 73-75**



**Title:** Development of an analytical method for determination of low-level of dioxin and furans in marine and freshwaters species.

**Authors :**

Cloutier, Pierre-Luc.<sup>1,2,3</sup> Fortin, Frédérick.<sup>1</sup> Groleau, Paule-Émilie.<sup>1</sup> Brousseau, Pauline.<sup>2</sup> Fournier, Michel.<sup>2</sup> Desrosiers, Mélanie.<sup>3\*</sup>

**Affiliations :**

<sup>1</sup> Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Québec, Canada, 850, boulevard Vanier, porte Sud, Laval, Québec, Canada, H7C 2M7

<sup>2</sup> Institut national de la recherche scientifique – Institut Armand-Frappier, 531 boulevard des Praires, Laval, Québec, Canada, H7V 1B7

<sup>3</sup> Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Québec, Canada, 2700, rue Einstein, bureau E-2-220, Québec, Québec, Canada, G1P 3W8

\*Corresponding author

Pierre-Luc Cloutier : [Pierre-luc.cloutier@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:Pierre-luc.cloutier@mddelcc.gouv.qc.ca)

Frédérick Fortin : [Frederick.fortin@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:Frederick.fortin@mddelcc.gouv.qc.ca)

Paule-Émilie Groleau : [PauleEmilie.groleau@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:PauleEmilie.groleau@mddelcc.gouv.qc.ca)

Pauline Brousseau : [Pauline.brousseau@iaf.inrs.ca](mailto:Pauline.brousseau@iaf.inrs.ca)

Michel Fournier : [Michel.fournier@iaf.inrs.ca](mailto:Michel.fournier@iaf.inrs.ca)

Mélanie Desrosiers : [Melanie.desrosiers@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:Melanie.desrosiers@mddelcc.gouv.qc.ca)

### 3.1.1 Introduction

Persistent organic pollutants (POPs) such as polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PCDD/ Fs) are well-known ubiquitous contaminants, persistent in the environment and could bioamplify in trophic food webs.<sup>1</sup> These chemicals can induce important chemical stresses on the ecosystems and their monitoring is frequently realized in different environmental matrix, such as water, particulate matter, soils/sediments and biological samples.<sup>2-4</sup>

The interaction between pollution and climatic changes program (IPOC) proposed to use mussels as bioindicator species of freshwater and marine water quality. The species selected are dressenids (*Dreissena bugensis* and *Dreissena polymorpha*) for freshwaters and blue mussels (*Mytilus edulis*) for marine waters. Mussels are filter feeding organisms that bioaccumulate pollutant mainly by the ingestion of particulate matter. That is why mussels have been extensively used as sentinel species, especially for marine waters.<sup>1,4-6</sup>

The filtration feeding can induce high levels of POPs in the organism while low concentrations of the pollutants are observed in water samples. Moreover, the levels measured in mussels may provide information of the bioavailable fraction of pollutants in the water column susceptible to induce adverse effects.<sup>4</sup> Incidentally, biota are preferred matrix for pollution monitoring studies for POPs (PCBs, PBDEs and PCDD/Fs) in the EU Directive 2008/105/EC.<sup>5</sup>

Biological samples, such as mussels and fish that have high lipid content, are commonly extracted by Soxhlet apparatus, digested with concentrated acid and submitted to different chromatographic purifications, prior to the detection by high resolution instruments.<sup>7-11</sup>

However, this state-of-the-art methodology is time consuming, expensive and requires large amount of organic solvents which often limit the number of samples analyzed in ecotoxicology and risk assessment projects. In this context, we developed a faster and cheaper methodology to conduct different projects at lower cost. This paper presents the PCDD/Fs results obtained by an adapted extraction and digestion method that allows faster preparation at lower expenses.

### 3.1.2 Material and Methods

#### 3.1.2.1 Materials and standards

Methylene chloride, toluene, *n*-hexane and isooctane are pesticide grade quality. A mix of seventeen native PCDD/Fs, <sup>13</sup>C-labeled internal standards were purchased at Wellington Laboratories, Canada. The GC-HRMS system used is a Waters system with an Agilent GC computed with Masslynx 4.1 equipped with a 60 m Agilent J&W DB-5 column.

### 3.1.2.2 Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans extraction

Extracts were prepared with 15 g wet weight of commercial fish (salmon), blue mussels and 9 g of a certified reference material (CARP-2; Wellington Laboratories). The extraction was performed by a fast and inexpensive extraction in a 50 mL polypropylene tube with 25-30 mL of toluene. Tube extraction was performed twice and shaken with a Polytron agitator for 2 min. Extracts were then centrifuged at 3500 rpm for 10 min and the toluene portion was transferred in a 125 mL round bottom flask. Toluene was evaporated to about 2 mL and resuspended with *n*-hexane to a final volume of 10 mL.

### 3.1.2.3 Purification and analysis

One mL of this extract is evaporated to dryness for lipid content analysis by gravimetry. The remaining 9 mL were digested with acid. Three different times of acid digestion were tested on a Heildolph REAX-2 (Rose scientific) shaker, 15 min, 2 h and overnight (16-18 h). Ten mL of concentrated sulphuric acid was added for the 15 min and 2 h of shaking, and 15 mL was added for overnight digestion, which corresponds to the traditional methodology used in the laboratory. Digest extract was centrifuged 10 min for 15 min and 2 h and 45 min for the overnight test at 3500 rpm to reduce emulsion in the *n*-hexanes portion.

Only for the percentage of removal lipid, the residual lipid content was recorded for the *n*-hexanes after the acid digestion by evaporating to dryness to measure the efficiency of the acid digestion for three times evaluated for the lipid purification test only. For PCDD/Fs analysis, acid digest extracts were purified on a multi-layer column with different silica layer (AgNO<sub>3</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) from the bottom to top, separated by natural silica layer then fractionated on an alumina column. The purified samples were concentrated to 25 µL and injected on a 60 m DB5 for the instrumental analysis by GC-HRMS (Agilent-Waters).

## 3.1.3 Results and Discussion

### 3.1.3.1 Lipid purification

Percentage removal of lipids for three time of digestion evaluated obtained were 90.9±0.9% for 15 min, 88.4±12.1% for 2 h and 95.2±6.8% for overnight digestion. There are no significant differences (one-way ANOVA; P>0.25) among 15 min, 2 h and overnight acid digestion. Moreover, the 15 min acid digestion produces less emulsion and better phase partition between the acidic and *n*-hexane portions than the usual overnight acid digestion or 2 h digestion. The 15 min acid digestion allows an easy and fast removal of the lipid content in the extracts and shorter centrifugation time was sufficient at 3500 rpm (10 min against 45 min after overnight digestion).

### 3.1.3.2 Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans analysis

The tube extraction with 15 min acid digestion shows adequate recovery of the <sup>13</sup>C-labelled internal standards for the three biological samples targeted, mussels (70%±2%), salmon (81%±2%), and the CRM-CARP-2 (73%±2%). The spiked samples show excellent recovery and accuracy for the targeted PCDD/Fs in mussels (92% to 133% with an average of 104%) and in salmon (85% to 128% with an average of 104%; Table 3.1). The CRM-CARP-2 samples show coherent results for most of the targeted PCDD/Fs except for the 1,2,3,4,7,8-HxCDD whose accuracy was problematic and will be investigated (Table 3.2).

### 3.1.4 Conclusions

The tube extraction and the fast acid digestion (15 min) proposed allow an alternative for the monitoring of PCDD/Fs in different biological samples (mussels, salmon and CRM). This innovative method can be done in the same working day compared to the traditional procedure that takes more than 3 days of preparation. With this proposed analytical methodology, the level of solvent consumption is 8 to 10 fold decreased compared to the state-of-art methodology. In the next step, this method will be validated for PCBs and PBDEs analysis in the same type of biological samples with the aim of providing a reliable analytical alternative for monitoring POPs in IPOC related projects.

### 3.1.5 References

1. Binelli A, Guzzella L, Roscioli C. Levels and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Zebra mussels (*D. polymorpha*) from Lake Maggiore (Italy). *Environ Pollut* 2008;153:610-7.
2. Darnerud PO. Toxic effects of brominate flame retardants in man and in wildlife. *Environ Int* 2003;29:841-53.
3. Covaci A, Gheorghe A, Hulea O, Schepens P. Levels of organohalogenated pollutants (PCBs, OCPs and PBDEs) in biota from the danube delta, Romania. *Organohalogen Compounds* 2002;59:9-12.
4. Bervoets L, Voets J, Covaci A, Chu SG, Qadah D, Smolders R, et al. Use of transplanted zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) to assess the bioavailability of microcontaminants in Flemish surface waters. *Environ Sci Technol* 2005;39:1492-505.
5. Besse JP, Geffard O, Coquery M. Relevance and applicability of active biomonitoring in continental waters under the Water Framework Directive. *Trac-Trends Anal Chem* 2012;36:113-27.
6. Binelli A, Galassi S, Provini A. Factors affecting the use of *Dreissena polymorpha* as a bioindicator: the PCB pollution in Lake Como (N. Italy). *Water Air Soil Pollut* 2001;125:19-32.
7. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. MA.400-BPC 1.0: Détermination des biphényles polychlorés: dosage par chromatographie

- en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse - méthode par congénère et groupe homologue; 1998, p 41.
8. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. MA.400 - D.F.1.1: Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés: dosage par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse; 2011, p 33.
  9. United States Environmental Protection Agency. Method 8290A: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by highresolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS);2007, p 72.
  10. United States Environmental Protection Agency. Method 8082A: Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography; 2007, p 56.
  11. United States Environmental Protection Agency. Method 1614: Brominated diphenyl ethers in water soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS; 2007, p 87.

### 3.1.6 Table and Figures

Table 3.1: Accuracy of the targeted polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans spiked in mussels and salmon.

PCDD/Fs compounds	Expected Values	Mussel	Mussel spiked	Salmon	Salmon spiked	Accuracy for mussels (%)	Accuracy for salmon (%)
	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g		
2,3,7,8-TCDF	1.466	0.099	1.57	NDL	1.444	100.28%	98.46%
1,2,3,7,8-PeCDF	1.296	NDL	1.426	NDL	1.449	110.06%	111.78%
2,3,4,7,8-PeCDF	1.358	NDL	1.362	NDL	1.43	100.36%	105.35%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.312	NDL	1.28	NDL	1.403	97.56%	106.89%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.479	NDL	1.443	NDL	1.435	97.55%	97.03%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.297	NDL	1.255	NDL	1.278	96.79%	98.57%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.31	NDL	1.402	NDL	1.29	106.98%	98.44%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.361	NDL	1.338	NDL	1.458	98.31%	107.09%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.188	NDL	1.246	NDL	1.379	104.88%	116.03%
OCDF	2.4	0.072	2.796	NDL	2.669	113.50%	111.20%
2,3,7,8-TCDD	1.287	NDL	1.45	NDL	1.481	112.70%	115.09%
1,2,3,7,8-PeCDD	1.397	NDL	1.338	NDL	1.399	95.79%	100.10%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.412	NDL	1.291	NDL	1.203	91.45%	85.17%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.117	NDL	1.493	NDL	1.425	133.74%	127.60%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.423	NDL	1.341	NDL	1.281	94.25%	89.98%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.468	0.222	1.57	NDL	1.457	91.77%	99.23%
OCDD	2.619	1.167	4.131	0.167	2.891	113.17%	104.02%
Average						103.48%	104.24%
Standard deviation						10.72%	10.26%
% RSD						10.36%	9.84%

Table 3.2: Accuracy of the targeted polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans for the CRM CARP-2.

PCDD/Fs compounds	CRM-CARP-2	Certified reference values	% Accuracy
	pg/g	pg/g	
2,3,7,8-TCDF	16.014	18.2 ± 1.6	87.99%
1,2,3,7,8-PeCDF	7.222	5.6 ± 0.3	128.96%
2,3,4,7,8-PeCDF	14.594	-	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4.676	-	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.986	-	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.212	-	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	NDL	-	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.256	-	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	NDL	-	
OCDF	0.238	-	
2,3,7,8-TCDD	7.662	7.4 ± 0.7	103.54%
1,2,3,7,8-PeCDD	4.224	5.2 ± 1.3	81.22%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.147	1.6 ± 0.3	259.17%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	6.426	5.8 ± 0.8	110.79%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.648	0.78 ± 0.12	83.06%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	7.083	6.4 ± 0.8	110.66%
OCDD	9.281	9.4 ± 1.7	98.73%
		Average	118.24%
		Standard deviation	55.01%
		% RSD	46.53%



**3.2 Analytical method development for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biological samples. *Journal of Xenobiotics*. 2014. 4: 70-72**



**Title:** Analytical method development for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biological samples

**Authors :**

Cloutier, Pierre-Luc.<sup>1,2,3</sup> Fortin, Frédérick.<sup>1</sup> Groleau, Paule-Émilie.<sup>1</sup> Brousseau, Pauline.<sup>2</sup> Fournier, Michel.<sup>2</sup> Desrosiers, Mélanie.<sup>3\*</sup>

**Affiliations :**

<sup>1</sup> Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Québec, Canada, 850, boulevard Vanier, porte Sud, Laval, Québec, Canada, H7C 2M7

<sup>2</sup> Institut national de la recherche scientifique – Institut Armand-Frappier, 531 boulevard des Praires, Laval, Québec, Canada, H7V 1B7

<sup>3</sup> Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Québec, Canada, 2700, rue Einstein, bureau E-2-220, Québec, Québec, Canada, G1P 3W8

\*Corresponding author

Pierre-Luc Cloutier : [Pierre-luc.cloutier@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:Pierre-luc.cloutier@mddelcc.gouv.qc.ca)

Frédérick Fortin : [Frederick.fortin@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:Frederick.fortin@mddelcc.gouv.qc.ca)

Paule-Émilie Groleau : [PauleEmilie.groleau@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:PauleEmilie.groleau@mddelcc.gouv.qc.ca)

Pauline Brousseau : [Pauline.brousseau@iaf.inrs.ca](mailto:Pauline.brousseau@iaf.inrs.ca)

Michel Fournier : [Michel.fournier@iaf.inrs.ca](mailto:Michel.fournier@iaf.inrs.ca)

Mélanie Desrosiers : [Melanie.desrosiers@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:Melanie.desrosiers@mddelcc.gouv.qc.ca)

### 3.2.1 Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a major group of contaminants for sediment monitoring and are included in most of the priority pollutants lists of environmental regulatory agencies. PAHs are naturally produced by incomplete combustion and pyrolysis of organic matter and are largely present in fossil fuel. Their analysis in biological tissues can be useful for monitoring of anthropogenic activities related with combustion and heavy industries, and for the characterization of fossil fuel such as petroleum hydrocarbons spill.<sup>1</sup> PAHs are highly hydrophobic compounds and are preferably monitored in biota matrix or sediment than water samples (US-EPA,<sup>2</sup> EU Directive 2008/105/EC<sup>3</sup>) since they are readily bioavailable towards biota.

Mussels have been extensively used as sentinel species, especially for marine waters since they are filter feeding organisms that bioaccumulate pollutant mainly by the ingestion of particulate matter.<sup>4-8</sup> The interaction between pollution and climatic changes program (IPOC), proposed to use mussels as bioindicator species for freshwater and marine water quality. The species selected are dresenids (*Dreissena bugensis* and *Dreissena polymorpha*) and blue mussels (*Mytilus edulis*) for freshwaters and marine waters respectively.

Instrumental analysis by mass spectrometry allows low-level (pg/g) quantification of PAHs in different matrices such as tissues but lipids and other matrix interferences must be removed to assure quality of results. Acid digestion usually used to remove the lipids cause decomposition of PAHs and saponification may cause degradation of deuterated internal standards. Lipids can also be removed by silica or alumina columns requiring large amount of solvent and efficiency is variable. Traditional size-exclusion with biobeads is proposed by the US EPA 3640A for such purpose, but it's however time-consuming and also requires large amount of organic solvent.<sup>9</sup> Nowadays, commercial gel permeation columns (GPC) are coupled with conventional HPLC systems offer good alternative to easily remove lipids, with lower solvent consumption and overnight automation. This paper presents a method to remove lipids and macromolecules efficiently from mussels and salmon samples by GPC for PAHs analysis.

### 3.2.2 Materials and Methods

#### 3.2.2.1 Material and standards

Methylene chloride and isooctane are pesticide grade. A mix of forty-nine native PAHs, <sup>13</sup>C labeled and deuterated internal standards (Accustandard). The GPC column and pre-column are the Phenogel 5u 100A 21.2x300 mm and 21.2x50 mm respectively (Phenomenex, USA). The HPLC system used is an HP1100 with a collection fraction Agilent 1260. The GC-HRMS system used is a Waters system with an Agilent GC computed with Masslynx 4.1. Reference standard solution (no. 32042) for GPC performance contains corn oil (250 mg/mL), bis(2-ethylhexyl)phthalate (5 mg/mL),

methoxychlor (1 mg/mL), perylene (0.2 mg/mL) and sulfur (0.8 mg/mL) (Restek). The solution was diluted 50:1 in methylene chloride.

### **3.2.2.2 Stability of the gel permeation columns system with a performance standard**

The stability of the GPC system for chromatography separation and the injection of large volume (1 mL) were evaluated with the commercial GPC performance standard by several injections (n=6). The reference standard solution used is the same as proposed in the EPA method 3640A for GPC system. The standard was kept in the freezer (T=-18°C) until the instrumental analysis. One ml is injected in the GPC system with a flow of 5 mL/min of methylene chloride.

### **3.2.2.3 Determination of the collected fractions for the recuperation of polycyclic aromatic hydrocarbons**

Injection of the 49 highly concentrated native PAHs targeted was done in the GPC system and monitored through UV absorbance at 254 nm. The estimated fraction collection was then evaluated with 100 ng/mL of native 49 PAHs spiked and the <sup>13</sup>C-labeled and deuterated internal standard. The eluate was then concentrated to 0.5 mL in isooctane and injected on column in a GC-HRMS instrument equipped with a 30 m DB35-MS column.

### **3.2.2.4 Removal efficiency of the lipids by the gel permeation columns system for collected fractions**

The removal efficiency of lipids for fish and mussel samples was evaluated by injection of extracts in the GPC system and the recording of the UV absorbance at 254 nm. Collection of the fractions was performed to selectively separate lipids from PAHs. A gravimetric analysis was performed for both fractions by concentration of the solvent to dryness under nitrogen stream.

## **3.2.3 Results and Discussion**

### **3.2.3.1 Stability of the gel permeation columns system for a reference standard**

The stability of the GPC system was evaluated for chromatography separation and the injection of large volume (1 mL) with the reference standard solution for GPC performance.

The chromatogram obtained shows 5 major compounds as the expected chromatograms by the US EPA 3640A but with less solvent consumption and faster chromatography. The compounds are corn oil (11.56±0.01 min), bis(2-ethylhexyl)phthalate (13.44±0.01 min), methoxychlor (14.46±0.01 min), perylene (18.88±0.03 min) and sulfur (21.12±0.02 min). The results show that for all the compounds the repeatability was elevated with less

than 0.2% of RSD for the retention time and less than 2% RSD for the calculated area that corresponds to the injected volume. The elevated % RSD for the calculated area is due to a little tailing of for the corn oil, the perylene and the sulphur present in the chromatogram.

### **3.2.3.2 Recovery and accuracy for polycyclic aromatic hydrocarbons in the targeted fraction**

The injection of a 1.4 mL of a 1.25 µg/mL solution of PAHs in the GPC system and the reading at 254 nm shows an important peak corresponding to the PAHs centered at 17.329 min that starts at 15.5 min and finish at 20 min.

Four different fractions (16-20 min, 14-20 min, 14-21.5 min and 15.5-20 min) were collected and confirmed by GC-HRMS analysis to ensure an adequate recovery of all the PAHs targeted in the proposed method (Table 3.3). The recovery of the deuterated and <sup>13</sup>C labeled standards was acceptable except for the 14-21.5 min was accidentally evaporated to dryness, causing the loss of the volatile compounds (SURR-Methylnaphtalene-D<sub>10</sub>, SURR-Acenaphtene-D<sub>10</sub>, SURR-Anthracene-<sup>13</sup>C). There is no significant difference between the recovery of the 16-20 min and 15.5-20 min for the <sup>13</sup>C labeled and deuterated internal standards (Table 3.3).

Although the 14-21.5 min fraction was accidentally evaporated to dryness that causes loss of the volatiles PAHs compounds, the surrogates correct the accuracy adequately for the less volatile compounds (Figure 3.1). Results are better with the 15.5-20 min than the 16-20 min for 2,3,5-Trimethylnaphtalene (108% and 44% respectively). The fraction collection should start at 15.5 min to ensure a correct recovery of this compound. The fraction collection of the 21.5 min test shows a better recovery for 7H-Dibenzo(c,g)carbazole and Coronene (104% and 106% respectively) than the test until 20 min (around 3% and 60% respectively). For these reasons, the targeted fraction collection that would ensure adequate recovery of all the PAHs should be by 15.5 to 21.5 min.

### **3.2.3.3 Removal efficiency of the lipids by the gel permeation columns system for the collected fraction**

Gravimetric analysis of the residual lipids for the PAHs newly determined collected zone allows an efficient confirmation of the removal almost complete of the lipids (91±1% for the mussels extracts and 97±1% for the salmon extracts). Less than 10 mg of lipids are still present for mussels (≈1.5% of lipid) after the GPC purification and less than 15 mg (7-8% of lipid). These residual lipids are small and near of the error of the measurements for lipids. For that reasons, this method allows almost complete removal of lipids in biological tissues such as fish and mussels.

### 3.2.4 Conclusions

This method allows efficient removal of lipids in biological samples and high recuperation of the targeted 49 PAHs with a significant repeatability. The procedure can easily be automated for overnight injection saving considerable time. Other test will be performed to propose an integrated method for the complete extraction and purification of different complex biological matrices. PCBs and PBDEs have also shown preliminary interesting results and further development will be performed to analyze all persistent organic pollutants and PAHs simultaneously.

### 3.2.5 References

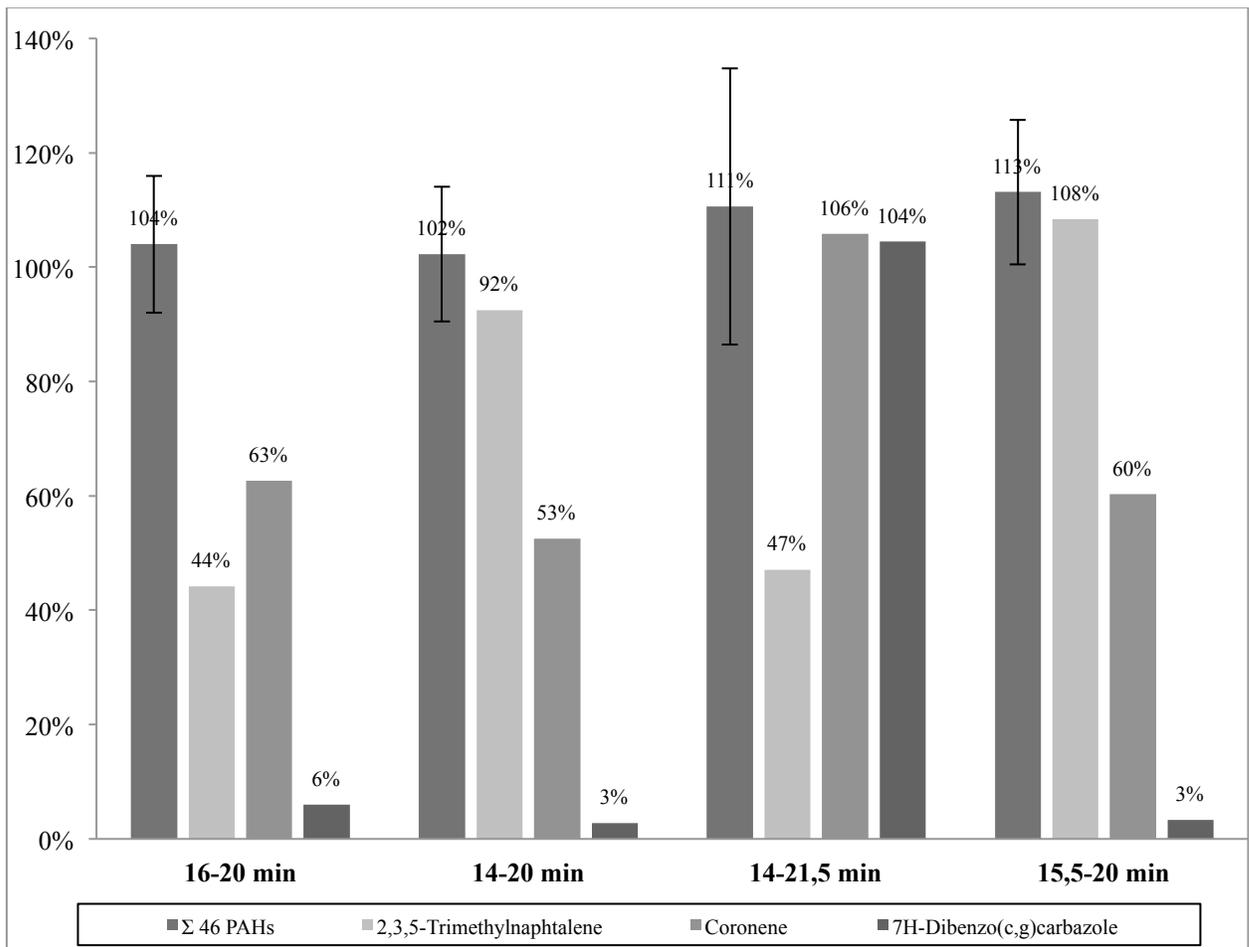
1. Poster DL, Schantz MM, Sander LC, Wise SA. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatography (GC) methods. *Analyt Bioanalyt Chem* 2006;386:859-81.
2. United States Environmental Protection Agency. Appendix A to 40 CFR, Part 423 —126 priority pollutants; 2013.
3. Besse JP, Geffard O, Coquery M. Relevance and applicability of active biomonitoring in continental waters under the Water Framework Directive. *Trac-Trends Anal Chem* 2012;36:113-27.
4. Binelli A, Ricciardi F, Riva C, Provini A. Integrated use of biomarkers and bioaccumulation data in Zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) for site-specific quality assessment. *Biomarkers* 2006;11:428-48.
5. Hunt CD, Slone E. Long-term monitoring using resident and caged mussels in Boston Harbor yield similar spatial and temporal trends in chemical contamination. *Marine Environ Res* 2010;70:343-57.
6. Minier C, Abarnou A, Jaouen-Madoulet A, Le Guellec AM. A pollution-monitoring pilot study involving contaminant and biomarker measurements in the Seine Estuary, France, using zebra mussels (*Dreissena polymorpha*). *Environ Toxicol Chem* 2006;25:112-9.
7. O'Connor TP. Mussel Watch results from 1986 to 1996. *Mar Pollut Bull* 1998;37:14-9.
8. Roper JM, Cherry DS, Simmers JW, Tatem HE. Bioaccumulation of toxicants in the zebra mussel, *dreissena polymorpha*, at the times beach confined disposal facility, Buffalo, New York. *Environ Pollut* 1996;94:117-29.
9. United States Environmental Protection Agency. Method 3640A

### 3.2.6 Table and Figures

Table 3.3: Recovery percentage of the  $^{13}\text{C}$ -labeled and deuterated internal standards for the four collections zones targeted for the polycyclic aromatic hydrocarbons

Compounds	% Recovery			
	16-20 min	14-20 min	14-21,5 min	15,5-20 min
SURR-Methylnaphtalene-D <sub>10</sub>	103.54%	79.12%	4.12%	106.56%
SURR-Acenaphtene-D <sub>10</sub>	97.89%	74.14%	12.25%	105.76%
SURR-Anthracene- $^{13}\text{C}$	104.26%	86.64%	44.56%	106.54%
SURR-Pyrene-D <sub>10</sub>	92.95%	105.02%	121.01%	99.15%
SURR-Chrysene-D <sub>12</sub>	97.91%	92.97%	91.99%	94.02%
SURR-Benzo(a)pyrene- $^{13}\text{C}$	107.90%	99.65%	102.33%	106.23%
SURR-Dibenzo(a,h)anthracene-D <sub>10</sub>	110.18%	115.27%	117.63%	120.40%

Figure 3.1 Accuracy percentage of the targeted polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for the four fractions.





**3.3 QuEChERS extraction for multi-analysis of PCBs, PAHs, PBDEs and PCDD/Fs in biological samples. *Talanta*. 2017, 165: 332-338**



**Title:**

***QuEChERS* extraction for multi-analysis of PCBs, PAHs, PBDEs and PCDD/Fs in biological samples.**

**Authors :**

Cloutier, Pierre-Luc.<sup>a,b,c</sup> Fortin, Frédérick.<sup>b</sup> Groleau, Paule-Émilie.<sup>b</sup> Brousseau, Pauline.<sup>c</sup> Fournier, Michel.<sup>c</sup> Desrosiers, Mélanie.<sup>a\*</sup>

**Affiliations :**

<sup>a</sup> Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Québec, Canada, 2700, rue Einstein, bureau E-2-220, Québec, Québec, Canada, G1P 3W8

<sup>b</sup> Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Québec, Canada, 850, boulevard Vanier, porte Sud, Laval, Québec, Canada, H7C 2M7

<sup>c</sup> Institut national de la recherche scientifique – Institut Armand-Frappier, 531 boulevard des Praires, Laval, Québec, Canada, H7V 1B7

\*Corresponding author

Pierre-Luc Cloutier : [Pierre-luc.cloutier@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:Pierre-luc.cloutier@mddelcc.gouv.qc.ca)

Frédérick Fortin : [Frederick.fortin@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:Frederick.fortin@mddelcc.gouv.qc.ca)

Paule-Émilie Groleau : [PauleEmilie.groleau@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:PauleEmilie.groleau@mddelcc.gouv.qc.ca)

Pauline Brousseau : [Pauline.brousseau@iaf.inrs.ca](mailto:Pauline.brousseau@iaf.inrs.ca)

Michel Fournier : [Michel.fournier@iaf.inrs.ca](mailto:Michel.fournier@iaf.inrs.ca)

Mélanie Desrosiers : [Melanie.desrosiers@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:Melanie.desrosiers@mddelcc.gouv.qc.ca)

## Abstract

In this study, a fast and rugged method is presented for the analysis of PCBs, PAHs, PBDEs and PCDD/Fs in biological tissues using a simple Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged and Safe (*QuEChERS*) extraction and a clean-up by Gel Permeation Chromatography (GPC) and silica Solid Phase Extraction (SPE). Development was performed on blue mussels (*Mytilus edulis*) and Atlantic salmon (*Salmo salar*) for evaluation of two ranges of lipid and water content of biological tissues. Statistical validation was performed with Atlantic salmon samples. Forty-five PAHs were analyzed including the priority list of the US EPA and the European Union with 41 PCBs, 24 PBDEs and 17 PCDD/Fs. Instrumental analyses were performed on Gas Chromatography – High Resolution Mass Spectrometry (GC-HRMS). Accuracy was evaluated for PCBs and PCDD/Fs with a certified reference material furnished by the National Research Council Canada (NRCC) and also compared with results obtained by the conventional Soxhlet extraction. Statistical validation showed recoveries for PCBs, PAHs, PBDEs and PCDD/Fs close to 100% with average Relative Standard Deviation (RSD) lower than 10% and internal standard recoveries in the range of 70% with average RSD ranging from 5% to 15%. Average calculated Method Detection Limits (MDLs) were lower than 0.05 µg/Kg for PCBs, 0.2 µg/Kg for PAHs and PBDEs and 1 ng/Kg for PCDD/Fs. The method is a faster and cheaper alternative to the time-consuming conventional method that has been used in most environmental laboratories.

## Keywords:

*Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged and Safe (QuEChERS)*, polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), Gel permeation chromatography (GPC), environmental biomonitoring

### 3.3.1 Introduction

Persistent organic pollutants (POPs) represent a vast category of heterogeneous organic compounds that have been released in the environment, by human activities, and considered as priority pollutants for governmental and regulatory agencies [1]. POPs include organic compounds such as polychlorinated biphenyls (PCBs) [2], polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), and the very toxic polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) [3, 4]. These pollutants are known to be persistent in the environment and susceptible to be bioaccumulated and bioamplified in the food web [5].

PCBs and PBDEs were produced commercially as synthetic industrial mixtures with different halogenated content in North America [6]. PCBs were mostly used as dielectric fluid in transformers and capacitors, as plasticizers and as fire resistant liquids [7]. PBDEs were used as flame retardant in polymers, textiles, and electronic components [6, 8]. PCDD/Fs are undesired by-products issued from waste incineration, from the fabrication of chlorinated organic compounds or from paper bleaching plants [4, 9]. Although not considered as POP, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) can also be relevant to monitor as that are found in oil and petroleum and can also be released in any incomplete combustion process such as car emission, coil plant, incineration or forest fires [10]. The biomonitoring of PAHs is of particular interest for environmental application to follow industrial and domestic processes using combustion or for oil and petroleum hydrocarbons spill.

Most methods conventionally used to analyze these compounds are time-consuming, require high quantities of toxic chemicals and solvents (toluene, methylene chloride, hexanes, sulfuric acid, silver nitrate and sodium hydroxide) and are expensive. Due to the exceptionally high sensitivity needed for monitoring of PCDD/Fs at trace level, analytical methodologies for PCDD/Fs have been standardized and remained unchanged. However, some new analytical strategies have been proposed in the last few years. For example, the development of a faster, cheaper, and more ecofriendly strategy for the sample preparation is of great interest. Also, softer extraction conditions have allowed the detection of PAHs together with the POPs. Moreover, PAHs were too sensitive to resist to the acid clean up used in the conventional preparation method [11].

In 2007 and 2008, reviews summarizing the conventional and the new approaches were published [4, 12]. The most commonly used extraction was still the conventional Soxhlet method [4] although time and solvent consuming. Of the other methods, sonication-assisted extraction has been also approved by the US EPA as an alternative extraction method (Method 3550B) [13]. This method is simple but requires the same quantity of solvent than Soxhlet extraction. It has been used for the analysis of PAHs in mussels [14]. Among the newest technologies, Microwave-assisted extraction (MAE) [15], Pressurized liquid extraction (PLE) also labelled ASE by Dionex, and superfluid extraction (SFE) were proposed. MAE [16-18] and PLE [19-22] have been previously adapted for analysis of PCBs, PBDEs, and PCDD/Fs in biota and sediment matrix. All these new extraction strategies allowed faster analysis for POPs and PAHs with less solvent but need costly

specialized instrumentations. Also, these techniques require to dry the samples before extraction using drying salt (such as sodium sulphate) [23], ambient drying [24], or freeze-drying [14].

Kalachova and collaborators [11] proposed the use of *QuEChERS* to extract fish and shrimp samples. *QuEChERS*, which stands for Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged and Safe, was developed and introduced by Anastassiades and collaborators [25] for pesticide analysis in fruits and vegetables with high water content. Exceptionally simple, fast and cheap, this extraction strategy was rapidly extended to other compounds such as quinolones, sulfanilamides, amphenicols [26, 27], mycotoxins [28], carbaryl [29], organochlorine pesticides [30], steroids, veterinary and humans drugs [31], and antibiotics [32]. This extraction technique was used for liquid-solid extraction with different matrix such as salmon [33], sediment and fish muscles [34], and soil [31]. *QuEChERS* require no investment, use only small volumes of solvent and is very simple to perform. Also, samples can be extracted without drying process. Higher throughput can be achieved, which is of significant importance when managing an environmental emergency, particularly in aquatic ecosystems due to the high dispersion potency in the hydrologic system.

This paper presents a *QuEChERS* extraction method for the analyses of PCBs, PAHs, PBDEs and PCDD/Fs. The method includes 17 PCDD/Fs, 41 PCBs, 45 PAHs and 24 PBDEs and has been tested for salmon and mussel samples. Clean-up was performed by automated GPC followed by silica SPE for PCBs, PAHs and PBDEs. Dioxins and furans were further purified on alumina oxide column. This approach reduces the matrix effect normally observed in these types of samples while improving recoveries, and detection limits and respect the criteria of the European Commission No 333/2007 indicating that method should respect LOQ < 0.9 µg/kg and recoveries ranging 50% to 120% for benzo(a)pyrene

### 3.3.2 Materials and methods

#### 3.3.2.1 standards

Three groups of certified standards, 24 PBDEs, 41 PCBs and 44 PAHs, were used.

Individual PBDEs congeners – 17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 207, and 209 (purity > 98%) were supplied by Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada). Labelled injection <sup>13</sup>C-PBDE standards (77, 99, 154 and 207) and <sup>13</sup>C-PBDE surrogates (28, 47, 100, 153, 183 and 209) were supplied by Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada). Calibration curve were prepared in toluene, stored in the freezer (T= -20±5°C), and as follow for PBDEs: 0.5; 5.0; 25.0; 100.0 ng/mL.

Individual PCBs congeners – 17, 18, 28, 31, 33, 44, 49, 52, 70, 74, 82, 87, 95, 99, 101, 105, 110, 118, 128, 132, 138, 149, 151, 153, 156, 158, 169, 170, 171, 177, 180, 183, 187, 191, 194, 195, 199, 205, 206, 208, and 209 (all with declared purity > 98%) were supplied by Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada). Labelled injection <sup>13</sup>C-PCB standards (47, 101, 170 and 209) and <sup>13</sup>C-PCB surrogates (28, 52, 111, 153, 178,

194 and 208) were supplied by Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada). Calibration curve were prepared in isooctane, stored in the freezer ( $T = -20 \pm 5^\circ\text{C}$ ), and as follow for PCBs: 0.25; 1.0; 10.0; 50.0 and 200.0 ng/mL.

The certified standards of individual PAHs: naphthalene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, 2-chloronaphthalene, 1-chloronaphthalene, 1,3-dimethylnaphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, 2,3,5-trimethylnaphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene, carbazole, fluoranthene, pyrene, 2-methylfluoranthene, benzo(c)phenanthrene, benzo(a)anthracene, 3-methylchrysene, 2-methylchrysene, 6-methylchrysene, 5-methylchrysene, 4-methylchrysene, 1-methylchrysene, 1-nitropyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(j)fluoranthene, 7,12-dimethylbenz(a)anthracene, benzo(e)pyrene, benzo(a)pyrene, perylene, 3-methylcholanthrene, dibenzo(a,j)anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,c)anthracene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, anthanthrene, dibenzo(a,e)fluoranthene, dibenzo(a,l)pyrene, dibenzo(a,e)pyrene, dibenzo(a,i)pyrene, and dibenzo(a,h)pyrene (purity > 98%) were supplied by Accustandard (ChromSpec, Ontario, Canada). Labelled injection PAHs standards ( $D_8$ - acenaphthylene,  $D_{10}$ -phenanthrene,  $D_{10}$ -fluoranthene,  $D_{12}$ -benzo(a)anthracene,  $D_{12}$ -benzo(e)pyrene, and  $D_{12}$ -benzo(g,h,i)perylene) and deuterated and  $^{13}\text{C}$ -PAHs surrogates ( $D_{10}$ -2-methylnaphthalene,  $D_{10}$ -acenaphthene,  $^{13}\text{C}_6$ -anthracene,  $D_{10}$ -pyrene,  $D_{12}$ -chrysene,  $^{13}\text{C}_4$ -benzo(a)pyrene, and  $D_{10}$ -dibenz(a,h)anthracene) were supplied by Accustandard (New Haven, USA). Calibration curve were prepared in isooctane, stored in the freezer ( $T = -20 \pm 5^\circ\text{C}$ ), and as follow for PAHs: 1.0; 5.0; 10.0; 50.0; 100.0 and 150.0 ng/mL.

Individual PCDD/Fs congeners – 2,3,7,8-TCDF; 1,2,3,7,8-PeCDF; 2,3,4,7,8-PeCDF; 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF; OCDF; 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, and OCDD (purity > 98%) were supplied by Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada). Labelled injection  $^{13}\text{C}$ -PCDD/Fs standards (1,2,3,4-TCDD; 2,3,4,7,8-PeCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDD, and 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF) and  $^{13}\text{C}$ -PCDD/Fs surrogates (2,3,7,8-TCDF; 1,2,3,7,8-PeCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, and OCDD) were supplied by Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada). Calibration curve were prepared in isooctane, stored in the freezer ( $T = -20 \pm 5^\circ\text{C}$ ), and as follow for PCDD/Fs: 0.25; 1.0; 5.0 and 25.0 ng/mL.

The certified reference material (CRM) CARP-2 was supplied by the National Research Council Canada (NRCC) (Ottawa, Ontario, Canada), was stored at  $4 \pm 2^\circ\text{C}$ , and contains PCBs, organochlorine pesticides, and PCDD/Fs.

### 3.3.2.2 Chemicals, reagents and other material

*n*-Hexanes, methylene chloride, and isooctane were pesticide grade and supplied by Fisher Scientific. Ethyl acetate was HPLC/residue analysis grade and supplied by EMD. Silica (particle size 100-200) supplied by Selecto Scientific Inc. was dried at  $110^\circ\text{C}$  overnight and deactivated by adding 2% of deionized water, shaking overnight, and finally stored in a desiccator. Granular sodium sulphate was ACS grade (10-60 mesh,

EMD) and dried at 500°C overnight, and stored in a desiccator before use. Sodium chloride crystals were ACS grade and were supplied by EMD. Glass column (7 mm i.d.) for adsorption chromatography was obtained from Supelco Analytical.

### 3.3.2.3 Instruments

GPC was performed using an Hewlett Packard's 1100 HPLC (Agilent Technologies) system equipped with a degaser, a quaternary pump, an automated injector, an UV-*vis* detector, and an Agilent 1200 analytical auto collector fraction (Agilent Technologies, CA, USA). The GPC column was a Phenomenex Phenogel precolumn (100A, 5 µm, 50 x 21.2 mm) and a column (100A, 5 µm, 300 x 21.2 mm). All GC-MS experiments were performed using a gas chromatograph Agilent 7890A (Agilent Technologies) coupled to an high-resolution mass spectrometer Autospec Premier (Waters, UK) in electron ionization mode (EI). The GC system was equipped with an electronic pressure control (EPC) and an auto-sampler 7693 supplied by Agilent Technologies (CA, USA). Masslynx 4.1 software was used for data processing.

### 3.3.2.4 Samples

Atlantic salmon fillets without the skin and the soft tissues of the blue mussels were homogenated in a glass blender and divided in portions of  $6.0 \pm 0.1$  g in 50 mL polypropylene tubes and frozen at -20°C. CRM CARP-2 sample was weighted full prior opening and the sample was transferred in a 50 mL propylene tube with 5 mL of deionized water. The dried tube was weighted to evaluate the weight of the CRM sample (approximately 10.7 g).

### 3.3.2.5 QuEChERS extraction and purification

This method was adapted from Kalachova and collaborators [11]. Modifications were added to improve ruggedness and sensitivity as well as to extend the analysis to PCDD/Fs. Six homogenized sample were weighted in 50 mL propylene conical tubes. Surrogates (PCBs, PAHs, PBDEs and PCDD/Fs) were added together with 5 mL of deionized water and then vortexed for  $\approx 30$ s. A volume of 10 mL of ethyl acetate was then added and handshaked for 1 min. Afterwards 2 g of sodium chloride and 4 g of sodium sulphate were added and handshaked for another minute. The tubes were centrifuged at room temperature for 15 min at 3500 rpm (2440 g). The top layer was transferred in a round bottom flask (9 to 10 mL for mussels and from 7 to 10 mL for salmon). A second 10 mL of ethyl acetate was added in tube and handshaked for 1 min. Tubes were centrifuged again at 3500 rpm for 10 min. The top layer was taken (>10 mL for mussels and salmon) and combined in the round bottom flask. Extracts were concentrated to 2.7 mL and 2.25 mL of the extract was then injected on the GPC at 5 mL/min of methylene chloride. Lipids were collected between 10.5 to 14.5 min for the determination of the lipid content. PCBs, PAHs, PBDEs and PCDD/Fs fractions were collected from 15.5 to 21.5 min and concentrated to around 1 mL in *n*-hexanes. A SPE column (6 mm i.d.) was prepared as follows: glass wool, 2 g of silica (deactivated with 2% H<sub>2</sub>O), 1 cm of sodium sulphate, and then washed with 12 mL of *n*-hexanes:DCM (3:1,v/v) and 8 mL of *n*-hexanes. Concentrated fractions were applied on this SPE column and eluted with 20 mL hexanes:DCM (3:1,v/v) to a volume of less than 0.5 mL.

Injection standards were added for PCBs, PAHs and PBDEs and the volume was completed to 0.5 mL with isooctane. For PCDD/Fs, sample was divided in two part after silica SPE purification and PCDD/Fs were treated as per the CEAEQ official method MA.400 DF1.1 [35] which is purified on alumina oxide and evaporated to dryness and reconstituted with 25 µL of injection standard.

### 3.3.2.6 GC-HRMS analysis

PCBs, PBDEs, and PAHs were analyzed by gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry with a resolution of 10 000. Each parameters (1 µL) were injected separately due GC oven parameters differences and insufficient scan rate of the mass analyzer according to high resolution. PCBs and PCDD/Fs were injected on a DB5 column (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm), PBDEs on a DB5-MS column (15 m x 0.25 mm x 0.10 µm) and PAHs were injected in splitless mode on a DB35-MS column (30m x 0.25mm x 0.25 µm). GC oven, flow and mass spectrometer acquisition parameters were set in accordance to official CEAEQ Methods MA.400-BPC 1.0 (CEAEQ 1998), MA.400-D.F. 1.1 [35] and internal methods for PAHs and PBDEs. Perfluorokerosene (PFK) was used for high resolution spectrometer tuning and for intern calibration (lock mass) during all analysis.

## 3.3.3 Results and Discussion

Extraction development was focused on the choice of solvent (acetonitrile, ethyl acetate and a mix of acetate:hexanes) and on the salting out process (the type and the amount of these different salts: NaCl, MgSO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Clean-up conditions for the GPC was conserved as already published for PAHs. Clean-up was judged satisfactory in the three different matrix tested: mussels (*M. edulis*; 1-2 % lipids), Atlantic salmon tissue (*Salmo salar*, 3-5% lipids) and the CRM CARP-2 by the CNRC (6-8% lipids). PAHs clean-up on the GPC was followed by in house silica SPE to avoid the use of sulphuric acid formely used to degrade lipids.

### 3.3.3.1 Choice of solvent for the QuEChERS

For the *QuEChERS* extraction, acetonitrile, ethyl acetate and ethyl acetate:hexane (1:4, v/v) have been tested (Figure 3.2). Acetonitrile was not an efficient extraction solvent for fatty samples. It resulted in a lower fat content recovery than with our reference procedure using toluene and Soxhlet (as confirmed for a CRM sample). This indicates that the extraction of the fat content and similarly the extraction of POPs and PAHs were incomplete with acetonitrile. Also, acetonitrile and hexane are poorly miscible and were not suitable because of its high boiling point temperature (T=82°C) for solvent transfer. PCBs also show poor recovery with acetonitrile. It has been tested with previous clean-up steps that used sulphuric acid treatment, multilayer silica and isolation of PCDD/Fs and PCBs on alumina oxide and it resulted in low recovery of the labeled surrogates standards (recoveries were ranging from 20 to 30%, see Figure 3.2). Residual acetonitrile after solvent transfer to hexane and co-extracted organic compounds leded to emulsion during sulphuric acid treatment and poor recoveries of the extract (around 50-70% of loss of the

extract volume). Loss of the extract by emulsion during the sulphuric acid treatment is suspected to be responsible for the high variability observed for surrogates' recoveries (Figure 3.2).

Ethyl acetate and ethyl acetate:hexane (1:4,v/v) has been tested to overcome these problems and led to higher extraction of the fat content than what was observed with acetonitrile.

Tests made with pure ethyl acetate showed higher PCBs surrogate recoveries (40 to 60%, see Figure 3.2) but remained insufficient and high variability was still observed. Higher surrogates recoveries might be due to higher dispersion in the fatty bulk. But, as observed with acetonitrile, emulsion was formed during the sulphuric acid treatment probably by residual ethyl acetate and co-extracted organic compounds. Poor recovery of the extract was also found (40 to 60% of loss of the extract volume). High variability of surrogate recoveries were observed and were possibly due to the emulsion during the sulphuric acid treatment (Figure 3.2).

The use of a mix of ethyl acetate:hexane (1:4,v/v) leads to significantly lower emulsion for the sulphuric acid treatment by probably less co-extracted organic compounds, than with pure ethyl acetate (Figure 3.2). Nonetheless, this solvent mix showed inefficient extraction since lower surrogates recoveries were observed for PCBs (Figure 3.2),

Ethyl acetate remained the most promising extraction solvent for fatty tissues such as salmon tissue according to Kalachova *et al.* [11], but was found incompatible with the aggressive clean-up using sulphuric acid treatment since it leads to emulsion and partially loss of the extracts. An alternative non-destructive clean-up method needed to be developed to overcome the emulsion and enables the simultaneous extraction and clean-up of POPs and PAHs. Several modifications were added, as presented in the following sections.

### 3.3.3.2 Modification of the classical QuEChERS extraction

Classically, *QuEChERS* extraction is performed and once the centrifugation is done, 50 to 67% of the extract is collected and submitted for clean-up. Due to the toxicity of the compounds tested, the cost of the labeled surrogates' standards and the levels of sensitivity required, a variation of the classical *QuEChERS* has been made in order to use all of the extract. The extract is completely taken after centrifugation and submitted to a second extraction. The second extract is then combined to the first one and submitted to further clean-up before instrumental analysis. Attention was paid to ensure the maximum recovery of the solvent after the first extraction and optimized to limit the loss of extract. Tests were performed with a blank matrix to ensure the applicability of a double extraction. Results showed higher recoveries for surrogates PCBs, especially for the *octa*- and *nona*- chlorinated PCBs 194 and 208 respectively (Figure 3.3). Results were confirmed again afterwards for the PAH with the compatible clean-up by GPC and silica-SPE in mussels and salmon.

### 3.3.3.3 Test on mussels and salmon samples

Extraction of 12 g mussels and salmon showed higher recovery of the extract of the first extraction for mussels (9-10 ml) than with salmon (6-8 ml) and were concordant with the results obtained in Table-1 (107% for PCBs, 90% for PAHs and 73% for PCDD/Fs for mussels and 77% for PCBs, 63% for PAHs and 53% for PCDD/Fs for salmon). Most of the time, the recovery of the solvent was higher in the second extraction, especially for the salmon where loss is higher in the first extraction. The main differences between mussels and salmon are the dry weight (1 to 2 g for mussel and around 5 g for the salmon) and the lipid content (1-2% and 3-5 % respectively). Also, a gel was formed at the interface of the organic/aqueous layer with the salmon that was not found with the mussels. This can be caused by protein precipitation in the samples. This phenomena may reduce the recuperation of the extraction solvent and the surrogate. It may be due to the centrifugation speed used since it was lower (around 3500 rpm) than the recommended 10 000 rpm [11] since no ultracentrifugation instrument was available in the laboratory.

### 3.3.3.4 Salts used for the salting out

Finally, salts were investigated, especially regarding to the volatility of some PAHs that might occur by the exothermic reaction with magnesium sulphate ( $MgSO_4$ ) during the salting out.  $MgSO_4$  commonly used as drying agent for salting out process was replaced by sodium sulphate ( $Na_2SO_4$ ). This prevented the exothermic reaction observed during the salting out and limited the loss of the most volatile compounds (lower chlorinated PCBs and small PAHs). Most PAHs (except SURR-D<sub>10</sub>-Acenaphthene) were better recovered with  $Na_2SO_4$  than with  $MgSO_4$  and less variation were observed (Figure 3.4). This also might be due to a better efficiency of hand shaking with  $Na_2SO_4$  as less clumping was observed. Different amounts of salts were tested for  $Na_2SO_4$  and didn't lead to higher recovery or matrix effect. Higher variability was observed with higher amount of  $Na_2SO_4$  that might be due to more difficult shaking of the sample after the addition of salts. 4 g of  $Na_2SO_4$  and 2 g of NaCl has been conserved for this reason.

### 3.3.3.5 Statistical validation for Atlantic salmon for PCBs, PAHs, PBDEs and PCDD/Fs

Statistical validation was performed to assess the method for PCBs, PAHs, PBDEs, and PCDD/Fs with spiked salmon. Unspiked sample was also extracted to evaluate natural content. Method blanks were subtracted if significant ( $>LOQ$ :  $S/N=10$ ) and mainly constituted of some specific PAHs (naphtalene: 1.35  $\mu g/kg$ ; 2-methylnaphtalene: 0.49  $\mu g/kg$ ; acenaphtene: 0.42  $\mu g/kg$ ; phenanthrene: 0.33  $\mu g/kg$  and pyrene: 0.25  $\mu g/kg$ ) and BDE-47 (0.035  $\mu g/kg$ ). Ten fortified replicates were used to evaluate recoveries, standard deviation (SD), and the relative standard deviation (RSD) (Table 3.4).

Validation is shown in Tables S1, S2, S3 and S4 and summarized in Table-1. Method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL) were defined as 3-fold and 10-fold the standard deviation. MDLs and MQLs are then commonly higher than LODs and LOQs calculated with the signal/noise ratio and integrate method variance.

Statistical validation meets the performance criteria of the European Commission regulation No 333/2007 respecting LOQ < 0.9 µg/kg and recoveries from 50% to 120% for benzo(a)pyrene. The recovery for benzo(a)pyrene was 101% (RSD = 8.1) and the MDL and MQL were 0.12 µg/kg and 0.41 µg/kg respectively. Validation recovery for most of the PAHs were found from 72.1% (for anthanthrene) to 113.6% (for acenaphtylene), RSD from 3.8% (for 3-methylcholanthrene) to 15.3% (for dibenzo(a,h)pyrene) and MDLs from 0.05 to 0.25 µg/kg (Table-S1). Higher MQL and variability were found for PAHs such as naphtalene, 2-methylnaphtalene, acenaphtylene, fluorene, phrenanthrene (Table-S1). Those compounds were naturally present in the matrix (unspiked). Salmon was also slightly contaminated by acenaphtene but was not quantified (below MQL). Its recovery is however very high, at 132.6%. Same trend was also observed for dibenzo(a,i)pyrene (RSD 62.5 % to 117.1% with % RSD from 2.0% to 10.9%). MDLs were observed from 0.01 µg/kg to 0.18 µg/kg. PCB-105 recovery (62.5%) was low due to inadequate surrogate correction due to its planar conformation and all other 40 PCBs recoveries were found from 81.9% to 117.1% (Table-S2). Few PCBs were found in the unspiked salmon (Table-S2).

For PBDEs, recoveries were found from 87.5% to 140.0% with RSD from 5.9% to 25.8 %. MDLs were low, from 0.03 µg/kg to 0.65 µg/kg. Higher RSD was observed for the higher substituted congeners (BDE-196 (19.4%), BDE-197 (20.8%), BDE-206 (19.0%), BDE-207 (15.3%), and BDE-209 (25.8%)) due to high baseline. Higher MDLs were observed for these compounds with 0.23 µg/kg, 0.26 µg/kg, 0.40 µg/kg, 0.47 µg/kg and 0.65 µg/kg respectively. This can be explained since the surrogate SURR-<sup>13</sup>C-*deca*-BDE-209 used for the correction of these congeners is less stable (thermodegradation in the column and the injector and photodegradation during the sample treatment is suspected) (Table-S3). Lower substituted BDE-47, BDE-99 and BDE-100 were found in unspiked salmon (Table-S3).

For PCDD/Fs, surrogate recoveries were similar as for PAHs and PBDEs at around 70% with an average RSD of 10.5%. Recoveries of native PCDD/Fs were found from 90.2% to 111% with an average value of 99.8% and a RSD of 4.5%. The recoveries of the most toxic compounds 2,3,7,8-TCDD and 1,2,3,7,8-PeCDD were 98.7% (RSD = 5.0%) and 102.4% (RSD = 5.6%) with MDLs of 0.6 and 0.7 ng/kg respectively. All other PCDD/Fs showed MDL from 0.3 to 1.1 ng/kg. Instrumental LODs and LOQs that correspond to Signal/Noise of 3 and 10 often used for PCDD/Fs analyses are lower than MDLs and are around 0.07 and 0.2 ng/kg for the 17 PCDD/Fs (Table-S4). No natural level of PCDD/Fs has been detected in the unspiked salmon.

### 3.3.3.6 Validation with certified reference material (NRCC CARP-2) and comparison with conventional Soxhlet extraction for PCBs and PCDD/Fs.

Carp-2, NRCC certified reference material (CRM) was used to compare the *QuEChERS* extraction with the conventional Soxhlet method used for PCB and PCDD/F [35, 36]. Results are presented in Table 3 and in 4. It seems that the *QuEChERS* method allows higher recoveries than the Soxhlet extraction method, although there are no statistical differences (one way ANOVA, p<0.05) for most of the congeners. PCB-105 was

however better recovered by the *QuEChERS* method (See also supplementary data, Table-S5). The higher recoveries may be explained by the differences in the pre-treatment of the samples. Prior to the Soxhlet extraction, lyophilisation is performed and this may provoke the loss of certain most volatile compounds. This step is performed prior to the addition of the surrogate and no correction can be applied. Only PCB-18 does not meet the acceptable range criteria for the CRM as it is too highly recovered by the *QuEChERS* method.

For PCDD/Fs, no statistical differences (one way ANOVA,  $p < 0.05$ ) were observed between both methods and the results are closer to the certified values although the acceptance ranges are very small for the CARP-2 (Table 3.7, Figure 3.6 and Table-S6). Surprisingly, both methods do not meet the certified value for the 1,2,3,7,8-PCDF with values of 6.3 ng/kg for both methods and a certified value of 5.6 ng/kg. This may be a chromatographic issue and will be investigated later on.

### 3.3.4 Conclusion

The *QuEChERS* extraction combined with GPC and SPE clean-up is an interesting alternative for the analysis of PCBs, PAHs, PBDEs, and PCDD/Fs in biological matrix as needed in biomonitoring studies. By this fast method, all sample preparation manipulations can be performed in less than two days compared to than conventional soxhlet procedure that requires more than a week of preparation. Also, the solvent consumption is reduced by 69% which represents a great improvement compared with the conventional method. The method will be further validated through interlaboratory studies (Northern Contaminants Program (NCP) – QA/QC Interlaboratory Studies NCP III and 2015 International Italian intercalibration study).

### 3.3.5 Acknowledgments

This study is part of a larger collaboration program funded by a Strategic NSERC program labeled *Interactions between pollution and Climate Changes (IPOC)*, with the support of the *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ)* of the ministry of the *Developpement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC)* for method development. The authors would like to address special thanks to the member of the *Division des contaminants industriels organiques* of the CEAEQ for their technical assistance.

### 3.3.6 References

- [1] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, <Available through [http://www.pops.int/documents/convtext/convtext\\_en.pdf](http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf)>, 2001).
- [2] WHO, Air quality guidelines for Europe, Second Edition - Chapter 5.10 Polychlorinated biphenyls (PCBs), Copenhagen, Denmark, 2000.
- [3] F. Wania, D. Mackay, Peer Reviewed : Tracking the distribution of Persistent Organic Pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 30(9) (1996) 390A-396A.

- [4] S.P.J. van Leeuwen, J. de Boer, Advances in the gas chromatographic determination of persistent organic pollutants in the aquatic environment, *J. Chromatogr. A* 1186(1-2) (2008) 161-182.
- [5] E. Björklund, T. Nilsson, S. Bowadt, Pressurised liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis, *Trends in analytical chemistry* 19(7) (2000) 434-445.
- [6] USEPA, Technical Fact Sheet - Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polybrominated Biphenyls (PBBs), (2014).
- [7] WHO, Environmental Health Criteria, No. 140 - Polychlorinated biphenyls and terphenyls. International Programme on Chemical Safety (IPCS) - Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations (INCHEM), Geneva, 1993.
- [8] J. de Boer, Brominated Flame Retardants in the Environment - The price for our Convenience?, *Environmental Chemistry* 1(2) (2004) 81-85.
- [9] USEPA, Learn about Dioxin, (2015).
- [10] USEPA, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), (2008).
- [11] K. Kalachova, J. Pulkrabova, L. Drabova, T. Cajka, V. Kocourek, J. Hajslova, Simplified and rapid determination of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and polycyclic aromatic hydrocarbons in fish and shrimps integrated into a single method, *Anal. Chim. Acta* 707(1) (2011) 84-91.
- [12] N. Fidalgo-Used, E. Blanco-Gonzalez, A. Sanz-Medel, Sample handling strategies for the determination of persistent trace organic contaminants from biota samples, *Anal. Chim. Acta* 590(1) (2007) 1-16.
- [13] United States Environmental Protection Agency, Method 3550C - Ultrasonic extraction, (2007).
- [14] P. Rodriguez-Sanmartin, A. Moreda-Pineiro, A. Bermejo-Barrera, P. Bermejo-Barrera, Ultrasound-assisted solvent extraction of total polycyclic aromatic hydrocarbons from mussels followed by spectrofluorimetric determination, *Talanta* 66(3) (2005) 683-690.
- [15] United States Environmental Protection Agency, Method 3546 - Microwave Extraction, (2007).
- [16] W. Vetter, M. Weichbrodt, K. Hummert, D. Glotz, B. Luckas, Combined microwave-assisted extraction and gel permeation chromatography for the determination of chlorinated hydrocarbons in seal blubber and cod livers, *Chemosphere* 37(9-12) (1998) 2439-2449.
- [17] V. Yusa, A. Pastor, M. de la Guardia, Microwave-assisted extraction of OCPs, PCBs and PAHs concentrated by semi-permeable membrane devices (SPMDs), *Anal. Chim. Acta* 540(2) (2005) 355-366.
- [18] S. Bayen, H.K. Lee, J.P. Obbard, Determination of polybrominated diphenyl ethers in marine biological tissues using microwave-assisted extraction, *J. Chromatogr. A* 1035(2) (2004) 291-294.
- [19] P. Suchan, J. Pulkrabova, J. Hajslova, V. Kocourek, Pressurized liquid extraction in determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in fish samples, *Analytica Chimica Acta* 520(1-2) (2004) 193-200.
- [20] E. Eljarrat, A. de la Cal, D. Barcelo, Determination of decabromodiphenyl ether in sediments using selective pressurized liquid extraction followed by GC-NCI-MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378(3) (2004) 610-614.

- [21] K. Kitamura, Y. Takazawa, S. Hashimoto, J.W. Choi, H. Ito, M. Morita, Effective extraction method for dioxin analysis from lipid-rich biological matrices using a combination of pressurized liquid extraction and dimethyl sulfoxide/acetonitrile/hexane partitioning, *Anal. Chim. Acta* 512(1) (2004) 27-37.
- [22] M. Nording, M. Nichkova, E. Spinnel, Y. Persson, S.J. Gee, B.D. Hammock, P. Haglund, Rapid screening of dioxin-contaminated soil by accelerated solvent extraction/purification followed by immunochemical detection, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385(2) (2006) 357-366.
- [23] N. Ratola, S. Lacorte, A. Alves, D. Barcelo, Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles by gas chromatography-mass spectrometry - Comparison of different extraction and clean-up procedures, *Journal of Chromatography A* 1114(2) (2006) 198-204.
- [24] C. Domeno, M. Blasco, C. Sanchez, C. Nerin, A fast extraction technique for extracting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from lichens samples used as biomonitors of air pollution: Dynamic sonication versus other methods, *Analytica Chimica Acta* 569(1-2) (2006) 103-112.
- [25] M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck, Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce, *J. AOAC Int.* 86(2) (2003) 412-431.
- [26] V.G. Amelin, N.M. Volkova, A.A. Timofeev, A.V. Tret'yakov, QuEChERS Sample Preparation in the Simultaneous Determination of Residual Amounts of Quinolones, Sulfanilamides, and Amphenicols in Food Using HPLC with a Diode-Array Detector, *J. Anal. Chem.* 70(9) (2015) 1076-1084.
- [27] D. Moreno-Gonzalez, J.F. Huertas-Perez, L. Gamiz-Gracia, A.M. Garcia-Campana, High-Throughput Methodology for the Determination of 33 Carbamates in Herbal Products by UHPLC-MS/MS, *Food Anal. Meth.* 8(8) (2015) 2059-2068.
- [28] C.K. Myresiotis, S. Testempasis, Z. Vryzas, G.S. Karaoglanidis, E. Papadopoulou-Mourkidou, Determination of mycotoxins in pomegranate fruits and juices using a QuEChERS-based method, *Food Chem.* 182 (2015) 81-88.
- [29] P. Paiga, V.F. Domingues, K.A. Wanderley, S. Alves, C.M. Delerue-Matos, QuEChERS: a sample preparation for extraction of carbaryl from rat feces, *Toxicol Environ. Chem.* 97(6) (2015) 687-699.
- [30] M. Paz, L. Correia-Sa, H. Becker, E. Longhinotti, V.F. Domingues, C. Delerue-Matos, Validation of QuEChERS method for organochlorine pesticides analysis in tamarind (*Tamarindus indica*) products: Peel, fruit and commercial pulp, *Food Control* 54 (2015) 374-382.
- [31] M.V. Salvia, E. Vulliet, L. Wiest, R. Baudot, C. Cren-Olive, Development of a multi-residue method using acetonitrile-based extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of steroids and veterinary and human drugs at trace levels in soil, *J. Chromatogr. A* 1245 (2012) 122-133.
- [32] Y.L. Wang, Z.M. Liu, J. Ren, B.H. Guo, Development of a Method for the Analysis of Multiclass Antibiotic Residues in Milk Using QuEChERS and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, *Foodborne Pathog. Dis.* 12(8) (2015) 693-703.

- [33] B. Holmes, A. Dunkin, R. Schoen, C. Wiseman, Single-Laboratory Ruggedness Testing and Validation of a Modified QuEChERS Approach To Quantify 185 Pesticide Residues in Salmon by Liquid Chromatography - and Gas Chromatography - Tandem Mass Spectrometry, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63(21) (2015) 5100-5106.
- [34] A. Lazard, L. Wiest, R. Baudot, M. Thomas, C. Feidt, C. Cren-Olive, Multiresidue method to quantify pesticides in fish muscle by QuEChERS-based extraction and LC-MS/MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 400(7) (2011) 2185-2193.
- [35] CEAEQ, MA.400-D.F. 1.1 Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés: dosage par chromatographie gazeuse couplé à un spectromètre de masse, (2011).
- [36] CEAEQ, MA.400-BPC 1.0 Détermination des biphényles polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse - méthode par congénère et groupe homologue, (1998) 41 p.

Table 3.4: Average surrogate recoveries, and minimum and maximum obtained for mussel and salmon samples.

Compounds	Mussels (12g)	Salmon (12g)	Salmon (6g)
<b>PCBs</b>			
Surrogate recoveries (n=3)	107 % (16%)	77 % (13%)	85 % (7%)
Min-max	81% - 133%	60 % - 90%	78% - 92%
Native recoveries (n=2)	97% (7%)	96 % (8%)	94% (10%)
Min-max	76% - 106%	77% - 110%	77% - 129%
<b>PAHs</b>			
Surrogate recoveries (n=3)	90 % (13%)	63 % (12%)	78 % (16%)
Min-max	73% - 103%	55 % - 77%	56% - 93%
Native recoveries (n=2)	98% (15%)	98 % (18%)	91% (15%)
Min-max	63% - 131%	60% - 142%	52% - 114%
<b>PCDD/Fs</b>			
Surrogate recoveries (n=3)	73 % (2%)	53 % (2%)	NA
Min-max	71% - 75%	51 % - 55%	NA
Native recoveries (n=2)	109% (7%)	109 % (8%)	NA
Min-max	94% - 126%	99% - 133%	NA

Table 3.5: Summarised statistical validation with 10 replicates of spiked salmon with PCBs, PAHs, PBDEs, and PCDD/Fs.

Compounds	Surrogate recoveries (n=10)	%RSD for surrogate recoveries	Spiking level (ng/kg)	Native recoveries (n=10)	% RSD for native recoveries	MDL (ng/kg)	MQL (ng/kg)
<b>PCBs</b>							
Min	71%	13%		63%	2%	9	30
Average	79%	15%	40; 80; 120; 160; 660	97%	6%	38	125
Max	87%	19%		117%	11%	176	586
<b>PAHs</b>							
Min	58%	4%		72%	4%	53	178
Average	72%	6%	500	99%	9%	174	581
Max	82%	7%		169%	25%	682	2274
<b>PBDEs</b>							
Min	58%	3%		88%	6%	26	88
Average	71%	7%	150; 300; 750	105%	13%	138	458
Max	84%	11%		140%	26%	650	2167
<b>PCDD/Fs</b>							
Min	65%	10%		90%	2%	0.25	0.82
Average	69%	11%	4; 8	100%	5%	0.60	1.99
Max	74%	12%		111%	7%	1.12	3.73

Table 3.6: NRCC CARP-2 results (average  $\pm$  stdev) for the proposed methodology and comparison with conventional Soxhlet method for PCBs.

Compound(s)	Soxhlet (n=3) ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	QuEChERS-GPC (n=3) ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Certified Values NRCC CARP-2 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
PCB-18	26 $\pm$ 6	33 $\pm$ 5	27.3 $\pm$ 4
PCB-28	31 $\pm$ 9	40 $\pm$ 6	34 $\pm$ 7.2
PCB-44	85 $\pm$ 20	109 $\pm$ 4	86.6 $\pm$ 25.9
PCB-52	152 $\pm$ 31	180 $\pm$ 9	138 $\pm$ 43
PCB-105	35 $\pm$ 9	65 $\pm$ 6	53.2 $\pm$ 15.6
PCB-118	131 $\pm$ 34	157 $\pm$ 10	148 $\pm$ 33
PCB-128	16 $\pm$ 4	21 $\pm$ 1	20.4 $\pm$ 4.4
PCB-153	90 $\pm$ 21	105 $\pm$ 5	105 $\pm$ 22
PCB-180	46 $\pm$ 13	57 $\pm$ 3	53.3 $\pm$ 13
PCB-194	10 $\pm$ 3	11 $\pm$ 1	10.9 $\pm$ 3.1
PCB-206	4.4 $\pm$ 1.2	4.9 $\pm$ 0.2	4.4 $\pm$ 1.1
PCB-209	4.9 $\pm$ 1.3	4.5 $\pm$ 0.4	4.6 $\pm$ 2
$\Sigma$ 12 PCBs	631 $\pm$ 123	787 $\pm$ 46	686 $\pm$ 174
$\Sigma$ 41 PCBs	1663 $\pm$ 345	2095 $\pm$ 135	NA

Table 3.7: NRCC CARP-2 results (average  $\pm$  stdev) for the proposed methodology and comparison with conventional Soxhlet method for PCDD/Fs.

Compound(s)	Soxhlet (n=3) (pg/g)	QuEChERS- GPC (n=3) (pg/g)	Certified Values NRCC CARP-2 (pg/g)
2,3,7,8-TCDD	8.0 $\pm$ 0.3	7.7 $\pm$ 0.7	7.4 $\pm$ 0.7
1,2,3,7,8-PeCDD	4.6 $\pm$ 0.2	4.4 $\pm$ 0.3	5.3 $\pm$ 1.3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.5 $\pm$ 0.1	1.6 $\pm$ 0.1	1.6 $\pm$ 0.3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	6.1 $\pm$ 0.2	6.0 $\pm$ 0.4	5.8 $\pm$ 0.8
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.72 $\pm$ 0.03	0.77 $\pm$ 0.12	0.78 $\pm$ 0.12
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6.8 $\pm$ 0.3	6.6 $\pm$ 0.5	6.4 $\pm$ 0.9
OCDD	9.2 $\pm$ 0.8	8.2 $\pm$ 0.4	9.4 $\pm$ 1.7
2,3,7,8-TCDF	17.6 $\pm$ 0.30	17.8 $\pm$ 1.10	18.2 $\pm$ 1.60
1,2,3,7,8-PeCDF	6.3 $\pm$ 0.1	6.3 $\pm$ 0.5	5.6 $\pm$ 0.3
$\Sigma$ 9 PCDD/Fs	60.8 $\pm$ 0.90	59.3 $\pm$ 3.5	60.48 $\pm$ 7.72
$\Sigma$ TEQs	16.09 $\pm$ 0.02	15.4 $\pm$ 1.2	16.38 $\pm$ 2.44

## Figure captions :

*Figure 3.2: Comparison of mean surrogates recoveries for PCBs for QuEChERS-based extraction for different solvent and a mix tested.*

*Figure 3.3: Comparison of mean surrogates recoveries for PCBs for QuEChERS-based for for a method blank for one extraction and a double extraction.*

*Figure 3.4: Comparison of mean surrogate recoveries for PAHs for QuEChERS-based extraction with sodium sulphate and magnesium sulphate for 6 g of salmon.*

*Figure 3.5: Comparison of mean certified values for NRCC CARP-2 for conventional Soxhlet methodology and by the proposed QuEChERS-GPC methodology.*

*Figure 3.6: Comparison of certified values for NRCC CARP-2 for conventional Soxhlet methodology and by the proposed QuEChERS-GPC methodology.*



Figure 3.2: Cloutier *et al.*

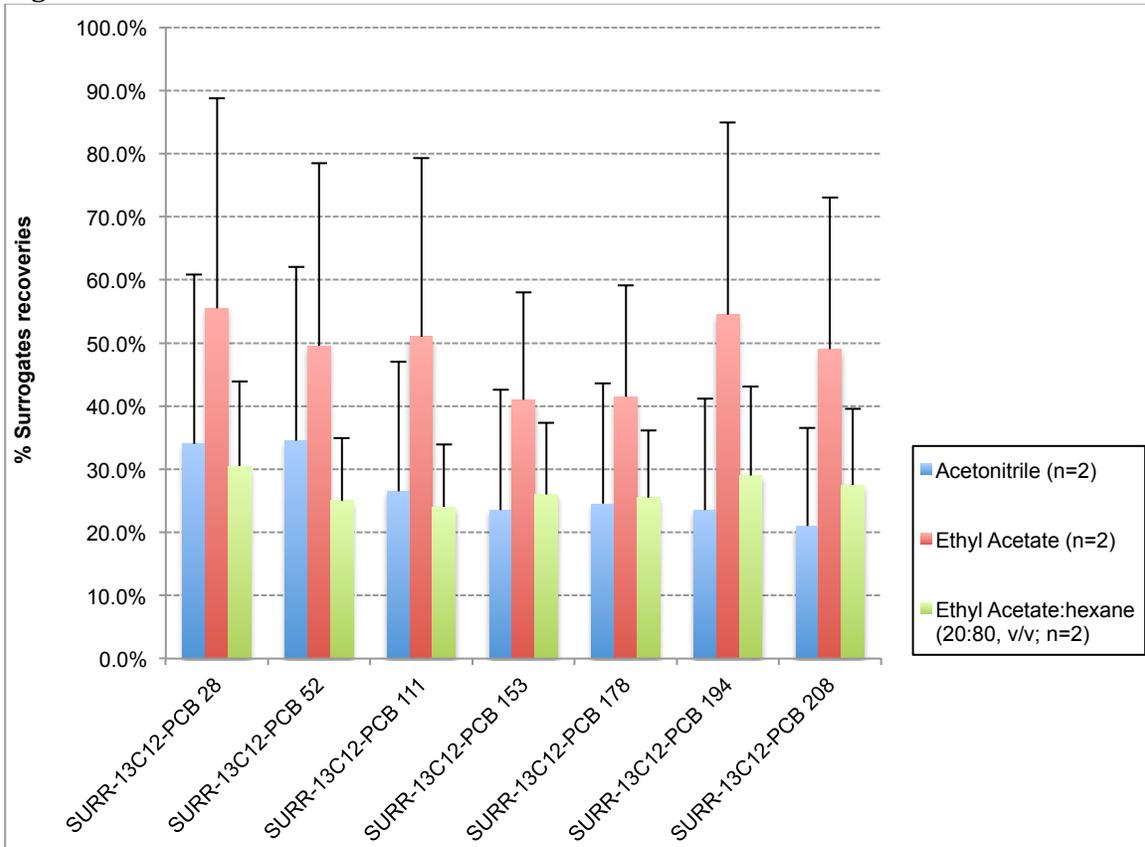




Figure 3.3: Cloutier *et al.*

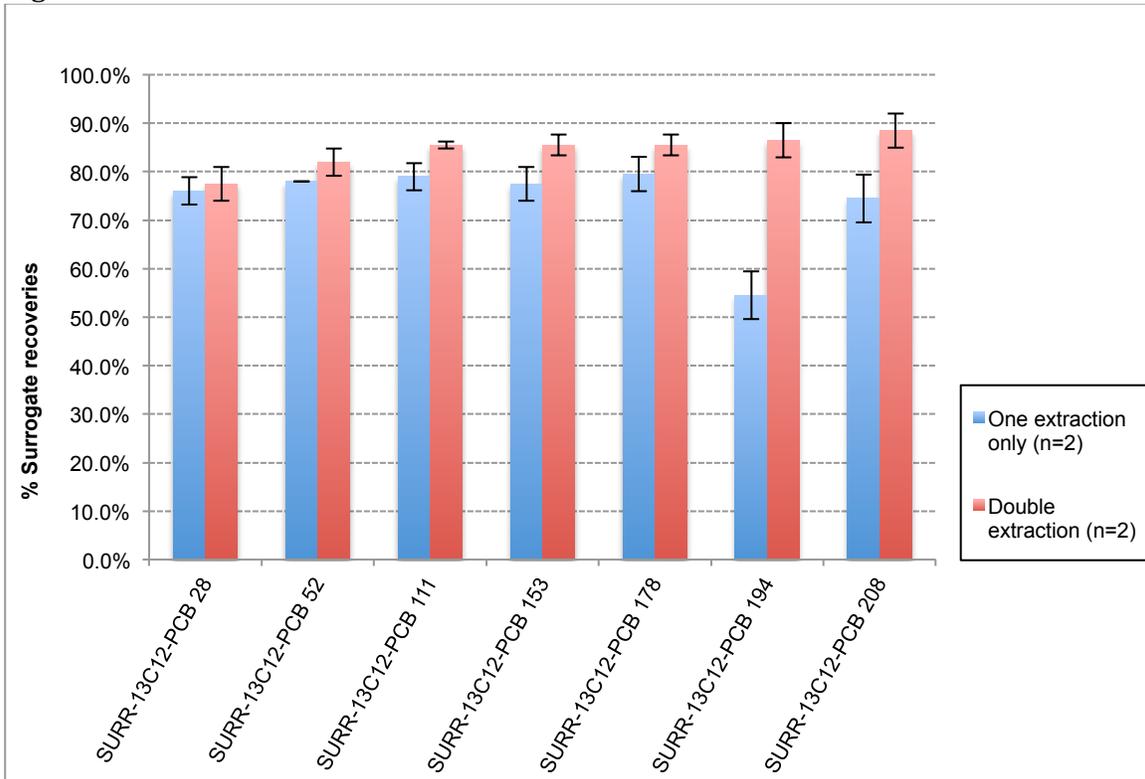




Figure 3.4: Cloutier et al

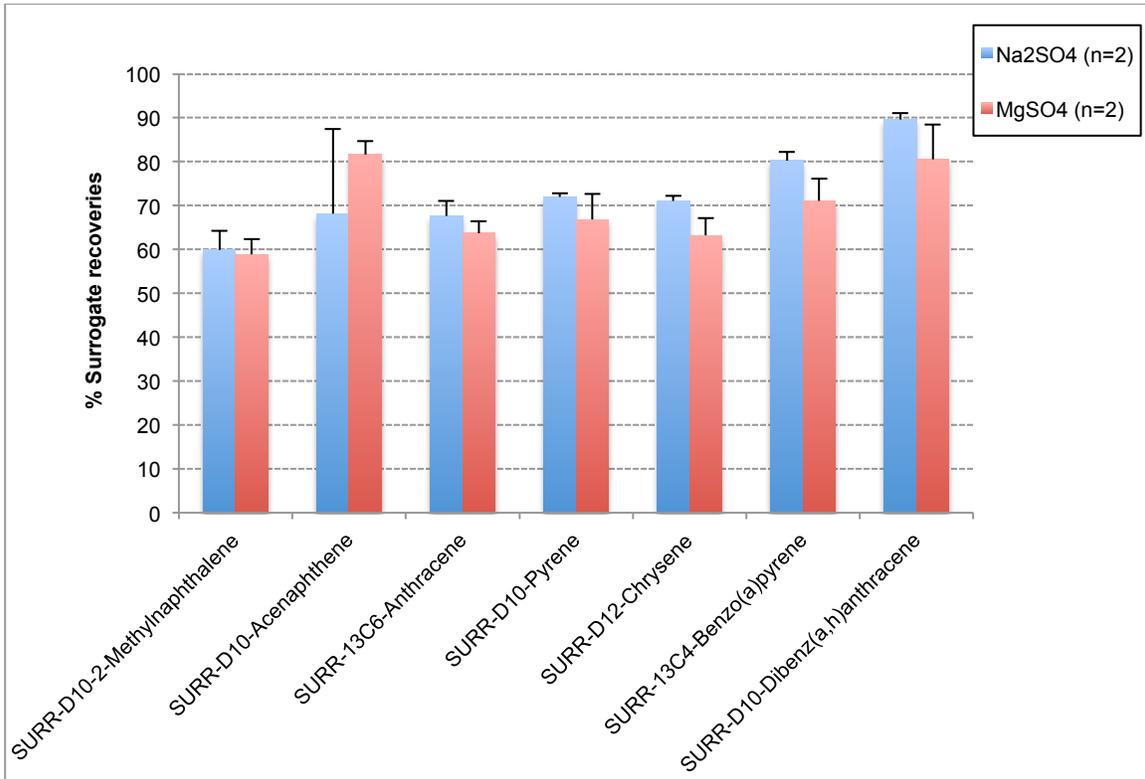




Figure 3.5: Cloutier et al

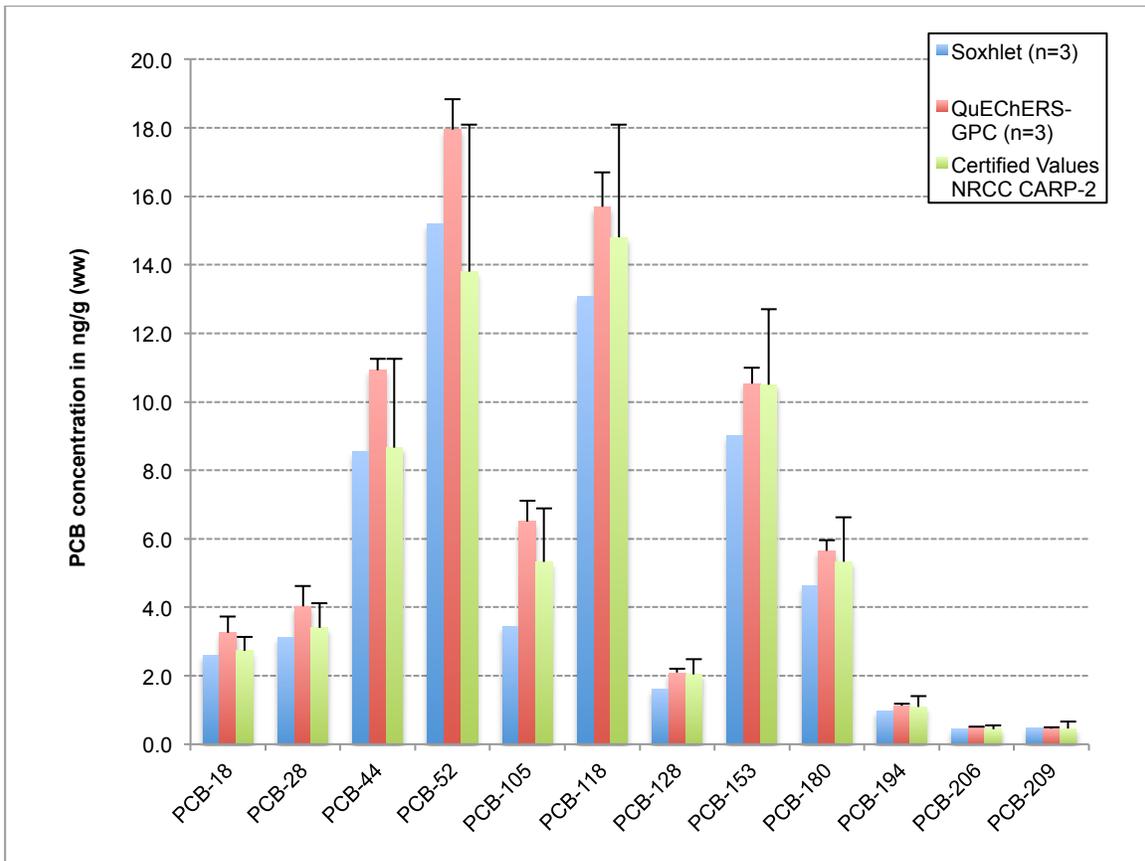
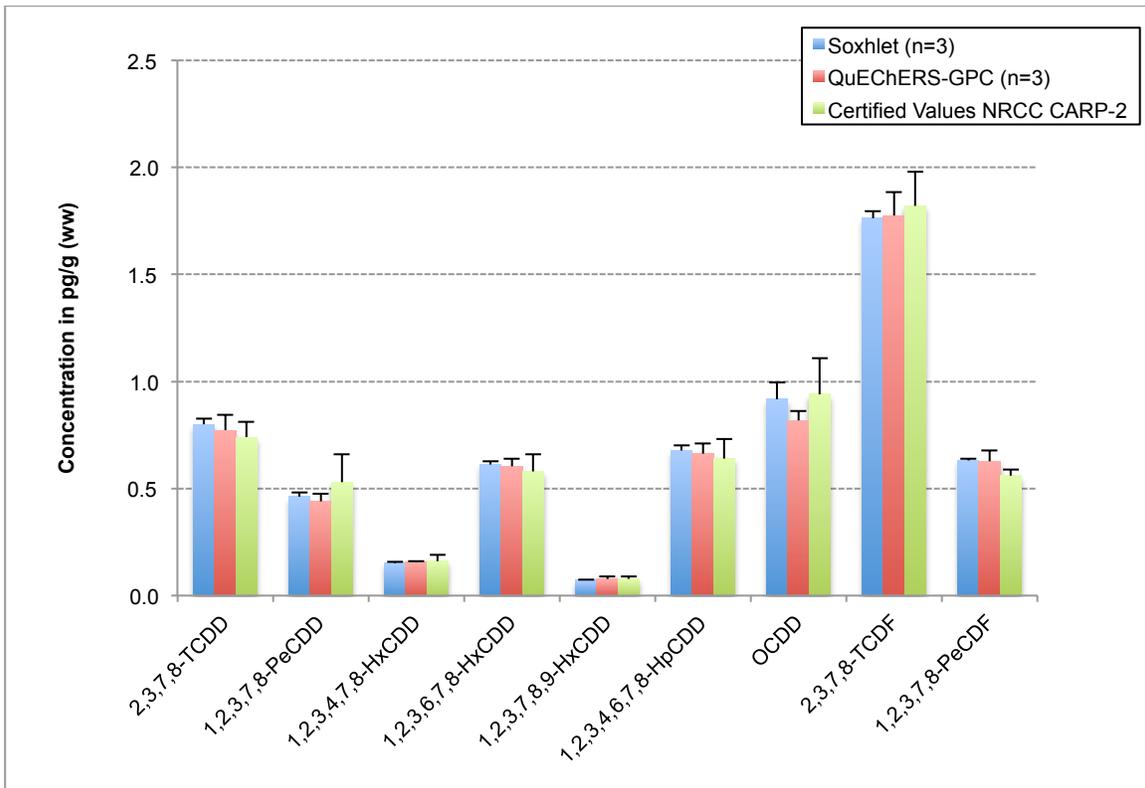




Figure 3.6: Cloutier et al



### 3.3.7 Supplementary data

Title:

*QuEChERS* extraction for multi-analysis of PCBs, PAHs, PBDEs and PCDD/Fs in biological samples.

Authors :

Cloutier, P.-L.<sup>1,2</sup> Fortin, F.<sup>1</sup> Groleau, P.E.<sup>1</sup> Brousseau, P.<sup>2</sup> Fournier, M.<sup>2</sup> Desrosiers, M.<sup>1\*</sup>

Affiliations :

<sup>1</sup> Centre d'expertise en analyses environnementales du Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Québec, Canada

<sup>2</sup> Institut national de la recherche scientifique – Institut Armand-Frappier, Laval, Canada

\*Corresponding author

Table S 1: Summarised results for the validation at low level fortified of PAHs in salmon (n=10).

Compounds	Spiking level (ng/g)	% Recovery	% RSD	MDL (ng/g)
SURR-D <sub>10</sub> -2-Methylnaphthalene	10.0	57.8%	4.8%	
SURR-D <sub>10</sub> -Acenaphthene	10.0	63.8%	6.7%	
SURR- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -Anthracene	10.0	71.8%	6.2%	
SURR-D <sub>10</sub> -Pyrene	10.0	77.0%	5.2%	
SURR-D <sub>12</sub> -Chrysene	10.0	80.2%	3.7%	
SURR- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> -Benzo(a)pyrene	10.0	73.5%	7.0%	
SURR-D <sub>10</sub> -Dibenz(a,h)anthracene	10.0	81.5%	6.1%	
Naphthalene	0.5	168.7%	8.6%	0.68
2-Methylnaphthalene	0.5	93.7%	7.0%	0.37
1-Methylnaphthalene	0.5	99.9%	4.8%	0.25
2-Chloronaphthalene	0.5	97.3%	6.3%	0.09
1-Chloronaphthalene	0.5	91.9%	11.2%	0.16
1,3-Dimethylnaphthalene	0.5	102.2%	10.0%	0.23
Acenaphthylene	0.5	113.6%	9.6%	0.31
Acenaphthene	0.5	132.6%	16.9%	0.34
2,3,5-Trimethylnaphthalene	0.5	94.7%	8.7%	0.19
Fluorene	0.5	85.5%	11.1%	0.30
Phenanthrene	0.5	91.0%	9.7%	0.39
Anthracene	0.5	98.4%	6.7%	0.14
Carbazole	0.5	111.4%	11.1%	0.19
Fluoranthene	0.5	90.3%	6.2%	0.12
Pyrene	0.5	87.2%	6.4%	0.13
2-Methylfluoranthene	0.5	101.5%	6.2%	0.10
Benzo(c)phenanthrene	0.5	96.9%	5.2%	0.08
Benzo(a)anthracene	0.5	96.8%	6.7%	0.10
Chrysene	0.5	99.8%	7.8%	0.12
3-Methylchrysene	0.5	105.0%	5.9%	0.09
2-Methylchrysene	0.5	101.5%	4.2%	0.06
6-Methylchrysene	0.5	93.2%	9.8%	0.14
5-Methylchrysene	0.5	104.6%	8.6%	0.13
4-Methylchrysene	0.5	107.3%	6.7%	0.11
1-Nitropyrene	0.5	99.8%	9.4%	0.14
Benzo(b)fluoranthene	0.5	112.2%	6.8%	0.11
Benzo(k)fluoranthene	0.5	110.3%	6.3%	0.10
Benzo(j)fluoranthene	0.5	99.8%	12.9%	0.19
7,12-Dimethylbenz(a)anthracene	0.5	108.0%	5.8%	0.10
Benzo(e)pyrene	0.5	88.2%	5.6%	0.09
Benzo(a)pyrene	0.5	101.4%	8.1%	0.12
Perylene	0.5	103.0%	7.8%	0.12

<b>Compounds</b>	<b>Spiking level (ng/g)</b>	<b>% Recovery</b>	<b>% RSD</b>	<b>MDL (ng/g)</b>
3-Methylcholanthrene	0.5	92.9%	3.8%	0.05
Dibenzo(a,j)anthracene	0.5	107.0%	10.7%	0.17
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.5	91.7%	6.9%	0.10
Dibenz(a,c)anthracene	0.5	102.3%	6.8%	0.10
Dibenz(a,h)anthracene	0.5	95.9%	12.1%	0.17
Benzo(g,h,i)perylene	0.5	94.4%	7.1%	0.10
Anthanthrene	0.5	72.1%	10.6%	0.12
Dibenzo(a,e)fluoranthene	0.5	93.3%	9.6%	0.13
Dibenzo(a,l)pyrene	0.5	97.3%	11.0%	0.16
Dibenzo(a,e)pyrene	0.5	95.1%	9.9%	0.14
Dibenzo(a,i)pyrene	0.5	81.3%	24.6%	0.30
Dibenzo(a,h)pyrene	0.5	85.1%	15.3%	0.20

Table S 2: Summarised results for the validation at low level fortified of PCBs in salmon (n=10).

Compounds	Spiking level (ng/g)	% Recovery	% RSD	MDL (ng/g)
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Tri#28	10.0	71.3%	19.0%	
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Tetra#52	10.0	83.9%	14.2%	
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Penta#111	10.0	82.2%	13.4%	
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Hexa#153	10.0	77.5%	13.6%	
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Hepta#178	10.0	86.8%	13.6%	
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Nona#208	10.0	78.9%	14.4%	
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Octa#194	10.0	71.2%	14.2%	
Iupac-Tri#18	0.16	95.3%	5.6%	0.026
Iupac-Tri#17	0.04	112.0%	6.6%	0.009
Iupac-Tri#31	0.12	92.1%	3.9%	0.014
Iupac-Tri#28	0.16	100.7%	6.6%	0.035
Iupac-Tri#33	0.16	90.8%	7.6%	0.036
Iupac-Tetra#52	0.16	96.7%	5.1%	0.028
Iupac-Tetra#49	0.16	94.9%	3.1%	0.016
Iupac-Tetra#44	0.16	107.1%	6.1%	0.031
Iupac-Tetra#74	0.16	81.9%	4.5%	0.019
Iupac-Tetra#70	0.16	82.8%	5.4%	0.024
Iupac-Penta#95	0.08	97.5%	2.9%	0.009
Iupac-Penta#101	0.16	97.9%	4.4%	0.028
Iupac-Penta#99	0.16	94.2%	4.2%	0.023
Iupac-Penta#87	0.16	103.2%	4.5%	0.022
Iupac-Penta#110	0.16	96.9%	3.4%	0.019
Iupac-Penta#82	0.04	106.0%	10.0%	0.013
Iupac-Hexa#151	0.16	106.3%	4.2%	0.023
Iupac-Hexa#149	0.16	99.7%	4.3%	0.027
Iupac-Penta#118	0.66	88.6%	5.4%	0.099
Iupac-Penta#105	0.66	62.5%	6.9%	0.085
Iupac-Hexa#153	0.16	92.5%	2.0%	0.014
Iupac-Hexa#132	0.08	91.3%	4.1%	0.011
Iupac-Hexa#138	0.16	98.6%	5.0%	0.034
Iupac-Hexa#158	0.04	94.8%	10.9%	0.012
Iupac-Hepta#187	0.16	96.2%	6.0%	0.033
Iupac-Hepta#183	0.16	99.8%	4.6%	0.022
Iupac-Hexa#128	0.16	114.9%	6.6%	0.036
Iupac-Hepta#177	0.16	96.1%	4.1%	0.019
Iupac-Hepta#171	0.16	93.2%	5.1%	0.023
Iupac-Hexa#156	0.66	92.6%	6.7%	0.122
Iupac-Hepta#180	0.66	92.8%	3.4%	0.066
Iupac-Hepta#191	0.16	93.9%	6.1%	0.028

<b>Compounds</b>	<b>Spiking level (ng/g)</b>	<b>% Recovery</b>	<b>% RSD</b>	<b>MDL (ng/g)</b>
Iupac-Hexa#169	0.66	97.9%	9.1%	0.176
Iupac-Hepta#170	0.66	99.2%	7.5%	0.147
Iupac-Octa#199	0.12	117.1%	5.9%	0.025
Iupac-Nona#208	0.16	97.0%	5.1%	0.024
Iupac-Octa#195	0.16	102.8%	7.4%	0.037
Iupac-Octa#194	0.16	101.1%	4.3%	0.021
Iupac-Octa#205	0.16	97.3%	7.8%	0.037
Iupac-Nona#206	0.16	95.8%	6.9%	0.032
Iupac-Deca#209	0.16	102.8%	4.4%	0.037

Table S 3: Summarised results for the validation at low level fortified of PBDEs in salmon (n=10).

Compounds	Spiking level (ng/g)	% Recovery	% RSD	MDL (ng/g)
SURR- <sup>13</sup> C-TRI-PBDE 28	10.0	58.4%	4.0%	
SURR- <sup>13</sup> C-TETRA-PBDE 47	10.0	72.1%	3.4%	
SURR- <sup>13</sup> C-PENTA-PBDE 100	10.0	68.0%	3.7%	
SURR- <sup>13</sup> C-HEXA-PBDE 153	10.0	79.5%	6.9%	
SURR- <sup>13</sup> C-HEPTA-PBDE 183	10.0	84.1%	10.2%	
SURR- <sup>13</sup> C-DECA-PBDE 209	10.0	60.7%	10.7%	
TRI-PBDE-17	0.15	87.8%	6.7%	0.026
TRI-PBDE-28	0.15	99.7%	7.4%	0.033
TETRA-PBDE 49	0.15	87.5%	12.7%	0.05
TETRA-PBDE 71	0.15	88.9%	14.9%	0.06
TETRA-PBDE 47	0.15	116.3%	8.7%	0.045
TETRA-PBDE 66	0.15	98.7%	11.6%	0.052
TETRA-PBDE 77	0.15	91.2%	6.5%	0.026
PENTA-PBDE 100	0.15	93.7%	6.5%	0.029
PENTA-PBDE 119	0.15	103.2%	6.1%	0.028
PENTA-PBDE 99	0.15	104.1%	5.9%	0.03
PENTA-PBDE 85	0.15	125.3%	15.3%	0.086
PENTA-PBDE 126	0.15	109.5%	10.5%	0.052
HEXA-PBDE 154	0.3	101.6%	12.6%	0.115
HEXA-PBDE 153	0.3	102.3%	7.7%	0.071
HEXA-PBDE 138	0.3	97.5%	9.9%	0.087
HEXA-PBDE 156	0.3	100.8%	16.2%	0.147
HEPTA-PBDE 184	0.3	93.3%	10.8%	0.091
HEPTA-PBDE 183	0.3	102.8%	12.6%	0.116
HEPTA-PBDE 191	0.3	98.2%	16.3%	0.144
OCTA-PBDE 197	0.3	140.0%	20.8%	0.263
OCTA-PBDE 196	0.3	132.8%	19.4%	0.231
NONA-PBDE 207	0.75	134.9%	15.3%	0.464
NONA-PBDE 206	0.75	94.4%	19.0%	0.403
DECA-PBDE 209	0.75	112.1%	25.8%	0.65

Table S 4: Summarised results for the validation at low level fortified of PCDD/Fs in salmon (n=10).

Compounds	Spiking level (pg/g)	% Recovery	% RSD	MDL (pg/g)
SURR- <sup>13</sup> C-2,3,7,8-TCDF	500	64.5%	11.3%	
SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDF	500	68.7%	10.6%	
SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	500	66.1%	10.8%	
SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	500	68.0%	10.9%	
SURR- <sup>13</sup> C-2,3,7,8-TCDD	500	67.6%	11.7%	
SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDD	500	71.7%	10.2%	
SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	200	68.8%	9.7%	
SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	500	72.1%	10.0%	
SURR- <sup>13</sup> C-OCDD	500	74.3%	9.6%	
2,3,7,8-TCDF	4.0	101.7%	5.8%	0.71
1,2,3,7,8-PeCDF	4.0	102.5%	4.0%	0.49
2,3,4,7,8-PeCDF	4.0	100.6%	4.5%	0.54
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4.0	96.7%	3.4%	0.4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4.0	98.1%	5.1%	0.6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	4.0	95.2%	4.4%	0.5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	4.0	98.5%	4.3%	0.51
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.0	106.9%	1.9%	0.25
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4.0	98.4%	3.8%	0.45
OCDF	8.0	95.2%	3.7%	0.84
2,3,7,8-TCDD	4.0	98.7%	5.0%	0.59
1,2,3,7,8-PeCDD	4.0	102.4%	5.6%	0.69
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.0	90.2%	5.4%	0.58
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.0	102.1%	6.1%	0.75
1,2,3,7,8,9-HxCDD	4.0	95.2%	7.2%	0.83
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4.0	105.1%	3.5%	0.44
OCDD	8.0	111.0%	4.2%	1.12

Table S 5: ANOVA results for BCPs in CARP-2 between Soxhlet and QuEChERS methods.

<b>Compound(s)</b>	<b>p values</b>
PCB-18	0.197
PCB-28	0.224
PCB-44	0.114
PCB-52	0.213
PCB-105*	0.008
PCB-118	0.268
PCB-128	0.104
PCB-153	0.283
PCB-180	0.261
PCB-194	0.395
PCB-206	0.513
PCB-209	0.639
Sum 12 PCBs	0.110
Sum 41 PCBs	0.113

Table S 6: ANOVA results for PCDD/Fs in CARP-2 between Soxhlet and QuEChERS methods.

Compound(s)	p values
2,3,7,8-TCDD	0.549
1,2,3,7,8-PeCDD	0.400
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.424
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.741
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.516
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.676
OCDD	0.134
2,3,7,8-TCDF	0.856
1,2,3,7,8-PeCDF	0.904
Sum 9 PCDD/Fs	0.505
Sum TEQs	0.507

4. Bioaccumulation of PCBs, PAHs and PBDEs in freshwater and marine mussels in Eastern Canada. *Journal of Science of Total Environment*. En préparation.



**Title:**

**Bioaccumulation of PCBs, PAHs and PBDEs in freshwater and marine mussels in Eastern Canada.**

**Authors :**

Cloutier, P.-L.<sup>1,2</sup> Fortin, F.<sup>1</sup> Groleau, P.E.<sup>1</sup> De Lafontaine, Y.<sup>3</sup> Brousseau, P.<sup>2</sup> Fournier, M.<sup>2</sup> Desrosiers, M.<sup>1\*</sup>

**Affiliations :**

<sup>1</sup> Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Québec, Canada

<sup>2</sup> Institut national de la recherche scientifique – Institut Armand-Frappier, Laval, Canada

<sup>3</sup> Institut Maurice-Lamontagne, Pêches et Océans Canada, Mont-Joli, Canada

\*Corresponding author

## **Abstract**

Mussels have been extensively used as sentinel organisms for the assessment of water quality in North America, Europa and Asia. In this study, mussels have been used as sentinel species for freshwater and marine water quality assessment in Eastern Canada, mostly from the Great Lakes area to the St. Lawrence River Gulf. Invasive *dreisseneidae* mussels (*Dreissena polymorpha*/ *Dreissena rostriformis bugensis*) were used in freshwaters and *Mytilus edulis* was used for marine sites. Concentration in mussel's tissues and biota sediment accumulation factors (BSAF) were evaluated for each bivalve's species. Size effects were taken into account for the bioaccumulation potential for the three models evaluated. Differences of bioaccumulation potential for PCBs and PBDEs were observed between both invasive *dreisseneidae* species, even if the morphology and physiology are quite similar. No significant differences were observed for PAHs. In this study, no size effects were observed for *dreisseneidae* and *mytilidae*. BSAF appears higher for *mytilidae* than for the *dreisseneidae*, although levels observed were higher for freshwater than marine sites due to nearby presence of heavily industrial and urbanization activities.

## **Keywords:**

PAHs, PCBs, PBDEs, biomonitoring, bioaccumulation, St. Lawrence River, *Dreissena polymorpha*, *Dreissena rostriformis bugensis*, *Mytilus edulis*

## 4.1 Introduction

Mussels have been extensively used as sentinel organisms for the assessment of water quality in North America and Europa (Baumard et al., 1999; Bergen et al., 1993; Binelli et al., 2006; O'Connor and Lauenstein, 2006). Their relative sedentarity, well distribution, high tolerance to chemical stress, low trophic level and their filter feeding behavior promote them as an interesting model for sentinels' organisms. The blue mussel (*Mytilus edulis*) is probably the model that have been the most used because of their abundance and covering and long monitoring program labelled US Mussel Watch that counted each year more than 300 coastal sites evaluated since 1986 in United States of America (USA) (Borja et al., 2008; O'Connor, 1998; O'Connor and Lauenstein, 2006). This monitoring program mostly evaluated lipophilic contaminants such as PCBs, PAHs, PCDD/Fs, chlorinated pesticides and few trace metals such as Pb, Hg and few others that are knew to be persistent (O'Connor, 1998; O'Connor and Lauenstein, 2006). In freshwater, the model mostly used in North America was the unionid mussels such as *Elliptio complanata*, but they remain not sparsy distributed as the *Mytillus* sp. in marine environment (Gagné, 2002; Gewurtz et al., 2002; Gewurtz et al., 2003; Renaud et al., 2004). For that reason, unionid mussels are mostly used in cages for active biomonitoring activities. The EU Water Framework Directive for continental waters recommend the utilization of biota matrix, such as mussels, for the assessment of lipophilic and bioaccumulative contaminants such as PCBs, PBDEs, PCDD/Fs and PAHs and heavy metals for biomonitoring programs (Besse et al., 2012)

Since the fast invasion of the Ponto-Caspian *dreisseneidae* mussels across North America and Europa due to maritime transport and water ballasts release, some studies were done using this model, especially in Italy (Binelli et al., 2001b; Binelli et al., 2008b; Binelli et al., 2006), France (Minier et al., 2006), Canada (Regoli et al., 2000; Renaud et al., 2004) and United States of America (O'Connor and Lauenstein, 2006). In North America, zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) were first observed in Lake St-Clair in the late 1980's, in the Great Lakes area in 1986 and in the St. Lawrence River in 1989 (Costan and de Lafontaine, 2000). Their densities in the St. Lawrence River remains important with more than 20 000 individuals per m<sup>2</sup>, although it's lower than the 100 000 to 300 000 individuals per m<sup>2</sup> that can be observed in the Great Lakes area due to the important water flow of the St. Lawrence River that transfer the larvae to the marine environment (Costan and de Lafontaine, 2000). *D. polymorpha* grew up extremely fast in North American freshwaters and are widely distributed until the apparition of the quagga mussels (*Dreissena rostrifomis bugensis*) that rapidly induced a species shift replacement in the North American freshwaters (Costan and de Lafontaine, 2000; Vanderploeg et al., 2002). As the shift replacement was total in the Great Lakes, both populations are still observed in the St. Lawrence River and tributaries, although *D. polymorpha* are mostly found in shallow waters and *D. bugensis* are mostly found in deeper and colder waters (Jones and Ricciardi, 2005; Ricciardi and Whoriskey, 2004). Both species have exceptional tolerance for chemical stresses and can does live and grow near heavily contaminated sites. They easily accumulate contaminants as the blue mussel due to their high filter feeding properties.

Some studies have already performed with *D. polymorpha* as a sentinel organisms due to these interesting ecological and biological parameters for water quality assessment in Europa (Bervoets et al., 2006; Binelli et al., 2001a; Binelli et al., 2008b; Binelli et al., 2006; Sures et al., 1999), in United States of America (Blackwell et al., 2013; Kwon et al., 2006) and Canada (Gagné, 2002; Kwan et al., 2003). All these previous works on mostly focusing on metal contamination and lipophilic compounds such as PCBs, PBDEs, organochlorinated pesticides and PAHs. To our knowledge, only few studies were done for lipophilic organic contaminants with the *D. bugensis* (Johns, 2011; Richman and Somers, 2005; Richman and Somers, 2010; Schafer et al., 2012). This specie was also relevant to water quality assessment due to the species shift of *D. polymorpha* by *D. bugensis* observed in North America (Costan and de Lafontaine, 2000; Ricciardi and Whoriskey, 2004) and Europa (Aldridge et al., 2014; Marescaux and Van Doninck, 2013; Marescaux et al., 2016; Paulus et al., 2014) in many of freshwaters rivers and lakes.

This paper presents an application of *Dreisseneidae* and the *Mytilidae* for the assessment and characterization of water quality in Eastern Canada for PCBs, PAHs and PBDEs. The objective of this study were: 1) the evaluation of PCBs and PBDEs concentrations across 16 sites from different regions in Eastern Canada; 2) the comparison of the levels observed for these contaminants and their profile to identify similarities and differences in anthropogenic contamination sources; 3) the evaluation of bioaccumulation potential for PCBs, PAHs and PBDEs in mussels from surface sediment in freshwaters and marine waters sites for selected site; 4) the evaluation of bioaccumulation differences between both *dreisseneidae* present in freshwaters in the St. Lawrence River (*Dreissena polymorpha*/*Dreissena rostriformis bugensis*) both populations are mixed in the St. Lawrence River at different levels, that might impacted the ruggedness for the use of *dreisseneidae* for chemical evaluation of water quality if there is bioaccumulation potential differences; 5) The evaluation of size effect for the bioaccumulation of PCBs, PAHs and PBDEs in mussels for freshwaters and marine waters; and 6) the evaluation of chemical burden fingerprinting for PCBs, PAHs and PBDEs to evaluate anthropogenic sources of contamination and understanding of the differences between surface sediments and accumulated levels due to absorption, metabolization, degradation and excretion process.

## 4.2 Materials and methods

PCBs and PBDEs bioaccumulation measured in 2013 and 2014 were obtained using two different analytical approaches. The first year of sampling allowed to overview chemical body burden for the determination of particularly interesting sites for extended characterization and the evaluation of bioaccumulation potential of the freshwater and marine mussels. For these reasons and to ensure sufficient tissues material to perform chemical analyses for Soxhlet methodology in 2013, the evaluation of chemical body burden for PCBs and PBDEs in freshwater mussels were performed on mixed species found, as *Dreissena polymorpha* and *Dreissena rostriformis bugensis* and only one size class were analysed, such as the 20-25 mm that correspond to an average of 2 year old mussels. The 20-25 mm class was also the most abundant size-class for every site and ensure sufficient tissue material for the performance of the chemical analyses for the

overview purpose. Species differences were assumed to be negligible for bioaccumulation potential and have been evaluated on the second sampling year due to insufficient material tissue for both species for the Soxhlet methodology. The use of an homogenous size class populations (20-25 mm) across the sites allow to counter size effect bias for the overview purpose and have been investigated afterwards on site of interest. On specific sites, surface sediments and mussels have been sampled and allowed the calculation of Biota Sediment Accumulation Factors (BSAF) for PCBs, PAHs and PBDEs and fingerprinting characterization and comparison for a better understanding of exposition levels, absorption, biotransformation and persistency.

Between sampling year, methodological improvement have been performed to enable lower sample weight necessary for chemical evaluation and include the evaluation of PAHs for specific site bioaccumulation purpose (Cloutier et al., 2014). New methodology have been validated and compared for a certified material (CRM) furnished by the NRCC, and no significant differences have been found. Sample preparation procedural differences were found between both sampling year (e. g. freeze-drying, non-destructive purifications) and were due to the new methodology and the inclusion of PAHs in chemical evaluation. Even differences in procedural preparation, results for methodology comparison did not show significant differences in the results obtained and that both methodology are equivalent (Cloutier et al., 2016).

#### 4.2.1 Mussels sampling across Canada

St. Lawrence River covers 470 000 km<sup>2</sup> (Frenette et al., 1989), and a total of 720 000 km<sup>2</sup> when if it's combined with the Great Lakes area. A watershed area of 1 610 100 km<sup>2</sup> making them one of the biggest and more important hydrographic area with 25% of the world reserve of freshwaters (Environnement Canada, 2013; Frenette et al., 1989; Masson et al., 2010).

In this study, freshwaters sites are located in the Lake Erie and the St. Lawrence River. On the other hand, marine sites are located in the estuarine through Gulf section of the St. Lawrence River and in a Northern Canadian Arctic site nearby Kuujjuaq (Figure 4.1).

From upstream to downstream, three freshwater regions were sampled in 2013: Lake Erie (Turkey Point, Lac Erie 879 and Port Colburne), Montreal area (Pointe-des-Cascades, Montreal harbour, Nautic Club of Longueuil and Quebec City area (Louise Basin and Nautic Club of Lévy). Four sites were sampled also in 2014 (Pointe-des-Cascades, Nautic Club of Longueuil, Louise Basin and Nautic Club of Lévy) (Figure 4.1).

In 2013, Marine sample sites were mainly located in St. Lawrence Gulf area particularly in the Des Chaleurs Bay (Black Point, and Belledune), the Prince Edward Island (Charlottetown and St-Peter's Bay). Another sampling site was located in Northern Canadian Arctic area nearby Kuujjuaq. In 2014, sampling sites were located in the St. Lawrence River estuarine (Rimouski harbour and Mitis Bay) and the Gulf area (Îles de la Madeleine) (Figure 4.1).

#### 4.2.2 Surface sediment sampling

Surface sediments were sampled with an Ekman grab, and only the first 5 cm was taken and been stored in amber bottle with prerinsed aluminium foil with methylene chloride as cover and closed with a screw cap. All sediment samples have been stored in a freezer (T=-20°C) until chemical analysis for around 6 months.

#### 4.2.3 Sample preparation and homogenization

After sampling, mussels were depurated in natural or dechlorinated tap water for freshwaters mussels and with synthetic marine water for the blue mussel. Biometric measurements, such as length (mm), width (mm), total organism weight (g) and soft tissues weight (g) were measured for all organisms. All samples of depurated mussels have been stored in a freezer (T=-20°C) until chemical analysis.

Laboratory instrument were cleaned between each samples with deionized water, Extran© and rinsed three times with acetone, *n*-hexanes and methylene chloride to ensure no cross contamination. Chemicals were ACS grade and solvents were pesticide residue analysis grade and were provided by Fisher Scientific.

##### 4.2.3.1 Surface sediments

A part of the surface sediment have been air-dried in a petri glasses under the hood for 3 days, transferred in Nalgene® bottles and been kept in the freezer (T=-20°C) until chemical analyses.

##### 4.2.3.2 Freshwaters mussels

Samples were divided by species (*D. polymorpha* vs *D. bugensis*) and size class, such as 15-20 mm, 20-25 mm and >25 mm. Species identification was performed using information provided by Environment Canada and the works of Domm and *al.* (1993) and May and *al.* (1992). In 2013, only the 20-25 mm class was used and each mussel was dissected and their soft tissues were pooled and freeze-dried for 48 hours at -30°C. Homogenization was performed on dried samples with a mortar and a pestle and samples were stored in a freezer (T= -20°C) until chemical analyses.

Each sample were divided by species and size class as 15-20 mm, 20-25 mm and >25 mm. Ten to fifteen individual mussel were dissected and their soft tissues were pooled in a 50 mL polypropylene tube for the further extraction and were stored in a freezer (T= -20°C). Homogenization was performed during extraction process with a Polytron® grinder. Lipid content was recorded for each pooled sample during the extraction process.

##### 4.2.3.3 Marine waters mussels

Individual mussels (mainly 10 to 25 per sites) were dissected and the soft tissues were pooled in an amber glass container and freeze-dried for 48 hours at -30°C.

Homogenization was performed on dried samples with a mortar and a pestle and samples were stored in a freezer until chemical analyses (T= -20°C).

For the three sites visited in 2014, mussels samples were divided by size-class as <50mm and >50 mm. As performed in 2013, all individuals were dissected and the soft tissues were pooled in a 250 mL Nalgene® bottle, homogenate with a Polytron® grinder and stored in a freezer (T = -20°C) until chemical analyses.

#### 4.2.4 Chemical analyses

For 2013 freeze-dried samples extraction were performed overnight in a soxhlet apparatus with toluene (350 mL), transferred in *n*-hexanes and cleaned with concentrated sulphuric acid (6 mL of *n*-hexanes for 15 mL of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Extracts were then purified on a multi-layer silica column (0.75 g 10 % w/w AgNO<sub>3</sub>, 1g 1M 33% w/w NaOH, 4 g 44% w/w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5 g silica gel between each layer) with 65 mL of *n*-hexanes:methylene chloride (98:2, v/v). Extracts were finally purified and fractionated on an alumina oxide column (50 g) for PCBs and PBDEs. Extracts were concentrated to 0.5 mL and injected separately on GC-EI-HRMS for instrumental analysis (PCBs and PBDEs). A CRM (CARP-2) furnished by the National Research Council Canada (NRCC) and blank method were performed for each batch of 10 samples.

For 2014 samples, extractions were performed on fresh tissues for mussels and on < 2 mm particle for dried surface sediment. Extractions were performed in a 50 mL polypropylene tube by *QuEChERS* extraction (*Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged and Safe*) with 10 mL of ethyl acetate. Solvent partitioning was then performed with 4 g of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 2 g of NaCl, handshakes for 1 min and centrifuged for 15 min at 3500 rpm (2200 g) (Cloutier et al., 2016). Organic phase was taken, 10 mL of ethyl acetate was added, handshakes for 1 min and centrifuged for 15 min at 3500 rpm (2200 g). Combined extracts were concentrated, transferred in pure methylene chloride and purified by Gel Permeation Chromatography (GPC) on a HP 1100 HPLC system equipped with a Phenomenex Phenogel 5µ 100Å (350mm x 22mm) and eluted for 30 min at 5mL/min (Cloutier et al., 2014). Extracts were purified with 20 mL of *n*-hexanes: methylene chloride (3:1, v/v) on a 2g silica gel column (2% of H<sub>2</sub>O) and concentrated to 0.5 mL combined for PCBs, PAHs and PBDEs. PCBs, PAHs and PBDEs were then injected separately on GC-EI-HRMS for instrumental analysis. A CRM (CARP-2) furnished by the National Research Council Canada (NRCC), a spiked blank salmon with PCBs, PBDEs and PAHs and a blank method were performed for each batch of 10 samples.

IUPAC PCBs list included 41 congeners with as listed below: 18, 17, 31, 28, 33, 52, 49, 44, 74, 70, 95, 101, 99, 87, 110, 82, 151, 149, 118, 105, 153, 132, 138, 158, 187, 183, 128, 177, 171, 156, 180, 191, 169, 170, 199, 208, 195, 194, 205, 206 and 209. <sup>13</sup>C-PCB47, <sup>13</sup>C-PCB101, <sup>13</sup>C-PCB170 and <sup>13</sup>C-PCB209 were used as injection standards and <sup>13</sup>C-PCB28, <sup>13</sup>C-PCB52, <sup>13</sup>C-PCB111, <sup>13</sup>C-PCB153, <sup>13</sup>C-PCB178, <sup>13</sup>C-PCB208 and <sup>13</sup>C-PCB194 as recovery standards.

IUPAC PBDEs list included 19 congeners with as listed below: 17, 28, 49, 71, 47, 66, 77, 100, 119, 99, 85, 126, 154, 153, 138, 156, 184, 183 and 191. <sup>13</sup>C-BDE77, <sup>13</sup>C-BDE99,

<sup>13</sup>C-BDE154 and were used as injection standards and <sup>13</sup>C-BDE28, <sup>13</sup>C-BDE47, <sup>13</sup>C-BDE100, <sup>13</sup>C-BDE153, <sup>13</sup>C-BDE183 and as recovery standards.

PAHs list included 41 PAHs and alkylated PAHs as listed below: naphthalene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, 2-chloronaphthalene, 1-chloronaphthalene, 1,3-dimethylnaphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, 2,3,5-trimethylnaphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene, carbazole, fluoranthene, pyrene, 2-methylfluoranthene, benzo(c)phenanthrene, benzo(a)anthracene, chrysene, 3-methylchrysene, 2-methylchrysene, 6-methylchrysene, 5-methylchrysene, 4-methylchrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(j)fluoranthene, 7,12-dimethylbenz(a)anthracene, 3-methylcholanthrene, dibenzo(a,j)anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenz(a,c)anthracene, dibenz(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, anthanthrene, dibenzo(a,e)fluoranthene, dibenzo(a,l)pyrene, coronene, dibenzo(a,e)pyrene, dibenzo(a,i)pyrene and dibenzo(a,h)pyrene. D<sub>8</sub>-naphthalene, D<sub>8</sub>-acenaphthylene, D<sub>10</sub>-phenanthrene, D<sub>10</sub>-fluoranthene, D<sub>12</sub>-benzo(a)anthracene, D<sub>12</sub>-benzo(e)pyrene and D<sub>12</sub>-benzo(g,h,i)perylene were used as injection standards and D<sub>10</sub>-2-methylnaphthalene, D<sub>10</sub>-acenaphthene, <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-anthracene, D<sub>10</sub>-pyrene, D<sub>12</sub>-chrysene, <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-benzo(a)pyrene and D<sub>10</sub>-dibenz(a,h)anthracene were used as recovery standards.

#### 4.2.5 Interpretation of results and statistics

A first condition index (CI1) for each individual mussels was calculated as the soft tissue weight/total weight (Table 4.1) and a second one as the total weight/length (CI2).

Individual congeners were expressed as <MDL when it occurred and as the MDL for statistics if necessary (MDL corresponds to a S/N>3). Statistics and comparison for summation of 41 PCBs, 41 PAHs and 19 PBDEs, undetected values were expressed as 0 when all individuals were undetected and reported as undected (ND) in tables (S/N<3). Due to low level of lipid found as shown in Table 4.1, results for PCBs, PBDEs and PAHs were expressed as wet weight and not on a lipid basis to do not influence the results and induce significant differences only due to analytical method variability of the lipid content.

Relative composition were calculated by halogenation levels of the congeners for PCBs (homologs groups: Cl<sub>3</sub>-PCB, Cl<sub>4</sub>-PCB, Cl<sub>5</sub>-PCB, Cl<sub>6</sub>-PCB, Cl<sub>7</sub>-PCB, Cl<sub>8</sub>-PCB, Cl<sub>9</sub>-PCB and Cl<sub>10</sub>-PCB) (Figure 4.2 and Figure 4.4). PAHs levels compared were compared by their composition of 2-3 rings PAHs, 4 rings PAHs, 5-6 rings PAHs and alkylated PAHs (Figure 4.3 and Figure 4.5). PAHs ratio, as phenanthrene/anthracene (PH/AN) and fluoranthene/pyrene (FL/PY) were calculated and compared for accumulated levels and these ones found in surface sediments. Low molecular weight (LMW) used for diagnostic ratio comprised the summation of phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), pyrene (Pyr) and fluoranthene (Flt) (Soclo, Garrigues *et al.* 2000). High molecular weight (HMW) used for diagnostic ratio comprised the summation of benzo[a]anthracene (BaA), chrysene (Chry), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BbK), benzo[a]pyrene (BaP), benzo[e]pyrene (BeP), perylene (Per), dibenzo[a,h]anthracene (DbaH), benzo[*P*az, #386]perylene (BghiP) and indeno[1,2,3-cd]pyrene (Ind) (Soclo, Garrigues *et al.* 2000).

No relative comparison were assessed for PBDEs, due to similar profiles and small differences, mostly composed of BDE-47, -49, -99, -100, -153, -154 and -183. Results were also evaluated by multi variables statistic analysis to compare and evaluate similarities and differences. No significant results of grouping were found by multi variables statistics to explain similarities and differences of anthropogenic contamination.

Statistical analyses were performed for freshwaters sites and marine sites by non-parametric Spearman statistical test for bioaccumulated contaminants (PCBs, PAHs and PBDEs), contaminants in surface sediments, condition index (CI1 and CI2) and biometric values (length, total weight and tissue weight). Condition index and biometric values were evaluated for each individual for statistical evaluation, although for their comparison with contaminants, the mean value of biometric measures and condition index were taken for a pooled sample. Statistical correlation for condition index and bioaccumulation of the PCBs, PAHs and the PBDEs were evaluated for size-class by non-parametric Spearman statistical test. Non-parametric spearman statistical did not found any significant correlation between length and contaminants for both freshwaters and marine waters sites, allowing evaluation of different size class to be used as replicates for same specie for a selected site.

Difference between *Dreissena* species were performed by non-parametric Wilcoxon/Kruskal-Wallis statistical test and for the 4 separated site for the freshwaters sites.

## 4.3 Results

### 4.3.1 Sediment contamination

Levels of pollutants in surface sediments (PCBs, PBDEs and PAHs) are higher for freshwaters sites than marine sites. The freshwater area Nautic Club of Longueuil and Louise Basin were the most contaminated sites for PCBs, PAHs and PBDEs ( $\sum_{41}\text{PCBs}=37.2$  ng/g,  $\sum_{19}\text{PBDEs}=7.40$  ng/g,  $\sum_{41}\text{PAHs}=2522$  ng/g dw;  $\sum_{41}\text{PCBs}=18.0$  ng/g,  $\sum_{19}\text{PBDEs}=3.66$  ng/g,  $\sum_{41}\text{PAHs}=1100$  ng/g dw respectively; Table 4.2) and Pointe-des-Cascades the lowest one ( $\sum_{41}\text{PCBs}=6.66$  ng/g,  $\sum_{19}\text{PBDEs}=0.44$  ng/g,  $\sum_{41}\text{PAHs}=437$  ng/g dw; Table 4.2). PAHs levels in surface sediment for freshwater area were dominated by high molecular weight (HMW; 4-6 rings) followed by low molecular weight (LMW; 2-3 rings) and alkylated PAHs. The surface sediments present similar relative composition of PAHs (Table 4.3) for all freshwater sites. Most of the 41 PAHs were found in surface sediments and PAHs ratio, as phenanthrance/anthracene (PH/AN) were ranging from Nautic Club of Levy (PH/AN=3.83) to Pointe-des-Cascades (PH/AN=9.43), as observed for fluoranthene/pyrene (FL/PY ranging from 1.07 to 1.32) (Figure 4.3). LMW/HMW diagnostic ratios for surface sediments evaluated are all under 1.

For marine area, only two sites are located in the St. Lawrence estuarine (Rimouski and Mitis Bay) were evaluated for surface sediments. Results showed higher levels of PCBs for Rimouski than Mitis Bay ( $\sum_{41}\text{PCBs}=0.67$  ng/g dw; Table 4.5), although PAHs were higher for Mitis Bay than Rimouski ( $\sum_{41}\text{PAHs}=2.83$  ng/g dw; Table 4.5).  $\sum_{19}\text{PBDEs}$

concentration were under detection limit for Mitis Bay and we observed 0.01 ng/g dw for Rimouski. In surface sediment, we observed different pattern of PAHs in both sites with similar composition of 2-3 rings PAHs (26%), 4 rings PAHs (31%) and 5-6 rings (26%) PAHs for Mitis bay, although Rimouski was dominated by 4 rings (37%) and 2-3 rings (37%) followed by 5-6 rings (15%) PAHs (Figure 4.5). PAHs ratio, as phenanthrance/anthracene (PH/AN) were similar for both sites (Mitis Bay: 3.31; Rimouski: 4.01) as observed for fluoranthene/pyrene (Mitis Bay: 0.97; Rimouski: 1.06; Table 4.3). LMW/HMW diagnostic ratios for surface sediments in marine site are all over 1 (Rimouski: 3.71; Mitis Bay: 1.09; Table 4.3), which reflect the pattern differences observed earlier, that were not reflected by other diagnostic ratios.

#### 4.3.2 Bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAH by *Dreissena* sp.

##### 4.3.2.1 Dreissenidae's population and condition index (CI)

Results showed that *Dreissena rostriformis bugensis* was the most abundant *dreissenidae* specie for the 8 sites, except in 2014 for the Lévy Nautic Club (See Table 4.1). *Dreissena polymorpha* was absent in the lake Erie sites and was only find in the freshwaters sites of the St. Lawrence River. Mussel's condition index (CI1), as the ratio of soft tissues weight/total weight, seems to be higher in the St. Lawrence River than in the lake Erie. The site with the lowest condition index was the lake Erie 879 (CI = 0.25 +/- 0.04), with a sampling deeper (60 m) than all other sampled site (0.5 m), although condition index for St. Lawrence River can be higher as 0.43 (Louise Basin and Nautic Club of Lévy) even they are located near of industrial activities, wastewaters and, runoff waters in urbanised areas.

##### 4.3.2.2 PCBs bioaccumulation by *dreissena* sp.

Highest accumulation levels for  $\Sigma_{41}$ PCBs reached for *Dreissena* sp. (Table 4.2) were found in Montreal Harbour (39.7 ng/g ww; Table 4.2), followed by the Longueuil Nautic Club (28.1 ng/g ww; Table 4.2) and the Louise Basin in Quebec city (21.5 ng/g ww; Table 4.2).  $\Sigma_{41}$ PCBs levels for the three sites in the lake Erie were lower than the urban area of Montreal and Quebec City ( $\Sigma_{41}$ PCBs ranging from 4.8 ng/g (Turkey Point) to 13.7 ng/g ww (Erie Lake 879); Table 4.2). Pointe-des-Cascades was found to be the lowest contaminated site for PCBs in the St. Lawrence River in the freshwater section evaluated for the project ( $\Sigma_{41}$ PCBs=5.4 ng/g ww; Table 4.2).

Relative homolog group's distribution of PCBs as shown in Figure 4.2 allows to overview differences in PCBs accumulation levels for the 8 sites evaluated in this study. Their comparison across the sites allow the exhibition of differences and similarities due to different anthropogenic source of contamination for PCBs. Interesting differences were observed for the PCB distribution of the homologs groups on both shore of the St. Lawrence River in the Montreal urban area, PCBs in Montreal Harbour area were mainly constituted of hexa-chlorinated PCB (37%) although, levels for Nautic Club of Longueuil were mainly constituted by *penta*-chlorinated PCB (38%) and *tetra*-chlorinated PCB (15%) (Figure 4.2). The same observation occurred for the Quebec City urban area, where PCBs in Louise Basin were mainly constituted of 44 % of *hexa*-chlorinated PCB

and Nautic Club of Lévy of *penta*-chlorinated PCB (31%) and *hexa*-chlorinated PCB (32%) (Figure 4.2).

In 2014, the accumulation levels of PCBs for 4 sites were separated *Dreissena sp.*, such as *Dreissena polymorpha* and *Dreissena rostriformis bugensis* and showed a similar relative composition of PCBs homologs groups, but higher concentration in *penta*-, *hexa*- and *hepta*-chlorinated PCBs than surface sediment (Figure 4.2), which is found enriched in *tri*- and *tetra*-chlorinated PCBs than *penta*- and *hexa*-chlorinated PCBs.

#### 4.3.2.3 PBDEs bioaccumulation by *dreissena sp.*

The most  $\sum_{19}$ PBDEs contaminated sites were Turkey Point in the lake Erie (2.54 ng/g ww), Nautic Club of Longueuil (5.20 ng/g ww) and Nautic Club of Lévy (2.40 ng/g ww; Table 4.2). Pointe-des-Cascades remains the lowest contaminated site for the  $\sum_{19}$ PBDEs evaluated for the freshwater section of the St. Lawrence River as observed for the  $\Sigma_{41}$ PCBs, and even lower than the lowest contaminated site located in the Erie Lake (Erie Lake 879:  $\sum_{19}$ PBDEs=0.09 g/g ww; Table 4.2).

BDE-28, -47, -49, -66, -99, -100, -153, -154, -183 and -184 have been accumulated in mussels for freshwaters, although BDE-17, -28, -47, -49, -66, -85, -99, -100, -153, -154, -183 and -184 have been found in surface sediments.

#### 4.3.2.4 PAHs bioaccumulation by *dreissena sp.*

Levels of PAHs measured in *dreissenidae* mussels are 100 to 150 lower than the ones reported in surface sediments (Table 4.2). Louise Basin located near of the Quebec city harbour, was the highest accumulated levels of PAHs in mussels ( $11.06 \pm 1.79$  ng/g ww and  $16.97 \pm 4.44$  ng/g ww for *D. polymorpha* and *D. bugensis* respectively; Table 4.2), followed by Nautic Club of Longueuil ( $10.74 \pm 2.41$  ng/g ww and  $13.83 \pm 1.11$  ng/g ww for *D. polymorpha* and *D. bugensis* respectively; Table 4.2). Pointe-des-Cascades, remains the lowest contaminated sites as observed for PCBs and PBDEs in 2013 and 2014 with accumulated levels of PAHs ( $5.76 \pm 1.16$  ng/g ww and  $3.86 \pm 0.36$  ng/g ww for *D. polymorpha* and *D. bugensis* respectively; Table 4.2).

Differences of PAH body burden accumulated in freshwaters mussels across the sites. PAHs found present and accumulated in *dreissenidae* were: naphthalene, fluorene, phenanthrene, pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene, perylene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo[g,h,i]pyrene, acenaphthene, benzo[c]phenanthrene, benzo[a]anthracene and carbazole. Chrysene is found only in the Montreal City area, although acenaphthylene and anthracene are only found in the Quebec City area. Alkyl PAHs such as 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, 2-methylfluoranthene, 3-methylchrysene, 2-methylchrysene are detected in mussels in the four evaluated sites and 6-methylchrysene and 1,3-dimethylnaphthalene are present for the area of Quebec City only. 2,3,5-trimethylnaphthalene is present for the sites of the Quebec City urban area and in Pointe-des-Cascades.

As observed for the PAH composition, relative compositions of PAHs found accumulated in *dreissenidae* were different for the four sites evaluated. Pointe-des-Cascades was mainly constituted of 2-3 rings PAHs (~50%), followed by Nautic Club of Lévy that present equal constitution of 2-3 rings (~30%), 4 rings (~30%) and 5-6 rings PAHs (~25%). Similar composition for PAHs was observed for Nautic Club of Longueuil and Bassin Louise that are mainly constituted of 4 rings PAHs (~35-40%) (Figure 4.3). Proportion of alkyl substituted PAHs bioaccumulated in freshwaters mussel's remains similar for all sites and only small differences between *dreissenidae* sp. are observed and might be due to low level of detection (Figure 4.3).

#### 4.3.2.5 Relationships among contaminants

Nonparametric Spearman statistical test showed that bioaccumulated pollutants ( $\sum_{41}$ PCBs,  $\sum_{19}$ PBDEs and  $\sum_{41}$ PAHs) are significantly related in freshwaters sites ( $0.65 \geq r \leq 0.88$ ;  $p < 0.01$ ). PAHs were more correlated to PCBs ( $r = 0.88$ ;  $p < 0.0001$ ), than PBDEs ( $r = 0.67$ ;  $p = 0.0005$ ), and PCBs and PBDEs are also correlated (2013:  $r = 0.65$ ;  $p < 0.0001$  and 2014:  $r = 0.83$ ;  $p < 0.0001$ ).

Condition indexes (CI1 and CI2) were correlated ( $r = 0.63$ ;  $p < 0.0001$ ) and also correlated with biometric values (length, total weight and tissue weight) for both sampling year ( $0.33 \geq r \leq 0.99$ ; mean = 0.71;  $p < 0.0001$ ). Measurements taken in 2014 showed correlations between PCBs and PBDEs and CI1 ( $\sum_{41}$ PCBs:  $r = 0.54$ ;  $p = 0.0082$  and  $\sum_{19}$ PBDEs:  $r = 0.46$ ;  $p = 0.0272$ ); no correlation were found with CI2 ( $p > 0.05$ ). However, CI1 is not correlated to bioaccumulation levels of PCBs and PBDEs for both years and can not allow explanation of the low condition index for the lake Erie 879 station and the appearance of unhealthy mussels individuals ( $\sum_{41}$ PCBs = 7.4 ng/g ww;  $\sum_{19}$ PBDEs = 0.09 ng/g ww; Table 4.1 and Table 4.2).

Water content (%) and lipids (%) seems to be relatively constant between 80 and 90% and from less than 1 to 2% respectively and were not found to be significantly link with bioaccumulated pollutants, biometric values and condition index, showing no real interest for the interpretation of the results obtained (Table 4.1 and Table 4.6).

#### 4.3.2.6 Influence of the body size on bioaccumulation

The influence of body size was evaluated for three-size class (15-20 mm, 20-25 mm and >25 mm) for divided *dreissenidae* specie for the four specific freshwaters sites in 2014. Results did not reveal any statistical effect for the bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAHs ( $p > 0.2$ ; Table 4.6).

#### 4.3.2.7 Inter-species differences for *dreissenidae*

Comparison for PCBs and PBDEs by non-parametric Wilcoxon / Kruskal-Wallis statistical test showed significant differences between *D. polymorpha* and *D. bugensis* when considering all sites ( $\sum_{41}$ PCB:  $p = 0.0081$ ;  $\sum_{19}$ PBDE:  $p = 0.0066$ ), although no difference for PAHs has been observed ( $\sum_{41}$ PAHs:  $p > 0.2$ ; Table 4.4). This tendency

was observed for the three contaminated sites in freshwaters sites, although Pointe-des-Cascades, considered as the less polluted one did not show significant differences for all the pollutants (Table 4.4).

### 4.3.3 Bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAHs by *Mytilus edulis* in marine waters

#### 4.3.3.1 PCBs bioaccumulation by *Mytilus edulis*

Estuarine of the St. Lawrence River and Des Chaleurs Bay were the most contaminated sites for  $\Sigma_{41}$ PCBs in marine waters, although levels were considerably lower than the one reported for freshwaters mussels (3 to 10 fold). St. Lawrence Gulf and Kuujjuaq located in the Canadian Arctic were as expected found with lower levels of  $\Sigma_{41}$ PCBs. Rimouski and Belledune were found with the highest levels of  $\Sigma_{41}$ PCBs (Rimouski:  $\Sigma_{41}$ PCBs=2.43  $\pm$  0.28 ng/g ww; Belledune:  $\Sigma_{41}$ PCBs=2.86 ng/g ww; Table 4.5) and were located near of actual or past industrial activities, in the estuarine of the St. Lawrence River or the Chaleur Bay. Relative composition of the homologs groups of PCBs were different for both sites, Rimouski, mostly found with *penta*- (39%) and *hexa*-PCB (41%) although Belledune, is singular compared to other waters sites and mainly constituted with *tri*- (19%), *tetra*- (33%) and *penta*-PCB (29%) (Figure 4.4).

Lowest contaminated sites for  $\Sigma_{41}$ PCBs were Kuujjuaq Arctic site ( $\Sigma_{41}$ PCBs=0.20 ng/g ww in May and 0.15 ng/g ww in June; Table 4.5) and Îles de la Madeleine ( $\Sigma_{41}$ PCBs=0.50  $\pm$  0.34 ng/g ww; Table 4.5). They were mostly constituted of *penta*- and *hexa*-chlorinated PCBs (31 % of Cl<sub>5</sub>-PCBs and 46% of Cl<sub>6</sub>-PCBs for Îles de la Madeleine and 30 % of Cl<sub>5</sub>-PCBs and 28% of Cl<sub>6</sub>-PCBs; Figure 4.4)

Evaluation of the accumulated levels of PCBs and contained in surface sediment for two sites in marine waters showed the same pattern as observed for freshwaters, which means accumulated levels of PCBs are found to be richer in *hexa*-chlorinated PCBs (Mitis Bay: Cl<sub>6</sub>-PCBs= 47%; Rimouski: Cl<sub>6</sub>-PCBs= 42%) than for sediment that are found richer in *tetra*- and *penta*-chlorinated PCBs (Mitis Bay: Cl<sub>5</sub>-PCBs=47%; Rimouski: Cl<sub>5</sub>-PCBs=43%) (Figure 4.4).

#### 4.3.3.1 PBDEs bioaccumulation by *Mytilus edulis*

Estuarine of the St. Lawrence River and Charlottetown were the most contaminated sites for  $\Sigma_{19}$ PBDEs in marine waters, although levels were considerably lower than the one reported for freshwaters mussels as observed for PCBs. St. Lawrence Gulf except Charlottetown, Des Chaleurs Bay and Kuujjuaq located in the Canadian Arctic were as expected found with lower levels of  $\Sigma_{19}$ PBDEs. Rimouski followed by Charlottetown and Mitis Bay were found with the highest levels of  $\Sigma_{19}$ PBDEs evaluated for marine waters (Rimouski:  $\Sigma_{19}$ PBDEs=0.42  $\pm$  0.04 ng/g ww; Charlottetown:  $\Sigma_{19}$ PBDEs=0.24 ng/g ww; Mitis Bay:  $\Sigma_{19}$ PBDEs=0.23  $\pm$  0.16 ng/g ww; Table 4.5) and were located near of urban areas than the evaluated other sites for marine waters.

Lowest contaminated sites for  $\Sigma_{19}$ PBDEs were Kuujuaq Arctic site ( $\Sigma_{19}$ PBDEs=0.05 ng/g ww in May and 0.03 ng/g in June; Table 4.5), Îles de la Madeleine ( $\Sigma_{19}$ PBDEs=0.04 ± 0.02 ng/g ww; Table 4.5), Black Point ( $\Sigma_{19}$ PBDEs=0.08 ng/g ww; Table 4.5) and the opposite site for the Prince Edward Island for Charlottetown, St-Peter's Bay ( $\Sigma_{19}$ PBDEs=0.06 ng/g ww; Table 4.5). Differences between Prince Edward Island sites might be attributable to urbanization and presence of waste and runoff waters from urban areas.

BDE-47, -49, -99, -100, -153, -154 and -183 have been found accumulated in mussels for marine waters, although only BDE-47 have been found in surface sediments for the 2 marine waters evaluated.

#### 4.3.3.1 PAHs bioaccumulation by *Mytilus edulis*

Only three marine sites were evaluated for PAHs and Rimouski was the most contaminated for  $\Sigma_{41}$ PAHs (9.59±1.85 ng/g ww; Table 4.5) followed by Mitis Bay ( $\Sigma_{41}$ PAHs=3.51±0.83 ng/g ww; Table 4.5) and Îles de la Madeleine ( $\Sigma_{41}$ PAHs=3.50±1.04 ng/g ww; Table 4.5). Naphthalene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, acenaphthene, 2,3,5-trimethylnaphthalene, fluorene, phenanthrene, carbazole, fluoranthene, pyrene, benzo[b]fluoranthene and benzo[e]pyrene were measured in blue mussel for the three evaluated marine sites, although perylene and benzo[g,h,i]perylene were only found for Mitis Bay and Rimouski, benzo[c]phenanthrene and benzo[a]anthracene for Rimouski, only and 3-methylchrysene only found for the Mitis Bay only. Chrysene, benzo[k]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene were found in surface sediment for the Baie de Mitis, but were not detected in mussels.

Relative compositions of PAHs in *M. edulis* are similar for the three sites evaluated. They are mainly constituted of 2-3 rings PAHs (~60%) and alkylated PAHs (~20%). Four rings PAHs and 5-6 rings PAHs are present for the three sites evaluated (Figure 4.5), but in lower extent than 2-3 rings and alkyl substituted PAHs.

#### 4.3.3.2 Relationship among contaminant and influence of body size

Spearman statistical analysis did not reveal any significant influence of length on the bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAHs ( $p > 0.2$ ; Table 4.4). Both size classes evaluated in 2014 (<50 mm and >50 mm) were then considered.

Water content (%) and lipids (%) were relatively constant with values between 80 and 90% and from less than 1 % to 2% respectively (Table 4.6).

No significant correlations ( $p > 0.05$ ) were observed between both condition index (CI1 and CI2, Table 4.6). Total weight/length (CI2) was correlated ( $0.64 \geq r \leq 0.97$ ;  $p < 0.0001$ ) with all biometric values, although, soft tissue weight/total weight (CI1) is weakly correlated with length ( $r = 0.26$ ;  $p < 0.0001$ ) and tissue weight ( $r = 0.45$ ,  $p < 0.001$ ) and negatively correlated with PCBs ( $r = -0.76$ ;  $p = 0.0040$ ) and PBDEs ( $r = -0.66$ ;  $p = 0.0185$ ) as we also observed in freshwaters mussels in 2014. All pollutants (PCBs, PBDEs and

PAHs) are strongly correlated between each other's for marine sites, although better correlation is found between PCBs and PAHs ( $r=0.94$ ,  $p=0.0048$ ; Table 4.6).

#### 4.3.4 Biota sediment accumulation factors (BSAF)

For freshwaters *dreissenidae* mussels, all biota sediment accumulation factors (BSAF) calculated were under a factor 1. Higher BSAF were found for PCBs, followed by PBDEs and low bioaccumulation factors for PAHs for both *dreissenidae* species evaluated (Figure 4.6). As observed, bioaccumulation potential differences were observed between both *dreissenidae* mussels for PCBs and PBDEs, *D. bugensis* found with higher potential than *D. polymorpha* (*D. bugensis*: BSAF  $\sum_{41}$ PCBs=0.38; BSAF  $\sum_{19}$ PBDEs=0.29; *D. polymorpha*: BSAF  $\sum_{41}$ PCBs=0.19; BSAF  $\sum_{19}$ PBDEs=0.12; Figure 4.6). No differences were observed between both freshwaters species for bioaccumulation potential of PAHs (*D. bugensis*: BSAF  $\sum_{41}$ PAHs=0.012; *D. polymorpha*: BSAF  $\sum_{41}$ PAHs=0.01; Figure 4.6).

Only two sites were evaluated for the marine mussel evaluated here (*Mytilus edulis*), but all BSAF calculated were above 1 for PCBs, PBDEs and PAHs (Figure 4.6). Higher BSAF was found for *Mytilus edulis* for the  $\sum_{19}$ PBDEs (BSAF=43.6), followed by the  $\sum_{41}$ PCBs (BSAF= 3.23) and  $\sum_{41}$ PAHs (BSAF=2.77).

### 4.4 Discussion

#### 4.4.1 Sediments

Higher levels of PCBs, PBDEs and PAHs were found in freshwaters sites in surface sediments, due to higher presence of industrial activities and wastewaters. Hydrophobic pollutants such as PCBs, PBDEs and PAHs are well known to be mainly associated with hydrophobic components of the water column, such as particulate matter, that will sediment in low flow sites of the water column and poorly found dissolved in water column (Rondeau 2015 and 2013). Evaluated freshwaters for surface sediment sites are located in high flow section of St. Lawrence for the Montreal urban area and Quebec City urban area, therefore low flow section considered as fluvial lakes are located upstream, that represent the major sedimentation section for the freshwaters section of the St. Lawrence River such as the lakes Saint-François, Saint-Louis and Saint-Pierre. Historically, lakes Saint-Louis and Saint-François exhibit high levels of PCBs such as the Montreal Harbour (Desrosiers et al., 2009), that are frequently investigated by Environment Canada (Pelletier, 2002; Pelletier, 2005; Pelletier, 2008). Lake Saint-Pierre exhibits higher levels of PBDEs and is known to be major sedimentation spot of the wastewater coming from the Montreal urban Area (Pelletier, 2005; Pelletier and Rondeau, 2013). Freshwaters sites are then mostly contaminated by local sources, extensive past or recent or chemical contamination, even almost 60% of water running in the St. Lawrence River comes from lake Ontario (Rondeau, 2015). By the PAHs relative composition found for all surface sediments for freshwaters sites, and ratios calculated (PH/AN, FL/PY and LMW/HMW), sources of contamination for PAHs are mainly pyrogenic (Neff et al., 2005; Sicre et al., 1987; Soclo, 1986; Soclo et al., 2000; Zhang et al., 2008). Higher ratios observed for Pointe-des-Cascades might be attributable to

presence of creosote wood near of the sampling site and can explain higher ratios observed for PH/AN and FL/PY (Neff et al., 2005). Diagnostic ratio used allow identification of source of contamination by higher thermodynamic stability for phenanthrene and pyrene, which are typically found in slow reaction such as in combustible fuel, and anthracene and fluoranthene mostly found in fast process such as pyrolysis or combustion. Also, combustion process and pyrolysis typically favour creation of 4-6 rings (HMW), although petroleum and diesel are rich in 2-3 rings PAHs and alkyl substituted PAHs (Neff et al., 2005; Sicre et al., 1987; Soclo, 1986; Soclo et al., 2000; Zhang et al., 2008).

Chemical contamination found in St. Lawrence estuarine are formed by local sources exposition, atmospheric transport and sedimentation of particulate matter in the water column running from the freshwater section and lake Ontario to the marine section (Lebeuf and Nunes, 2005). Sediments in the estuarine channel are less impacted by hydrophobic pollutants such as PCBs than sedimentation spot in the freshwater section of the past or recent source of contamination and less extensive industrial and urban activities as found in freshwater. In this study, marine sediments were mostly constituted of sands and rocks, which is reported to contain lower of PAHs than smaller particle size that has an higher surface area and then higher adsorption potential for PAHs (Benlahcen et al., 1997). Also, evaluated sediments were not from the estuarine channel but located on the South shore of the St. Lawrence estuarine and might be less impacted by sediments running from the freshwater section and lake Ontario, and past or recent industrial activities on the North Shore of the estuarine, such as the flowing waters form the Saguenay fjord (Lebeuf et al., 2002; Lebeuf and Nunes, 2005). Levels reported here were considerably lower for  $\Sigma_{41}$ PAHs than what was reported for the PAHs heavily contaminated Baie des Anglais located on the North Shore downstream of the evaluated sites and exposed to industrial activities (Aluminum refinery, pulp and paper mill and grain storage facility) and municipal sewage discharge (Lee et al., 1999). As observed for freshwaters for the diagnostic ratios (PH/AN and FL/PY), PAHs sources of contamination for marine waters evaluated (Mitis Bay and Rimouski) were mainly pyrogenic, but might be impacted by some PAH petrolytic input by higher ratio for LMW/HMW (Neff et al., 2005; Sicre et al., 1987; Soclo, 1986; Soclo et al., 2000; Zhang et al., 2008). This is similar to what was observed by Benlahcen and *al.* (1997) for the Mediterranean Sea, major inputs of PAHs were expected to be pyrogenic. Higher ratio found for LMW/HMW, might be also attributable by low PAH level detected ( $\Sigma_{41}$  PAHs  $\approx$  2-3 ng/g dw only) in surface sediment in marine waters, and higher detection limit found for high molecular weight than for low molecular weight (2 to 5 fold higher).

#### 4.4.2 Bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAHs by *Dreissena* sp in freshwater

For the Montreal Harbour and Louise Basin, PCBs levels in surface sediment are well documented and were expected to be found accumulated in mussels due to historical industrial activities for these two harbours area as reported in the literature by the St.Lawrence Action Plan (Desrosiers et al., 2009; Working Group on the State of the St. Lawrence Monitoring, 2014). This explain the highest levels found for these two areas for surface sediments and mussels (Working Group on the State of the St. Lawrence

Monitoring, 2014). To our knowledge, no studies actually report levels of PCBs, PBDEs and PAHs in *dreissenidae* in the St. Lawrence River, even for passive or active biomonitoring, all studies that have been performed mostly focusing on metal contamination (Johns, 2011; Kwan et al., 2003).

In this study, PCBs levels found in the lake Erie were lower than the ones reported by Kwon and *al.* (2006) by sampling *D. polymorpha* for trophic transfer studies of PCB with a sampling in 1996 in the United States of the American portion of the lake Erie. Levels for  $\Sigma_{122}$ PCBs were ranging from 29.5 to 97.0 ng/g ww, differences might be attributable to lower congeners evaluated in our works ( $\Sigma_{41}$ PCBs) than in their works, to the reported decrease of PCBs in the Great Lakes in the last 20 years and geographical differences of sampling (e. g. mussels were taken on the North Shore in the Canadian part of the lake Erie, and their sampling was done on the South Shore). Even these total PCBs levels in *D. polymorpha* reported by Kwon and *al.* in 2006 were low to the ones reported by Metcalfe and *al.* (1997) for the Detroit river and in an impacted site in the lake Erie with levels ranging from 17.1 to 301.2 ng/g ww and from the ones reported by Hanari and *al.* (2004) for a tributary of the lake Erie with 31 to 2920 ng/g wet weight. Richman and *al.* (2010) reported important decreases of total PCBs accumulated in *D. bugensis* for the Niagara River from 1995 to 2003 with decreased levels of total PCBs in 2003 ranging from 57 to 250 ng/g dry weight.

Only few studies were done with *D. polymorpha* on PBDEs actually (Binelli et al., 2008a; Covaci et al., 2005; Perez-Fuentetaja et al., 2015; Poma et al., 2014), and none with *D. bugensis*. None studies were previously reported in the St. Lawrence River to our knowledge for PBDEs actually. Levels reported here were similar or even lower ( $\Sigma_{19}$ PBDEs=Undetected for Pointe-des-Cascades and levels ranging from 0.45 ng/g to 39.2 ng/g dw) than the previously ones reported by Binelli and *al.* (2008b) for the Lake Maggiore with levels ranging from 6.6 to 51.9 ng/g dw.

As for PBDEs, only few studies were performed with *D. Polymorpha* with PAHs and none were previously reported actually for *D. bugensis* to our knowledge (Jaouen et al., 2000; Marvin et al., 2000; Metcalfe et al., 1997; Parolini and Binelli, 2014; Roper et al., 1996; Roper et al., 1997). Also, no studies were previously reported in the St. Lawrence River to our knowledge. As observed here, and inconsistent with bioaccumulation study by Pruell and *al.* (1986) with the *Mytilus edulis*, naphtalene was found accumulated in *D. Polymorpha* by Parolini and *al.* (2014) and Roper and *al.* (1996; 1997) and in *Elliptio complanata* by Thorsen and *al.* in 2004, even the works of Thorsen and *al.* (2004) reported fast eliminate rate for naphtalene ( $k_2=0.2217 \pm 0.059 \text{ d}^{-1}$ ;  $T_{1/2}=3.1\text{d}^{-1}$ ). The works of Parolini and *al.* (2014) reported accumulated levels of PAHs (110 $\pm$ 38 to 308 $\pm$ 48 ng/g lw) and the singular and high level for Suna (1,139  $\pm$ 281 ng/g lw), that cannot be compared with the ones reported for PAHs here, most of samples measured for PAHs were under detection level for lipids and cannot allow the comparison. Parolini and *al.* (2014) observed in their works that benzo[a]anthracene (24%), fluoranthene (11%) (pre-laying period), phenanthrene (13%) and naphthalene (9%) (post-laying period) were found abundantly accumulated in mussels as observed in our works, although only sites for Montreal city contained chrysene (12%) that was the second one most abundant PAH found accumulated in *D. polymorpha* for the pre-laying period in the works of Parolini

and *al.* (2014). Levels reported by Parolini and *al.* in (2014) were lower than the heavily contaminated ones for exposition of *D. polymorpha* by Roper and *al.* (1997) ( $5.60 \pm 0.58$  to  $10.40 \pm 1.53$  mg/kg; Day 34) in Times Beach with PAHs contaminated sediments ( $164.41 \pm 154.54$  mg/kg; Day 0).

#### 4.4.2.1 Levels of PCBs compared to PBDEs and PAHs in freshwaters

Both PCBs and PBDEs chemicals contaminants are lipophilic and persistent, results for  $\Sigma_{41}$ PBDEs and the  $\Sigma_{19}$ PBDEs shows weaker correlation than found between PCBs and PAHs. For the data in 2013, Montreal City Harbour and Nautic Club of Longueuil, in 2013 are found to be singular data, showing significant differences of anthropogenic sources of contamination between both shores of the St. Lawrence River near Montreal City.

This findings might suggest that PCBs and PAHs comes from similar anthropogenic source of contamination, although, weaker link between PCBs and PBDEs suggest difference in anthropogenic source of contamination. Singular data for the region of Montreal urban area in 2013 might indicate that even close, the site from Longueuil and Montreal are submitted to different anthropogenic sources of chemical stress and the same phenomena seems to occur for Lévy and Quebec City. Different waters constitute St. Lawrence River and their lack of lateral mixing due to high flow (Talbot, 2006). So, even located close to each other, findings showed that due to high flow of St. Lawrence river for these two urban areas and the hydrophobic character of these two pollutants (PCBs and PBDEs) do not ensure water mixing until far downstream, and contamination found on each shores are different. This is also supported by the relative distribution of PCBs by their homologs groups for the near site located on each shore of the St. Lawrence River exhibiting evident differences in their relative composition of PCBs.

Also,  $\Sigma_{41}$ PCBs are found to be mainly due with historical industrial and port activities,  $\Sigma_{41}$ PAHs with industrial, petroleum and any incomplete combustion or pyrolysis process (INERIS, 2005; United States Environmental Protection Agency, 2008), although  $\Sigma_{19}$ PBDEs are mostly linked with wastewater due to their presence in almost every polymeric domestic pieces and their easy leaching from the subtract to dust and breakdown in environment and hydrologic system by wastewater and runoff waters (Hong et al., 2009; Pelletier and Rondeau, 2013; Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR), 2015). This might explain that no PBDEs were detected for Pointe-des-Cascades that is located upstream of the Urban Area of Montreal city and neighbours that is knew to be less impacted by waste water and runoff water near urbanization, and presence of high flow and higher dilution potential for the far urban areas located upstream.

#### 4.4.2.2 Difference of accumulated levels between both sampling year

PCBs and PBDEs levels observed for specific sites in 2014, were considerably lower than those reported for the previous sampling year (3 to 10 fold lower) that might be

explainable by different sampling period between both sampling years. Sites in 2013 were sampled in summer (June and July), although sites in 2014 were sampled in mid fall (late October). As previously reported, laying period for *dreissenidae* is reported to occur from mid-June to end of September in the St. Lawrence River with a summit of laying during the beginning of July, where a female can lay 30 000 to 40 000 eggs in the water column (Costan and de Lafontaine, 2000). Mussels in 2013 might have been in a sexually active, pre-laying period compared to the ones in 2014 that might have been associated with post-laying and sexual rest mussels after few months of laying that might have impacted difference in the accumulated levels reported. Binelli and *al.* (2001b) already found that the laying period for mussels induced a diminishment in accumulated values for *D. polymorpha* for PCBs for the Italian Great Lakes and attention need to be considered for the sexual period to obtain comparable and meaningful results.

#### 4.4.2.3 Lipid content, filtration rate and inter-species differences for bioaccumulation of PCBs and PBDEs in *dreissenidae*.

Even the relative composition of PCBs and PAHs between both *dreissenidae* remains similar and clearly indicate a same anthropogenic source of contamination, statistically significant differences in levels for PCBs and PBDEs occurs between *D. Bugensis* and *D. polymorpha*, although both species were exhibiting similar accumulated levels of PAHs. PAHs compared to PCBs and PBDEs might not be accumulated the same way, due to differences in absorption, metabolism and detoxification process implied, halogenated pollutants commonly found to be more persistent than hydrocarbons. Difference between accumulated levels for both *dreissenidae* species might be due to differences in filtration rate between both species, *D. bugensis* showing higher filtration rate than *D. polymorpha* (Diggins, 2001). The works of Diggins and *al.* (2001) reported that for mussels exposed to resuspended sediments, *D. bugensis* mussels were having a filtration rate 37% (309 mL/h/individual) higher than for *D. polymorpha* (226 mL/h/individual), even the difference might be higher, *D. polymorpha* individuals were having higher dry weight than the *D. bugensis* individuals used for the experiment. This is coherent with the results of Schafer and *al.* (2012), that found higher accumulation of PCBs (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-153, PCB-138 and PCB-180), DDT metabolites (p,p'-DDD and o,p'-DDD), HCB and  $\gamma$ -HCH in *D. bugensis* compared to *D. polymorpha* (almost the double) for an exposition (14 days) too suspended contaminated sediments. However, they conclude that might be due to higher lipid content in *D. bugensis* (1.8 fold higher in *D. bugensis* than *D. polymorpha*), to greater growth rate for *D. bugensis* than *D. polymorpha* and differences in the uptake and digestion of food or suspended contaminated particles (Schafer et al., 2012). Lipids did not show any link between levels of pollutants and bioaccumulation levels, but might particularly interesting to confirm the findings of Schafer and *al.* in (2012) and evaluate if there is seasonal differences in lipid content between both *dreissenidae* species and can explain lower levels of pollutants, and under detection lipids levels measured in late October in post-laying period than in mid-june to mid-july and measurable lipid content for mussels in a sexually active or pre-laying period in St. Lawrence River at this time of the year.

Results reported here and from Schafer and *al.* (2012) are the only studies to our knowledge investigating accumulation comparison between both species for organic compounds, although fewer were done for metals, the works of Rutzke and *al.* (2000) and Johns and *al.* (1998) reporting higher accumulation of cadmium in *D. bugensis* than *D. polymorpha*. Although, higher accumulation of trace metals in *D. polymorpha* mussel compared to *D. bugensis* are usually found in literature (Zn, Hg, Ni, Cu et Cd (Richman and Somers, 2005); Cu and Zn (Johns and Timmerman, 1998; Rutzke et al., 2000)).

#### 4.4.3 Bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAH by *M. edulis* in marine waters

The concentrations of  $\Sigma_{41}$ PCB reported in this study are ranging from 15 (Kuujuaq-2) to 204 ng/g on lipid weight basis (Belledune) and 1.25 to 17.9 ng/g dw. Levels previously reported for PCBs in fishes and invertebrates were low, especially in the Gulf of St. Lawrence that was found less contaminated by PCBs than the St. Lawrence estuarine and Saguenay fjord, which is consistent with our findings (Lebeuf et al., 2002; Lebeuf et al., 1999). Levels reported here for *M. edulis* are way much lower than the one reported by Hofelt and *al.* (1997) for the highly contaminated New Bedford Harbour with values of total PCBs ranging from 4300 to 49 170 ng/g on a lipid weight (lw). The works of Hunt and *al.* (2010) for the Boston Harbour with levels of total PCB ranging from  $18 \pm 4$  to  $740 \pm 39$  ng/g dw, lower than the ones reported from Peven and *al.* (1996) for the Hudson-Raritan Estuary and Long Island Sound ranging from 42.2 to 1980 ng/g dw. The concentrations measured in our works seems to be lower due to less contaminated site and the high dilution potential of the St. Lawrence estuary and the gulf area. Also, evaluation was done more recently than the comparison works and levels of PCBs are reported to be decreasing in North America coasts, total PCBs reported to be decreasing from 140 in 1986 to 50 ng/g dw in 2003 due to the PCBs complete banishment in 1976 in the USA (O'Connor and Lauenstein, 2006). Levels reported for the Canadian subarctic site of Kuujuaq, sampled in May 2013 ( $\Sigma_{41}$ PCBs = 15.0 ng/g lw and 0.15 ng/g ww) and June 2013 ( $\Sigma_{41}$ PCB = 18.2 ng/g lw and 0.20 ng/g ww) are found to be lower than the ones reported in Greenland by Cleeman and *al.* (2000) with  $\Sigma_{10}$ PCB ranging from 0.59 to 1.4 ng/g ww and Glasius and *al.* (2005) with 28.0 ng/g lw for  $\Sigma_{13}$ PCB.

Most studies for PBDEs performed on mussels (*M. edulis* and *M. galloprovincialis*) showed PBDEs patterns dominated by BDE-47 followed by BDE-99, BDE-100 and BDE-49, all these PBDEs seem to be the most bioaccumulable PBDEs by mussels or degradation or metabolized product of others PBDEs (Hong et al., 2009; Johansson et al., 2006; Moon et al., 2007; Pizzini et al., 2015; Ramu et al., 2007; Subedi et al., 2014; Wang et al., 2009) as we observed in our works. Some studies also reported the presence of BDE-209, the principal component of *deca*-BDE accumulated in mussels, but mussels were not depurated for these studies, that might be due to organic particle matter found in the gut in the mussels, and not accumulated values (Moon et al., 2007; Pizzini et al., 2015; Ramu et al., 2007; Wang et al., 2009). Studies with depurated mussels did not found (Hong et al., 2009) or rarely reported BDE-209 accumulated in the tissues of the mussels sampled and only to low levels (1 to 4% of the total PBDEs) when detected (Johansson et al., 2006). Hong and *al.* (2009) reported differences in PBDEs pattern in Korea in sediment than mussels, sediments mostly constituted of BDE-209, although

depurated mussels did not show presence of BDE-209. Also, Hong and *al.* (2009) reported that for undetected PBDEs in sediments, accumulated levels of PBDEs were found in mussels, especially for the Thau Mediterranean lagoon in France as observed in our works promoting marine mussels as an interesting tool for biomonitoring studies of PBDEs. Finally, they conclude as PBDEs (Hong et al., 2009) were mainly due by a sewage treatment plant near of their studies sites, which is consistent with our works and the Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR) that stated their release in water is mostly due to industrial and urban effluents (Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR), 2015) combined to atmospheric transport (Pelletier and Rondeau, 2013). Moon and *al.* (2007) found only weak correlation between accumulated PBDEs levels in mussels and tissue lipid content, suggesting levels are due to ongoing and local sources of contamination, meaning site-specific levels and not to be due to lipid content that is also coherent with our works. As comparison with other accumulated levels of PBDEs in depurated marine mussels near urban or industrial areas (*M. edulis* and *M. galloprovincialis*), Hong and *al.* (2009) (South Korea and France) reported levels of  $\Sigma_{13}$ PBDEs ranging from 0.626 to 24.296 ng/g dw, Johansson and *al.* in (2006) reported levels of  $\Sigma_{11}$ PBDEs ranging from 0.22 to 25.97 ng/g dw ( $\Sigma_{11}$ PBDEs (Thau Lagoon) : 0.6 to 1.59 ng/g dw;  $\Sigma_{11}$ PBDEs (Pen Bé) : 0.22 to 1.4 ng/g dw;  $\Sigma_{11}$ PBDEs (Villerville) : 4.83 to 25.97 ng/g dw), industrial and urban activities linked to the higher levels found for the English Channel (Villerville). Levels for PBDEs observed in this study (0.21 to 2.76 ng/g dw; or 3.15 to 41.4 ng/g lw (mean=12.6)) are found similar to the ones reported for Thau Lagoon and Pen Bé, and lower than the ones reported for Villerville and by Hong and *al.* in (2009) for South Korea and Thau Lagoon and almost a decade lower than the highly contaminated New Bedford Site, ranging from 64.5 to 681 ng/g lw (Subedi et al., 2014).

Finally, results found for  $\Sigma_{19}$ PBDEs for the Canadian Artic site were lower than ones reported by Christensen and *al.* (2002) for Usuk with undepurated mussels in Southern Greenland with a sum of BDE-47, BDE-99, BDE-100 and BDE-153 of 0.008 ng/g ww in May 2013 and 0.014 ng/g ww in June 2013 compared to 0.11 ng/g ww for Usuk, Denmark.

Results found for  $\Sigma_{41}$ PAHs were consistent with was previously reported for fishes and invertebrates in the estuarine and Gulf of the St. Lawrence River (Pelletier et al., 1999). PAHs were undetected for all fishes muscle evaluated (cod, Atlantic halibut, American plaice and rays) although benzo[a]anthracene was found in liver for Atlantic halibut and in hepatopancreas for snow crab (Pelletier et al., 1999). Fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, phenanthrene, and anthracene were detected in muscle shrimps. These conclusions were concordant with our findings that PAHs might be fast metabolized for fishes as previously reported, but invertebrates such as *M. edulis* can accumulate PAHs, as observed for Rimouski and other studies. Fluoranthene, pyrene, phenanthrene and anthracene were all reported for the 3 sites evaluated, although benzo[a]anthracene have been only found for Rimouski. These results promote *M. edulis* as an interesting tool for evaluation of PAHs exposition to biota in the estuarine of St. Lawrence River and the Gulf. Levels reported for PAHs for Mitis Bay and Îles de la Madeleine are similar or lower than the levels reported in mussels by the different works of Baumard and *al.* (Baumard et al., 1999; Baumard et al., 1998a; Baumard et al., 1998b)

for *Mytilus edulis* (100 ng/g dw) and *Mytilus galloprovincialis* (25 ng/g dw) on French coastal sites, Baltic Sea and Mediterranean Sea. Rimouski levels are found to be similar than the lowest levels for *Mytilus edulis* in their works in the Baltic Sea (100 ng/g dw). Also, levels reported here were lower than the ones reported with the marine mussel *Perna Perna* in Brazil coastal sites by Francioni and *al.* (2007) (81.9 ng/g to 307.1 ng/g dw) and the evaluation of the Hudson Estuary and coast near New York City by Peven and *al.* (1996) (290 to 8380 ng/g dw) that are higher due to extensive industrial and urban activities. For most of these studies in marine waters sites (Baumard et al., 1999; Baumard et al., 1998a; Baumard et al., 1998b; Benlahcen et al., 1997; Francioni et al., 2007; Peven et al., 1996), the highest contaminated sites were found in harbour areas and might be due to creosote urban runoff, wastewater, oil spills, dumping of dredge sediments, atmospheric transport (Peven et al., 1996).

Water content reported for blue mussel by Christensen and *al.* (2001), ranging from 80 to 90%, expression of levels measured from wet weight to dry weight can be performed by application of a factor 5 to 10 (Johansson et al., 2006).

#### 4.4.4 Influence of the body size on bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAHs

For *Dreissena sp.*, the body size does not influence the bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAHs that is also observed by Binelli and *al.* (2001b) with *D. polymorpha* mussel. They found differences for the two size class (15-20 mm and >20 mm) that seems to be negligible for the monitoring of PCBs. It's also coherent with the results of Richman and *al.* (2005) for the Niagara River, indicating no significant differences due to size effect (two size class evaluated : <15 mm and 16-25 mm) in accumulation of PCBs, 7 traces metals (Cd, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, and Zn), organochlorinated pesticides, selected organochlorinated pesticides and dioxins and furans.

Comparison in the literature for size effect for the *M. edulis* found to be misleading, some studies reporting negative correlation between body size and PCB accumulation (Gilek et al., 1996; Mubiana et al., 2006), some reporting a positive correlation and some reporting non-significant correlation.

#### 4.4.5 Differences of relative composition in surface sediments and accumulated levels by freshwater and marine mussels

Differences of relative composition of the homologs groups of PCBs between surface sediments, *Dreissena sp.* and *M. edulis* are coherent with the study of Cho and *al.* (2004) with the *D. polymorpha* with a *tri*-PCB (2,5,2-CBP) and a *tetra*-PCB (2,4,2,4'-CBP), accumulation was significantly higher with slower elimination for the tetra-PCB than for *tri*-PCB, leading to enrichment of higher chlorinated PCB, as observed here. That is also reported by Morrison and *al.* (1995) for the *D. polymorpha*, with slower elimination of higher chlorinated PCB (higher logK<sub>ow</sub>) 0,172 day<sup>-1</sup> (PCB-64 with logK<sub>ow</sub>=6.1) et 0,042 day<sup>-1</sup> (PCB-206 with logK<sub>ow</sub>=7.2). Similar observations were done also by Pruel and *al.* (1986) with exposition of blue mussels to suspended sediments, observed higher accumulation of *penta*-chlorinated (2,2',4,5,5-PCB) and *hexa*-chlorinated PCB

(2,2',4,4',5,5-PCB). These results show that lower chlorinated (e. g. tri-chlorinated PCBs) are more easily absorbed and available in the water column, but they are easily eliminated. *Penta-*, *hexa-*, *hepta-* and *octa-* chlorinated PCBs are well the most persistent congeners in accumulated freshwaters *dreissenidae* mussels, *nona-* and *deca-*chlorinated PCBs were poorly absorbed and available in the water column. The same phenomenon is observed across the four freshwaters sites evaluated in 2014 for PCBs and for the two stations evaluated in 2014 for marine waters.

In this study, levels of PAHs are lower than ones reported after exposition experimentation with the blue mussel by Pruell and *al.* (1986) and incoherent with their findings, chrysene just being found in Montreal Area, supposed to be the one with the highest accumulation potential and present in the four sites evaluated. Bias might be due to that surface sediment contamination does not represent the water column contamination as good as for PCBs and PBDEs, and the bioavailable part of chrysene and exposition level of it should be way lower than the levels reported in surface sediments in our study. After exposition performed in aquarium with PAH contaminated glass wool in filter, Gewurtz and *al.* (2002) observed a proportion of spiked PAH retained by a freshwater mussel (*elliptio complanata*), was found to be higher for fluoranthene (2.25%), pyrene (2.09%), benzo[b]fluoranthene (1.65%), benzo[a]anthracene (1.61%), chrysene (1.12%), phenanthrene (0.92%), benzo[k]fluoranthene (0.60%), indeno[1,2,3-cd]pyrene (0.54%) and fluorene (0.49%). All these PAHs were found in our findings and concordant with the highest accumulated values reported, except for the chrysene. Naphthalene was not reported to be retained in mussels by Gewurtz and *al.* (2002), which is incoherent with our findings and might be attributable due to volatilization during their contaminated wool preparation.

For marine waters, PAHs results are inconsistent with the study of Pruell and *al.* (1986), showing that chrysene was the most bioaccumulable PAH by the blue mussels, although there is no accumulation here, even it is found in surface sediment, but remains consistent with their works showing accumulation for benzo[b]fluoranthene, fluoranthene, benzo[e]pyrene and benz[a]anthracene. Also, lower accumulation was observed for the benzo[a]pyrene in the blue mussel compared to the benzo[e]pyrene, consistent with Pruell and *al.* in 1986 reported, hypothesing that there might be higher metabolization for the benzo[a]pyrene than the benzo[e]pyrene (Pruell et al., 1986). Compared to freshwaters stations, levels found in surface sediments are near of undetected level and accumulation potential for the blue mussel is then found higher than for *dreissenidae*, which promote the blue mussel as an interesting tool for biomonitoring studies in marine waters.

As observed by the works of Baumard and *al.* (1999; 1998a; 1998b), PAHs patterns and fingerprinting in surface sediments and accumulated in mussels are different, enriched in 2-3 rings PAHs rather than 4 to 6 rings PAHs. Mussels are filter-feeding organisms that can retain particles larger than 4  $\mu\text{m}$  (Baumard et al., 1998a; Baumard et al., 1998b; Hawkins and Bayne, 1992) combined to low biotransformation capacities (Baumard et al., 1998a; Baumard et al., 1998b). Mussels ingest then dissolved and particulate matter in the water column and differences of patterns might be explainable the bioavailability of the PAHs in the water column (Baumard et al., 1999; Baumard et al., 1998a; Baumard et al., 1998b). PAHs are found to be very low soluble in water, but a lot of differences

exist between different PAHs individuals, lower molecular weight (LMW) found to be more soluble than high molecular weight (HMW) (Pruell et al., 1987; Readmann et al., 1984). Naphtalene (2 rings) (33,720 µg/L) is the most water soluble PAH in freshwater compared to 3 rings PAH phenanthrene (1,100 µg/L), 4 rings PAH pyrene (134 µg/L) and the poorly 5 rings found accumulated in both freshwaters and marine waters mussels benzo[a]pyrene (1.4 µg/L) (Neff et al., 2005). Low turbid water leads to main exposition of PAHs for mussels by the dissolved phase, although higher turbid water such as found in harbour leads to mixed exposition of dissolved phase and particulate matter for PAHs (Foster et al., 1987). This is particularly interesting for the freshwaters mussels, the only non-harbour site was Pointe-des-Cascades, especially low turbid water site and was found with higher levels of 2-3 rings PAHs than found for the three other sites. As previously reported and in our works, phenanthrene was of the main PAHs for PAHs found accumulated in Pointe-des-Cascades, accounting for almost 10% of the total PAH which is representative of the dissolved phase exposition than the particulate one (Baumard et al., 1999) and naphtalene. Harbour sites in freshwater sites are found with higher levels of 4 to 6 rings PAHs which might be due to higher turbid water and presence of particulate matter in the water column, and ultimately higher exposition for *dreissenidae* mussels by the particulate phase (Baumard et al., 1999). Even, for the marine mussel *Perna Perna*, Francioni and al. (2007) reported that the main exposition for PAHs was the dissolved fraction of PAHs and hypothesized that accumulation of PAHs for this mussel might be independent from food ingestion, which should be further evaluate and confirm for *Mytilus edulis* and *dreissenidae* mussels. Also, higher trophic levels than mussels such as fish, benefits of better biotransformation capacities and leads to an higher enrichment of 2-3 PAHs compared to mussels, and PAH metabolite or 4-6 rings PAHs (Baumard et al., 1998a). Diagnostic ratios, such as LMW/HMW are not meaningful for identification of PAHs in mussels and fish by differences in patterns for PAHs due to solubility (Baumard et al., 1998a). The use of diagnostic ratios as PH/AN and FL/PY are not meaningful in mussels by the differences of solubility for individuals PAHs (e. g. freshwater solubility of fluoranthene (261 µg/L) compared to pyrene (134 µg/L) (Neff et al., 2005). Diagnostic ratios were not used here for these reasons for accumulated levels in mussels and better understanding and characterization of PAH source of contamination should be done by multivariate analysis (PCA and CFA), when sufficient data and sites are explored to allow it (Baumard et al., 1999; Baumard et al., 1998a; Baumard et al., 1998b).

#### 4.4.6 Biota sediment accumulation factors (BSAF)

All BSAF were calculated on the levels of xenobiotics found accumulated in mussels in wet weight and the levels found in the surface sediments on the dry weight. Wet weight was used to consider all xenobiotics on the same basis, PAHs might not be found as lipophilic as the PCBs and PBDEs. Also, some levels of lipids found in mussels sampled were abnormally low <1% and might been have impacted by the sexual period (post laying period) during the sampling. This calculation reduce the bioaccumulation factors obtained by our works and don't allow the comparison with BSAF calculated in other works. Therefore, BSAFs might be site specific and not easily comparable but their

calculations allow an overview of the bioaccumulation potential between the three sentinel organisms evaluated in our works for freshwaters and marine waters.

BSAF were higher for the *Mytilus edulis* compared to the *dreissenidae* mussels and might be due to two factors. The first one is sediment grain-size that affect the retention potential for xenobiotics and the proximity of mussels to the surface sediments. Surface sediments in marine waters were found next to the mussels sampled and do not show high retention potential by their grain-size for hydrophobic pollutants such as the PCBs, PBDEs and PAHs, although freshwaters mussels were not directly exposed to surface sediments as observed for marine mussels. Grain-size for freshwaters sites showed higher retention potential than for marine waters, and might not easily released pollutants in the water column as the marine waters sites. These factors might explain the higher BSAF factors calculated for PCBs, PBDEs and PAHs in marine waters with the *mytilus edulis* compared to the *dreissenidae* in freshwaters sites. Also, higher BSAF observed for PBDEs in marine waters, might be due to the incomplete evaluation of PBDEs, our works mostly focusing on *tri*-BDE to *octa*-BDE, and the BDE-209 that is the most abundant PBDE usually found breakdown in environment is known to be metabolized by organism in lower brominated PBDEs once absorbed, such as the *hepta*-BDE, *octa*-BDE and *nona*-BDE.

#### 4.5 Conclusion

Freshwaters (*D. polymorpha* and *D. bugensis*) and marine mussels (*M. Edulis*) were bioaccumulated PCBs, PBDEs and PAHs in Eastern Canada for different ecosystems (lake, river, estuarine, gulf and arctic). Results showed that differences of bioaccumulation occur between both *dreissenidae* species in freshwaters for PCBs and PBDEs, *D. bugensis* accumulating higher levels than *D. polymorpha*, although no difference were found for PAHs. Evaluation of size for bioaccumulation of PCBs, PBDEs and PAHs did not reveal any size effect for *dreissenidae* mussel and the blue mussel. Bioaccumulated levels of pollutants (PCBs, PBDEs and PAHs) in *dreissenidae* and *M. edulis* showed differences of patterns and fingerprint for PCBs, PBDEs and PAHs that are due to water solubility of compounds, their absorption, biotransformation and bioaccumulation in organisms. PCBs and PBDEs are particularly interesting to evaluate similarities and differences of relative composition, such as the relative composition for the characterization and identification of anthropogenic source of contamination. PAHs evaluated in surface sediments as previously reported can allow illustration of petrogenic or pyrolytic source of contamination by diagnostic ratio (PH/AN, FL/PY and LMW/HMW) or multivariate analysis (PCA and CFA), and PAH evaluation in mussels allow the evaluation of the bioavailable fraction of PAHs in the water column and the identification of the major exposition component of the water column for PAHs.

#### 4.6 Acknowledgements

This study is part of a larger collaborative program funded by a Strategic NSERC program labeled *Interactions between pollution and Climate Changes (IPOC)*, with the support of the *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ)* of the *ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les*

*changements climatiques* (MDDELCC) for method development. The authors would like to address special thanks to the member of the *Division des contaminants industriels organiques* of the CEAEQ, Lauris Evariste, Marlène Fortier, Marc Fraser and Environment Canada for their technical assistance.

#### 4.7 References

- Aldridge DC, Ho S, Froufe E. The Ponto-Caspian quagga mussel, *Dreissena rostriformis bugensis* (Andrusov, 1897), invades Great Britain. *Aquatic Invasions* 2014; 9: 529-535.
- Baumard P, Budzinski H, Garrigues P, Burgeot T, Michel X, Bellocq J. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus sp.*) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research* 1999; 47: 415-439.
- Baumard P, Budzinski H, Garrigues P, Sorbe JC, Burgeot T, Bellocq J. Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level. *Marine Pollution Bulletin* 1998a; 36: 951-960.
- Baumard P, Budzinski H, Michon Q, Garrigues P, Burgeot T, Bellocq J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean sea from mussel and sediment records. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 1998b; 47: 77-90.
- Benlahcen KT, Chaoui A, Budzinski H, Bellocq J, Garrigues PH. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 1997; 34: 298-305.
- Bergen BJ, Nelson WG, Pruell RJ. Bioaccumulation of PCB congeners by blue mussels (*Mytilus edulis*) deployed in New Bedford Harbor, Massachusetts. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1993; 12: 1671-1681.
- Bervoets L, Voets J, Covaci A, Chu SG, Qadah D, Smolders R, et al. Use of transplanted zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) to assess the bioavailability of micro-contaminants in Flemish surface waters. *Environmental Science & Technology* 2006; 40: 4528-4528.
- Besse JP, Geffard O, Coquery M. Relevance and applicability of active biomonitoring in continental waters under the Water Framework Directive. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 2012; 36: 113-127.
- Binelli A, Bacchetta R, Vailati G, Galassi S, Provini A. DDT contamination in Lake Maggiore (N. Italy) and effects on zebra mussel spawning. *Chemosphere* 2001a; 45: 409-415.
- Binelli A, Galassi S, Provini A. Factors affecting the use of *Dreissena polymorpha* as a bioindicator: The PCB pollution in Lake Como (N. Italy). *Water Air and Soil Pollution* 2001b; 125: 19-32.
- Binelli A, Guzzella L, Roscioli C. Levels and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Zebra mussels (*D. polymorpha*) from Lake Maggiore (Italy). *Environmental Pollution* 2008a; 153: 610-617.
- Binelli A, Guzzella L, Roscioli C. Levels and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Zebra mussels (*D. polymorpha*) from Lake Maggiore (Italy). *Environmental Pollution* 2008b; 153: 610-617.

- Binelli A, Ricciardi F, Riva C, Provini A. Integrated use of biomarkers and bioaccumulation data in Zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) for site-specific quality assessment. *Biomarkers* 2006; 11: 428-448.
- Blackwell BD, Driscoll CT, Spada ME, Todorova SG, Montesdeoca MR. Evaluation of zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) as biomonitors of mercury contamination in aquatic ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2013; 32: 638-643.
- Borja A, Bricker SB, Dauer DM, Demetriades NT, Ferreira JG, Forbes AT, et al. Overview of integrative tools and methods in assessing ecological integrity in estuarine and coastal systems worldwide. *Marine Pollution Bulletin* 2008; 56: 1519-1537.
- Cho YC, Frohnhoefer RC, Rhee GY. Bioconcentration and redeposition of polychlorinated biphenyls by zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) in the Hudson River. *Water Research* 2004; 38: 769-777.
- Christensen JH, Glasius M, Pecseli M, Platz J, Pritzl G. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland. *Chemosphere* 2002; 47: 631-638.
- Christensen JH, Platz J. Screening of polybrominated diphenyl ethers in blue mussels, marine and freshwater sediments in Denmark. *Journal of Environmental Monitoring* 2001; 3: 543-547.
- Cleemann M, Riget F, Paulsen GB, Klungsoyr J, Dietz R. Organochlorines in Greenland marine fish, mussels and sediments. *Science of the Total Environment* 2000; 245: 87-102.
- Cloutier P-L, Fortin F, Fournier M, Brousseau P, Groleau P-É, Desrosiers M. Analytical method development for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biological tissues. *Journal of Xenobiotic* 2014; 4:4897: 70-72.
- Cloutier P-L, Fortin F, Groleau P-É, Brousseau P, Fournier M, Desrosiers M. *QuEChERS* extraction for multi-analysis of PCBs, PAHs, PBDEs and PCDD/Fs in biological samples. *Talanta* 2016; Submitted
- Costan G, de Lafontaine Y. Présence de la moule zébrée dans le Saint-Laurent: À suivre... . Environnement Canada, Centre Saint-Laurent, Montréal, Québec, 2000.
- Covaci A, Bervoets L, Hoff P, Voorspoels S, Voets J, Van Campenhout K, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in freshwater mussels and fish from Flanders, Belgium. *Journal of Environmental Monitoring* 2005; 7: 132-136.
- Desrosiers M, P. Babut M, Pelletier M, Bélanger C, Thibodeau S, Martel L. Efficiency of Sediment Quality Guidelines for Predicting Toxicity: The Case of the St. Lawrence River. *Integrated Environmental Assessment and Management* 2009; 6: 225-239.
- Diggins TP. A seasonal comparison of suspended sediment filtration by quagga (*Dreissena bugensis*) and zebra (*D. polymorpha*) mussels. *Journal of Great Lakes Research* 2001; 27: 457-466.
- Domm S, McCauley RW, Kott E, Ackerman JD. Physiological and taxonomic separation of 2 dreissenid musels in the Laurentian Great Lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 1993; 50: 2294-2297.
- Environnement Canada, Conservation et Protection, Région du Québec. Hydrographie du Saint-Laurent, 2013.

- Foster GD, Baski SM, Means JC. Bioaccumulation of trace organic contaminants from sediment by Batic clams (*Macoma balthica*) and soft-shell clams (*Mya arenaria*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 1987; 6: 969-976.
- Francioni E, Wagener AD, Scofield AL, Depledge MH, Cavalier B. Evaluation of the mussel *Perna perna* as a biomonitor of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and effects. *Marine Pollution Bulletin* 2007; 54: 329-338.
- Frenette M, Barbeau C, Verette J-L. Aspects quantitatifs, dynamiques et qualitatifs des sédiments du Saint-Laurent. Hydrotech inc. Experts-conseils, pour Environnement Canada et gouvernement du Québec, Projet de mise en valeur du Saint-Laurent, Québec, 1989, 185 p. + 4 annexes.
- Gagné F, Blaise, C., Aoyama, I., Luo, R., Gagnon, C., Couillard, Y., Campbell, P., Salazar, M. Biomarker study of a municipal effluent dispersion plume in two species of freshwater mussels. *Environmental Toxicology* 2002; 17: 149-159.
- Gewurtz SB, Drouillard KG, Lazar R, Haffner GD. Quantitative biomonitoring of PAHs using the Barnes mussel (*Elliptio complanata*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2002; 43: 497-504.
- Gewurtz SB, Lazar R, Haffner GD. Biomonitoring of bioavailable PAH and PCB water concentrations in the Detroit River using the freshwater mussel, *Elliptio complanata*. *Journal of Great Lakes Research* 2003; 29: 242-255.
- Gilek M, Bjork N, Naf C. Influence of body size on the uptake, depuration, and bioaccumulation of polychlorinated biphenyl congeners by Baltic Sea blue mussels, *Mytilus edulis*. *Marine Biology* 1996; 125: 499-510.
- Glasius M, Christensen JH, Platz J, Vorkamp K. Halogenated organic contaminants in marine fish and mussels from southern Greenland - pilot study on relations to trophic levels and local sources. *Journal of Environmental Monitoring* 2005; 7: 127-131.
- Hanari N, Kannan K, Horii Y, Taniyasu S, Yamashita N, Jude DJ, et al. Polychlorinated naphthalenes and polychlorinated biphenyls in benthic organisms of a great lakes food chain. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2004; 47: 84-93.
- Hawkins AJS, Bayne BL. The mussel *Mytilus*: ecology, physiology, genetics and culture. Physiological interrelations, and the regulation of production. London: Elsevier, 1992.
- Hofelt CS, Shea D. Accumulation of organochlorine pesticides and PCBs by semipermeable membrane devices and *Mytilus edulis* in New Bedford Harbor. *Environmental Science & Technology* 1997; 31: 154-159.
- Hong SH, Munschy C, Kannan N, Tixier C, Tronczynski J, Heas-Moisan K, et al. PCDD/F, PBDE, and nonylphenol contamination in a semi-enclosed bay (Masan Bay, South Korea) and a Mediterranean lagoon (Thau, France). *Chemosphere* 2009; 77: 854-862.
- Hunt CD, Slone E. Long-term monitoring using resident and caged mussels in Boston Harbor yield similar spatial and temporal trends in chemical contamination. *Marine Environmental Research* 2010; 70: 343-357.
- INERIS. Hydrocarbures aromatiques polycycliques - Guide méthodologique - Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de

- transferts dans les sols et les eaux souterraines. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), 2005.
- Jaouen A, Galap C, Minier C, Tutundjian R, Leboulenger F. Bioaccumulation of pollutants and measures of biomarkers in the Zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) from downstream river Seine. Bulletin de la Societe Zoologique de France 2000; 125: 239-249.
- Johansson I, Heas-Moisan K, Guiot N, Munsch C, Tronczynski J. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from selected French coastal sites: 1981-2003. Chemosphere 2006; 64: 296-305.
- Johns C. Quagga mussels (*Dreissena bugensis*) as biomonitors of metal contamination: A case study in the upper St. Lawrence River. Journal of Great Lakes Research 2011; 37: 140-146.
- Johns C, Timmerman BE. Total cadmium, copper, and zinc in two *Dreissenid* mussels, *Dreissena polymorpha* and *Dreissena bugensis*, at the outflow of Lake Ontario. Journal of Great Lakes Research 1998; 24: 55-64.
- Jones LA, Ricciardi A. Influence of physicochemical factors on the distribution and biomass of invasive mussels (*Dreissena polymorpha* and *Dreissena bugensis*) in the St. Lawrence River. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 2005; 62: 1953-1962.
- Kwan KHM, Chan HM, de Lafontaine Y. Metal contamination in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) along the St. Lawrence River. Environmental Monitoring and Assessment 2003; 88: 193-219.
- Kwon TD, Fisher SW, Kim GW, Hwang H, Kim JE. Trophic transfer and biotransformation of polychlorinated biphenyls in zebra mussel, round goby, and smallmouth bass in lake Erie, USA. Environmental Toxicology and Chemistry 2006; 25: 1068-1078.
- Lebeuf M, Noël M, Clermont Y. Toxic contamination of Marine Resources. Institut Maurice-Lamontagne, Fisheries and Oceans Canada, Quebec, 2002.
- Lebeuf M, Nunes T. PCBs and OCPs in sediment cores from the lower St. Lawrence estuary, Canada: Evidence of fluvial inputs and time lag in delivery to coring sites. Environmental Science & Technology 2005; 39: 1470-1478.
- Lebeuf M, St-Pierre I, Clermont Y, Gobeil C. Concentrations de biphényles polychlorés (BPC) et de pesticides organochlorés chez trois espèces de poissons de fond de l'estuaire et du golfe du Saint-Laurent et du fjord du Saguenay. Direction régionale des Océans, Ministère des Pêches et des Océans, Institut Maurice-Lamontagne, Mont-Joli, 1999.
- Lee K, Nagler JJ, Fournier M, Lebeuf M, Cyr DG. Toxicological characterization of sediments from Baie des Anglais on the St. Lawrence Estuary. Chemosphere 1999; 39: 1019-1035.
- Marescaux J, Van Doninck K. Using DNA barcoding to differentiate invasive *Dreissena* species (Mollusca, Bivalvia). Zookeys 2013: 235-244.
- Marescaux J, von Oheimb KCM, Etoundi E, von Oheimb PV, Albrecht C, Wilke T, et al. Unravelling the invasion pathways of the quagga mussel (*Dreissena rostriformis*) into Western Europe. Biological Invasions 2016; 18: 245-264.

- Marvin C, Allan L, Bryant D, McCarry B. Use of the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) as a bioindicator for aromatic hydrocarbons in Hamilton Harbour. *Water Quality Research Journal of Canada* 2000; 35: 59-72.
- Masson S, Desrosiers M, Pinel-Alloul B, Martel L. Relating macroinvertebrate community structure to environmental characteristics and sediment contamination at the scale of the St. Lawrence River. *Hydrobiologia* 2010; 647: 35-50.
- May B, Marsden JE. Genetic identification and implications of another invasive species of dreissenid mussel in the Great Lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 1992; 49: 1501-1506.
- Metcalf CD, Metcalfe TL, Riddle G, Haffner GD. Aromatic hydrocarbons in biota from the Detroit River and western Lake Erie. *Journal of Great Lakes Research* 1997; 23: 160-168.
- Minier C, Abarnou A, Jaouen-Madoulet A, Le Guellec AM. A pollution-monitoring pilot study involving contaminant and biomarker measurements in the Seine Estuary, France, using zebra mussels (*Dreissena polymorpha*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 2006; 25: 112-119.
- Moon HB, Kannan K, Lee SJ, Choi M. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters. *Chemosphere* 2007; 66: 243-251.
- Morrison H, Yankovich T, Lazar R, Haffner GD. Elimination rate constants of 36 PCBs in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) and exposure dynamics in the Lake St Clair Lake Erie corridor. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 1995; 52: 2574-2582.
- Mubiana VK, Vercauteren K, Blust R. The influence of body size, condition index and tidal exposure on the variability in metal bioaccumulation in *Mytilus edulis*. *Environmental Pollution* 2006; 144: 272-279.
- Neff JM, Stout SA, Gunster DG. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: Identifying sources and ecological hazard. *Integrated Environmental Assessment and Management* 2005; 1: 22-33.
- O'Connor TP. Mussel Watch results from 1986 to 1996. *Marine Pollution Bulletin* 1998; 37: 14-19.
- O'Connor TP, Lauenstein GG. Trends in chemical concentrations in mussels and oysters collected along the US coast: Update to 2003. *Marine Environmental Research* 2006; 62: 261-285.
- Parolini M, Binelli A. Temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in *Dreissena polymorpha* specimens from Lake Maggiore (Northern Italy). *Environmental science and pollution research international* 2014; 21: 7006-23.
- Paulus M, Teubner D, Hochkirch A, Veith M. Journey into the past: using cryogenically stored samples to reconstruct the invasion history of the quagga mussel (*Dreissena rostriformis*) in German river systems. *Biological Invasions* 2014; 16: 2591-2597.
- Pelletier E, Canuel G, Padros J, Clermont Y, Gobeil C. Concentration d'hydrocarbures aromatiques polycycliques chez quatre espèces de poissons de fond et deux espèces de crustacés de l'estuaire et du golfe du Saint-Laurent et du fjord du Saguenay. *Direction régionale des Océans, Ministère des Pêches et des Océans, Institut Maurice-Lamontagne, Mont-Joli, 1999.*

- Pelletier M. Évolution spatiale et temporelle des processus sédimentaires et de la géochimie des sédiments du Lac Saint-François au 20e Siècle. Rapport ST-225. Environnement Canada, 2002.
- Pelletier M. La contamination des sédiments par les toxiques. Le lac Saint-Pierre : dernière halte avant l'estuaire. Plan Saint-Laurent - Environnement Canada, 2005.
- Pelletier M. La contamination des sédiments par les toxiques – Le lac Saint-Louis : confluent de deux rivières. Environnement Canada et Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques Fiche d'information de la collection « Suivi de l'état du Saint-Laurent ». 2008.
- Pelletier M, Rondeau M. Les polybromodiphényléthers (PBDE) dans les matières en suspension et les sédiments du fleuve Saint-Laurent. Plan Saint-Laurent - Environnement Canada, 2013.
- Perez-Fuentetaja A, Mackintosh SA, Zimmerman LR, Clapsadl MD, Alae M, Aga DS. Trophic transfer of flame retardants (PBDEs) in the food web of Lake Erie. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 2015; 72: 1886-1896.
- Peven CS, Uhler AD, Hillman RE, Steinhauer WG. Concentrations of organic contaminants in *Mytilus edulis* from the Hudson-Raritan Estuary and Long Island Sound. Science of the Total Environment 1996; 179: 135-147.
- Pizzini S, Marchiori E, Piazza R, Cozzi G, Barbante C. Determination by HRGC/HRMS of PBDE levels in edible Mediterranean bivalves collected from north-western Adriatic coasts. Microchemical Journal 2015; 121: 184-191.
- Poma G, Binelli A, Volta P, Roscioli C, Guzzella L. Evaluation of spatial distribution and accumulation of novel brominated flame retardants, HBCD and PBDEs in an Italian subalpine lake using zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). Environmental Science and Pollution Research 2014; 21: 9655-9664.
- Pruell RJ, Lake JL, Davis WR, Quinn JG. Uptake and depuration of organic contaminants by blue mussels (*Mytilus edulis*) exposed to environmentally contaminated sediment. Marine Biology 1986; 91: 497-507.
- Pruell RJ, Quinn JG, Lake JL, Davis WR. Availability of PCBs and PAHs to *Mytilus edulis* from artificially resuspended sediments. Malabar, FL: Krieger, 1987.
- Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR). Toxicological profile for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). Atlanta, 2015.
- Ramu K, Kajiwara N, Isobe T, Takahashi S, Kim EY, Min BY, et al. Spatial distribution and accumulation of brominated flame retardants, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in blue mussels (*Mytilus edulis*) from coastal waters of Korea. Environmental Pollution 2007; 148: 562-569.
- Readmann JW, Mantoura RFC, Rhead MM. The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aquatic system. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 1984; 319: 126-131.
- Regoli L, Chan HM, de Lafontaine Y, Mikaelian I. Organotins in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) and sediments of the Quebec City Harbour area of the St. Lawrence River. Aquatic Toxicology 2000; 43: A-128.
- Renaud CB, Martel AL, Kaiser KLE, Comba ME. A comparison of organochlorine contaminant levels in the zebra mussel, *Dreissena polymorpha*, versus its unionid attachment, *Elliptio complanata*, in the Rideau River, Ontario. Water Quality Research Journal of Canada 2004; 39: 83-92.

- Ricciardi A, Whoriskey FG. Exotic species replacement: shifting dominance of *dreissenid* mussels in the Soulanges Canal, upper St. Lawrence River, Canada. *Journal of the North American Benthological Society* 2004; 23: 507-514.
- Richman L, Somers K. Can we use zebra and quagga mussels for biomonitoring contaminants in the Niagara river? *Water, Air, and Soil Pollution* 2005; 167: 155-178.
- Richman LA, Somers K. Monitoring metal and persistent organic contaminant trends through time using quagga mussels (*Dreissena bugensis*) collected from the Niagara River. *Journal of Great Lakes Research* 2010; 36: 28-36.
- Rondeau M. La qualité de l'eau du secteur fluvial. Plan Saint-Laurent - Environnement Canada, 2015.
- Roper JM, Cherry DS, Simmers JW, Tatem HE. Bioaccumulation of toxicants in the zebra mussel, *dreissena polymorpha*, at the times beach confined disposal facility, Buffalo, New York. *Environmental Pollution* 1996; 94: 117-129.
- Roper JM, Cherry DS, Simmers JW, Tatem HE. Bioaccumulation of PAHs in the zebra mussel at Times beach, Buffalo, New York. *Environmental Monitoring and Assessment* 1997; 46: 267-277.
- Rutzke MA, Gutenmann WH, Lisk DJ, Mills EL. Toxic and nutrient element concentrations in soft tissues of zebra and quagga mussels from Lakes Erie and Ontario. *Chemosphere* 2000; 40: 1353-1356.
- Schafer S, Hamer B, Treursic B, Mohlenkamp C, Spira D, Korlevic M, et al. Comparison of Bioaccumulation and Biomarker Responses in *Dreissena polymorpha* and *D. bugensis* After Exposure to Resuspended Sediments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2012; 62: 614-627.
- Sicre MA, Marty JC, Saliot A, Aparicio X, Grimalt J, Albaiges J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea - Occurrence and origin. *Atmospheric Environment* 1987; 21: 2247-2259.
- Soclo H. Etude de la Distribution des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les Sédiments Marins Récents, Identification des Sources. Ph.D. Thesis. University Bordeaux I, Bordeaux, France, 1986, pp. 158.
- Soclo HH, Garrigues P, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin* 2000; 40: 387-396.
- Subedi B, Yun S, Jayaraman S, Bergen BJ, Kannan K. Retrospective monitoring of persistent organic pollutants, including PCBs, PBDEs, and polycyclic musks in blue mussels (*Mytilus edulis*) and sediments from New Bedford Harbor, Massachusetts, USA: 1991-2005. *Environmental Monitoring and Assessment* 2014; 186: 5273-5284.
- Sures B, Steiner W, Rydlo M, Taraschewski H. Concentrations of 17 elements in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*), in different tissues of perch (*Perca fluviatilis*), and in perch intestinal parasites (*Acanthocephalus lucii*) from the subalpine lake Mondsee, Austria. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1999; 18: 2574-2579.
- Talbot Ad. Enjeux de la disponibilité de l'eau pour le fleuve Saint-Laurent - Synthèse environnementale, Montréal, 2006, pp. 215 pages.

- Thorsen WA, Forestier D, Sandifer T, Lazaro PR, Cope WG, Shea D. Elimination rate constants of 46 polycyclic aromatic hydrocarbons in the unionid mussel, *Elliptio complanata*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 2004; 47: 332-340.
- United States Environmental Protection Agency. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). 2008.
- Vanderploeg HA, Nalepa TF, Jude DJ, Mills EL, Holeck KT, Liebig JR, et al. Dispersal and emerging ecological impacts of Ponto-Caspian species in the Laurentian Great Lakes. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 2002; 59: 1209-1228.
- Wang Z, Ma XD, Lin ZS, Na GS, Yao ZW. Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (*Mytilus edulis*) of the Bo Sea, China. Chemosphere 2009; 74: 896-901.
- Working Group on the State of the St. Lawrence Monitoring. Overview of the State of the St. Lawrence 2014. Environment Canada, Québec's ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques, Québec's ministère des forêts, de la faune et des parcs, Parks Canada, Fisheries and Oceans Canada, Stratégie Saint-Laurent, 2014, 52 p.
- Zhang W, Zhang SC, Wan C, Yue DP, Ye YB, Wang XJ. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. Environmental Pollution 2008; 153: 594-601.



## 4.8 Tables and figures

Figure 4.1: Location map of sites evaluated for freshwaters in the St-Lawrence River axis and for marine waters in the Estuarine and the Gulf of the St-Lawrence River and Canadian Arctic. Original maps loaded from <http://atlas.gc.ca/toporama/fr/index.html> (2016 April 13<sup>th</sup>)

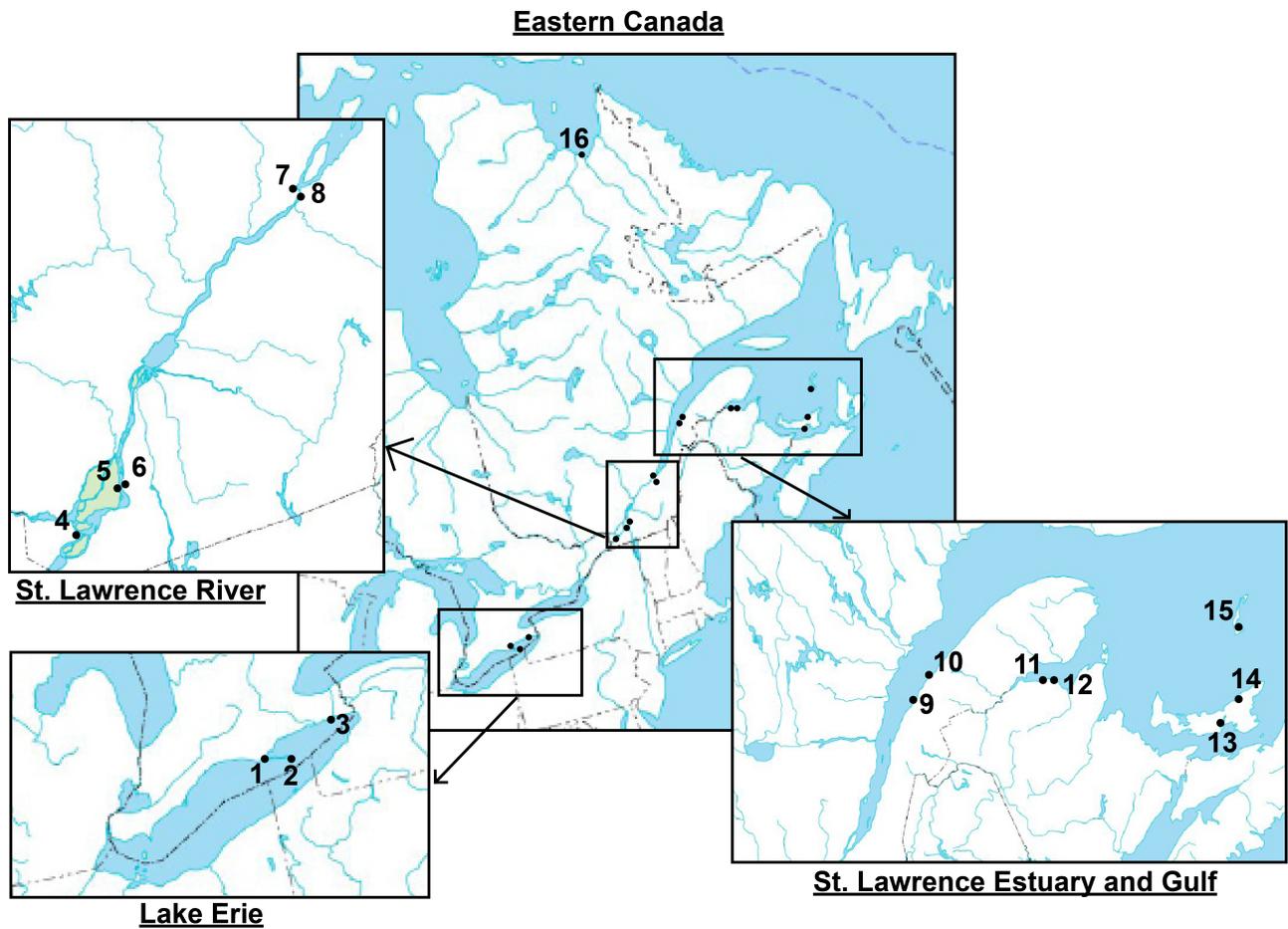


Table 4.1: Condition index (CI), relative distribution (*D. polymorpha*/*D. bugensis*), lipid content and water content for freshwaters sites and marine waters sites sampled in 2013-2014

Site (s)	Sampling Year	CI	% <i>D. polymorpha</i> / % <i>D. bugensis</i>	Lipid content	Water content
<u>Freshwaters sites</u>					
Erie Lake					
Turkey Point, ON*	2013	0.30 ± 0.04	0% / 100%	2.1%	87%
Erie Lake station 879, ON*	2013	0.25 ± 0.05	0% / 100%	1.5%	80%
Port Colburne, ON*	2013	0.35 ± 0.05	0% / 100%	2.8%	86%
Montreal Urban Area					
Pointe-des-Cascades, QC*	2013	0.33 ± 0.06	16% / 84%	1.1%	88%
Pointe-des-Cascades, QC*	2014	0.35 ± 0.08	25% / 75%	<1%	NA
Montreal Harbour, QC*	2013	0.39 ± 0.06	19% / 81%	1.1%	90%
Nautic Club of Longueuil, QC*	2013	0.41 ± 0.05	12% / 88%	2.6%	87%
Nautic Club of Longueuil, QC*	2014	0.41 ± 0.08	48% / 52%	<1%	NA
Quebec City Urban Area					
Louise Basin *	2013	0.43 ± 0.06	10% / 90%	1.3%	89%
Louise Basin *	2014	0.41 ± 0.09	31% / 69%	<1%	NA
Nautic Club of Levy, QC*	2013	0.43 ± 0.05	17% / 83%	1.4%	89%
Nautic Club of Levy, QC*	2014	0.39 ± 0.08	57% / 43%	<1%	NA
<u>Marine waters sites</u>					
Gulf of St. Lawrence					
Black Point, NB	2013	0.33 ± 0.06	NA	1.50%	86%
Belledune, NB	2013	0.27 ± 0.08	NA	1.40%	84%
Charlottetown, IPE	2013	0.31 ± 0.04	NA	1.30%	84%
St-Peter's Bay, IPE	2013	0.44 ± 0.05	NA	1.60%	84%
Îles de la Madeleine, QC	2014	0.46 ± 0.05	NA	NA	NA
Northern Arctic Canada					
Kuujuuaq-1, QC	2013	0.51 ± 0.06	NA	1.10%	89%
Kuujuuaq-2, QC	2013	0.49 ± 0.10	NA	1.00%	88%
Estuarine of the St. Lawrence river					
Rimouski, QC	2014	0.26 ± 0.07	NA	NA	NA
Mitis Bay, QC	2014	0.36 ± 0.11	NA	NA	NA

\*Results shown are for the 20-25 mm class only with mixed species.

\*\* NA: Not available

Table 4.2: Results for PCBs, PBDEs and PAHs bioaccumulated in soft tissues of dreisseneidae species sampled in freshwaters and surface sediments.

Site (s)	Sampling year	Specie (s) / Sediment	Σ41 PCBs (ng/g)	Σ19 PBDEs (ng/g)	Σ41 PAHs (ng/g)
<u>Erie Lake</u>					
Turkey Point, ON (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	4.8	2.54	NA
Erie Lake 879, ON (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	7.4	0.09	NA
Port Colburne, ON (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	13.7	1.95	NA
<u>Montreal Urban Area</u>					
Pointe-des-Cascades, QC (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	5.4	ND	NA
Pointe-des-Cascades, QC (n=3)	2014	<i>D. polymorpha</i>	0.88 ± 0.03	ND	5.75 ± 1.16
Pointe-des-Cascades, QC (n=3)	2014	<i>D. bugensis</i>	1.55 ± 0.32	0.02 ± 0.03	3.86 ± 0.36
Pointe-des-Cascades, QC (n=1)	2014	Sediment	6.66	0.44	437
Montreal Harbour, QC (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	39.7	0.9	NA
Nautic Club of Longueuil, QC (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	28.1	5.2	NA
Nautic Club of Longueuil, QC (n=3)	2014	<i>D. polymorpha</i>	3.11 ± 0.84	0.54 ± 0.15	10.74 ± 2.41
Nautic Club of Longueuil, QC (n=3)	2014	<i>D. bugensis</i>	6.76 ± 1.39	1.01 ± 0.13	13.83 ± 1.11
Nautic Club of Longueuil, QC (n=1)	2014	Sediment	37.2	7.40	2522
<u>Quebec City Urban Area</u>					
Nautic Club of Levy, QC (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	10.3	2.4	NA
Nautic Club of Levy, QC (n=3)	2014	<i>D. polymorpha</i>	2.14 ± 0.24	0.53 ± 0.13	7.14 ± 2.3
Nautic Club of Levy, QC (n=3)	2014	<i>D. bugensis</i>	4.49 ± 0.66	1.23 ± 0.22	8.91 ± 3.06
Nautic Club of Levy, QC (n=1)	2014	Sediment	7.18	1.87	522
Louise Basin, QC (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	21.5	0.89	NA
Louise Basin, QC (n=3)	2014	<i>D. polymorpha</i>	4.43 ± 0.82	0.41 ± 0.37	11.06 ± 1.79
Louise Basin, QC (n=3)	2014	<i>D. bugensis</i>	8.18 ± 1.31	1.03 ± 0.08	16.97 ± 4.44
Louise Basin, QC (n=1)	2014	Sediment	18.0	3.66	1100

Table 4.3: Diagnostic ratios for PAHs (PH/AN, FL/PY and LMW/HMW)

Site (s)	PH/AN <sup>a</sup>	FL/PY <sup>b</sup>	LMW/HMW <sup>c</sup>
<i>Freshwaters sites</i>			
Pointe-des-Cascades	9.43	1.32	0.64
Nautic Club of Longueuil	3.89	1.16	0.61
Nautic Club of Levy	3.83	1.07	0.71
Louise Basin	4.59	1.14	0.86
<i>Marine waters sites</i>			
Rimouski	4.01	1.06	3.71
Mitis Bay	3.31	0.97	1.09
<i>Diagnostic ratios</i>			
Pyrogenic	<10	>1	<1
Petrogenic	>10	<1	>1
	(Neff et al., 2005)(Soclo 1986)(Zhang, Zhang <i>et al.</i> 2008)(Baumard, Budzinski <i>et al.</i> 1998)	(Neff et al., 2005)(Sicre, Marty <i>et al.</i> 1987)(Baumard, Budzinski <i>et al.</i> 1998)	(Soclo, Garrigues <i>et al.</i> 2000)(Zhang, Zhang <i>et al.</i> 2008)
Reference			

<sup>a</sup>: Phenanthrene/Anthracene (PH/AN)

<sup>b</sup>: Fluoranthene/Pyrene (FL/PY)

<sup>c</sup>: Low molecular weight PAHs/ High molecular weight PAHs (LMW/HMW)

LMW: Phe + Ant + Pyr + Flt

HMW: BaA + Chry + BbF + BbK + BaP + BeP + Per + Dbah + BghiP + Ind

Figure 4.2: Relative distribution of PCBs homolog groups bioaccumulated by *Dreissena* species and sediment for each station.

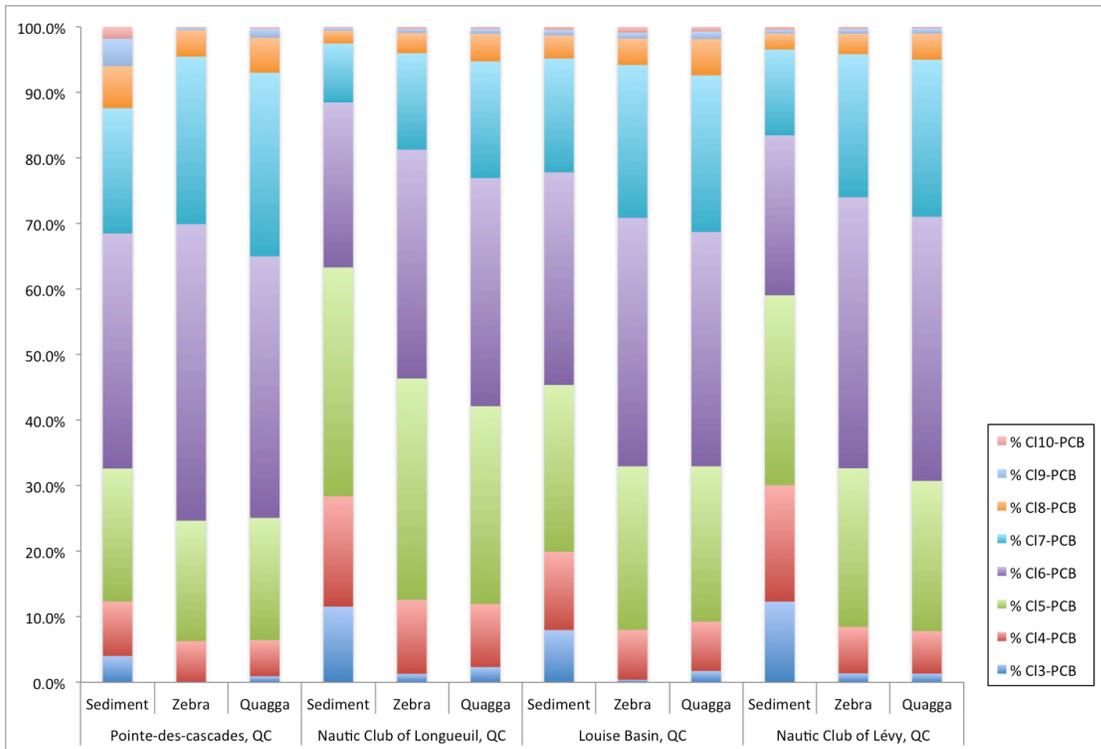
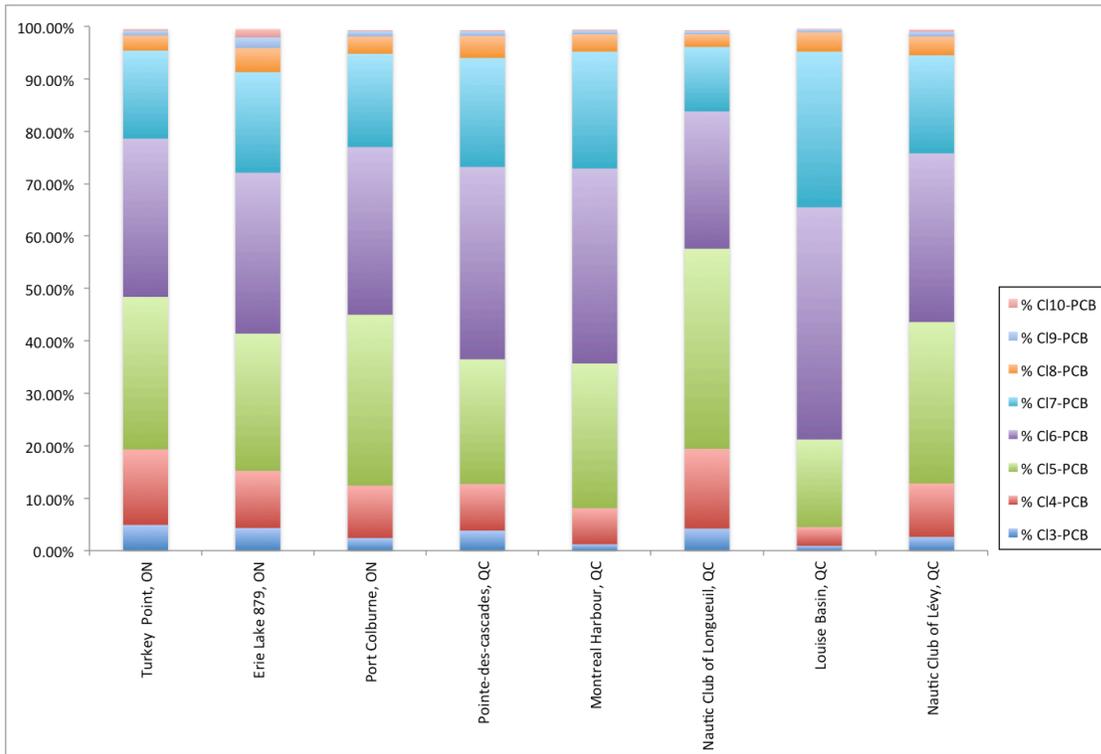




Figure 4.3: Relative distribution of PAHs (2-3 rings, 4 rings, 5-6 rings and alkylated PAHs) bioaccumulated by *Dreissena* species and sediment for each station.

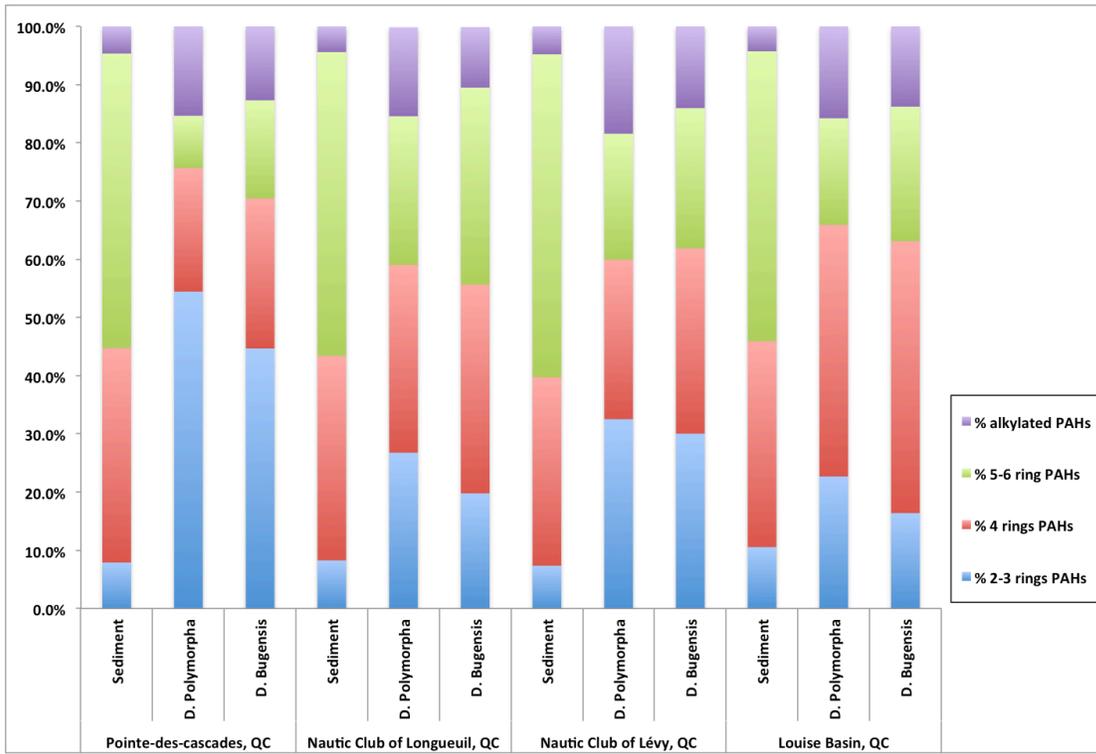


Table 4.4: Non-parametric Wilcoxon /Kruskal-Wallis ( $khi^2$ ) statistical test for the evaluation of species effect for freshwaters sites in 2014.

Site (s)	$\Sigma 7PCBi$	$\Sigma 41PCBs$	$\Sigma 18PBDEs$	$\Sigma 45PAHs$
All sites (n=4)	0.0097**	0.0081**	0.0066**	0.2184
Pointe-des-Cascades, QC	0.0833	0.0833	0.4142	0.0833
Nautic Club of Longueuil, QC	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.1266
Nautic Club of Levy, QC	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.5127
Louise Basin, QC	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.1266

\* :  $khi^2 < 0.05$ ; \*\* :  $khi^2 < 0.01$

Table 4.5: Results for PCBs, PBDEs and PAHs bioaccumulated in soft tissues of *M. edulis* sampled in marine waters and surface sediments.

Site (s)	Sampling year	Specie (s) / Sediment	Σ41 PCBs (ng/g)	Σ19 PBDEs (ng/g)	Σ41 PAHs (ng/g)
<u>Estuarine of the St.Lawrence River</u>					
Mitis Bay, QC (n=2)	2014	<i>M. edulis</i>	1.13 ± 0.73	0.23 ± 0.16	3.51 ± 0.83
Mitis Bay, QC (n=1)	2014	Sediment	0.40	ND	2.83
Rimouski, QC (n=2)	2014	<i>M. edulis</i>	2.43 ± 0.28	0.42 ± 0.04	9.59 ± 1.85
Rimouski, QC (n=1)	2014	Sediment	0.67	0.01	2.23
<u>Chaleur Bay</u>					
Black Point, NB	2013	<i>M. edulis</i>	1.00	0.08	NA
Belledune, NB	2013	<i>M. edulis</i>	2.86	0.15	NA
<u>St. Lawrence Gulf</u>					
Charlottetown, PEI	2013	<i>M. edulis</i>	0.90	0.24	NA
St-Peter's Bay, PEI	2013	<i>M. edulis</i>	0.51	0.06	NA
Îles de la Madeleine, QC (n=2)	2014	<i>M. edulis</i>	0.50 ± 0.34	0.04 ± 0.02	3.50 ± 1.04
<u>Arctic Canada</u>					
Kuujuaq-1, QC	2013	<i>M. edulis</i>	0.20	0.05	NA
Kuujuaq-2, QC	2013	<i>M. edulis</i>	0.15	0.03	NA



Figure 4.4: Relative distribution of PCBs homolog groups bioaccumulated by different *M. edulis* and sediment for each station.

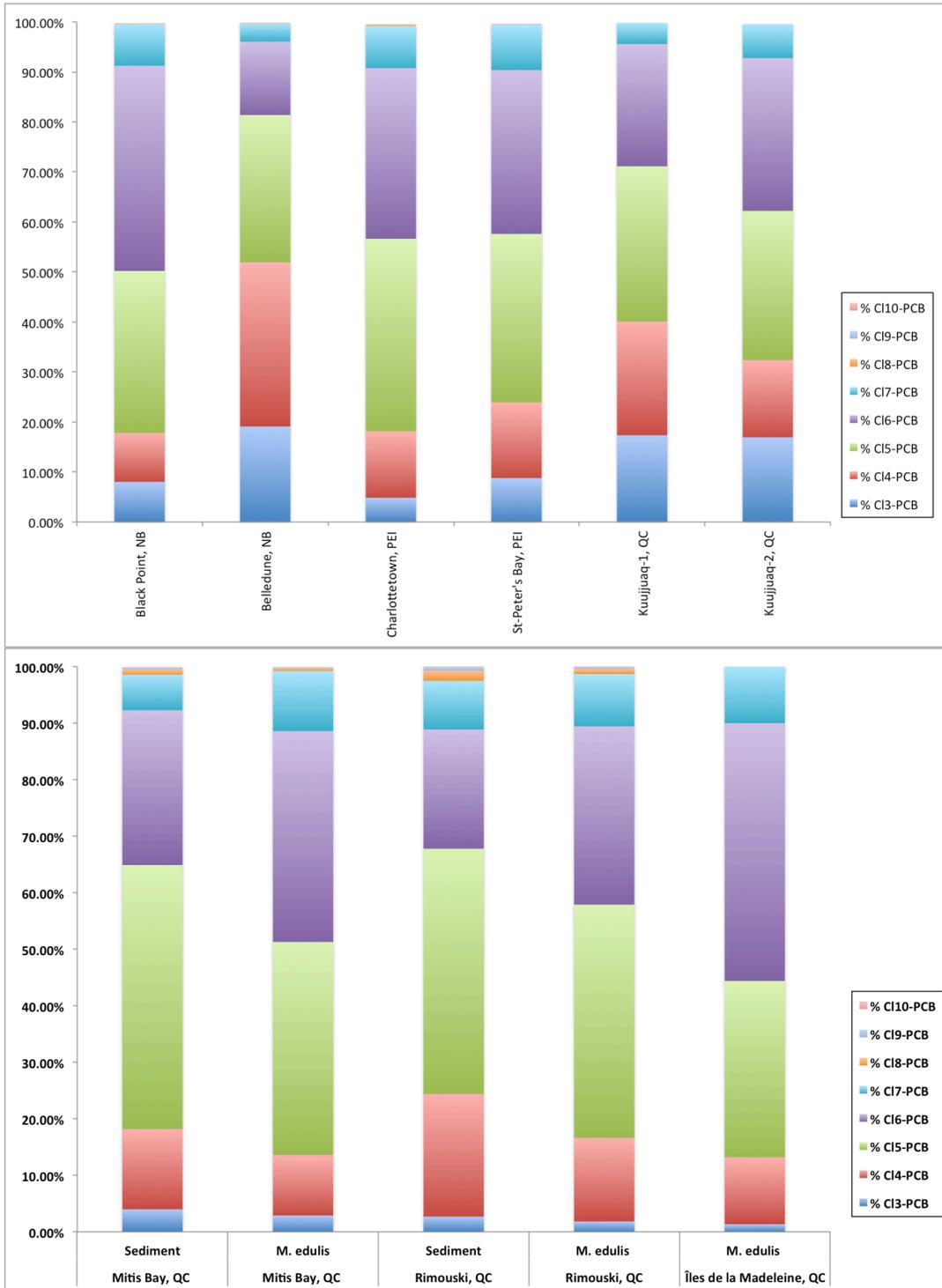




Figure 4.5: Relative distribution of PAHs (<4 rings, ≥4 rings and alkylated PAHs) bioaccumulated by *M. edulis* and sediment for each station.

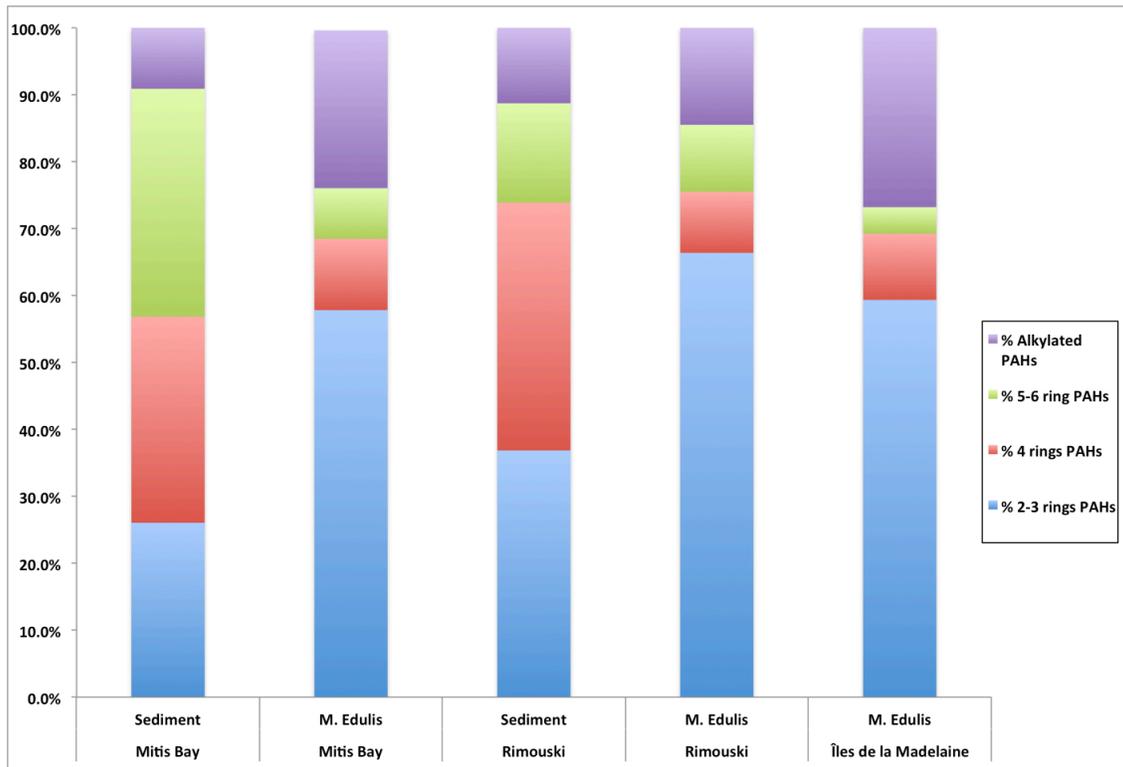
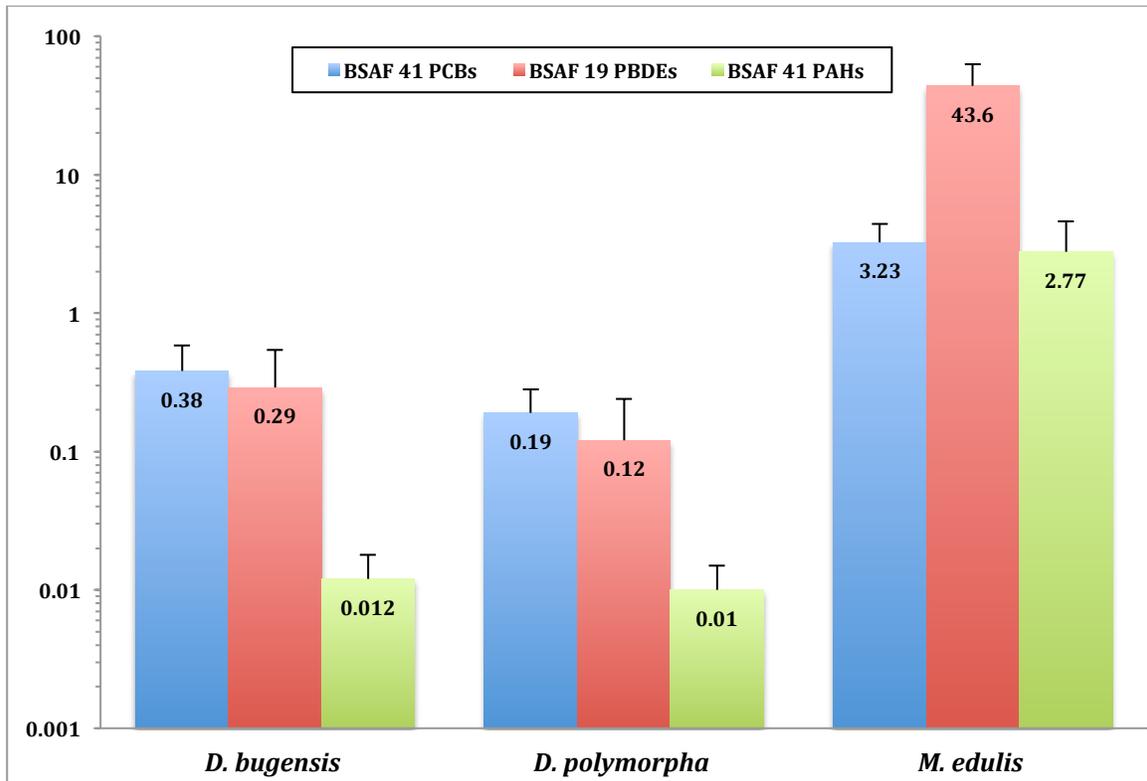


Table 4.6: Non-parametric Spearman ( $\rho$ ) statistical test for freshwaters and marine waters sites.

	$\Sigma$ 7PCBi	$\Sigma$ 41PCBs	$\Sigma$ 19PBDEs	$\Sigma$ 41PAHs	CI1	CI2		
<i>Dreissena sp. 2013-2014</i>	CI1	0.3464	0.3537	0.3093	0.2638	1	0.6337***	
	CI2	-0.0706	-0.0722	-0.0622	-0.2292	0.6337***	1	
	Length / mm	-0.0141	-0.0105	-0.0319	-0.2984	0.3327***	0.6161***	
	Total weight /mg	-0.0774	-0.0770	-0.0634	-0.2846	0.6193***	0.9862***	
	Tissue weight /mg	0.0617	0.0645	0.0566	-0.1265	0.8019***	0.9558***	
	% Lipid	0	0	0.4524	-	-0.1317	-0.2381	
	% Water content	0.5238	0.5238	0.1429	-	0.7066	0.7619*	
	$\Sigma$ 7PCBi	1	0.9996***	0.6513***	0.8844***	0.3464	-0.0706	
	$\Sigma$ 41PCBs	0.9996***	1	0.6517***	0.8834***	0.3537	-0.0722	
	$\Sigma$ 19PBDEs	0.6513***	0.6517***	1	0.6711**	0.3093	-0.0622	
	$\Sigma$ 41PAHs	0.8844***	0.8834***	0.6711**	1	0.2638	-0.2292	
	41 PCBs sediment (ng/g)	0.6687**	0.6748**	0.4745*	0.7865***	0.4387*	-0.1046	
	19 PBDEs in sediment (ng/g)	0.6687**	0.6748**	0.4745*	0.7865***	0.4387*	-0.1046	
	41 PAHs in sediment (ng/g)	0.6687**	0.6748**	0.4745*	0.7865***	0.4387*	-0.1046	
<i>Dreissena sp. 2014 only</i>	CI1	0.5247*	0.5375**	0.4601*	0.2238	1	0.4807***	
	CI2	0.07110	0.0702	0.1347	-0.2292	0.4807***	1	
	Length / mm	-0.0623	-0.5730	-0.0104	-0.02984	0.3864***	0.8581***	
	Total weight /mg	0.0059	0.0059	0.0797	-0.2846	0.4692***	0.9866***	
	Tissue weight /mg	0.1858	0.1858	0.2318	-0.1265	0.6920***	0.9498***	
	$\Sigma$ 7PCBi	1	0.9990***	0.8252***	0.8844***	0.5247*	0.0711	
	$\Sigma$ 41PCBs	0.9990***	1	0.8262***	0.08834***	0.5375**	0.0702	
	$\Sigma$ 19PBDEs	0.8252***	0.8262***	1	0.6711**	0.4601*	0.1347	
	$\Sigma$ 41PAHs	0.8844***	0.8834***	0.6711**	1	0.2238	-0.2292	
	41 PCBs sediment (ng/g)	0.6687**	0.6748**	0.4745*	0.7865***	0.4387*	-0.1046	
	19 PBDEs in sediment (ng/g)	0.6687**	0.6748**	0.4745*	0.7865***	0.4387*	-0.1046	
	41 PAHs in sediment (ng/g)	0.6687**	0.6748**	0.4745*	0.7865***	0.4387*	-0.1046	
	<i>Mytilus edulis 2013-2014</i>	CI1	-0.7343**	-0.7622**	0.6643*	-0.1429	1	-0.091
		CI2	-0.0070	0.0909	-0.1958	0.1429	-0.0910	1
Length / mm		-0.2867	-0.2308	-0.3846	0.4286	0.2589***	0.6402***	
Total weight /mg		-0.0629	0.0070	-0.2098	0.0857	-0.0127	0.9720***	
Tissue weight /mg		-0.6364*	-0.5455	-0.7413**	-0.6	0.4478***	0.7828***	
% Lipid		0.4857	0.6000	0.4286	-	-0.4286	-0.0857	
% Water content		-0.6000	-0.5429	-0.5429	-	0.6571	0.2571	
$\Sigma$ 7PCBi		1	0.9860***	0.8741**	0.9429**	-0.7343**	-0.0070	
$\Sigma$ 41PCBs		0.9860***	1	0.8252**	0.9429**	0.7622**	0.0909	
$\Sigma$ 19PBDEs		0.8741**	0.8252**	1	0.8286*	-0.6643*	-0.1958	
$\Sigma$ 41PAHs		0.9429**	0.9429**	0.8286*	1	-0.1429	0.1429	

\* :  $p < 0.05$ ; \*\* :  $p < 0.01$ ; \*\*\* :  $p < 0.0001$

Figure 4.6: Biota sediment accumulation factors (BSAF) for dreissenidae mussels and mytilus edulis.



## 4.9 Supplementary data

Table S 7: Relative distribution of PCBs homolog groups bioaccumulated by *Dreissena* species and sediment for each sites sampled for freshwaters sites.

Site (s)	Sampling Year	Specie (s)	% Cl <sub>3</sub> -PCB	% Cl <sub>4</sub> -PCB	% Cl <sub>5</sub> -PCB	% Cl <sub>6</sub> -PCB	% Cl <sub>7</sub> -PCB	% Cl <sub>8</sub> -PCB	% Cl <sub>9</sub> -PCB	% Cl <sub>10</sub> -PCB
<u>Lake Erie</u>										
Turkey Point, ON (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	4.9%	14.4%	29.1%	30.2%	16.8%	2.9%	0.9%	0.3%
Erie Lake 879, ON (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	4.3%	10.9%	26.2%	30.7%	19.2%	4.6%	2.0%	1.6%
Port Colburne, ON (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	2.4%	10.0%	32.6%	32.0%	17.8%	3.3%	1.0%	0.2%
<u>Montreal Urban Area</u>										
Pointe-des-Cascades, QC (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	3.8%	8.9%	23.8%	36.7%	20.8%	4.2%	0.9%	0.2%
Pointe-des-Cascades, QC (n=1)	2014	Sediment	4.0%	8.3%	20.3%	35.9%	19.1%	6.4%	4.2%	1.8%
Pointe-des-Cascades, QC (n=3)	2014	<i>D. polymorpha</i>	0.0%	6.3%	18.4%	45.2%	25.6%	4.0%	0.4%	0.1%
Pointe-des-Cascades, QC (n=3)	2014	<i>D. bugensis</i>	0.9%	5.5%	18.7%	39.9%	28.0%	5.4%	1.4%	0.2%
Montreal Harbour, QC (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	1.2%	6.9%	27.6%	37.2%	22.3%	3.3%	0.7%	0.2%
Nautic Club of Longueuil, QC (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	4.2%	15.2%	38.2%	26.2%	12.3%	2.4%	0.6%	0.2%
Nautic Club of Longueuil, QC (n=1)	2014	Sediment	11.6%	16.8%	35.0%	25.1%	9.0%	2.0%	0.4%	0.2%
Nautic Club of Longueuil, QC (n=3)	2014	<i>D. polymorpha</i>	1.3%	11.3%	33.8%	34.9%	14.7%	3.1%	0.6%	0.3%
Nautic Club of Longueuil, QC (n=3)	2014	<i>D. bugensis</i>	2.3%	9.6%	30.2%	34.8%	17.8%	4.2%	0.8%	0.3%
<u>Quebec City Urban Area</u>										
Louise Basin, QC (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	0.9%	3.6%	16.7%	44.3%	29.7%	3.7%	0.5%	0.1%
Louise Basin, QC (n=1)	2014	Sediment	8.0%	12.0%	25.4%	32.4%	17.4%	3.6%	0.8%	0.3%
Louise Basin, QC (n=3)	2014	<i>D. polymorpha</i>	0.4%	7.6%	25.0%	37.9%	23.3%	4.0%	0.9%	0.5%
Louise Basin, QC (n=3)	2014	<i>D. bugensis</i>	1.7%	7.5%	23.7%	35.7%	23.9%	5.6%	1.1%	0.9%
Nautic Club of Levy, QC (n=1)	2013	<i>Dreissena sp.</i>	2.6%	10.2%	30.8%	32.2%	18.7%	3.6%	0.9%	0.4%
Nautic Club of Levy, QC (n=1)	2014	Sediment	12.3%	17.8%	29.0%	24.4%	13.1%	2.5%	0.6%	0.4%
Nautic Club of Levy, QC (n=3)	2014	<i>D. polymorpha</i>	1.4%	7.1%	24.2%	41.3%	21.8%	3.1%	0.7%	0.3%
Nautic Club of Levy, QC (n=3)	2014	<i>D. bugensis</i>	1.3%	6.5%	22.9%	40.3%	24.0%	4.0%	0.8%	0.3%

Table S 8: Relative distribution of PCBs homolog groups bioaccumulated by *M. edulis* and sediment for each sites sampled for marine waters sites.

Site (s)	Sampling Year	Specie (s) / Sediment	% Cl <sub>3</sub> -PCB	% Cl <sub>4</sub> -PCB	% Cl <sub>5</sub> -PCB	% Cl <sub>6</sub> -PCB	% Cl <sub>7</sub> -PCB	% Cl <sub>8</sub> -PCB	% Cl <sub>9</sub> -PCB	% Cl <sub>10</sub> -PCB
<u>St. Lawrence estuarine</u>										
Mitis Bay, QC (n=2)	2014	<i>M. edulis</i>	0.9%	7.6%	28.8%	47.2%	15.7%	0.0%	0.0%	0.0%
Mitis Bay, QC (n=1)	2014	Sediment	4.0%	14.2%	46.7%	27.4%	6.3%	0.9%	0.3%	0.1%
Rimouski, QC (n=2)	2014	<i>M. edulis</i>	1.1%	7.8%	39.5%	41.6%	10.1%	0.0%	0.0%	0.0%
Rimouski, QC (n=1)	2014	Sediment	2.7%	21.7%	43.4%	21.1%	8.6%	1.8%	0.6%	0.3%
<u>Des Chaleurs Bay</u>										
Black Point, NB (n=1)	2013	<i>M. edulis</i>	8.0%	9.8%	32.4%	41.0%	8.3%	0.1%	0.0%	0.0%
Belledune, NB (n=1)	2013	<i>M. edulis</i>	19.1%	32.9%	29.5%	14.7%	3.6%	0.1%	0.0%	0.0%
<u>St. Lawrence Gulf</u>										
Charlottetown, PEI (n=1)	2013	<i>M. edulis</i>	4.8%	13.3%	38.5%	34.1%	8.4%	0.3%	0.0%	0.1%
St-Peter's Bay, PEI (n=1)	2013	<i>M. edulis</i>	8.8%	15.1%	33.7%	32.8%	9.1%	0.0%	0.0%	0.1%
Îles de la Madeleine, QC (n=2)	2014	<i>M. edulis</i>	1.4%	11.9%	31.2%	45.6%	10.1%	0.0%	0.0%	0.0%
<u>Canadian Subarctic</u>										
Kuujuuaq-1, QC (n=1)	2013	<i>M. edulis</i>	17.3%	22.7%	31.1%	24.5%	4.2%	0.0%	0.0%	0.0%
Kuujuuaq-2, QC (n=1)	2013	<i>M. edulis</i>	16.9%	15.4%	29.9%	30.6%	6.8%	0.0%	0.0%	0.0%

Table S 9: Relative distribution of PAHs (2-3 rings, 4 rings, 5-6 rings and alkylated PAHs) bioaccumulated by *Dreissena* species and sediment for each sites sampled for freshwaters sites.

Site (s)	Specie (s) / Sediment	% 2-3 rings PAHs	% 4 rings PAHs	% 5-6 ring PAHs	% alkylated PAHs
Pointe-des-Cascades, QC	Sediment	7.9%	36.8%	50.6%	4.7%
	<i>D. Polymorpha</i>	54.4%	21.2%	9.0%	15.3%
	<i>D. Bugensis</i>	44.7%	25.8%	16.9%	12.7%
Nautic Club of Longueuil, QC	Sediment	8.3%	35.1%	52.2%	4.4%
	<i>D. Polymorpha</i>	26.8%	32.3%	25.5%	15.3%
	<i>D. Bugensis</i>	19.8%	35.9%	33.9%	10.4%
Nautic Club of Levy, QC	Sediment	7.4%	32.4%	55.5%	4.8%
	<i>D. Polymorpha</i>	32.5%	27.4%	21.6%	18.4%
	<i>D. Bugensis</i>	30.0%	31.8%	24.1%	14.0%
Louise Basin, QC	Sediment	10.6%	35.3%	49.8%	4.3%
	<i>D. Polymorpha</i>	22.7%	43.2%	18.3%	15.8%
	<i>D. Bugensis</i>	16.4%	46.7%	23.1%	13.8%

Table S 10: Relative distribution of PAHs (2-3 rings, 4 rings, 5-6 rings and alkylated PAHs) bioaccumulated by *M. edulis* and sediment for each sites sampled for marine waters sites.

Site (s)	Specie (s) / Sediment	% 2-3 rings PAHs	% 4 rings PAHs	% 5-6 ring PAHs	% Alkylated PAHs
Mitis Bay	Sediment	26.1%	30.8%	34.0%	9.1%
Mitis Bay	<i>M. Edulis</i>	57.8%	10.7%	7.6%	23.6%
Rimouski	Sediment	36.9%	37.0%	14.8%	11.3%
Rimouski	<i>M. Edulis</i>	66.4%	9.1%	10.0%	14.5%
Îles de la Madeleine	<i>M. Edulis</i>	59.4%	9.9%	3.9%	26.8%



## 5. Conclusions générales



## 5.1 Conclusions

Ce mémoire de maîtrise a été effectué dans le cadre du programme stratégique ‘‘Interactions entre la pollution et les changements climatiques’’ (IPOC) financé par le CRSNG qui vise à utiliser les moules d’eau douce et d’eau marine comme espèces sentinelles pour l’évaluation de la qualité et de l’impact des changements climatiques pour des écosystèmes d’eau douce et d’eau marine. Le projet visait plus précisément l’évaluation de la qualité de l’eau par les modèles animaux étudiés dans l’Est canadien, là où les voies d’exposition, la bioaccumulation de contaminants par les sédiments de surface aux tissus animaux. Les travaux ont été complétés par une investigation des patrons obtenus de composition des BPC, des HAP et des PBDE dans les tissus et dans les sédiments de surface afin de mieux comprendre l’exposition, l’absorption, la biotransformation et éventuellement la persistance de ces composés chez les moules. Les principaux résultats et conclusions des travaux avaient donc pour but d’évaluer l’applicabilité de ces modèles dans l’Est canadien, évaluer les similitudes et différences entre les modèles, discuter des facteurs limitants et du devenir des contaminants (BPC, PBDE et HAP) retrouvés dans le sédiment de surface jusqu’à retrouver accumulé chez les moules. Ainsi, les travaux présentés dans ce mémoire ont permis d’atteindre divers objectifs de recherche, soit :

- 1) Le développement des méthodes analytiques permettant la préparation d’échantillons biologiques et de sédiments pour des analyses simultanées des BPC, des HAP et des PBDE en vue d’un dosage par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (GC-EI-HRMS).
- 2) La comparaison inter-sites des concentrations de BPC, HAP et PBDE et de leurs compositions relatives chez les moules d’eau douce et marine.
- 3) L’évaluation du potentiel de bioaccumulation à partir des sédiments de surface.
- 4) L’évaluation des différences d’accumulation entre les deux espèces *dreissenidae* retrouvées en eau douce canadienne (*D. polymorpha*/*D. rostriformis bugensis*) ainsi que de l’effet de la taille pour les 3 modèles de bivalve.

Les différents travaux présentés dans le chapitre 3 visaient à atteindre l’objectif 1 à partir de la méthode conventionnelle établie, soit au Soxhlet à partir d’une meilleure compréhension des limites et de la robustesse de cette méthode. Des ajustements plus ou moins importants ont été apportés en vue d’atteindre l’objectif, et ce en conciliant une accélération de la cadence analytique, une réduction des coûts, une augmentation de l’hygiène du travail et une réduction des déchets engendrés.

Le premier acte de colloque présenté dans le chapitre 3 (*Development of an analytical*

*method for the determination of low-level of dioxin and furans in marine and freshwater species*) a permis de réduire et/ou remplacer des étapes de la méthodologie utilisée afin d'accélérer la cadence analytique. Ainsi, il a été démontré que le temps de contact pour la digestion acide n'est pas un facteur limitant et pouvait être réalisé en 15 minutes comparativement à plus de 16 heures pour la méthodologie traditionnelle. De plus, un important brassage lors de la digestion acide sur une plus longue période de temps conduit à la formation d'une émulsion persistante qui compromettrait la récupération des analytes sans diminuer davantage la quantité de lipides dans l'échantillon ce qui s'avère l'objectif premier de la digestion acide. Il a aussi été démontré que l'utilisation de l'extraction au Soxhlet tout comme l'extraction au toluène toute simple dans un tube permettait de rencontrer les valeurs attendues en PCDD/F pour un matériau de référence certifié (CRM) de tissus biologiques. Une charge plus faible en interférants co-extraits survenait avec l'extraction dans un tube comparativement au Soxhlet ce qui nécessitait moins d'étapes de purifications subséquentes et affectait moins la chromatographie et engendrait moins de suppression ionique au niveau de la source du spectromètre de masse. Enfin, la contamination croisée observée dans les blancs était nettement plus faible pour l'extraction dans un tube que dans un Soxhlet, les pièces de verre du Soxhlet étant particulièrement difficiles à décontaminer et le soxhlet n'est pas un système complètement fermé ce qui engendre une contamination croisée plus importante par évaporation. L'extraction exhaustive au Soxhlet n'est donc pas nécessaire pour extraire les analytes des échantillons en vue de rencontrer les paramètres de conformité. De plus, le Soxhlet peut aisément engendrer une contamination croisée des échantillons en plus de nécessiter davantage de purifications par la plus grande charge d'interférénts co-extraits. Ainsi, la méthodologie proposée s'avère intéressante pour les composés résistants à la digestion acide dans le but d'accélérer la cadence analytique tout en réduisant considérablement les volumes de solvant nécessaire à l'extraction et les purifications subséquentes.

Le second acte de colloque présenté dans le chapitre 3 (*Analytical method development for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biological samples*) présentait des travaux de purification pour l'élimination des lipides par une méthode alternative visant les composés sensibles à la digestion acide (HAP). Pour l'analyse des HAP, les tissus biologiques sont couramment extraits et nettoyés des lipides contenus dans l'échantillon par une digestion en milieu alcalin (saponification) suivi d'une extraction liquide-liquide. En digestion acide, leur structure chimique est complètement altérée en contact avec un acide fort comme l'acide sulfurique. Toutefois, la digestion alcaline est incompatible avec l'extraction des composés halogénés tels que les BPC, les PBDE et les PCDD/F. Ces composés nécessitent l'utilisation d'une méthode de purification non destructive pour la purification et l'élimination des lipides dans des échantillons biologiques. Les travaux présentés dans cet acte de colloque proposent une méthode d'élimination non destructive des lipides pour l'analyse des HAP dans des

échantillons biologiques en utilisant la chromatographie d'exclusion de taille. La méthode ainsi présentée est automatisée sur un appareil de chromatographie liquide à haute pression (HPLC) couplé à un collecteur de fraction, ce qui limite l'exposition aux solvants pour les travailleurs en plus d'accélérer la cadence analytique et diminue la quantité de sorbants et de solvants nécessaires. De plus, cette méthode s'avère particulièrement robuste, flexible pour d'autres analytes globulaires englobant des masses de 100 à 1000 Da en plus d'être en mesure d'éliminer des macromolécules pour d'autres types d'échantillons (p. ex. acides humiques dans les sédiments et les sols) et le soufre contenu dans les échantillons.

Le premier article présenté dans le chapitre 3 (*QuEChERS extraction for multi-analysis of PCBs, PAHs, PBDEs and PCDD/Fs in biological samples*) reprend les travaux du second acte de colloque en ajoutant l'analyse des BPC, des PBDE et des PCDD/F, l'optimisation de l'extraction non destructive par *QuEChERS* et l'ensemble des étapes de purifications. La méthodologie ainsi présentée est appuyée par une validation statistique à partir d'échantillons de saumon de l'Atlantique fortifié à bas niveau (n=10) et la performance de la méthode proposée est validée pour un matériau de référence certifié (n=3) et comparée à la méthodologie conventionnelle au Soxhlet (n=3). L'extraction est réalisée par *QuEChERS* sur un tissu humide, ce qui permet de limiter les pertes par les procédures de séchage de l'échantillon préalables à l'extraction tout en assurant une bonne récupération des analytes et en limitant la co-extraction d'interférents et la contamination croisée entre les échantillons. De plus, l'acétate d'éthyle est utilisé comme solvant d'extraction qui s'avère peu dommageable pour la santé de travailleurs ainsi que par les déchets générés, en plus d'avoir considérablement réduit le volume de solvant pour l'extraction. Ensuite, l'échantillon soumis à la purification par exclusion de taille est soumis à une purification d'adsorption de type SPE afin d'éliminer les composés polaires et semi-polaires globulaires et de masses similaires aux analytes (100 à 1000 Da), tels que la chlorophylle, des stérols et des interférents inconnus. Les résultats montrent une équivalence de méthode entre celle développée et celle traditionnellement utilisée au Soxhlet pour les BPC et les PCDD/F. La performance de l'analyse des HAP et PBDE sera évaluée ultérieurement lors d'études interlaboratoires. Les travaux ont été effectués à partir des paramètres préétablis pour l'ensemble des paramètres chimiques par le CEAEQ pour l'analyse instrumentale par GC-EI-HRMS et certaines divergences (en particulier pour le BPC-105, quelques HAP et les octa- et nona-*BDE*) aux paramètres de conformité sont explicables par le système d'étalonnage qui utilise des étalons internes et dont le comportement diverge des analytes qu'ils corrigent. De plus, cette méthode ne requiert pas le fractionnement des analytes sur colonne d'adsorption préalable à l'analyse instrumentale afin de diluer les effets matrices, qui s'avèrent beaucoup plus faibles qu'au Soxhlet tant pour les chromatographies instrumentales qu'auprès de la suppression ionique à la source du spectromètre de masse. Enfin, par son côté non destructive, cette méthodologie permet aisément l'ajout d'analytes peu-polaires et de tailles similaires pour

leur évaluation dans des tissus biologiques comme les naphthalènes polychlorés, les pesticides organochlorés et davantage.

Le chapitre 4, s'intitulant *Bioaccumulation of PCBs, PAHs and PBDEs in freshwater and marine mussels in Eastern Canada* permet de répondre aux objectifs 2, 3 et 4 à partir de l'application des travaux de développement analytique réalisés dans le chapitre 3. Les travaux ont ainsi permis l'utilisation de moules d'eau douce (*D. polymorpha* and *D. bugensis*) et de moules d'eau marine (*Mytilus edulis*) pour l'évaluation de la qualité de l'eau pour les BPC, les PBDE et les HAP pour des écosystèmes aquatiques divers (lacs, fleuve, estuaire, golf et subarctique) situés dans l'Est canadien. Pour la majorité des sites évalués, les niveaux de contamination étaient décelables pour l'ensemble des paramètres chimiques ce qui a permis la comparaison des divers sites évalués. Les résultats ont permis de montrer un faible niveau de corrélation entre les niveaux retrouvés en BPC et PBDE, alors que les quelques sites qui ont été évalués pour les HAP semblaient davantage corrélés aux niveaux retrouvés pour les BPC. Ces corrélations seraient alors attribuables aux sources de contamination anthropogéniques qui sont majoritairement industrielles pour les BPC et les HAP, alors que les PBDE sont majoritairement attribuables à la présence d'effluents urbains, la présence de zone de surverse et d'eaux de ruissellement. La présence des HAP est attribuable à tout processus de combustion et pyrolyse incomplets attribuables au transport, aux activités industrielles, aux feux de forêt ainsi qu'aux différentes activités pétrolières.

De plus, les niveaux de contamination retrouvés pour les BPC, PBDE et HAP à travers les différents sites ont illustré des différences de compositions et de patrons de composition attribuables à des sources de contamination différentes, même situées près l'une de l'autre ainsi qu'à des différences de solubilité pour les HAP. Ainsi, les sites du fleuve Saint-Laurent, situés de part et d'autre des rives sont composés par des contaminations différentes par l'important débit du fleuve à ces endroits ainsi qu'aux importantes masses d'eaux en jeu qui retardent significativement leur mélange. Ces différences étaient aussi observées par l'évaluation des distributions relatives des groupes homologues de BPC, qui ont permis de valider les différences de sources de contamination anthropogéniques de part et d'autre du fleuve Saint-Laurent pour les sites concernés. Les sites en eau douce autant au niveau des sédiments de surface que par les niveaux retrouvés accumulés chez les moules étaient plus élevés que ceux retrouvés en eau marine. Ce qui s'explique par la proximité et l'importance d'activités urbaines et industrielles retrouvées à proximité des sites localisés en eau douce. Le site témoin en eau douce, soit Pointe-des-Cascades était en amont des zones urbanisées et industrielles de la région urbaine de Montréal alors que les sites témoin en eau marine, soient les îles de la Madeleine et Kuujjuaq étaient isolées de forte urbanisation et activités industrielles. Les sites les plus contaminés en eau douce étaient le port d'escale de Montréal (BPC), le club nautique de Longueuil (BPC, HAP et PBDE) et le bassin Louise (BPC, HAP et PBDE),

alors qu'en eau marine, il s'agirait dans l'ordre de Belledune (BPC), de Rimouski (BPC et HAP), de la baie de Mitis (BPC) et de Charlottetown (PBDE). Les sédiments de surface évalués pour les HAP en eau douce étaient majoritairement attribuables à une des activités pyrogéniques, alors qu'en eau marine, une mixité d'activités pyrogéniques et pétrogéniques semblaient expliquer les sources de contamination pour les HAP. L'indice de condition utilisé (IC), soit le poids des tissus sur le poids total de l'individu, était corrélé pour un même environnement donné (p. ex. lac, fleuves, etc.) avec les teneurs en polluants mesurés.

Les résultats ont montré que des différences de bioaccumulation pour les BPC et les PBDE survenaient entre les deux espèces *dreissenidae*, soit *D. bugensis* et *D. polymorpha*, *D. bugensis* ayant des teneurs significativement plus élevées que *D. polymorpha*, alors qu'aucune différence n'était observée pour les HAP. Les hypothèses expliquant ces différences seraient attribuables aux différences de vitesse de filtration entre les deux espèces, *D. Bugensis* filtrant davantage que *D. polymorpha* ainsi qu'aux différences de contenu de lipides, *D. Bugensis* étant plus grasse que *D. polymorpha*. La différence en lipides permettrait d'expliquer par le même fait l'absence de différence significative pour les HAP qui ne sont pas nécessairement reconnus accumulables dans les lipides comme les BPC et les PBDE. Les HAP sont aussi beaucoup moins persistants, par des mécanismes de biotransformation plus rapide et simple, ainsi les niveaux proviennent d'une exposition récente et la variance s'avère plus élevée entre les deux moules *dreissenidae* ce qui ne permettait pas de conclure avec un pouvoir statistique suffisant pour des différences inter espèces. De plus, la comparaison statistique des classes de taille pour une même espèce *dreissenidae* pour différents sites n'a pas révélé de différences significatives pour la bioaccumulation des BPC, des PBDE et des HAP. La comparaison statistique des classes de taille pour *Mytilus Edulis* démontre que la taille ne semble pas affecter la bioaccumulation, tant pour les BPC, les PBDE et les HAP, mais devra être évalué davantage dû à un manque de réplicats réduisant le pouvoir statistique nécessaire pour conclure davantage.

L'évaluation des teneurs en BPC, PBDE et HAP dans les sédiments de surface et les tissus de moules d'eau douce ont montré que les niveaux étaient nettement plus élevés dans les sédiments de surface que dans les tissus des moules. Les BPC étaient ceux retrouvés avec les BSAF les plus élevés, suivis des PBDE et de faibles BSAF pour les HAP. Enfin, tous les BSAF en eau douce étaient inférieurs à 1, ce qui indique une faible bioaccumulation à partir des sédiments de surface et une exposition provenant principalement de la phase dissoute et particulaire de la colonne d'eau, les moules prélevées en eau douce n'étant pas exposées directement aux sédiments de surface. Les résultats obtenus pour les HAP pour Pointe-des-Cascades dans les tissus des moules en eau douce suggèrent d'ailleurs que les moules étaient exposés à la phase dissoute par la plus grande présence de HAP les plus solubles et une plus faible turbidité due à la faible

fréquentation des bateaux comparée aux autres sites. Toutefois, les autres sites en eau douce semblaient être exposés aux deux phases, soit la phase dissoute et particulaire, soit aux HAP plus ou moins solubles en raison d'une plus grande turbidité induite par la fréquentation de bateaux.

Pour l'eau marine, l'évaluation des teneurs en BPC, PBDE et HAP dans les sédiments de surface et les tissus de moules ont montré que les niveaux étaient plus élevés dans les tissus des moules que dans les sédiments, comparativement à ce qui a été retrouvé en eau douce. Les PBDE étaient ceux retrouvés avec les BSAF les plus élevés, suivis des BPC et des HAP. Ainsi, des BSAF supérieurs à 1 ont été trouvés pour l'ensemble des paramètres chimiques pour les moules d'eau marine. Les contaminants semblent donc bioaccumulables à partir des sédiments de surface, les moules d'eau marine étant exposées directement au sédiment de surface. Toutefois, bien que les moules en eau marine semblent exposées au sédiment de surface, les HAP les plus solubles sont surreprésentés dans les tissus et pourraient être attribuables à une dissolution dans la phase dissoute préalable à l'absorption par les moules ou la présence d'hydrocarbures pétroliers. De plus, en eau marine, les polluants présents dans les sédiments de surface sont davantage disponibles en raison d'une granulométrie plus sablonneuse des sédiments aux sites étudiés, ainsi que grâce à la présence de marée et de l'effet des vagues sur le rivage.

Enfin, les groupes homologues de BPC dans les sédiments de surface sont surreprésentés par les *tri-*, les *tétra-* et les *penta-*BPC qui sont les plus solubles et les plus susceptibles de se retrouver dissous dans la colonne d'eau, alors que les groupes homologues retrouvés dans les tissus des moules montrent un enrichissement des *penta-*, *hexa-* et *hepta-*BPC. Ces différences de patrons sont principalement attribuables à la persistance et le potentiel de bioaccumulation de ces composés, dont le niveau d'halogénéation, est inversement lié aux vitesses d'élimination une fois absorbés chez les moules. Ainsi, la persistance de composés plus halogénés vient surreprésentés les groupements homologues de *penta-*, *hexa-* et *hepta-*BPC qui demeurent suffisamment solubles pour se retrouver dans la colonne d'eau et être absorbés par les organismes. Tout comme pour les BPC, les patrons obtenus tant en eau douce qu'en eau marine entre les sédiments de surface et ceux accumulés dans les tissus diffèrent. Les différences sont majoritairement attribuables à la solubilité des HAP, leur absorption chez la moule une fois ingéré et les systèmes de biotransformation qui viennent altérer les patrons.

En conclusion, les travaux du présent mémoire ont permis le développement d'outils analytiques et leur application pour l'évaluation du niveau de contamination des moules d'eau douce et d'eau marine dans l'Est canadien et de les utiliser comme espèces sentinelles pour le suivi de la qualité de l'eau pour les BPC, les PBDE et les HAP. Les différences obtenues entre les patrons de contamination des sédiments de surface et les

teneurs accumulées dans les moules et des BSAF calculés pour les différentes espèces et les sites en font des outils intéressants pour suivre les fractions dissoutes et particulières de polluants (BPC, PBDE et HAP) dans la colonne d'eau et susceptible d'induire une réponse toxique. De plus, par leur sédentarité, leur résistance au stress chimique et les résultats des travaux présentés, les moules permettent d'identifier des différences de contamination locales afin de mieux distinguer les sources de contamination anthropogéniques, et ce même dans des conditions particulièrement hostiles. Ainsi, les moules, à titre d'espèces sentinelles peuvent fournir de précieuses informations, par la complémentarité de marqueurs biologiques, afin de documenter le suivi de la qualité de l'eau, tracer des tendances spatiales et temporelles et prédire une amélioration ou une détérioration de la situation pour ces polluants pour un environnement donné, dont l'environnement hydrologique et géochimique varie.

## 5.2 Critique d'ensemble et perspectives des différents travaux du mémoire

Pour les moules *dreissenidae*, les différences inter-saisonniers observées pour la bioaccumulation et les niveaux lipidiques devront être évalués davantage afin de mieux documenter les modèles. De plus, pour les trois modèles, les différents médiums d'exposition (phase dissoute et phase particulaire) de la colonne d'eau devraient être évalués pour mieux tenir compte de l'exposition des contaminants (BPC, PBDE et HAP) aux moules et qui n'ont pu être évalués dans le cadre du projet pour des raisons logistiques. Les moules étant principalement exposés à la phase dissoute et particulaire, il serait primordial d'obtenir une vue d'ensemble de tous les médiums d'exposition pour mieux décrire l'exposition et le devenir de ceux-ci jusqu'à leur bioaccumulation chez les moules pour différents milieux (portuaires, non-portuaires, lac, rivières, etc.).

De plus, les différences inter-espèces observés de bioaccumulation pour les moules *dreissenidae* pour les BPC et les PBDE nécessitent de considérer les deux modèles, comme deux modèles distincts lors d'évaluations chimiques pour de nouveaux contaminants afin d'évaluer s'il existe des différences de bioaccumulation. Cette opération risque d'être de plus en plus complexe, vu l'apparition récente de moules *dreissenidae* hybrides en Amérique du Nord, mais fréquemment retrouvée en Europe. Ces évaluations permettront aussi de mieux documenter les différences entre les deux modèles, en plus d'étoffer les hypothèses scientifiques permettant d'expliquer ces différences.

Les PBDE ayant été interdits depuis 2013 au Canada, les prochaines évaluations devraient inclure de nouveaux retardateurs de flammes, bromés ou chlorés, pour obtenir

un meilleur portrait de la contamination chimique pour des milieux d'eau douce et marins en plus de documenter la bioaccumulation de ces composés d'intérêt pour ces différents modèles. L'évaluation subséquente des HAP par des moules devraient inclure davantage de HAP alkylés afin de mieux évaluer les patrons pétrogéniques obtenus et mieux documenter l'accumulation des HAP alkylés qui sont abondamment présents dans les mélanges pétroliers. Cette évaluation pourrait être particulièrement intéressante pour des applications suites à des déversements pétroliers, en particulier du au plus faible potentiel de biotransformation des HAP chez les moules que chez des poissons. Toutefois, cette approche nécessiterait aussi l'évaluation des métabolites de HAP hydroxylés afin de mieux comprendre la biotransformation des HAP chez les moules et cerner les limites de leur utilisation lors de suivi environnemental et lors de ces applications. Enfin, ces différentes évaluations qui sont proposées devront être supportées par un développement et une validation méthodologique robuste et large, dont les balbutiements peuvent clairement être débutés par la méthodologie présentée dans le présent mémoire.

## 6. Références bibliographiques

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. 2004. «Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers.»
- ALLCHIN, C. R., R. J. LAW et S. MORRIS. 1999. «Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK.» Environmental Pollution, vol. 105, no. 2, p. 197-207.
- AMELIN, V. G., N. M. VOLKOVA, A. A. TIMOFEEV et A. V. TRET'YAKOV. 2015. «*QuEChERS* Sample Preparation in the Simultaneous Determination of Residual Amounts of Quinolones, Sulfanilamides, and Amphenicols in Food Using HPLC with a Diode-Array Detector.» Journal of Analytical Chemistry, vol. 70, no. 9, p. 1076-1084.
- AMIARD-TRIQUET, C., T. BURGEOT et D. CLAISSE. 1999. «La surveillance de la qualité du milieu marin: l'expérience du Réseau national d'observation (RNO) et le développement de biomarqueurs.» Océanis, vol. 25, no. 4, p. 651-684.
- ANASTASSIADES, M., S. J. LEHOTAY, D. STAJNBAHER et F. J. SCHENCK. 2003. «Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce.» Journal of Aoac International, vol. 86, no. 2, p. 412-431.
- ANTUNES, P., O. GIL et M. G. BERNARDO-GIL. 2003. «Supercritical fluid extraction of organochlorines from fish muscle with different sample preparation.» Journal of Supercritical Fluids, vol. 25, no. 2, p. 135-142.
- ASMUND, G., K. VORKAMP, S. BACKUS et M. COMBA. 2004. «An update on analytical methods, quality assurance and quality control used in the Greenland AMAP programme: 1999-2002.» Science of the Total Environment, vol. 331, no. 1-3, p. 233-245.
- BERG, D. J., S. W. FISHER et P. F. LANDRUM. 1996. «Clearance and processing of algal particles by zebra mussels (*Dreissena polymorpha*).» Journal of Great Lakes Research, vol. 22, no. 3, p. 779-788.
- BERVOETS, L., J. VOETS, A. COVACI, S. G. CHU, D. QADAH, R. SMOLDERS, P. SCHEPENS et R. BLUST. 2005. «Use of transplanted zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) to assess the bioavailability of microcontaminants in Flemish surface waters.» Environmental Science & Technology, vol. 39, no. 6, p. 1492-1505.
- BESSE, J. P., O. GEFFARD et M. COQUERY. 2012. «Relevance and applicability of active biomonitoring in continental waters under the Water Framework Directive.» Trac-Trends in Analytical Chemistry, vol. 36, p. 113-127.

- BINELLI, A., L. GUZZELLA et C. ROSCIOLI. 2008. «Levels and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Zebra mussels (*D. polymorpha*) from Lake Maggiore (Italy).» Environmental Pollution, vol. 153, no. 3, p. 610-617.
- BINELLI, A. et A. PROVINI. 2004. «Risk for human health of some POPs due to fish from Lake Iseo.» Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 58, no. 1, p. 139-145.
- BINELLI, A., F. RICCIARDI, C. RIVA et A. PROVINI. 2006. «Integrated use of biomarkers and bioaccumulation data in Zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) for site-specific quality assessment.» Biomarkers, vol. 11, no. 5, p. 428-448.
- BJORK, M. et M. GILEK. 1999. «Efficiencies of polychlorinated biphenyl assimilation from water and algal food by the blue mussel (*Mytilus edulis*).» Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 18, no. 4, p. 765-771.
- BLACKWELL, B. D., C. T. DRISCOLL, M. E. SPADA, S. G. TODOROVA et M. R. MONTESDEOCA. 2013. «Evaluation of zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) as biomonitors of mercury contamination in aquatic ecosystems.» Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 32, no. 3, p. 638-643.
- BOOIJ, K., B. N. ZEGERS et J. P. BOON. 2002. «Levels of some polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants along the Dutch coast as derived from their accumulation in SPMDs and blue mussels (*Mytilus edulis*).» Chemosphere, vol. 46, no. 5, p. 683-688.
- BORJA, A., S. B. BRICKER, D. M. DAUER, N. T. DEMETRIADES, J. G. FERREIRA, A. T. FORBES, P. HUTCHINGS, X. P. JIA, R. KENCHINGTON, J. C. MARQUES et C. B. ZHU. 2008. «Overview of integrative tools and methods in assessing ecological integrity in estuarine and coastal systems worldwide.» Marine Pollution Bulletin, vol. 56, no. 9, p. 1519-1537.
- CAMARGO, M. C. R. et M. C. F. TOLEDO. 2003. «Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits.» Food Control, vol. 14, no. 1, p. 49-53.
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2011). MA.400 - D.F.1.1 Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse.: 33 p.
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2011). MA.400 - HAP 1.1 Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.
- CENTRE SAINT-LAURENT (1996). State of the Environment Report on the St. Lawrence River. Volume 2: The state of the St. Lawrence: . Montreal, Environmental conservation, and Éditions Multimondes.
- CENTRE SAINT-LAURENT (CSL) ET UNIVERSITÉ LAVAL (1991). Un fleuve, des estuaires, un golfe : les grandes divisions hydrographiques du Saint-Laurent. Environnement Canada, conservation et protection, région du Québec. Montréal, Collection bilan Saint-Laurent, Atlas environnemental du Saint-Laurent.

- CHO, Y. C., R. C. FROHNHOEFER et G. Y. RHEE. 2004. «Bioconcentration and redeposition of polychlorinated biphenyls by zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) in the Hudson River.» Water Research, vol. 38, no. 3, p. 769-777.
- CHRISTENSEN, J. H., M. GLASIUS, M. PECSELI, J. PLATZ et G. PRITZL. 2002. «Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland.» Chemosphere, vol. 47, no. 6, p. 631-638.
- CLAISSE, D., M. JOANNY et J. Y. QUINTIN. 1992. «Le réseau national d'observation de la qualité du milieu marin (RNO).» Analisis, vol. 20, no. 6, p. 19-22.
- CLAUDI, R. et G. L. MACKIE (1994). Practical Manual for Zebra Mussel Monitoring and Control. Boca Raton, Florida, Lewis Publishers.
- CLAUSEN, I. et H. U. RIISGARD. 1996. «Growth, filtration and respiration in the mussel *Mytilus edulis*: No evidence for physiological regulation of the filter-pump to nutritional needs.» Marine Ecology Progress Series, vol. 141, no. 1-3, p. 37-45.
- CLEEMANN, M., F. RIGET, G. B. PAULSEN, J. KLUNGSOYR et R. DIETZ. 2000. «Organochlorines in Greenland marine fish, mussels and sediments.» Science of the Total Environment, vol. 245, no. 1-3, p. 87-102.
- COMEAU, L., F. PERNET, R. TREMBLAY, S. S. BATES et A. LEBLANC (2008). Comparison of eastern oyster (*Crassostrea virginica*) and blue mussel (*Mytilus edulis*) filtration rates at low temperatures. Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences 2810. Pêches et Océans Canada. Moncton, New Brunswick, Canada.
- COSTAN, G. et Y. DE LAFONTAINE (2000). Présence de la moule zébrée dans le Saint-Laurent: À suivre... . Environnement Canada. Centre Saint-Laurent, Montréal, Québec.
- CRESPO, M. O. P. et M. A. L. YUSTY. 2005. «Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the determination of PCBs in seaweed samples.» Chemosphere, vol. 59, no. 10, p. 1407-1413.
- DE BOER, J. 1988. «Chlorobiphenyls in bound and non-bound lipids of fishes; comparison of different extraction methods.» Chemosphere, vol. 17, no. 9, p. 1803-1810.
- DE BOER, J., C. ALLCHIN, R. LAW, B. ZEGERS et J. P. BOON. 2001. «Method for the analysis of polybrominated diphenylethers in sediments and biota.» Trac-Trends in Analytical Chemistry, vol. 20, no. 10, p. 591-599.
- DESROSIERS, M., C. GAGNON, S. MASSON, L. MARTEL et M. P. BABUT. 2008. «Relationships among total recoverable and reactive metals and metalloid in St. Lawrence River sediment: Bioaccumulation by chironomids and implications for ecological risk assessment.» Science of the Total Environment, vol. 389, no. 1, p. 101-114.

- DIGGINS, T. P. 2001. «A seasonal comparison of suspended sediment filtration by quagga (*Dreissena bugensis*) and zebra (*D. polymorpha*) mussels.» Journal of Great Lakes Research, vol. 27, no. 4, p. 457-466.
- DODDER, N. G., B. STRANDBERG, T. AUGSPURGER et R. A. HITES. 2003. «Lipophilic organic compounds in lake sediment and American coot (*Fulica americana*) tissues, both affected and unaffected by avian vacuolar myelinopathy.» Science of the Total Environment, vol. 311, no. 1-3, p. 81-89.
- DOMENO, C., M. BLASCO, C. SANCHEZ et C. NERIN. 2006. «A fast extraction technique for extracting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from lichens samples used as biomonitors of air pollution: Dynamic sonication versus other methods.» Analytica Chimica Acta, vol. 569, no. 1-2, p. 103-112.
- DORR, B. et G. LIEBEZEIT. 2009. «Organochlorine Compounds in Blue Mussels, *Mytilus edulis*, and Pacific Oysters, *Crassostrea gigas*, from Seven Sites in the Lower Saxonian Wadden Sea, Southern North Sea.» Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 83, no. 6, p. 874-879.
- DROUILLARD, K. G., S. CHAN, S. O'ROURKE, G. D. HAFFNER et R. J. LETCHER. 2007. «Elimination of 10 polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners and selected polychlorinated biphenyls (PCBs) from the freshwater mussel, *Elliptio complanata*.» Chemosphere, vol. 69, no. 3, p. 362-370.
- EASTON, M. D. L., D. LUSZNIAK et E. VON DER GEEST. 2002. «Preliminary examination of contaminant loadings in farmed salmon, wild salmon and commercial salmon feed.» Chemosphere, vol. 46, no. 7, p. 1053-1074.
- ENVIRONNEMENT CANADA. (2013). "Hydrographie du Saint-Laurent." from <https://http://www.ec.gc.ca/stl/default.asp?Lang=Fr&n=F46CF5F8-1>.
- EVENSET, A., G. N. CHRISTENSEN, T. SKOTVOLD, E. FJELD, M. SCHLABACH, E. WARTENA et D. GREGOR. 2004. «A comparison of organic contaminants in two high Arctic lake ecosystems, Bjornoya (Bear Island), Norway.» Science of the Total Environment, vol. 318, no. 1-3, p. 125-141.
- FANSLOW, D. L., T. F. NALEPA et G. A. LANG. 1995. «Filtration rates of the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) on natural seston from Saginaw Bay, Lake Huron.» Journal of Great Lakes Research, vol. 21, no. 4, p. 489-500.
- FIDALGO-USED, N., E. BLANCO-GONZALEZ et A. SANZ-MEDEL. 2007. «Sample handling strategies for the determination of persistent trace organic contaminants from biota samples.» Analytica Chimica Acta, vol. 590, no. 1, p. 1-16.
- FRENETTE, M., C. BARBEAU et J.-L. VERETTE (1989). Aspects quantitatifs, dynamiques et qualitatifs des sédiments du Saint-Laurent. Hydrotech Inc. Experts-Conseils pour Environnement Canada et Gouvernement du Québec Projet de Mise en valeur du Saint-Laurent. Québec: 185 p. + 184 annexes.
- FU, C. T. et S. C. WU. 2005. «Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls in mullet fish in a former ship dismantling harbour, a contaminated estuary, and nearby coastal fish farms.» Marine Pollution Bulletin, vol. 51, no. 8-12, p. 932-939.

- FUOCO, R., S. GIANNARELLI, M. ONOR, A. CECCARINI et V. CARLI. 2005. «Optimized cleanup methods of organic extracts for the determination of organic pollutants in biological samples.» Microchemical Journal, vol. 79, no. 1-2, p. 69-76.
- GAGNÉ, F., BLAISE, C., AOYAMA, I., LUO, R., GAGNON, C., COUILLARD, Y., CAMPBELL, P., SALAZAR, M. 2002. «Biomarker study of a municipal effluent dispersion plume in two species of freshwater mussels.» Environmental Toxicology, vol. 17, p. 149-159.
- GALLARDO, B., P. S. E. Z. ERMGASSEN et D. C. ALDRIDGE. 2013. «Invasion ratcheting in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) and the ability of native and invaded ranges to predict its global distribution.» Journal of Biogeography, vol. 40, no. 12, p. 2274-2284.
- GEWURTZ, S. B., K. G. DROUILLARD, R. LAZAR et G. D. HAFFNER. 2002. «Quantitative biomonitoring of PAHs using the Barnes mussel (*Elliptio complanata*).» Archives of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 43, no. 4, p. 497-504.
- GILEK, M., N. BJORK et C. NAF. 1996. «Influence of body size on the uptake, depuration, and bioaccumulation of polychlorinated biphenyl congeners by Baltic Sea blue mussels, *Mytilus edulis*.» Marine Biology, vol. 125, no. 3, p. 499-510.
- GLASIUS, M., J. H. CHRISTENSEN, J. PLATZ et K. VORKAMP. 2005. «Halogenated organic contaminants in marine fish and mussels from southern Greenland - pilot study on relations to trophic levels and local sources.» Journal of Environmental Monitoring, vol. 7, no. 2, p. 127-131.
- GOMEZ-ARIZA, J. L., M. BUJALANCE, I. GIRALDEZ, A. VELASCO et E. MORALES. 2002. «Determination of polychlorinated biphenyls in biota samples using simultaneous pressurized liquid extraction and purification.» Journal of Chromatography A, vol. 946, no. 1-2, p. 209-219.
- GROUPE DE TRAVAIL SUIVI DE L'ÉTAT DU SAINT-LAURENT (2014). Portait global de l'état du Saint-Laurent 2014. Environnement Canada, Ministère du développement durable, de l'environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, Ministère des forêts, de la faune et des parcs du Québec, Parcs Canada, Pêches et Océans Canada et Stratégies Saint - Laurent, Plan Saint-Laurent: 53 p.
- GUSTAVSON, K. et P. JONSSON. 1999. «Some halogenated organic compounds in sediments and blue mussel (*Mytilus edulis*) in Nordic seas.» Marine Pollution Bulletin, vol. 38, no. 8, p. 723-736.
- HILDMANN, F., C. GOTTERT, T. FRENZEL, G. KEMPE et K. SPEER. 2015. «Pesticide residues in chicken eggs - A sample preparation methodology for analysis by gas and liquid chromatography/tandem mass spectrometry.» Journal of Chromatography A, vol. 1403, p. 1-20.
- HOEKSTRA, P. F., T. M. O'HARA, S. M. BACKUS, C. HANNS et D. C. G. MUIR. 2005. «Concentrations of persistent organochlorine contaminants in bowhead whale tissues and other biota from northern Alaska: Implications for human exposure from a subsistence diet.» Environmental Research, vol. 98, no. 3, p. 329-340.

HOFELT, C. S. et D. SHEA. 1997. «Accumulation of organochlorine pesticides and PCBs by semipermeable membrane devices and *Mytilus edulis* in New Bedford Harbor.» Environmental Science & Technology, vol. 31, no. 1, p. 154-159.

HOLMES, B., A. DUNKIN, R. SCHOEN et C. WISEMAN. 2015. «Single-Laboratory Ruggedness Testing and Validation of a Modified *QuEChERS* Approach to Quantify 185 Pesticide Residues in Salmon by Liquid Chromatography - and Gas Chromatography - Tandem Mass Spectrometry.» Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 63, no. 21, p. 5100-5106.

HOMBERGER, E., REGGIANI, G., SAMBETH, J., WIPF, H.K. «The Seveso Accident : Its Nature, Extent and Consequences.» The Annals of Occupational Hygiene, vol. 22, no. 4, p.327-370.

HUNT, C. D. et E. SLONE. 2010. «Long-term monitoring using resident and caged mussels in Boston Harbor yield similar spatial and temporal trends in chemical contamination.» Marine Environmental Research, vol. 70, no. 5, p. 343-357.

INERIS (2005). Hydrocarbures aromatiques polycycliques - Guide méthodologique - Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines. Institut National de l'environnement industriel et des risques (Ineris).

JANSKA, M., M. TOMANIOVA, J. HAJŠLOVA et V. KOCOUREK. 2004. «Appraisal of "classic" and "novel" extraction procedure efficiencies for the isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives from biotic matrices.» Analytica Chimica Acta, vol. 520, no. 1-2, p. 93-103.

JAYARAMAN, S., R. J. PRUELL et R. MCKINNEY. 2001. «Extraction of organic contaminants from marine sediments and tissues using microwave energy.» Chemosphere, vol. 44, no. 2, p. 181-191.

JOHANSSON, I., K. HEAS-MOISAN, N. GUIOT, C. MUNSCHY et J. TRONCZYNSKI. 2006. «Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from selected French coastal sites: 1981-2003.» Chemosphere, vol. 64, no. 2, p. 296-305.

JOHNS, C. 2011. «Quagga mussels (*Dreissena bugensis*) as biomonitors of metal contamination: A case study in the upper St. Lawrence River.» Journal of Great Lakes Research, vol. 37, no. 1, p. 140-146.

JONES, L. A. et A. RICCIARDI. 2005. «Influence of physicochemical factors on the distribution and biomass of invasive mussels (*Dreissena polymorpha* and *Dreissena bugensis*) in the St. Lawrence River.» Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, vol. 62, no. 9, p. 1953-1962.

JONES, L. A. et A. RICCIARDI. 2014. «The influence of pre-settlement and early post-settlement processes on the adult distribution and relative dominance of two invasive mussel species.» Freshwater Biology, vol. 59, no. 5, p. 1086-1100.

KALACHOVA, K., J. PULKRABOVA, L. DRABOVA, T. CAJKA, V. KOCOUREK et J. HAJŠLOVA. 2011. «Simplified and rapid determination of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and polycyclic aromatic hydrocarbons in fish and

shrimps integrated into a single method.» Analytica Chimica Acta, vol. 707, no. 1, p. 84-91.

KAMPIRE, E., G. RUBIDGE et J. B. ADAMS. 2015. «Distribution of polychlorinated biphenyl residues in sediments and blue mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from Port Elizabeth Harbour, South Africa.» Marine Pollution Bulletin, vol. 91, no. 1, p. 173-179.

KUZYK, Z. A., J. P. STOW, N. M. BURGESS, S. M. SOLOMON et K. J. REIMER. 2005. «PCBs in sediments and the coastal food web near a local contaminant source in Saglek Bay, Labrador.» Science of the Total Environment, vol. 351, p. 264-284.

KWAN, K. H. M., H. M. CHAN et Y. DE LAFONTAINE. 2003. «Metal contamination in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) along the St. Lawrence River.» Environmental Monitoring and Assessment, vol. 88, no. 1-3, p. 193-219.

KWON, T. D., S. W. FISHER, G. W. KIM, H. HWANG et J. E. KIM. 2006. «Trophic transfer and biotransformation of polychlorinated biphenyls in zebra mussel, round goby, and smallmouth bass in lake Erie, USA.» Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 25, no. 4, p. 1068-1078.

LA VIOLETTE, N. 2004. «Les lacs fluviaux du Saint-Laurent: Hydrologie et modifications humaines.» Le naturaliste canadien - La société provancher d'histoire naturelle du Canada, vol. 128, no. 1, p. 98-104.

LAFABRIE, C., G. PERGENT, R. KANTIN, C. PERGENT-MARTINI et J. L. GONZALEZ. 2007. «Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species - Validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor.» Chemosphere, vol. 68, no. 11, p. 2033-2039.

LAZARTIGUES, A., L. WIEST, R. BAUDOT, M. THOMAS, C. FEIDT et C. CREN-OLIVE. 2011. «Multiresidue method to quantify pesticides in fish muscle by *QuEChERS*-based extraction and LC-MS/MS.» Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 400, no. 7, p. 2185-2193.

LEBEUF, M., L. MEASURES, M. NOEL, M. RAACH et S. TROTTIER. 2014. «A twenty-one year temporal trend of persistent organic pollutants in St. Lawrence Estuary beluga, Canada.» Science of the Total Environment, vol. 485, p. 377-386.

LUROSS, J. M., M. ALAEE, D. B. SERGEANT, C. M. CANNON, D. M. WHITTLE, K. R. SOLOMON et D. C. G. MUIR. 2002. «Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in lake trout from the Laurentian Great Lakes.» Chemosphere, vol. 46, no. 5, p. 665-672.

MAGNUSSON, K., R. EKELUND, K. INGEBRIGTSEN, A. GRANMO et I. BRANDT. 2000. «Tissue disposition of benzo a pyrene in blue mussel (*Mytilus edulis*) and effect of algal concentration on metabolism and depuration.» Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 19, no. 11, p. 2683-2690.

MANIRAKIZA, P., A. COVACI, L. NIZIGIYMANA, G. NTAKIMAZI et P. SCHEPENS. 2002. «Persistent chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in selected fish

species from Lake Tanganyika, Burundi, Africa.» Environmental Pollution, vol. 117, no. 3, p. 447-455.

MARTINEZ, E., M. GROS, S. LACORTE et D. BARCELO. 2004. «Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels.» Journal of Chromatography A, vol. 1047, no. 2, p. 181-188.

MASSON, S., M. DESROSIERS, B. PINEL-ALLOUL et L. MARTEL. 2010. «Relating macroinvertebrate community structure to environmental characteristics and sediment contamination at the scale of the St. Lawrence River.» Hydrobiologia, vol. 647, no. 1, p. 35-50.

MATTHEWS, J., G. VAN DER VELDE, A. B. DE VAATE, F. P. L. COLLAS, K. R. KOOPMAN et R. S. E. W. LEUVEN. 2014. «Rapid range expansion of the invasive quagga mussel in relation to zebra mussel presence in The Netherlands and Western Europe.» Biological Invasions, vol. 16, no. 1, p. 23-42.

MEUDEC, A., J. DUSSAUZE, M. JOURDIN, E. DESLANDES et N. POUPART. 2006. «Gas chromatographic-mass spectrometric method for polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in plant biota.» Journal of Chromatography A, vol. 1108, no. 2, p. 240-247.

MINIER, C., A. ABARNOU, A. JAOUEN-MADOULET et A. M. LE GUELLEC. 2006. «A pollution-monitoring pilot study involving contaminant and biomarker measurements in the Seine Estuary, France, using zebra mussels (*Dreissena polymorpha*).» Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 25, no. 1, p. 112-119.

MORENO-GONZALEZ, D., J. F. HUERTAS-PEREZ, L. GAMIZ-GRACIA et A. M. GARCIA-CAMPANA. 2015. «High-Throughput Methodology for the Determination of 33 Carbamates in Herbal Products by UHPLC-MS/MS.» Food Analytical Methods, vol. 8, no. 8, p. 2059-2068.

MORRISON, H., T. YANKOVICH, R. LAZAR et G. D. HAFFNER. 1995. «Elimination rate constants of 36 PCBs in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) and exposure dynamics in the Lake St Clair Lake Erie corridor.» Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, vol. 52, no. 12, p. 2574-2582.

MUETING, S. A. et S. L. GERSTENBERGER. 2010. «Mercury Concentrations in Quagga Mussels, *Dreissena bugensis*, from Lakes Mead, Mohave and Havasu.» Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 84, no. 4, p. 497-501.

MYRESIOTIS, C. K., S. TESTEMPASIS, Z. VRYZAS, G. S. KARAOGLANIDIS et E. PAPADOPOULOU-MOURKIDOU. 2015. «Determination of mycotoxins in pomegranate fruits and juices using a *QuEChERS*-based method.» Food Chemistry, vol. 182, p. 81-88.

NADDAFI, R. et L. G. RUDSTAM. 2013. «Predator-induced behavioural defences in two competitive invasive species: the zebra mussel and the quagga mussel.» Animal Behaviour, vol. 86, no. 6, p. 1275-1284.

NADDAFI, R. et L. G. RUDSTAM. 2014. «Predator-induced morphological defences in two invasive *dreissenid* mussels: implications for species replacement.» Freshwater Biology, vol. 59, no. 4, p. 703-713.

- NORSTROM, R. J., M. SIMON, J. MOISEY, B. WAKEFORD et D. V. C. WESELOH. 2002. «Geographical distribution (2000) and temporal trends (1981-2000) of brominated diphenyl ethers in Great Lakes herring gull eggs.» Environmental Science & Technology, vol. 36, no. 22, p. 4783-4789.
- O'CONNOR, T. P. 1998. «Mussel Watch results from 1986 to 1996.» Marine Pollution Bulletin, vol. 37, no. 1-2, p. 14-19.
- OLSSON, A., M. VITINSH, M. PLIKSHS et A. BERGMAN. 1999. «Halogenated environmental contaminants in perch (*Perca fluviatilis*) from Latvian coastal areas.» Science of the Total Environment, vol. 239, no. 1-3, p. 19-30.
- PAIGA, P., V. F. DOMINGUES, K. A. WANDERLEY, S. ALVES et C. M. DELERUE-MATOS. 2015. «QuEChERS: a sample preparation for extraction of carbaryl from rat feces.» Toxicological and Environmental Chemistry, vol. 97, no. 6, p. 687-699.
- PAN, J., Y. L. YANG, Q. XU, D. Z. CHEN et D. L. XI. 2007. «PCBs, PCNs and PBDEs in sediments and mussels from Qingdao coastal sea in the frame of current circulations and influence of sewage sludge.» Chemosphere, vol. 66, no. 10, p. 1971-1982.
- PAZ, M., L. CORREIA-SA, H. BECKER, E. LONGHINOTTI, V. F. DOMINGUES et C. DELERUE-MATOS. 2015. «Validation of *QuEChERS* method for organochlorine pesticides analysis in tamarind (*Tamarindus indica*) products: Peel, fruit and commercial pulp.» Food Control, vol. 54, p. 374-382.
- PÊCHES ET OCÉANS CANADA (2003). Profil de la moule bleue (*Mytilus Edulis*). Région du Golfe, Direction des politiques et des services économiques. Moncton, Nouveau-Brunswick.
- PELLETIER, M. (2002). Évolution spatiale et temporelle des processus sédimentaires et de la géochimie des sédiments du Lac Saint-François au 20e Siècle. Rapport ST-225. Environnement Canada.
- PELLETIER, M. (2005). La contamination des sédiments par les toxiques. Le lac Saint-Pierre : dernière halte avant l'estuaire. Plan Saint-Laurent -Environnement Canada.
- PENA, T., L. PENSADO, C. CASAIS, C. MEJUTO, R. PHAN-TAN-LUU et R. CELA. 2006. «Optimization of a microwave-assisted extraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons from fish samples.» Journal of Chromatography A, vol. 1121, no. 2, p. 163-169.
- PEVEN, C. S., A. D. UHLER et F. J. QUERZOLI. 1996. «Caged mussels and semipermeable membrane devices as indicators of organic contaminant uptake in Dorchester and Duxbury Bays, Massachusetts.» Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 15, no. 2, p. 144-149.
- POINTET, K. et A. MILLIET. 2000. «PAHs analysis of fish whole gall bladders and livers from the Natural Reserve of Camargue by GC/MS.» Chemosphere, vol. 40, no. 3, p. 293-299.

- POUECH, C., M. TOURNIER, N. QUIGNOT, A. KISS, L. WIEST, F. LAFAY, M. M. FLAMENT-WATON, E. LEMAZURIER et C. CREN-OLIVE. 2012. «Multi-residue analysis of free and conjugated hormones and endocrine disruptors in rat testis by *QuEChERS*-based extraction and LC-MS/MS.» Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 402, no. 9, p. 2777-2788.
- PRUELL, R. J., J. L. LAKE, W. R. DAVIS et J. G. QUINN. 1986. «Uptake and depuration of organic contaminants by blue mussels (*Mytilus edulis*) exposed to environmentally contaminated sediment.» Marine Biology, vol. 91, no. 4, p. 497-507.
- RAMU, K., N. KAJIWARA, S. TANABE, P. K. S. LAM et T. A. JEFFERSON. 2005. «Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in small cetaceans from Hong Kong waters: Levels, profiles and distribution.» Marine Pollution Bulletin, vol. 51, no. 8-12, p. 669-676.
- RATOLA, N., S. LACORTE, A. ALVES et D. BARCELO. 2006. «Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles by gas chromatography-mass spectrometry - Comparison of different extraction and clean-up procedures.» Journal of Chromatography A, vol. 1114, no. 2, p. 198-204.
- REEDERS, H. H., A. B. DEVAATE et F. J. SLIM. 1989. «The filtration rate of *Dreissena polymorpha* (*Bivalvia*) in 3 Dutch lakes with reference to biological water-quality management.» Freshwater Biology, vol. 22, no. 1, p. 133-141.
- REESE, S. L., J. A. ESTES et W. M. JARMAN. 2012. «Organochlorine contaminants in coastal marine ecosystems of southern Alaska: Inferences from spatial patterns in blue mussels (*Mytilus trossulus*).» Chemosphere, vol. 88, no. 7, p. 873-880.
- REGOLI, L., H. M. CHAN, Y. DE LAFONTAINE et I. MIKAELIAN. 2000. «Organotins in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) and sediments of the Quebec City Harbour area of the St. Lawrence River.» Aquatic Toxicology, vol. 43, p. A-128.
- RENAUD, C. B., A. L. MARTEL, K. L. E. KAISER et M. E. COMBA. 2004. «A comparison of organochlorine contaminant levels in the zebra mussel, *Dreissena polymorpha*, versus its unionid attachment, *Elliptio complanata*, in the Rideau River, Ontario.» Water Quality Research Journal of Canada, vol. 39, no. 2, p. 83-92.
- RICCIARDI, A. et F. G. WHORISKEY. 2004. «Exotic species replacement: shifting dominance of *dreissenid* mussels in the Soulanges Canal, upper St. Lawrence River, Canada.» Journal of the North American Benthological Society, vol. 23, no. 3, p. 507-514.
- RICHMAN, L. A. et K. SOMERS. 2010. «Monitoring metal and persistent organic contaminant trends through time using quagga mussels (*Dreissena bugensis*) collected from the Niagara River.» Journal of Great Lakes Research, vol. 36, no. 1, p. 28-36.
- RODRIGUEZ-SANMARTIN, P., A. MOREDA-PINEIRO, A. BERMEJO-BARRERA et P. BERMEJO-BARRERA. 2005. «Ultrasound-assisted solvent extraction of total polycyclic aromatic hydrocarbons from mussels followed by spectrofluorimetric determination.» Talanta, vol. 66, no. 3, p. 683-690.

RONDEAU, M. (2015). La qualité de l'eau du secteur fluvial. Plan Saint-Laurent - Environnement Canada.

ROPER, J. M., D. S. CHERRY, J. W. SIMMERS et H. E. TATEM. 1996. «Bioaccumulation of toxicants in the zebra mussel, *dreissena polymorpha*, at the times beach confined disposal facility, Buffalo, New York.» Environmental Pollution, vol. 94, no. 2, p. 117-129.

SALVIA, M. V., E. VULLIET, L. WIEST, R. BAUDOT et C. CREN-OLIVE. 2012. «Development of a multi-residue method using acetonitrile-based extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of steroids and veterinary and human drugs at trace levels in soil.» Journal of Chromatography A, vol. 1245, p. 122-133.

SERRANO, R., F. J. LOPEZ et F. HERNANDEZ. 1999. «Multiresidue determination of persistent organochlorine and organophosphorus compounds in whale tissues using automated liquid chromatographic clean up and gas chromatographic-mass spectrometric detection.» Journal of Chromatography A, vol. 855, no. 2, p. 633-643.

SHAHBAZI, A., M. P. ZAKARIA, C. K. YAP, S. SURIF, A. R. BAKHTIARI, K. CHANDRU, P. S. BAHRY et M. SAKARI. 2010. «Spatial distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in green mussels (*Perna viridis*) from coastal areas of Peninsular Malaysia: implications for source identification of perylene.» International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol. 90, no. 1, p. 14-30.

SINKKONEN, S. et J. PAASIVIRTA. 2000. «Polychlorinated organic compounds in the Arctic cod liver: trends and profiles.» Chemosphere, vol. 40, no. 6, p. 619-626.

SMITH, K. E. C., L. N. B. GRANT et K. C. JONES. 2006. «Influence of the extraction methodology on the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pasture vegetation.» Journal of Chromatography A, vol. 1116, no. 1-2, p. 20-30.

SO, M. K., X. ZHANG, J. P. GIESY, C. N. FUNG, H. W. FONG, J. ZHENG, M. J. KRAMER, H. YOO et P. K. S. LAM. 2005. «Organochlorines and dioxin-like compounds in green-lipped mussels *Perna viridis* from Hong Kong mariculture zones.» Marine Pollution Bulletin, vol. 51, no. 8-12, p. 677-687.

STAPLETON, H. M., R. J. LETCHER et J. E. BAKER. 2004. «Debromination of polybrominated diphenyl ether congeners BDE 99 and BDE 183 in the intestinal tract of the common carp (*Cyprinus carpio*).» Environmental Science & Technology, vol. 38, no. 4, p. 1054-1061.

STERN, G. A., C. R. MACDONALD, D. ARMSTRONG, B. DUNN, C. FUCHS, L. HARWOOD, D. C. G. MUIR et B. ROSENBERG. 2005. «Spatial trends and factors affecting variation of organochlorine contaminants levels in Canadian Arctic beluga (*Delphinapterus leucas*).» Science of the Total Environment, vol. 351, p. 344-368.

STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS. (2001). from Available through [http://www.pops.int/documents/convtext/convtext\\_en.pdf](http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf).

STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS. (2016). "Listing of POPS." 2016, from

<http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx>.

STORELLI, M. M., A. STORELLI, R. D'ADDABBO, G. BARONE et G. O. MARCOTRIGIANO. 2004. «Polychlorinated biphenyl residues in deep-sea fish from Mediterranean Sea.» Environment International, vol. 30, no. 3, p. 343-349.

STURLUDOTTIR, E., H. GUNNLAUGSDOTTIR, H. O. JORUNSDOTTIR, E. V. MAGNUSDOTTIR, K. OLAFSDOTTIR et G. STEFANSSON. 2013. «Spatial and temporal trends of contaminants in mussel sampled around the Icelandic coastline.» Science of The Total Environment, vol. 454, p. 500-509.

SUBEDI, B., S. YUN, S. JAYARAMAN, B. J. BERGEN et K. KANNAN. 2014. «Retrospective monitoring of persistent organic pollutants, including PCBs, PBDEs, and polycyclic musks in blue mussels (*Mytilus edulis*) and sediments from New Bedford Harbor, Massachusetts, USA: 1991-2005.» Environmental Monitoring and Assessment, vol. 186, no. 8, p. 5273-5284.

SUCHAN, P., J. PULKRABOVA, J. HAJŠLOVA et V. KOCOUREK. 2004. «Pressurized liquid extraction in determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in fish samples.» Analytica Chimica Acta, vol. 520, no. 1-2, p. 193-200.

SURES, B., W. STEINER, M. RYDLO et H. TARASCHEWSKI. 1999. «Concentrations of 17 elements in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*), in different tissues of perch (*Perca fluviatilis*), and in perch intestinal parasites (*Acanthocephalus lucii*) from the subalpine lake Mondsee, Austria.» Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 18, no. 11, p. 2574-2579.

SZEFER, P., S. W. FOWLER, K. IKUTA, F. P. OSUNA, A. A. ALI, B. S. KIM, H. M. FERNANDES, M. J. BELZUNCE, B. GUTERSTAM, H. KUNZENDORF, M. WOLOWICZ, H. HUMMEL et M. DESLOUS-PAOLI. 2006. «A comparative assessment of heavy metal accumulation in soft parts and byssus of mussels from subarctic, temperate, subtropical and tropical marine environments.» Environmental Pollution, vol. 139, no. 1, p. 70-78.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1986). Method 8310 - Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1994). Method 3640A Gel-permeation cleanup.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1996). Method 3540C - Soxhlet Extraction.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2008). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2014. «Technical Fact Sheet - Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polybrominated Biphenyls (PBBs).»

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2015). "Learn about Dioxin." from [www2.epa.gov/dioxin/learn-about-dioxin](http://www2.epa.gov/dioxin/learn-about-dioxin).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2016). "Polychlorinated Biphenyls (PCBs)." from <https://http://www.epa.gov/pcbs>.

VAN LEEUWEN, S. P. J. et J. DE BOER. 2008. «Advances in the gas chromatographic determination of persistent organic pollutants in the aquatic environment.» Journal of Chromatography A, vol. 1186, no. 1-2, p. 161-182.

VANDERPLOEG, H. A., T. F. NALEPA, D. J. JUDE, E. L. MILLS, K. T. HOLECK, J. R. LIEBIG, I. A. GRIGOROVICH et H. OJAVEER. 2002. «Dispersal and emerging ecological impacts of Ponto-Caspian species in the Laurentian Great Lakes.» Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, vol. 59, no. 7, p. 1209-1228.

VERREAULT, J., D. C. G. MUIR, R. J. NORSTROM, I. STIRLING, A. T. FISK, G. W. GABRIELSEN, A. E. DEROCHE, T. J. EVANS, R. DIETZ, C. SONNE, G. M. SANDALA, W. GEBBINK, F. F. RIGET, E. W. BORN, M. K. TAYLOR, J. NAGY et R. J. LETCHER. 2005. «Chlorinated hydrocarbon contaminants and metabolites in polar bears (*Ursus maritimus*) from Alaska, Canada, East Greenland, and Svalbard: 1996-2002.» Science of the Total Environment, vol. 351, p. 369-390.

VIVES, I. et J. O. GRIMALT. 2002. «Method for integrated analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds in fish liver.» Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, vol. 768, no. 2, p. 247-254.

VIVES, I., J. O. GRIMALT, P. FERNANDEZ et B. O. ROSSELAND. 2004. «Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish from remote and high mountain lakes in Europe and Greenland.» Science of the Total Environment, vol. 324, no. 1-3, p. 67-77.

WANG, L. L., W. ZOU, Y. F. ZHONG, J. AN, X. Y. ZHANG, M. H. WU et Z. Q. YU. 2012. «The hormesis effect of BDE-47 in HepG(2) cells and the potential molecular mechanism.» Toxicology Letters, vol. 209, no. 2, p. 193-201.

WANG, Y. L., Z. M. LIU, J. REN et B. H. GUO. 2015. «Development of a Method for the Analysis of Multiclass Antibiotic Residues in Milk Using *QuEChERS* and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry.» Foodborne Pathogens and Disease, vol. 12, no. 8, p. 693-703.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) REGIONAL OFFICE FOR EUROPE (2000). Air quality guidelines for Europe, Second Edition - Chapter 5.10 Polchlorinated biphenyls (PCBs). Copenhagen, Denmark.

XIONG, G. H., X. Q. HE et Z. X. ZHANG. 2000. «Microwave-assisted extraction or saponification combined with microwave-assisted decomposition applied in pretreatment of soil or mussel samples for the determination of polychlorinated biphenyls.» Analytica Chimica Acta, vol. 413, no. 1-2, p. 49-56.

YOHANNES, E., L. FRANKE et K.-O. ROTHHAUPT. 2014. «Zebra mussel delta C-13 and delta N-15 as a proxy for depth-specific pelagic isotope profiles and lake temperature.» Hydrobiologia, vol. 731, no. 1, p. 191-198.



## 7. Annexes supplémentaires



## 7.1 Tableaux de données brutes

**Tableau A1:** Paramètres d'acquisition instrumentaux pour l'analyse de BPC et leur étalonnage

#	Composé (s)	Temps de rétention (TR)	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	Ratio ionique (m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub> )	Tolérance ratio ionique	Étalon interne
1	ISTD- <sup>13</sup> C-Iupac-Tetra#47	12.35	301.963	303.960	0.77	15%	NA
2	ISTD- <sup>13</sup> C-Iupac-Penta#101	14.40	337.921	339.918	1.55	15%	NA
3	ISTD- <sup>13</sup> C-Iupac-Hepta#170	20.83	405.843	407.840	1.04	15%	NA
4	ISTD- <sup>13</sup> C-Iupac-Deca#209	25.09	509.723	511.720	1.17	15%	NA
5	SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Tri#28	11.40	268.002	269.999	1.04	15%	1
6	SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Tetra#52	12.15	301.963	303.960	0.78	15%	1
7	SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Penta#111	15.07	337.921	339.918	1.56	15%	2
8	SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Hexa#153	16.87	371.882	373.879	1.25	15%	2
9	SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Hepta#178	18.01	405.843	407.840	1.04	15%	3
10	SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Nona#208	22.22	473.765	475.762	0.78	15%	4
11	SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Octa#194	22.85	439.804	441.801	0.89	15%	3
12	Iupac-Tri#18	10.41	255.961	257.959	1.03	15%	5
13	Iupac-Tri#17	10.47	255.961	257.959	1.03	15%	5
14	Iupac-Tri#31	11.35	255.961	257.959	1.03	15%	5
15	Iupac-Tri#28	11.40	255.961	257.959	1.03	15%	5
16	Iupac-Tri#33	11.64	255.961	257.959	1.03	15%	5
17	Iupac-Tetra#52	12.15	289.922	291.919	0.77	15%	6
18	Iupac-Tetra#49	12.28	289.922	291.919	0.77	15%	6
19	Iupac-Tetra#44	12.71	289.922	291.919	0.77	15%	6
20	Iupac-Tetra#74	13.62	289.922	291.919	0.77	15%	6
21	Iupac-Tetra#70	13.69	289.922	291.919	0.77	15%	6
22	Iupac-Penta#95	13.84	325.881	327.878	1.55	15%	7
23	Iupac-Penta#101	14.41	325.881	327.878	1.55	15%	7
24	Iupac-Penta#99	14.58	325.881	327.878	1.55	15%	7
25	Iupac-Penta#87	15.21	325.881	327.878	1.55	15%	7
26	Iupac-Penta#110	15.50	325.881	327.878	1.55	15%	7
27	Iupac-Penta#82	15.87	325.881	327.878	1.55	15%	7
28	Iupac-Hexa#151	15.84	359.842	361.839	1.24	15%	8
29	Iupac-Hexa#149	16.19	359.842	361.839	1.24	15%	8
30	Iupac-Penta#118	16.23	325.881	327.878	1.55	15%	7
31	Iupac-Penta#105	17.08	325.881	327.878	1.55	15%	7
32	Iupac-Hexa#153	16.89	359.842	361.839	1.24	15%	8
33	Iupac-Hexa#132	17.05	359.842	361.839	1.24	15%	8
34	Iupac-Hexa#138	17.77	359.842	361.839	1.24	15%	8
35	Iupac-Hexa#158	17.87	359.842	361.839	1.24	15%	8
36	Iupac-Hepta#187	18.26	393.803	395.800	1.04	15%	9
37	Iupac-Hepta#183	18.44	393.803	395.800	1.04	15%	9
38	Iupac-Hexa#128	18.66	359.842	361.839	1.24	15%	8
39	Iupac-Hepta#177	19.22	393.803	395.800	1.04	15%	9

#	Composé (s)	Temps de rétention (TR)	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	Ratio ionique (m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub> )	Tolérance ratio ionique	Étalon interne
40	Iupac-Hepta#171	19.36	393.803	395.800	1.04	15%	9
41	Iupac-Hexa#156	19.37	359.842	361.839	1.24	15%	8
42	Iupac-Hepta#180	19.86	393.803	395.800	1.04	15%	9
43	Iupac-Hepta#191	20.10	393.803	395.800	1.04	15%	9
44	Iupac-Hexa#169	20.55	359.842	361.839	1.24	15%	8
45	Iupac-Hepta#170	20.85	393.803	395.800	1.04	15%	9
46	Iupac-Octa#199	21.10	427.764	429.761	0.89	15%	11
47	Iupac-Nona#208	22.23	461.725	463.722	0.78	15%	10
48	Iupac-Octa#195	22.29	427.764	429.761	0.89	15%	11
49	Iupac-Octa#194	22.86	427.764	429.761	0.89	15%	11
50	Iupac-Octa#205	23.07	427.764	429.761	0.89	15%	11
51	Iupac-Nona#206	24.10	461.725	463.722	0.78	15%	10
52	Iupac-Deca#209	25.10	497.683	499.680	1.17	15%	10

**Tableau A2:** Paramètres d'acquisition instrumentaux pour l'analyse de HAP et leur étalonnage.

#	Composé (s)	Temps de rétention (TR)	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	Ratio ionique (m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub> )	Tolérance ratio ionique	Étalon interne
1	ISTD-D <sub>8</sub> -Naphthalene	5.81	136.112	134.099	1.1*	20%	NA
2	ISTD-D <sub>8</sub> -Acenaphthylene	10.72	160.113	158.099	4.2*	20%	NA
3	ISTD-D <sub>10</sub> -Phenanthrene	13.35	188.141	184.113	2.9*	20%	NA
4	ISTD-D <sub>10</sub> -Fluoranthene	14.89	212.141	208.113	3.5*	20%	NA
5	ISTD-D <sub>12</sub> -Benzo(a)anthracene	17.77	240.169	236.141	3.5*	20%	NA
6	ISTD-D <sub>12</sub> -Benzo(e)pyrene	22.99	264.169	260.141	3.5*	20%	NA
7	ISTD-D <sub>12</sub> -Benzo(g,h,i)perylene	30.26	288.169	284.141	4.0*	20%	NA
8	SURR-D <sub>10</sub> -2-Methylnaphthalene	7.62	152.141	150.127	1.3*	20%	1
9	SURR-D <sub>10</sub> -Acenaphthene	10.98	164.141	162.127	1.1*	20%	2
10	SURR- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -Anthracene	13.44	184.098	182.083	6.0*	20%	3
11	SURR-D <sub>10</sub> -Pyrene	15.30	212.141	208.113	5.0*	20%	4
12	SURR-D <sub>12</sub> -Chrysene	17.96	240.169	236.141	2.8*	20%	5
13	SURR- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> -Benzo(a)pyrene	23.38	256.107	254.092	3.8*	20%	6
14	SURR-D <sub>10</sub> -Dibenz(a,h)anthracene	28.63	292.197	288.169	1.5*	20%	7
15	Naphthalène	5.86	128.062	127.055	7.1*	20%	8
16	2-Méthyl-naphthalène	7.74	142.078	141.070	1.1*	20%	8
17	1-Méthyl-naphthalène	8.19	142.078	141.070	1.1*	20%	8
18	2-Chloronaphthalène	9.55	162.024	164.029	3.1*	20%	8
19	1-Chloronaphthalène	9.62	162.024	164.029	3.2*	20%	8
20	1,3-Diméthyl-naphthalène	10.00	156.094	155.086	4.3*	20%	9
21	Acenaphthylène	10.76	152.063	151.055	4.1*	20%	9
22	Acenaphthène	11.06	153.070	154.078	1.0*	20%	9
23	2,3,5-Triméthyl-naphthalène	11.50	170.109	155.086	1.4*	20%	10
24	Fluorène	11.94	166.078	165.070	0.9*	20%	10
25	Phenanthrène	13.39	178.078	176.062	4.7*	20%	10
26	Anthracène	13.44	178.078	176.062	4.7*	20%	10
27	Carbazole	13.84	167.073	166.065	4.5*	20%	10
28	Fluoranthène	14.92	202.078	200.062	4.5*	20%	11
29	Pyrène	15.34	202.078	200.062	4.6*	20%	11
30	2-Méthylfluoranthène	15.50	216.094	215.086	0.9*	20%	11
31	Benzo(c)phenanthrène	17.32	228.094	226.078	1.2*	20%	12
32	Benzo(c)acridine	17.45	229.089	228.081	2.6*	20%	12
33	Benzo(a)anthracène	17.84	228.094	226.078	2.6*	20%	12
34	Chrysène	18.04	228.094	226.078	2.6*	20%	12
35	3-Méthylchrysène	19.01	242.109	241.101	3.1*	20%	12
36	2-Méthylchrysène	19.18	242.109	241.101	3.2*	20%	12
37	6-Méthylchrysène	19.32	242.109	241.101	1.7*	20%	12
38	5-Méthylchrysène	19.36	242.109	241.101	1.7*	20%	12

#	Composé (s)	Temps de rétention (TR)	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	Ratio ionique (m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub> )	Tolérance ratio ionique	Étalon interne
39	4-Méthylchrysène	19.45	242.109	241.101	2.3*	20%	12
40	1-Nitropyrene	20.04	247.063	201.070	0.4*	20%	12
41	Benzo(b)fluoranthène	21.66	252.094	250.078	3.1*	20%	13
42	Benzo(k)fluoranthène	21.76	252.094	250.078	3.1*	20%	13
43	Benzo(j)fluoranthène	21.82	252.094	250.078	2.9*	20%	13
44	7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	21.69	256.125	241.101	1.4*	20%	13
45	Benzo(e)pyrène	23.13	252.094	250.078	2.5*	20%	13
46	Benzo(a)pyrène	23.38	252.094	250.078	3.1*	20%	13
47	Pérylène	23.89	252.094	250.078	2.6*	20%	13
48	3-Méthylcholanthrène	24.56	268.125	266.109	1.6*	20%	13
49	Dibenzo(a,h)acridine	27.71	279.105	277.089	7.6*	20%	14
50	Dibenzo(a,j)acridine	27.90	279.105	277.089	5.2*	20%	14
51	Dibenzo(a,j)anthracène	28.01	278.110	276.094	3.4*	20%	14
52	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	28.79	276.094	274.078	4.7*	20%	14
53	Dibenz(a,c)anthracène	28.65	278.110	276.094	1.6*	20%	14
54	Dibenz(a,h)anthracène	28.83	278.110	276.094	1.6*	20%	14
55	7H-Dibenzocarbazole	31.21	267.105	265.089	2.1*	20%	14
56	Benzo(g,h,i)pérylène	30.42	276.094	274.078	4.9*	20%	14
57	Anthanthrène	31.21	276.094	274.078	4.1*	20%	14
58	Dibenzo(a,e)fluoranthène	36.31	302.109	300.094	1.6*	20%	14
59	Dibenzo(a,l)pyrène	36.58	302.109	300.094	2.6*	20%	14
60	Coronène	38.88	300.094	298.078	5.0*	20%	14
61	Dibenzo(a,e)pyrène	38.64	302.109	300.094	3.0*	20%	14
62	Dibenzo(a,i)pyrène	39.84	302.109	300.094	3.1*	20%	14
63	Dibenzo(a,h)pyrène	40.45	302.109	300.094	3.5*	20%	14

\* Les ratios ioniques pour les HAP sont actualisés à chaque nouvelle séquence avec un étalon à 50 pg/ul.

**Tableau A3:** Paramètres d'acquisition instrumentaux pour l'analyse de PBDE et leur étalonnage.

#	Composé (s)	Temps de rétention (TR)	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	Ratio ionique (m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub> )	Tolérance ionique	Étalon interne
1	ISTD- <sup>13</sup> C-TETRA-PBDE 77	8.40	497.7510	499.749	1.52	15%	NA
2	ISTD- <sup>13</sup> C-PENTA-PBDE 99	10.58	575.6618	577.659	1.02	15%	NA
3	ISTD- <sup>13</sup> C-HEXA-PBDE 154	12.88	653.5723	655.570	0.76	15%	NA
4	ISTD- <sup>13</sup> C-NONA-PBDE 207	18.98	891.2997	893.298	1.02	15%	NA
5	SURR- <sup>13</sup> C-TRI-PBDE 28	4.66	417.8430	419.841	1.01	15%	1
6	SURR- <sup>13</sup> C-TETRA-PBDE 47	7.06	497.7510	499.749	1.52	15%	1
7	SURR- <sup>13</sup> C-PENTA-PBDE 100	9.62	575.6618	577.659	1.02	15%	2
8	SURR- <sup>13</sup> C-HEXA-PBDE 153	13.78	653.5723	655.570	0.76	15%	3
9	SURR- <sup>13</sup> C-HEPTA-PBDE 183	15.18	733.4808	735.479	1.02	15%	3
10	SURR- <sup>13</sup> C-DECA-PBDE 209	23.98	809.3758	811.374	0.82	15%	4
11	TRI-PBDE-17	4.36	405.803	407.801	1.02	15%	5
12	TRI-PBDE-28	4.66	405.803	407.801	1.02	15%	5
13	TETRA-PBDE 49	6.63	483.713	485.711	0.68	15%	6
14	TETRA-PBDE 71	6.71	483.713	485.711	0.68	15%	6
15	TETRA-PBDE 47	7.07	483.713	485.711	0.68	15%	6
16	TETRA-PBDE 66	7.58	483.713	485.711	0.68	15%	6
17	TETRA-PBDE 77	8.41	483.713	485.711	0.68	15%	6
18	PENTA-PBDE 100	9.62	563.622	565.620	1.02	15%	7
19	PENTA-PBDE 119	10.02	563.622	565.620	1.02	15%	7
20	PENTA-PBDE 99	10.59	563.622	565.620	1.02	15%	7
21	PENTA-PBDE 85	12.06	563.622	565.620	1.02	15%	7
22	PENTA-PBDE 126	12.52	563.622	565.620	1.02	15%	7
23	HEXA-PBDE 154	12.89	643.53	645.528	1.35	15%	8
24	HEXA-PBDE 153	13.79	643.53	645.528	1.35	15%	8
25	HEXA-PBDE 138	14.51	643.53	645.528	1.35	15%	8
26	HEXA-PBDE 156	14.78	643.53	645.528	1.35	15%	8
27	HEPTA-PBDE 184	14.91	721.441	723.438	1.02	15%	9
28	HEPTA-PBDE 183	15.18	721.441	723.438	1.02	15%	9
29	HEPTA-PBDE 191	15.51	721.441	723.438	1.02	15%	9
30	OCTA-PBDE 197	16.50	799.351	801.349	0.81	15%	10
31	OCTA-PBDE 196	16.90	799.351	801.349	0.81	15%	10
32	NONA-PBDE 207	18.98	879.259	881.257	1.02	15%	10
33	NONA-PBDE 206	19.74	879.259	881.257	1.02	15%	10
34	DECA-PBDE 209	24.00	797.336	799.344	1.10	15%	10

**Tableau A4:** Paramètres d'acquisition instrumentaux pour l'analyse de PCDD/F et leur étalonnage.

#	Composé (s)	Temps de rétention (TR)	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	Ratio ionique (m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub> )	Tolérance ratio ionique	Étalon interne
1	ISTD- <sup>13</sup> C-1,2,3,4-TCDD	24.47	331.9368	333.934	0.77	15%	NA
2	ISTD- <sup>13</sup> C-2,3,4,7,8-PeCDF	30.20	351.900	353.897	1.55	15%	NA
3	ISTD- <sup>13</sup> C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	34.36	401.856	403.853	1.24	15%	NA
4	ISTD- <sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	37.31	419.822	421.820	1.05	15%	NA
5	SURR- <sup>13</sup> C-2,3,7,8-TCDF	23.66	315.942	317.939	0.77	15%	1
6	SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDF	29.33	351.900	353.897	1.55	15%	2
7	SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	33.36	383.864	385.861	0.51	15%	3
8	SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	36.02	419.822	421.820	1.05	15%	4
9	SURR- <sup>13</sup> C-2,3,7,8-TCDD	24.77	331.939	333.934	0.77	15%	1
10	SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDD	30.61	367.895	369.892	1.55	15%	2
11	SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	34.07	401.856	403.853	1.24	15%	3
12	SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	36.91	435.817	437.814	1.04	15%	4
13	SURR- <sup>13</sup> C-OCDD	39.90	469.778	471.775	0.89	15%	4
14	2,3,7,8-TCDF	23.69	303.902	305.899	0.77	15%	5
15	1,2,3,7,8-PeCDF	29.35	339.860	341.857	1.55	15%	6
16	2,3,4,7,8-PeCDF	30.22	339.860	341.857	1.55	15%	6
17	1,2,3,4,7,8-HxCDF	32.57	373.821	375.818	1.24	15%	7
18	1,2,3,6,7,8-HxCDF	33.38	373.821	375.818	1.24	15%	7
19	2,3,4,6,7,8-HxCDF	33.88	373.821	375.818	1.24	15%	7
20	1,2,3,7,8,9-HxCDF	34.58	373.821	375.818	1.24	15%	7
21	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	36.03	407.782	409.779	1.04	15%	8
22	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	37.32	407.782	409.779	1.04	15%	8
23	OCDF	40.06	441.743	443.740	0.89	15%	8
24	2,3,7,8-TCDD	24.79	319.897	321.894	0.77	15%	9
25	1,2,3,7,8-PeCDD	30.62	353.858	355.860	0.62	15%	10
26	1,2,3,4,7,8-HxCDD	33.50	389.816	391.813	1.24	15%	11
27	1,2,3,6,7,8-HxCDD	34.01	389.816	391.813	1.24	15%	11
28	1,2,3,7,8,9-HxCDD	34.37	389.816	391.813	1.24	15%	11
29	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	36.92	423.777	425.774	1.04	15%	12
30	OCDD	39.92	457.738	459.735	0.89	15%	13

**Tableau A5: Résultats de la validation des HAP fortifiés à faible niveau dans du saumon.**

Composé (s)	Saumon (n=2) (ng/g)	Écart-type (ng/g)	Écart-type relatif (%)	Saumon fortifié (n=10) (ng/g)	Écart-type (ng/g)	Écart-type relatif (%)	LDM (ng/g)	LQM (ng/g)	Valeurs attendues (ng/g)	% Recouvrement
ISTD-D <sub>8</sub> -Naphthalene	76.3%	4.0%	5.2%	75.3%	8.3%	11.1%				
ISTD-D <sub>8</sub> -Acenaphthylene	82.0%	6.4%	7.9%	76.4%	8.5%	11.2%				
ISTD-D <sub>10</sub> -Phenanthrene	81.2%	8.6%	10.5%	76.4%	10.7%	14.0%				
ISTD-D <sub>10</sub> -Fluoranthene	78.4%	5.7%	7.2%	74.2%	9.5%	12.8%				
ISTD-D <sub>12</sub> -Benzo(a)anthracene	79.4%	5.9%	7.5%	73.4%	10.8%	14.7%				
ISTD-D <sub>12</sub> -Benzo(e)pyrene	82.1%	3.5%	4.3%	74.4%	10.9%	14.7%				
ISTD-D <sub>12</sub> -Benzo(g,h,i)perylene	84.2%	2.3%	2.8%	73.7%	11.1%	15.0%				
SURR-D <sub>10</sub> -2-Methylnaphthalene	55.8%	17.6%	31.6%	57.8%	2.8%	4.8%				
SURR-D <sub>10</sub> -Acenaphthene	58.2%	17.7%	30.4%	63.8%	4.3%	6.7%				
SURR- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -Anthracene	62.3%	19.2%	30.8%	71.8%	4.5%	6.2%				
SURR-D <sub>10</sub> -Pyrene	68.6%	23.7%	34.6%	77.0%	4.0%	5.2%				
SURR-D <sub>12</sub> -Chrysene	68.8%	22.2%	32.3%	80.2%	3.0%	3.7%				
SURR- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> -Benzo(a)pyrene	73.1%	24.0%	32.8%	73.5%	5.2%	7.0%				
SURR-D <sub>10</sub> -Dibenz(a,h)anthracene	67.6%	24.7%	36.5%	81.5%	5.0%	6.1%				
Moyenne	64.9%	21.3%	32.7%	72.2%	4.1%	5.7%				
Minimum	55.8%	17.6%	30.4%	57.8%	2.8%	3.7%				
Maximum	73.1%	24.7%	36.5%	81.5%	5.2%	7.0%				
Naphthalène	1.811	0.008	0.4%	2.654	0.227	8.6%	0.682	2.274	0.5	168.7%
2-Methylnaphthalene	1.307	0.043	3.3%	1.775	0.125	7.0%	0.374	1.246	0.5	93.7%
1-Methylnaphthalene	1.237	0.043	3.5%	1.736	0.084	4.8%	0.252	0.841	0.5	99.9%
2-Chloronaphthalene				0.487	0.031	6.3%	0.092	0.305	0.5	97.3%
1-Chloronaphthalene				0.460	0.052	11.2%	0.155	0.517	0.5	91.9%
1,3-Dimethylnaphthalene	0.261	0.036	13.8%	0.772	0.077	10.0%	0.232	0.774	0.5	102.2%
Acenaphthylene	0.521	0.069	13.3%	1.089	0.105	9.6%	0.314	1.048	0.5	113.6%
Acenaphthene				0.663	0.112	16.9%	0.336	1.118	0.5	132.6%
2,3,5-Trimethylnaphthalene	0.260	0.016	6.0%	0.733	0.063	8.7%	0.190	0.635	0.5	94.7%
Fluorene	0.455	0.017	3.7%	0.883	0.098	11.1%	0.295	0.982	0.5	85.5%
Phenanthrene	0.893	0.083	9.3%	1.348	0.131	9.7%	0.393	1.309	0.5	91.0%
Anthracene	0.175	0.064	36.4%	0.667	0.045	6.7%	0.135	0.450	0.5	98.4%
Carbazole				0.557	0.062	11.1%	0.186	0.619	0.5	111.4%
Fluoranthene	0.208	0.048	23.1%	0.659	0.041	6.2%	0.122	0.407	0.5	90.3%
Pyrene	0.215	0.047	21.7%	0.651	0.042	6.4%	0.126	0.419	0.5	87.2%
2-Methylfluoranthene				0.508	0.032	6.2%	0.095	0.316	0.5	101.5%
Benzo(c)phenanthrene				0.485	0.025	5.2%	0.075	0.250	0.5	96.9%
Benzo(a)anthracene				0.484	0.033	6.7%	0.098	0.326	0.5	96.8%
Chrysene				0.499	0.039	7.8%	0.117	0.391	0.5	99.8%
3-Methylchrysene				0.525	0.031	5.9%	0.093	0.309	0.5	105.0%
2-Methylchrysene				0.508	0.021	4.2%	0.064	0.212	0.5	101.5%
6-Methylchrysene				0.466	0.046	9.8%	0.138	0.458	0.5	93.2%
5-Methylchrysene				0.523	0.045	8.6%	0.134	0.448	0.5	104.6%
4-Methylchrysene				0.536	0.036	6.7%	0.108	0.359	0.5	107.3%
1-Nitropyrene				0.499	0.047	9.4%	0.140	0.468	0.5	99.8%
Benzo(b)fluoranthene				0.561	0.038	6.8%	0.114	0.379	0.5	112.2%
Benzo(k)fluoranthene				0.552	0.035	6.3%	0.104	0.347	0.5	110.3%
Benzo(j)fluoranthene				0.499	0.064	12.9%	0.192	0.641	0.5	99.8%

Composé (s)	Saumon (n=2) (ng/g)	Écart- type (ng/g)	Écart- type relatif (%)	Saumon fortifié (n=10) (ng/g)	Écart- type (ng/g)	Écart- type relatif (%)	LDM (ng/g)	LQM (ng/g)	Valeurs attendues (ng/g)	% Recouvrement
7,12-Dimethylbenz(a)anthracene				0.540	0.032	5.8%	0.095	0.316	0.5	108.0%
Benzo(e)pyrene	0.110	0.038	34.7%	0.551	0.031	5.6%	0.093	0.310	0.5	88.2%
Benzo(a)pyrene				0.507	0.041	8.1%	0.123	0.409	0.5	101.4%
Perylene				0.515	0.040	7.8%	0.120	0.401	0.5	103.0%
3-Methylcholanthrene				0.465	0.018	3.8%	0.053	0.178	0.5	92.9%
Dibenzo(a,j)anthracene				0.535	0.057	10.7%	0.172	0.572	0.5	107.0%
Indeno(1,2,3-cd)pyrene				0.459	0.032	6.9%	0.095	0.317	0.5	91.7%
Dibenz(a,c)anthracene				0.512	0.035	6.8%	0.104	0.348	0.5	102.3%
Dibenz(a,h)anthracene				0.479	0.058	12.1%	0.174	0.579	0.5	95.9%
Benzo(g,h,i)perylene				0.472	0.034	7.1%	0.101	0.335	0.5	94.4%
Anthanthrene				0.361	0.038	10.6%	0.115	0.383	0.5	72.1%
Dibenzo(a,e)fluoranthene				0.466	0.045	9.6%	0.134	0.448	0.5	93.3%
Dibenzo(a,l)pyrene				0.487	0.054	11.0%	0.161	0.536	0.5	97.3%
Dibenzo(a,e)pyrene				0.476	0.047	9.9%	0.141	0.471	0.5	95.1%
Dibenzo(a,i)pyrene				0.406	0.100	24.6%	0.300	1.000	0.5	81.3%
Dibenzo(a,h)pyrene				0.425	0.065	15.3%	0.195	0.651	0.5	85.1%
Moyenne			14.1%			9.3%	0.174	0.581		99.1%
Minimum			0.4%			3.8%	0.053	0.178		72.1%
Maximum			36.4%			24.6%	0.682	2.274		168.7%

**Tableau A6:** Résultats de la validation des BPC fortifiés à faible niveau dans du saumon.

Composé (s)	Saumon (n=2) (ng/g)	Écart-type (ng/g)	Écart-type relatif (%)	Saumon fortifié (n=10) (ng/g)	Écart-type (ng/g)	Écart-type relatif (%)	LDM (ng/g)	LQM (ng/g)	Valeurs attendues (ng/g)	% Recouvrement
ISTD- <sup>13</sup> C-Iupac-Tetra#47	78.4%	2.1%	2.7%	121.2%	22.5%	18.5%				
ISTD- <sup>13</sup> C-Iupac-Penta#101	79.4%	5.6%	7.0%	114.6%	14.9%	13.0%				
ISTD- <sup>13</sup> C-Iupac-Hepta#170	81.8%	1.0%	1.2%	123.5%	19.2%	15.6%				
ISTD- <sup>13</sup> C-Iupac-Deca#209	97.4%	3.5%	3.6%	125.6%	12.0%	9.5%				
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Tri#28	57.9%	29.4%	50.8%	71.3%	13.6%	19.0%				
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Tetra#52	72.7%	36.1%	49.7%	83.9%	11.9%	14.2%				
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Penta#111	66.7%	32.7%	49.1%	82.2%	11.0%	13.4%				
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Hexa#153	67.9%	27.6%	40.6%	77.5%	10.6%	13.6%				
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Hepta#178	75.3%	30.5%	40.6%	86.8%	11.8%	13.6%				
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Nona#208	57.5%	26.9%	46.9%	78.9%	11.4%	14.4%				
SURR- <sup>13</sup> C-Iupac-Octa#194	50.6%	26.2%	51.7%	71.2%	10.1%	14.2%				
Moyenne	64.1%	29.9%	47.1%	78.8%	11.5%	14.6%				
Minimum	50.6%	26.2%	40.6%	71.2%	10.1%	13.4%				
Maximum	75.3%	36.1%	51.7%	86.8%	13.6%	19.0%				
Iupac-Tri#18				0.153	0.009	5.6%	0.026	0.085	0.160	95.3%
Iupac-Tri#17				0.045	0.003	6.6%	0.009	0.030	0.040	112.0%
Iupac-Tri#31	0.010	0.001	7.4%	0.120	0.005	3.9%	0.014	0.047	0.120	92.1%
Iupac-Tri#28	0.014	0.001	5.2%	0.175	0.012	6.6%	0.035	0.115	0.160	100.7%
Iupac-Tri#33				0.156	0.012	7.6%	0.036	0.119	0.160	90.8%
Iupac-Tetra#52	0.026	0.004	13.9%	0.180	0.009	5.1%	0.028	0.092	0.160	96.7%
Iupac-Tetra#49	0.018	0.004	20.2%	0.169	0.005	3.1%	0.016	0.052	0.160	94.9%
Iupac-Tetra#44				0.171	0.010	6.1%	0.031	0.105	0.160	107.1%
Iupac-Tetra#74	0.008	0.000	0.0%	0.139	0.006	4.5%	0.019	0.063	0.160	81.9%
Iupac-Tetra#70	0.014	0.001	5.2%	0.146	0.008	5.4%	0.024	0.079	0.160	82.8%
Iupac-Penta#95	0.026	0.006	21.8%	0.104	0.003	2.9%	0.009	0.030	0.080	97.5%
Iupac-Penta#101	0.059	0.006	10.9%	0.215	0.009	4.4%	0.028	0.094	0.160	97.9%
Iupac-Penta#99	0.032	0.004	11.2%	0.182	0.008	4.2%	0.023	0.077	0.160	94.2%
Iupac-Penta#87				0.165	0.007	4.5%	0.022	0.074	0.160	103.2%
Iupac-Penta#110	0.029	0.003	9.8%	0.184	0.006	3.4%	0.019	0.062	0.160	96.9%
Iupac-Penta#82				0.042	0.004	10.0%	0.013	0.042	0.040	106.0%
Iupac-Hexa#151	0.016	0.005	31.9%	0.186	0.008	4.2%	0.023	0.077	0.160	106.3%
Iupac-Hexa#149	0.051	0.004	8.3%	0.211	0.009	4.3%	0.027	0.091	0.160	99.7%
Iupac-Penta#118	0.029	0.003	9.8%	0.614	0.033	5.4%	0.099	0.331	0.660	88.6%
Iupac-Penta#105				0.412	0.028	6.9%	0.085	0.285	0.660	62.5%
Iupac-Hexa#153	0.091	0.006	6.2%	0.239	0.005	2.0%	0.014	0.047	0.160	92.5%
Iupac-Hexa#132	0.013	0.001	10.9%	0.086	0.004	4.1%	0.011	0.035	0.080	91.3%
Iupac-Hexa#138	0.065	0.003	4.4%	0.223	0.011	5.0%	0.034	0.112	0.160	98.6%
Iupac-Hexa#158				0.038	0.004	10.9%	0.012	0.041	0.040	94.8%
Iupac-Hepta#187	0.029	0.001	4.9%	0.183	0.011	6.0%	0.033	0.109	0.160	96.2%
Iupac-Hepta#183				0.160	0.007	4.6%	0.022	0.073	0.160	99.8%
Iupac-Hexa#128				0.184	0.012	6.6%	0.036	0.121	0.160	114.9%
Iupac-Hepta#177				0.154	0.006	4.1%	0.019	0.064	0.160	96.1%
Iupac-Hepta#171				0.149	0.008	5.1%	0.023	0.075	0.160	93.2%
Iupac-Hexa#156				0.611	0.041	6.7%	0.122	0.406	0.660	92.6%
Iupac-Hepta#180	0.036	0.002	6.0%	0.648	0.022	3.4%	0.066	0.222	0.660	92.8%
Iupac-Hepta#191				0.150	0.009	6.1%	0.028	0.092	0.160	93.9%
Iupac-Hexa#169				0.646	0.059	9.1%	0.176	0.586	0.660	97.9%

Composé (s)	Saumon (n=2) (ng/g)	Écart- type (ng/g)	Écart- type relatif (%)	Saumon fortifié (n=10) (ng/g)	Écart- type (ng/g)	Écart- type relatif (%)	LDM (ng/g)	LQM (ng/g)	Valeurs attendue s (ng/g)	% Recouvrement
Iupac-Hepta#170				0.655	0.049	7.5%	0.147	0.491	0.660	99.2%
Iupac-Octa#199				0.141	0.008	5.9%	0.025	0.083	0.120	117.1%
Iupac-Nona#208				0.155	0.008	5.1%	0.024	0.079	0.160	97.0%
Iupac-Octa#195				0.165	0.012	7.4%	0.037	0.122	0.160	102.8%
Iupac-Octa#194				0.162	0.007	4.3%	0.021	0.069	0.160	101.1%
Iupac-Octa#205				0.156	0.012	7.8%	0.037	0.122	0.160	97.3%
Iupac-Nona#206				0.153	0.011	6.9%	0.032	0.106	0.160	95.8%
Iupac-Deca#209	0.112	0.009	8.2%	0.276	0.012	4.4%	0.037	0.122	0.160	102.8%
Moyenne			10.3%			5.6%	0.038	0.125		96.9%
Minimum			0.0%			2.0%	0.009	0.030		62.5%
Maximum			31.9%			10.9%	0.176	0.586		117.1%

**Tableau A7: Résultats de la validation des PBDE fortifiés à faible niveau dans du saumon.**

Composé (s)	Saumon (n=2) (ng/g)	Écart-type (ng/g)	Écart-type relatif (%)	Saumon fortifié (n=10) (ng/g)	Écart-type (ng/g)	Écart-type relatif (%)	LDM (ng/g)	LQM (ng/g)	Valeurs attendues (ng/g)	% Recouvrement
ISTD- <sup>13</sup> C-TETRA-PBDE 77	64.7%	3.5%	5.4%	78.8%	5.8%	7.3%				
ISTD- <sup>13</sup> C-PENTA-PBDE 99	65.0%	2.5%	3.8%	81.2%	4.4%	5.5%				
ISTD- <sup>13</sup> C-HEXA-PBDE 154	65.2%	1.0%	1.5%	82.9%	7.3%	8.8%				
ISTD- <sup>13</sup> C-NONA-PBDE 207	48.2%	4.1%	8.5%	66.9%	12.1%	18.1%				
SURR- <sup>13</sup> C-TRI-PBDE 28	60.1%	20.3%	33.8%	58.4%	2.3%	4.0%				
SURR- <sup>13</sup> C-TETRA-PBDE 47	66.0%	21.4%	32.4%	72.1%	2.4%	3.4%				
SURR- <sup>13</sup> C-PENTA-PBDE 100	62.0%	20.9%	33.7%	68.0%	2.5%	3.7%				
SURR- <sup>13</sup> C-HEXA-PBDE 153	63.8%	19.3%	30.3%	79.5%	5.5%	6.9%				
SURR- <sup>13</sup> C-HEPTA-PBDE 183	81.4%	26.9%	33.1%	84.1%	8.6%	10.2%				
SURR- <sup>13</sup> C-DECA-PBDE 209	41.8%	13.2%	31.5%	60.7%	6.5%	10.7%				
Moyenne	62.5%	20.3%	32.4%	70.5%	4.6%	6.5%				
Minimum	41.8%	13.2%	30.3%	58.4%	2.3%	3.4%				
Maximum	81.4%	26.9%	33.8%	84.1%	8.6%	10.7%				
TRI-PBDE-17				0.132	0.009	6.7%	0.026	0.088	0.150	87.8%
TRI-PBDE-28				0.150	0.011	7.4%	0.033	0.111	0.150	99.7%
TETRA-PBDE 49				0.131	0.017	12.7%	0.050	0.166	0.150	87.5%
TETRA-PBDE 71				0.133	0.020	14.9%	0.060	0.199	0.150	88.9%
TETRA-PBDE 47	0.021	0.001	3.4%	0.175	0.015	8.7%	0.045	0.151	0.150	116.3%
TETRA-PBDE 66				0.148	0.017	11.6%	0.052	0.172	0.150	98.7%
TETRA-PBDE 77				0.137	0.009	6.5%	0.026	0.088	0.150	91.2%
PENTA-PBDE 100	0.009	0.001	15.7%	0.150	0.010	6.5%	0.029	0.097	0.150	93.7%
PENTA-PBDE 119				0.155	0.009	6.1%	0.028	0.095	0.150	103.2%
PENTA-PBDE 99	0.012	0.001	6.1%	0.168	0.010	5.9%	0.030	0.099	0.150	104.1%
PENTA-PBDE 85				0.188	0.029	15.3%	0.086	0.288	0.150	125.3%
PENTA-PBDE 126				0.164	0.017	10.5%	0.052	0.173	0.150	109.5%
HEXA-PBDE 154				0.305	0.038	12.6%	0.115	0.384	0.300	101.6%
HEXA-PBDE 153				0.307	0.024	7.7%	0.071	0.236	0.300	102.3%
HEXA-PBDE 138				0.292	0.029	9.9%	0.087	0.289	0.300	97.5%
HEXA-PBDE 156				0.302	0.049	16.2%	0.147	0.489	0.300	100.8%
HEPTA-PBDE 184				0.280	0.030	10.8%	0.091	0.304	0.300	93.3%
HEPTA-PBDE 183				0.308	0.039	12.6%	0.116	0.387	0.300	102.8%
HEPTA-PBDE 191				0.295	0.048	16.3%	0.144	0.479	0.300	98.2%
OCTA-PBDE 197				0.420	0.088	20.8%	0.263	0.875	0.300	140.0%
OCTA-PBDE 196				0.398	0.077	19.4%	0.231	0.772	0.300	132.8%
NONA-PBDE 207				1.012	0.155	15.3%	0.464	1.547	0.750	134.9%
NONA-PBDE 206				0.708	0.134	19.0%	0.403	1.345	0.750	94.4%
DECA-PBDE 209				0.841	0.217	25.8%	0.650	2.167	0.750	112.1%
Moyenne			8.4%			12.5%	0.138	0.458		104.9%
Minimum			3.4%			5.9%	0.026	0.088		87.5%
Maximum			15.7%			25.8%	0.650	2.167		140.0%

**Tableau A8:** Résultats de la validation des PCDD/F fortifiés à faible niveau dans du saumon.

Composé (s)	Saumon fortifié (n=10) (pg/g)	Écart-type (ng/g)	Écart-type relatif (%)	LDM (pg/g)	LQM (pg/g)	Valeurs attendues (pg/g)	% Recouvrement
ISTD- <sup>13</sup> C-1,2,3,4-TCDD	126.4%	18.2%	14.4%				
ISTD- <sup>13</sup> C-2,3,4,7,8-PeCDF	107.4%	24.6%	22.9%				
ISTD- <sup>13</sup> C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	109.6%	20.7%	18.9%				
ISTD- <sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	106.5%	20.5%	19.2%				
SURR- <sup>13</sup> C-2,3,7,8-TCDF	64.5%	7.3%	11.3%				
SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDF	68.7%	7.3%	10.6%				
SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	66.1%	7.1%	10.8%				
SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	68.0%	7.4%	10.9%				
SURR- <sup>13</sup> C-2,3,7,8-TCDD	67.6%	7.9%	11.7%				
SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDD	71.7%	7.4%	10.2%				
SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	68.8%	6.7%	9.7%				
SURR- <sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	72.1%	7.2%	10.0%				
SURR- <sup>13</sup> C-OCDD	74.3%	7.1%	9.6%				
Moyenne	69.1%	7.3%	10.5%				
Minimum	64.5%	6.7%	9.6%				
Maximum	74.3%	7.9%	11.7%				
2,3,7,8-TCDF	4.07	0.24	5.8%	0.71	2.36	4.00	101.7%
1,2,3,7,8-PeCDF	4.10	0.16	4.0%	0.49	1.63	4.00	102.5%
2,3,4,7,8-PeCDF	4.02	0.18	4.5%	0.54	1.80	4.00	100.6%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	3.87	0.13	3.4%	0.40	1.33	4.00	96.7%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	3.93	0.20	5.1%	0.60	2.00	4.00	98.1%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	3.81	0.17	4.4%	0.50	1.67	4.00	95.2%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3.94	0.17	4.3%	0.51	1.70	4.00	98.5%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.28	0.08	1.9%	0.25	0.82	4.00	106.9%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3.94	0.15	3.8%	0.45	1.49	4.00	98.4%
OCDF	7.62	0.28	3.7%	0.84	2.80	8.00	95.2%
2,3,7,8-TCDD	3.95	0.20	5.0%	0.59	1.96	4.00	98.7%
1,2,3,7,8-PeCDD	4.10	0.23	5.6%	0.69	2.30	4.00	102.4%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3.61	0.19	5.4%	0.58	1.94	4.00	90.2%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.08	0.25	6.1%	0.75	2.50	4.00	102.1%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3.81	0.28	7.2%	0.83	2.75	4.00	95.2%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4.21	0.15	3.5%	0.44	1.47	4.00	105.1%
OCDD	8.88	0.37	4.2%	1.12	3.73	8.00	111.0%
Moyenne			4.5%	0.60	1.99		99.8%
Minimum			1.9%	0.25	0.82		90.2%
Maximum			7.2%	1.12	3.73		111.0%

**Tableau A9: Résultats pour les niveaux accumulés de BPC en 2013 pour les dressènes (*Dreissena sp.*) dépurées évalués pour les stations d'eau douce.**

Composé (ng/g)	Lac Érié, ON			Région urbaine de Montréal, QC			Région urbaine de Québec, QC	
	Turkey Point, ON	Lac Érié 879 879, ON	Port Colburne, ON	Pointe-des-cascades, QC	Port d'escale de Montréal, QC	Club nautique de Longueuil, QC	Port de Québec, QC	Club nautique de Lévis, QC
BPC-18	0.052	0.080	0.063	0.036	0.086	0.206	0.035	0.050
BPC-17	0.022	0.041	0.024	0.033	0.043	0.142	0.019	0.031
BPC-31	0.058	0.072	0.089	0.056	0.124	0.307	0.043	0.061
BPC-28	0.060	0.091	0.111	0.056	0.169	0.392	0.068	0.091
BPC-33	0.037	0.036	0.045	0.022	0.063	0.133	0.019	0.030
BPC-52	0.265	0.324	0.480	0.184	0.990	1.510	0.287	0.376
BPC-49	0.097	0.123	0.244	0.077	0.531	0.882	0.151	0.204
BPC-44	0.127	0.144	0.209	0.087	0.395	0.712	0.113	0.148
BPC-74	0.050	0.049	0.131	0.047	0.215	0.342	0.064	0.098
BPC-70	0.135	0.167	0.311	0.085	0.589	0.825	0.166	0.227
BPC-95	0.206	0.371	0.579	0.166	1.578	1.327	0.660	0.432
BPC-101	0.396	0.596	1.219	0.374	3.467	2.695	1.232	0.911
BPC-99	0.121	0.138	0.392	0.115	0.873	0.848	0.184	0.265
BPC-87	0.114	0.186	0.396	0.096	0.912	1.073	0.267	0.280
BPC-110	0.232	0.315	0.853	0.206	1.963	2.105	0.644	0.614
BPC-82	0.021	0.040	0.073	0.015	0.195	0.227	0.069	0.067
BPC-151	0.116	0.175	0.326	0.145	1.358	0.545	0.921	0.284
BPC-149	0.319	0.579	0.999	0.393	3.887	1.890	2.521	0.835
BPC-118	0.195	0.211	0.681	0.229	1.385	1.615	0.396	0.433
BPC-105	0.074	0.083	0.283	0.086	0.563	0.827	0.148	0.174
BPC-153	0.540	0.697	1.664	0.690	4.910	2.371	3.326	1.084
BPC-132	0.089	0.162	0.294	0.107	1.138	0.724	0.650	0.265
BPC-138	0.271	0.527	0.813	0.515	2.627	1.275	1.691	0.674
BPC-158	0.025	0.045	0.108	0.040	0.376	0.190	0.210	0.063
BPC-187	0.248	0.399	0.734	0.335	2.502	1.053	1.607	0.543
BPC-183	0.090	0.173	0.270	0.110	1.019	0.370	0.790	0.188
BPC-128	0.052	0.090	0.200	0.091	0.466	0.357	0.215	0.116
BPC-177	0.062	0.122	0.181	0.095	0.733	0.286	0.523	0.172
BPC-171	0.022	0.034	0.074	0.036	0.285	0.113	0.224	0.061
BPC-156	0.022	0.038	0.092	0.041	0.248	0.200	0.123	0.060
BPC-180	0.278	0.535	0.893	0.424	3.287	1.208	2.465	0.735
BPC-191	0.003	0.005	0.009	<0.01	0.044	0.014	0.033	0.009
BPC-169	<0.005	<0.007	<0.005	<0.005	<0.006	<0.004	<0.003	<0.002
BPC-170	0.080	0.157	0.290	0.123	0.995	0.416	0.764	0.226
BPC-199	0.079	0.211	0.261	0.131	0.722	0.400	0.391	0.220
BPC-208	0.012	0.049	0.034	0.015	0.060	0.042	0.020	0.027
BPC-195	0.015	0.033	0.044	0.024	0.178	0.074	0.118	0.043
BPC-194	0.043	0.093	0.148	0.071	0.419	0.203	0.278	0.109
BPC-205	0.002	0.005	0.007	<0.007	0.018	0.012	0.016	0.007
BPC-206	0.028	0.093	0.090	0.033	0.183	0.114	0.064	0.063
BPC-209	0.014	0.116	0.032	0.013	0.091	0.044	0.022	0.039

Composé (ng/g)	Lac Érié, ON			Région urbaine de Montréal, QC			Région urbaine de Québec, QC	
	Turkey Point, ON	Lac Érié 879 879, ON	Port Colburne, ON	Pointe-des-cascades, QC	Port d'escale de Montréal, QC	Club nautique de Longueuil, QC	Port de Québec, QC	Club nautique de Lévis, QC
Total <i>tri</i> -BPC	0.228	0.320	0.332	0.203	0.486	1.179	0.184	0.263
Total <i>tetra</i> -BPC	0.674	0.807	1.376	0.479	2.721	4.272	0.782	1.053
Total <i>penta</i> -BPC	1.359	1.940	4.476	1.288	10.937	10.717	3.602	3.176
Total <i>hexa</i> -BPC	1.413	2.275	4.402	1.981	14.762	7.353	9.535	3.321
Total <i>hepta</i> -BPC	0.785	1.425	2.449	1.122	8.865	3.461	6.406	1.934
Total <i>octa</i> -BPC	0.137	0.337	0.453	0.226	1.319	0.677	0.786	0.373
Total <i>nona</i> -BPC	0.042	0.147	0.132	0.049	0.262	0.168	0.100	0.097
Total <i>deca</i> -BPC	0.014	0.116	0.032	0.013	0.091	0.044	0.022	0.039
BPC totaux	4.674	7.404	13.743	5.401	39.691	28.071	21.539	10.316

**Tableau A10:** Résultats pour les niveaux accumulés de PBDE en 2013 pour les dressènes (*Dreissena sp.*) dépurées évalués pour les stations d'eau douce.

Composé (ng/g)	Lac Érié, ON			Région urbaine de Montréal, QC			Région urbaine de Québec, QC	
	Turkey Point, ON	Lac Érié 879, ON	Port Colburne, ON	Pointe-des-cascades, QC	Port d'escale de Montréal, QC	Club nautique de Longueuil, QC	Port de Québec, QC	Club nautique de Lévis, QC
BDE-17	<0.2	<0.08	<0.08	<0.8	<0.09	<0.09	<0.03	<0.04
BDE-28	<0.09	<0.04	<0.04	<0.4	<0.04	<0.04	<0.01	0.017
BDE-49	0.324	<0.02	0.125	<0.06	0.052	0.309	0.051	0.096
BDE-71	<0.03	<0.02	<0.04	<0.06	<0.04	<0.07	<0.02	<0.02
BDE-47	0.534	0.047	0.428	<0.02	0.297	2.127	0.225	0.561
BDE-66	0.054	<0.03	<0.04	<0.07	<0.05	0.091	<0.02	0.032
BDE-77	<0.02	<0.02	<0.02	<0.04	<0.03	<0.04	<0.01	<0.01
BDE-100	0.784	0.042	0.237	<0.05	0.314	1.305	0.277	0.556
BDE-119	<0.1	<0.04	<0.08	<0.09	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1
BDE-99	0.048	<0.005	0.009	<0.005	<0.005	0.173	0.012	0.076
BDE-85	<0.05	<0.03	<0.06	<0.08	<0.07	<0.08	<0.03	<0.04
BDE-126	<0.03	<0.02	<0.05	<0.06	<0.05	<0.06	<0.02	<0.03
BDE-154	0.381	<0.03	0.113	<0.1	0.144	0.582	0.131	0.262
BDE-153	0.366	<0.05	0.156	<0.2	0.088	0.497	0.125	0.274
BDE-138	<0.09	<0.07	<0.08	<0.3	<0.2	<0.09	<0.07	<0.06
BDE-156	<0.2	<0.1	<0.1	<0.5	<0.4	<0.1	<0.1	<0.1
BDE-184	<0.02	<0.3	<0.02	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.02
BDE-183	0.049	<0.03	0.153	<0.04	0.001	0.114	0.067	0.060
BDE-191	<0.06	<0.07	<0.07	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.05
BDE-197	<1	<0.3	0.732	<3	<1	0.526	<0.3	0.460
BDE-196	<2	<0.5	<0.6	<3	<2	<0.7	<0.4	<0.6
BDE-207	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
BDE-206	<4	<2	<2	<10	<9	<2	<2	<2
BDE-209	<3	<0.9	<0.9	<7	<5	1.605	<0.7	<0.9
Total <i>tri</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017
Total <i>tetra</i> -BDE	0.912	0.047	0.554	0.000	0.350	2.527	0.276	0.690
Total <i>penta</i> -BDE	0.832	0.042	0.247	0.000	0.314	1.478	0.289	0.632
Total <i>hexa</i> -BDE	0.747	0.000	0.268	0.000	0.233	1.078	0.256	0.536
Total <i>hepta</i> -BDE	0.049	0.000	0.153	0.000	0.001	0.114	0.067	0.060
Total <i>octa</i> -BDE	0.000	0.000	0.732	0.000	0.000	0.526	0.000	0.460
Total <i>nona</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total <i>deca</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.605	0.000	0.000
Total PBDE	2.540	0.090	1.954	0.000	0.897	7.328	0.888	2.395

**Tableau A11:** Résultats pour les niveaux accumulés de BPC en 2013 pour les moules bleues dépurées évaluées pour les stations d'eau marine.

Composé (ng/g)	Baie des Chaleurs, NB		Île-du-Prince-Édouard		Kuujuaq, QC	
	Black Point, NB	Belle Dune, NB	Charlotte Town, IPE	St-Peter's Bay, NB	mai-13	juin-13
BPC-18	0.024	0.073	0.011	0.013	0.011	0.008
BPC-17	0.009	0.045	0.005	0.005	0.003	0.003
BPC-31	0.017	0.152	0.010	0.009	0.006	0.004
BPC-28	0.019	0.225	0.012	0.012	0.009	0.007
BPC-33	0.011	0.052	0.005	0.006	0.005	0.004
BPC-52	0.039	0.280	0.041	0.031	0.023	0.013
BPC-49	0.014	0.176	0.028	0.015	0.006	0.002
BPC-44	0.014	0.176	0.019	0.012	0.008	0.003
BPC-74	0.009	0.103	0.013	0.008	0.003	0.001
BPC-70	0.021	0.206	0.019	0.013	0.006	0.005
BPC-95	0.063	0.104	0.034	0.019	0.014	0.009
BPC-101	0.103	0.218	0.095	0.045	0.016	0.014
BPC-99	0.027	0.094	0.045	0.025	0.008	0.006
BPC-87	0.021	0.075	0.024	0.009	0.004	0.002
BPC-110	0.050	0.139	0.056	0.025	0.008	0.005
BPC-82	0.005	0.020	0.006	<0.004	0.001	<0.001
BPC-151	0.044	0.021	0.015	0.007	0.004	0.003
BPC-149	0.112	0.074	0.057	0.029	0.010	0.009
BPC-118	0.040	0.134	0.069	0.040	0.009	0.008
BPC-105	0.014	0.061	0.018	0.010	0.002	0.002
BPC-153	0.131	0.160	0.132	0.087	0.019	0.021
BPC-132	0.023	0.023	0.015	0.006	0.002	0.001
BPC-138	0.079	0.106	0.069	0.031	0.011	0.010
BPC-158	0.005	0.010	0.005	<0.001	0.001	0.001
BPC-187	0.040	0.046	0.037	0.027	0.005	0.006
BPC-183	0.014	0.018	0.012	0.006	0.001	0.001
BPC-128	0.014	0.025	0.016	0.008	0.002	0.002
BPC-177	0.010	0.011	0.007	0.003	0.001	0.001
BPC-171	0.003	0.005	0.003	0.001	<0.001	<0.001
BPC-156	0.003	0.007	0.004	0.002	0.000	0.001
BPC-180	0.013	0.021	0.014	0.007	0.000	0.002
BPC-191	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
BPC-169	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
BPC-170	0.002	0.004	0.003	0.002	<0.001	<0.001
BPC-199	0.001	0.001	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001
BPC-208	<0.002	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002
BPC-195	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
BPC-194	<0.002	0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001
BPC-205	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
BPC-206	<0.003	<0.003	<0.003	<0.001	<0.001	<0.002
BPC-209	<0.001	<0.001	0.001	0.001	<0.001	<0.001

Composé (ng/g)	Baie des Chaleurs, NB		Île-du-Prince-Édouard		Kuujuaq, QC	
	Black Point, NB	Belle Dune, NB	Charlotte Town,	St-Peter's Bay,	mai-13	juin-13
			IPE	NB		
Total <i>tri</i> -BPC	0.080	0.547	0.043	0.045	0.035	0.026
Total <i>tetra</i> -BPC	0.098	0.941	0.120	0.078	0.045	0.024
Total <i>penta</i> -BPC	0.323	0.844	0.347	0.173	0.062	0.046
Total <i>hexa</i> -BPC	0.409	0.420	0.307	0.168	0.049	0.047
Total <i>hepta</i> -BPC	0.083	0.104	0.076	0.047	0.008	0.010
Total <i>octa</i> -BPC	0.001	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000
Total <i>nona</i> -BPC	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total <i>deca</i> -BPC	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
BPC totaux	0.998	2.864	0.901	0.514	0.199	0.154

**Tableau A12:** Résultats pour les niveaux accumulés de PBDE en 2013 pour les moules bleues dépurées évaluées pour les stations d'eau marine.

Composé (ng/g)	Baie des Chaleurs, NB		Île-du-Prince-Édouard		Kuujuaq, QC	
	Black Point, NB	Belle Dune, NB	Charlotte Town, IPE	St-Peter's Bay, NB	mai-13	juin-13
BDE-17	<0.03	<0.02	<0.04	<0.04	<0.03	<0.01
BDE-28	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01
BDE-49	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BDE-71	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BDE-47	0.051	0.103	0.115	0.011	0.008	0.010
BDE-66	<0.01	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01
BDE-77	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BDE-100	0.011	0.023	0.038	<0.01	<0.01	0.004
BDE-119	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01
BDE-99	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
BDE-85	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BDE-126	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BDE-154	<0.01	<0.02	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01
BDE-153	<0.02	<0.03	<0.02	<0.03	<0.01	<0.02
BDE-138	<0.02	<0.04	<0.03	<0.04	<0.02	<0.03
BDE-156	<0.04	<0.06	<0.04	<0.06	<0.03	<0.04
BDE-184	<0.01	<0.01	<0.01	<0.03	<0.01	<0.01
BDE-183	0.019	0.024	0.082	0.048	0.039	0.019
BDE-191	<0.01	<0.02	<0.02	<0.07	<0.01	<0.02
BDE-197	0.289	0.268	0.789	<0.3	0.744	0.217
BDE-196	<0.3	<0.4	<0.3	<0.4	<0.2	<0.2
BDE-207	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.005	<0.002
BDE-206	<1	<1	<1	<1	<0.3	<1
BDE-209	<0.5	<0.4	<0.3	<0.2	<0.2	<0.3
Total <i>tri</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total <i>tetra</i> -BDE	0.051	0.103	0.115	0.011	0.008	0.010
Total <i>penta</i> -BDE	0.013	0.023	0.038	0.000	0.000	0.004
Total <i>hexa</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total <i>hepta</i> -BDE	0.019	0.024	0.082	0.048	0.039	0.019
Total <i>octa</i> -BDE	0.289	0.268	0.789	0.000	0.744	0.217
Total <i>nona</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000
Total <i>deca</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total PBDE	0.372	0.418	1.025	0.060	0.795	0.249

**Tableau A13:** Résultats pour les niveaux accumulés de BPC en 2013 pour les moules bleues non-dépurées évaluées pour les stations d'eau marine.

Composé (ng/g)	Fjord du Saguenay, QC				Estuaire du Saint-Laurent, QC
	Anse St-Etienne, QC	Baie St-Catherine, QC	Baie Moulin à Baude, QC	Baie de Tadoussac, QC	Baie de Mitis, QC
BPC-18	0.009	0.012	0.007	0.027	0.008
BPC-17	0.003	0.003	0.002	0.009	0.002
BPC-31	0.005	0.011	0.006	0.019	0.010
BPC-28	0.009	0.021	0.011	0.024	0.015
BPC-33	0.005	0.007	0.004	0.011	0.005
BPC-52	0.026	0.065	0.037	0.105	0.047
BPC-49	0.009	0.037	0.018	0.050	0.022
BPC-44	0.013	0.033	0.019	0.048	0.025
BPC-74	0.006	0.019	0.013	0.027	0.017
BPC-70	0.014	0.028	0.027	0.047	0.038
BPC-95	0.029	0.061	0.048	0.105	0.068
BPC-101	0.043	0.110	0.092	0.174	0.132
BPC-99	0.019	0.054	0.042	0.075	0.058
BPC-87	0.016	0.040	0.036	0.071	0.048
BPC-110	0.037	0.093	0.081	0.153	0.109
BPC-82	0.005	0.012	0.010	0.017	0.012
BPC-151	0.014	0.030	0.031	0.044	0.042
BPC-149	0.043	0.107	0.100	0.151	0.144
BPC-118	0.034	0.077	0.069	0.126	0.113
BPC-105	0.010	0.026	0.027	0.040	0.037
BPC-153	0.072	0.175	0.186	0.224	0.270
BPC-132	0.010	0.028	0.033	0.039	0.035
BPC-138	0.061	0.148	0.155	0.195	0.212
BPC-158	0.006	0.012	0.010	0.016	0.012
BPC-187	0.029	0.074	0.079	0.085	0.126
BPC-183	0.011	0.025	0.025	0.030	0.039
BPC-128	0.010	0.023	0.025	0.029	0.033
BPC-177	0.009	0.023	0.026	0.025	0.036
BPC-171	0.004	0.008	0.008	0.008	0.011
BPC-156	0.004	0.008	0.006	0.009	0.010
BPC-180	0.015	0.027	0.021	0.027	0.038
BPC-191	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001
BPC-169	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
BPC-170	0.004	0.005	0.003	0.005	0.007
BPC-199	<0.002	<0.002	<0.001	0.002	0.001
BPC-208	<0.002	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
BPC-195	<0.003	<0.003	<0.001	<0.001	0.001
BPC-194	<0.002	<0.002	<0.001	0.003	0.003
BPC-205	<0.002	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001
BPC-206	<0.003	<0.002	<0.003	<0.003	<0.002
BPC-209	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.001

Composé (ng/g)	Fjord du Saguenay, QC				Estuaire du Saint-Laurent, QC
	Anse St-Etienne, QC	Baie St-Catherine, QC	Baie Moulin à Baude, QC	Baie de Tadoussac, QC	Baie de Mitis, QC
Total <i>tri</i> -BPC	0.031	0.054	0.030	0.091	0.040
Total <i>tetra</i> -BPC	0.067	0.182	0.112	0.277	0.149
Total <i>penta</i> -BPC	0.195	0.473	0.406	0.760	0.577
Total <i>hexa</i> -BPC	0.216	0.523	0.540	0.698	0.748
Total <i>hepta</i> -BPC	0.071	0.161	0.161	0.179	0.256
Total <i>octa</i> -BPC	0.000	0.000	0.000	0.005	0.004
Total <i>nona</i> -BPC	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total <i>deca</i> -BPC	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
BPC totaux	0.584	1.402	1.256	2.021	1.784

**Tableau A14:** Résultats pour les niveaux accumulés de PBDE en 2013 pour les moules bleues non-dépurées évaluées pour les stations d'eau marine.

Composé (ng/g)	Fjord du Saguenay, QC				Estuaire du Saint-Laurent
	Anse St-Etienne, QC	Baie St-Catherine, QC	Baie Moulin à Baude, QC	Baie de Tadoussac, QC	Baie de Mitis, QC
BDE-17	<0.08	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02
BDE-28	<0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BDE-49	<0.01	<0.01	<0.02	0.018	0.020
BDE-71	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01
BDE-47	0.152	0.197	0.194	0.178	0.164
BDE-66	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01
BDE-77	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BDE-100	0.063	0.071	0.060	0.062	0.050
BDE-119	<0.1	<0.05	<0.05	<0.03	<0.02
BDE-99	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
BDE-85	<0.02	<0.03	<0.02	<0.01	<0.01
BDE-126	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01
BDE-154	<0.03	<0.03	<0.01	0.008	<0.01
BDE-153	<0.05	<0.05	0.025	0.014	<0.01
BDE-138	<0.06	<0.06	<0.03	<0.02	<0.02
BDE-156	<0.1	<0.1	<0.05	<0.03	<0.03
BDE-184	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01
BDE-183	0.016	0.028	0.078	0.075	0.000
BDE-191	<0.01	<0.05	<0.02	<0.01	<0.01
BDE-197	0.134	0.181	0.082	0.180	<0.1
BDE-196	<0.4	<0.4	<0.2	<0.1	<0.2
BDE-207	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
BDE-206	<1	<1	<0.6	<0.5	<0.3
BDE-209	<0.6	<0.5	<0.3	<0.2	0.187
Total <i>tri</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total <i>tetra</i> -BDE	0.152	0.197	0.194	0.195	0.184
Total <i>penta</i> -BDE	0.063	0.071	0.060	0.062	0.050
Total <i>hexa</i> -BDE	0.000	0.000	0.025	0.022	0.000
Total <i>hepta</i> -BDE	0.016	0.028	0.078	0.075	0.000
Total <i>octa</i> -BDE	0.134	0.181	0.082	0.180	0.000
Total <i>nona</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total <i>deca</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.187
Total PBDE	0.366	0.477	0.438	0.533	0.421

**Tableau A15:** Résultats pour les niveaux accumulés de BPC en 2014 pour les dreissènes dépurées évaluées pour Pointe-des-Cascades, QC.

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
BPC-18	<0.05	<0.02	<0.05	<0.05	<0.02	<0.01	<0.1
BPC-17	<0.05	<0.02	<0.04	<0.05	<0.02	<0.01	<0.1
BPC-31	<0.03	<0.01	<0.02	<0.03	0.009	0.007	0.076
BPC-28	<0.03	<0.01	<0.03	<0.04	0.012	0.011	0.146
BPC-33	<0.03	<0.01	<0.03	<0.03	<0.01	<0.01	0.046
BPC-52	0.023	0.020	0.030	0.040	0.027	0.027	0.174
BPC-49	0.012	0.011	0.015	0.026	0.017	0.015	0.106
BPC-44	<0.021	0.010	0.017	<0.02	0.013	0.012	0.090
BPC-74	<0.017	<0.01	<0.02	<0.02	0.009	0.007	0.068
BPC-70	<0.017	0.014	0.016	0.025	0.018	0.016	0.116
BPC-95	<0.032	0.020	<0.03	0.041	0.029	0.029	0.216
BPC-101	0.058	0.049	0.065	0.105	0.070	0.066	0.298
BPC-99	<0.025	0.015	<0.03	0.038	0.022	0.021	0.136
BPC-87	<0.034	0.015	<0.04	<0.04	0.023	0.024	<0.3
BPC-110	0.038	0.030	0.042	0.066	0.045	0.041	0.280
BPC-82	<0.032	<0.01	<0.04	<0.04	<0.01	<0.01	<0.3
BPC-151	0.027	0.021	0.026	0.050	0.037	0.035	0.160
BPC-149	0.074	0.063	0.076	0.140	0.099	0.093	0.510
BPC-118	0.050	0.038	0.049	0.088	0.062	0.056	0.322
BPC-105	<0.030	0.016	<0.03	<0.04	0.019	0.019	0.098
BPC-153	0.158	0.126	0.162	0.290	0.195	0.186	0.674
BPC-132	0.022	0.017	0.024	0.042	0.026	0.026	0.140
BPC-138	0.134	0.103	0.121	0.241	0.161	0.154	0.770
BPC-158	<0.010	0.008	<0.01	<0.02	0.009	0.013	<0.2
BPC-187	0.070	0.058	0.072	0.171	0.109	0.102	0.354
BPC-183	0.022	0.022	0.021	0.051	0.033	0.028	0.112
BPC-128	0.019	0.014	<0.02	<0.03	0.016	0.018	0.134
BPC-177	0.019	0.017	0.019	0.049	0.033	0.033	0.138
BPC-171	<0.017	0.007	<0.01	0.019	0.012	0.010	<0.1
BPC-156	<0.009	0.007	<0.01	<0.02	0.011	0.011	<0.2
BPC-180	0.092	0.078	0.088	0.213	0.139	0.135	0.422
BPC-191	<0.014	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1
BPC-169	<0.010	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.1
BPC-170	0.034	0.031	0.029	0.083	0.051	0.045	0.246
BPC-199	0.028	0.023	0.027	0.073	0.045	0.041	0.280
BPC-208	<0.012	<0.01	<0.02	<0.02	0.007	0.005	0.084
BPC-195	<0.024	<0.01	<0.02	<0.02	<0.01	0.007	<0.3
BPC-194	<0.023	0.014	0.016	0.038	0.024	0.024	0.148
BPC-205	<0.018	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.2
BPC-206	<0.017	0.009	<0.02	0.027	0.013	0.011	0.194
BPC-209	<0.007	0.003	<0.01	<0.01	0.006	0.005	0.120

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostriformis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
Total <i>tri</i> -BPC	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.018	0.268
Total <i>tetra</i> -BPC	0.035	0.055	0.078	0.090	0.084	0.078	0.554
Total <i>penta</i> -BPC	0.146	0.183	0.156	0.337	0.269	0.256	1.350
Total <i>hexa</i> -BPC	0.433	0.359	0.409	0.764	0.554	0.536	2.388
Total <i>hepta</i> -BPC	0.236	0.212	0.230	0.587	0.377	0.353	1.272
Total <i>octa</i> -BPC	0.028	0.037	0.043	0.111	0.068	0.072	0.428
Total <i>nona</i> -BPC	0.000	0.003	0.000	0.000	0.013	0.010	0.204
Total <i>deca</i> -BPC	0.000	0.003	0.000	0.000	0.006	0.005	0.120
BPC totaux	0.879	0.858	0.916	1.915	1.399	1.334	6.658

**Tableau A16:** Résultats pour les niveaux accumulés de PBDE en 2014 pour les dreissènes dépurées évaluées pour Pointe-des-Cascades, QC.

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostriformis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
BDE-17	<0.04	<0.02	<0.2	<0.2	<0.01	<0.03	<0.05
BDE-28	<0.04	<0.02	<0.2	<0.2	<0.01	<0.03	<0.05
BDE-49	<0.05	<0.02	<0.05	<0.2	<0.02	<0.02	0.032
BDE-71	<0.05	<0.02	<0.05	<0.2	<0.02	<0.02	<0.05
BDE-47	<0.04	<0.02	<0.04	<0.1	<0.01	<0.01	0.114
BDE-66	<0.07	<0.03	<0.07	<0.2	<0.02	<0.02	<0.05
BDE-77	<0.04	<0.02	<0.04	<0.1	<0.01	<0.01	<0.05
BDE-100	<0.04	<0.02	<0.04	<0.08	<0.01	<0.01	<0.1
BDE-119	<0.07	<0.04	<0.07	<0.1	<0.02	<0.02	<0.2
BDE-99	<0.06	0.048	<0.06	<0.1	<0.02	<0.02	0.122
BDE-85	<0.09	<0.04	<0.09	<0.2	<0.02	<0.02	<0.1
BDE-126	<0.07	<0.03	<0.07	<0.1	<0.02	<0.01	<0.1
BDE-154	<0.09	<0.03	<0.09	<0.2	<0.03	<0.02	0.039
BDE-153	<0.2	<0.06	<0.2	<0.3	<0.05	<0.03	<0.1
BDE-138	<0.2	<0.08	<0.2	<0.4	<0.07	<0.04	<0.1
BDE-156	<0.3	<0.1	<0.3	<0.6	<0.1	<0.07	<0.2
BDE-184	<0.01	<0.01	<0.01	<0.04	<0.01	<0.01	<0.1
BDE-183	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	0.130
BDE-191	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.2
Total <i>tri</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total <i>tetra</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.145
Total <i>penta</i> -BDE	0.000	0.048	0.000	0.000	0.000	0.000	0.122
Total <i>hexa</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.039
Total <i>hepta</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.130
Total PBDE	0.000	0.048	0.000	0.000	0.000	0.000	0.437

**Tableau A17:** Résultats pour les niveaux accumulés de HAP en 2014 pour les dreissènes dépurées évaluées pour Pointe-des-Cascades, QC.

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
Naphthalène	3.100	1.986	2.586	4.212	1.343	1.031	4.451
2-Méthyl-naphthalène	0.762	0.323	0.597	1.020	0.291	0.241	3.970
1-Méthyl-naphthalène	0.496	0.206	0.305	0.525	0.182	0.136	2.342
2-Chloronaphthalène	<0.04	<0.02	<0.03	<0.05	<0.02	<0.01	<0.1
1-Chloronaphthalène	<0.05	<0.02	<0.04	<0.06	<0.02	<0.02	<0.1
1,3-Diméthyl-naphthalène	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	<0.04	<0.03	0.966
Acenaphthylène	<0.1	<0.05	<0.1	<0.2	<0.03	<0.04	1.686
Acenaphthène	<0.1	<0.07	<0.1	<0.2	0.043	0.054	1.079
2,3,5-Triméthyl-naphthalène	<0.05	0.029	<0.07	<0.1	<0.03	<0.02	0.579
Fluorène	0.115	0.061	<0.1	0.135	0.058	0.060	3.052
Phenanthrène	0.583	0.378	0.515	0.869	0.375	0.346	19.679
Anthracène	<0.07	<0.03	<0.08	<0.1	<0.04	<0.03	2.086
Carbazole	<0.06	0.073	<0.05	0.416	0.076	0.068	2.496
Fluoranthène	0.658	0.480	0.587	3.630	0.489	0.496	57.905
Pyrène	0.399	0.255	0.414	15.509	0.299	0.258	43.767
2-Méthylfluoranthène	<0.04	<0.02	<0.05	7.875	0.038	0.032	4.747
Benzo(c)phenanthrène	<0.06	<0.04	<0.07	0.185	<0.03	0.021	6.881
Benzo(c)acridine	<0.03	<0.02	<0.04	<0.05	<0.1	<0.01	2.260
Benzo(a)anthracène	0.082	0.061	0.055	0.160	0.045	0.041	25.317
Chrysène	0.268	0.176	0.220	0.434	0.157	0.172	24.895
3-Méthylchrysène	<0.04	<0.02	<0.05	<0.07	<0.02	0.020	2.592
2-Méthylchrysène	<0.04	<0.02	<0.05	<0.07	0.023	0.018	3.126
6-Méthylchrysène	<0.05	<0.03	<0.06	<0.09	<0.03	<0.02	1.601
5-Méthylchrysène	<0.07	<0.03	<0.08	<0.1	<0.03	<0.02	<0.6
4-Méthylchrysène	<0.06	<0.03	<0.07	<0.1	<0.03	<0.02	<0.6
1-Nitropyrene	<0.3	<0.2	<0.4	<0.5	<0.2	<0.1	<6
Benzo(b)fluoranthène	0.201	0.181	0.189	0.404	0.243	0.174	44.516
Benzo(k)fluoranthène	0.068	0.075	<0.1	0.179	0.093	0.056	17.544
Benzo(j)fluoranthène	<0.7	0.053	<0.1	<0.1	0.058	0.035	18.013
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	<0.1	<0.08	<0.1	<0.2	<0.05	<0.05	0.472
Benzo(e)pyrène	0.175	0.196	0.209	0.373	0.175	0.175	32.396
Benzo(a)pyrène	<0.1	<0.04	<0.1	<0.1	0.037	0.032	33.366
Pérylène	<0.1	<0.04	<0.1	<0.1	0.039	0.046	20.107
3-Méthylcholanthrène	<0.1	<0.06	<0.1	<0.1	<0.04	<0.03	<1
Dibenzo(a,h)acridine	<0.2	<0.1	<0.3	<0.3	<0.1	<0.1	<1
Dibenzo(a,j)anthracène	<0.1	<0.4	<0.1	<0.1	<0.04	<0.03	4.933
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	<0.1	<0.4	<0.1	<0.1	<0.04	0.036	22.799
Dibenz(a,c)anthracène	<0.1	<0.4	<0.1	<0.1	<0.04	<0.03	3.358
Dibenz(a,h)anthracène	<0.1	<0.5	<0.1	<0.1	<0.05	<0.03	<1
Benzo(g,h,i)pérylène	<0.1	0.048	0.088	0.115	0.052	0.051	11.911
Anthanthrène	<0.1	<0.5	<0.1	<0.2	<0.05	<0.04	<1
Dibenzo(a,e)fluoranthène	<0.1	<0.6	<0.2	<0.2	<0.07	<0.05	6.433

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
Dibenzo(a,l)pyrène	<0.2	<0.7	<0.2	<0.2	<0.1	<0.06	<2
Dibenzo(a,e)pyrène	<0.2	,0.1	<0.3	<0.3	<0.1	<0.1	5.826
Dibenzo(a,i)pyrène	<0.6	<0.3	<0.7	<0.7	<0.3	<0.2	<6
Dibenzo(a,h)pyrène	<0.6	<0.3	<0.7	<0.7	<0.3	<0.2	<6
<4 cycles	3.799	2.498	3.101	5.632	1.894	1.558	34.527
≥4 cycles	1.852	1.525	1.761	20.990	1.686	1.593	382.227
HAP alkylés	1.258	0.558	0.902	9.421	0.533	0.447	20.396
Total HAP	6.908	4.581	5.764	36.043*	4.113	3.598	437.150

\*Valeurs exclues

**Tableau A18:** Résultats pour les niveaux accumulés de BPC en 2014 pour les dreissènes dépurées évaluées pour le Club nautique de Longueuil, QC.

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
BPC-18	<0.04	0.017	<0.05	<0.03	0.024	0.034	0.522
BPC-17	<0.04	<0.02	<0.05	<0.03	0.019	0.023	0.358
BPC-31	0.024	0.022	<0.03	0.048	0.035	0.053	1.052
BPC-28	0.043	0.032	<0.03	0.060	0.045	0.070	1.798
BPC-33	<0.03	<0.01	<0.03	0.021	0.014	0.023	0.570
BPC-52	0.131	0.113	0.089	0.243	0.165	0.258	1.626
BPC-49	0.083	0.071	0.060	0.145	0.098	0.154	1.118
BPC-44	0.069	0.066	0.051	0.126	0.089	0.147	1.082
BPC-74	0.039	0.034	0.027	0.059	0.040	0.064	0.820
BPC-70	0.081	0.075	0.049	0.139	0.086	0.147	1.608
BPC-95	0.167	0.134	0.091	0.289	0.217	0.334	1.468
BPC-101	0.336	0.288	0.196	0.571	0.365	0.607	2.536
BPC-99	0.106	0.093	0.067	0.169	0.124	0.185	1.086
BPC-87	0.134	0.112	0.078	0.235	0.167	0.256	1.108
BPC-110	0.260	0.218	0.148	0.432	0.310	0.470	2.838
BPC-82	<0.05	0.023	<0.03	0.047	0.038	0.055	0.344
BPC-151	0.081	0.070	0.042	0.165	0.124	0.180	0.490
BPC-149	0.276	0.241	0.157	0.513	0.392	0.594	1.848
BPC-118	0.194	0.163	0.122	0.330	0.220	0.344	2.604
BPC-105	0.085	0.068	0.056	0.136	0.083	0.152	1.022
BPC-153	0.362	0.316	0.201	0.618	0.500	0.763	2.190
BPC-132	0.107	0.101	0.061	0.195	0.156	0.224	0.866
BPC-138	0.376	0.339	0.223	0.664	0.517	0.787	2.762
BPC-158	0.040	0.034	0.020	0.070	0.048	0.073	0.266
BPC-187	0.188	0.150	0.094	0.358	0.313	0.441	0.828
BPC-183	0.071	0.060	0.042	0.120	0.115	0.160	0.320
BPC-128	0.059	0.053	0.035	0.107	0.076	0.123	0.598
BPC-177	0.044	0.033	0.026	0.112	0.081	0.138	0.316
BPC-171	0.020	0.019	0.012	0.036	0.031	0.046	0.122
BPC-156	0.027	0.022	0.015	0.055	0.045	0.061	0.338
BPC-180	0.189	0.169	0.111	0.411	0.344	0.517	1.242
BPC-191	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.007	<0.06
BPC-169	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.06
BPC-170	0.063	0.053	0.034	0.113	0.106	0.153	0.526
BPC-199	0.074	0.060	0.043	0.161	0.151	0.194	0.356
BPC-208	0.014	0.009	<0.01	0.015	<0.02	0.020	0.030
BPC-195	<0.03	0.012	<0.02	0.033	0.029	0.042	0.088
BPC-194	0.041	0.033	0.025	0.075	0.065	0.096	0.290
BPC-205	<0.02	<0.01	<0.02	<0.01	<0.02	<0.01	<0.1
BPC-206	0.021	0.020	<0.02	0.042	0.032	0.051	0.120
BPC-209	0.009	0.010	0.008	0.017	0.027	0.020	0.056

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
Total <i>tri</i> -BPC	0.067	0.071	0.000	0.129	0.136	0.204	4.300
Total <i>tetra</i> -BPC	0.403	0.358	0.275	0.713	0.479	0.770	6.254
Total <i>penta</i> -BPC	1.281	1.100	0.757	2.208	1.525	2.401	13.006
Total <i>hexa</i> -BPC	1.328	1.175	0.755	2.388	1.858	2.804	9.358
Total <i>hepta</i> -BPC	0.574	0.484	0.319	1.149	0.988	1.461	3.354
Total <i>octa</i> -BPC	0.114	0.105	0.068	0.268	0.245	0.332	0.734
Total <i>nona</i> -BPC	0.022	0.019	0.008	0.032	0.027	0.040	0.086
Total <i>deca</i> -BPC	0.009	0.010	0.008	0.017	0.027	0.020	0.056
BPC totaux	3.813	3.333	2.182	6.929	5.291	8.063	37.212

**Tableau A19:** Résultats pour les niveaux accumulés de PBDE en 2014 pour les dreissènes dépurées évaluées pour le Club nautique de Longueuil, QC.

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
BDE-17	<0.04	<0.02	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	0.298
BDE-28	<0.03	<0.02	<0.04	<0.03	<0.01	<0.01	0.152
BDE-49	<0.04	<0.03	<0.06	<0.05	0.041	0.059	0.773
BDE-71	<0.04	<0.03	<0.06	<0.04	<0.01	<0.02	<0.1
BDE-47	0.246	0.184	0.120	0.145	0.130	0.158	2.252
BDE-66	<0.06	<0.04	<0.08	<0.06	<0.02	<0.02	0.069
BDE-77	<0.03	<0.02	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.1
BDE-100	0.112	0.083	0.064	0.216	0.134	0.173	0.496
BDE-119	<0.07	<0.08	<0.08	<0.06	<0.02	<0.05	<0.1
BDE-99	0.322	0.295	0.177	0.519	0.369	0.477	2.018
BDE-85	<0.05	<0.04	<0.1	<0.08	<0.02	<0.03	0.059
BDE-126	<0.04	<0.03	<0.08	<0.06	<0.02	<0.02	<0.1
BDE-154	<0.07	<0.05	<0.1	0.135	0.081	0.100	0.262
BDE-153	<0.1	<0.1	<0.2	<0.2	0.080	0.122	0.436
BDE-138	<0.2	<0.1	<0.3	<0.2	<0.04	<0.06	<0.2
BDE-156	<0.3	<0.2	<0.4	<0.3	<0.06	<0.1	<0.3
BDE-184	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	0.010	<0.01	0.053
BDE-183	<0.04	<0.02	0.014	0.037	0.034	0.032	0.527
BDE-191	<0.07	<0.03	<0.03	<0.02	<0.01	<0.01	<0.3
Total <i>tri</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.450
Total <i>tetra</i> -BDE	0.246	0.184	0.120	0.145	0.171	0.217	3.094
Total <i>penta</i> -BDE	0.434	0.378	0.242	0.735	0.502	0.650	2.574
Total <i>hexa</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.135	0.161	0.222	0.698
Total <i>hepta</i> -BDE	0.000	0.000	0.014	0.037	0.044	0.032	0.579
Total PBDE	0.680	0.561	0.376	1.052	0.878	1.122	7.395

**Tableau A20: Résultats pour les niveaux accumulés de HAP en 2014 pour les dreissènes dépurées évaluées pour le Club nautique de Longueuil, QC.**

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
Naphthalène	3.149	2.052	2.033	2.235	1.494	1.759	11.751
2-Méthylnaphthalène	0.861	0.406	0.673	0.560	0.355	0.322	14.235
1-Méthylnaphthalène	0.450	0.276	0.343	<0.4	<0.3	<0.2	7.531
2-Chloronaphthalène	<0.04	<0.02	<0.04	<0.03	<0.05	<0.01	<0.08
1-Chloronaphthalène	<0.05	<0.02	<0.05	<0.03	<0.05	<0.02	<0.1
1,3-Diméthylnaphthalène	<0.2	<0.07	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.416
Acenaphthylène	<0.2	<0.06	<0.1	<0.1	0.223	0.091	15.932
Acenaphthène	<0.1	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2	<0.07	10.462
2,3,5-Triméthylnaphthalène	<0.1	<0.1	<0.07	<0.1	<0.1	<0.08	3.427
Fluorène	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	0.086	17.260
Phenanthrène	0.619	0.321	0.344	0.545	0.594	0.524	111.502
Anthracène	0.063	0.057	<0.07	0.179	0.150	0.126	28.641
Carbazole	<0.1	<0.04	<0.07	<0.06	0.101	0.095	13.075
Fluoranthène	1.158	1.045	0.762	1.643	1.759	1.941	297.529
Pyrène	1.335	1.059	0.862	2.042	2.049	2.156	256.157
2-Méthylfluoranthène	0.207	0.176	0.131	0.266	0.220	0.201	32.077
Benzo(c)phenanthrène	0.148	0.141	0.106	0.167	<0.1	0.161	25.493
Benzo(c)acridine	<0.04	<0.02	<0.04	<0.04	<0.05	<0.03	9.365
Benzo(a)anthracène	0.509	0.477	0.308	0.459	0.662	0.735	150.324
Chrysène	0.989	0.952	0.551	1.107	<0.1	<0.04	147.092
3-Méthylchrysène	0.164	0.186	0.120	0.253	0.234	0.389	18.323
2-Méthylchrysène	0.283	0.305	0.180	0.313	0.308	0.508	22.349
6-Méthylchrysène	<0.07	0.101	<0.07	0.093	<0.1	0.180	7.048
5-Méthylchrysène	<0.09	0.054	<0.1	0.055	<0.1	<0.08	<0.8
4-Méthylchrysène	<0.08	<0.05	<0.1	<0.07	<0.1	<0.09	<0.8
1-Nitropyrene	<0.5	<0.3	<0.4	<0.5	<1	<0.6	<10
Benzo(b)fluoranthène	0.663	0.648	0.403	0.991	0.850	0.921	242.728
Benzo(k)fluoranthène	0.297	0.329	0.171	0.442	0.363	0.443	110.467
Benzo(j)fluoranthène	0.245	0.262	0.179	0.318	0.344	0.409	108.803
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	0.111	<0.1	3.933
Benzo(e)pyrène	0.752	0.704	0.441	1.221	1.029	1.077	187.975
Benzo(a)pyrène	0.286	0.275	0.182	0.402	0.463	0.503	209.766
Pérylène	0.605	0.539	0.399	0.902	0.805	0.971	146.109
3-Méthylcholanthrène	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.2	<2
Dibenzo(a,h)acridine	<0.4	<0.2	<0.3	<0.3	<0.2	<0.1	6.993
Dibenzo(a,j)anthracène	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	26.920
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	0.147	0.123	<0.1	0.240	0.184	0.166	131.967
Dibenz(a,c)anthracène	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	20.924
Dibenz(a,h)anthracène	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<1
Benzo(g,h,i)pérylène	0.225	0.243	0.145	0.394	0.329	0.260	75.148
Anthanthrène	<0.1	<0.07	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<1
Dibenzo(a,e)fluoranthène	<0.2	<0.1	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2	29.108

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostriformis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
Dibenzo(a,l)pyrène	<0.2	<0.1	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1	<2
Dibenzo(a,e)pyrène	<0.3	<0.1	<0.2	<0.2	<0.5	<0.3	19.410
Dibenzo(a,i)pyrène	<0.7	<0.4	<0.6	<0.6	<1	<0.8	<6
Dibenzo(a,h)pyrène	<0.7	<0.4	<0.6	<0.6	<1	<0.8	<7
<4 cycles	3.831	2.431	2.377	2.959	2.562	2.681	208.622
≥4 cycles	7.358	6.799	4.510	10.328	8.837	9.741	2202.277
HAP alkylés	1.964	1.503	1.447	1.539	1.227	1.601	111.339
Total HAP	13.153	10.733	8.334	14.826	12.626	14.023	2522.238

**Tableau A21:** Résultats pour les niveaux accumulés de BPC en 2014 pour les dreissènes dépurées évaluées pour le Club nautique de Lévis, QC.

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostriformis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
BPC-18	<0.03	<0.02	<0.01	0.023	0.010	0.011	0.092
BPC-17	<0.03	<0.02	<0.01	<0.03	<0.01	0.007	0.072
BPC-31	<0.02	<0.02	0.009	0.030	0.018	0.019	0.218
BPC-28	<0.02	<0.02	0.015	0.049	0.024	0.025	0.394
BPC-33	<0.02	<0.02	<0.01	<0.02	0.008	0.008	0.108
BPC-52	0.058	0.050	0.045	0.142	0.093	0.099	0.322
BPC-49	0.038	0.029	0.027	0.086	0.056	0.058	0.228
BPC-44	0.033	0.025	0.024	0.079	0.048	0.051	0.228
BPC-74	0.021	0.016	0.016	0.042	0.026	0.030	0.174
BPC-70	0.042	0.033	0.034	0.089	0.061	0.067	0.324
BPC-95	0.077	0.068	0.058	0.164	0.111	0.127	0.248
BPC-101	0.163	0.124	0.128	0.328	0.241	0.269	0.400
BPC-99	0.054	0.041	0.039	0.106	0.070	0.077	0.180
BPC-87	0.061	0.051	0.046	0.128	0.087	0.096	0.176
BPC-110	0.127	0.107	0.095	0.254	0.181	0.202	0.482
BPC-82	<0.03	<0.03	0.010	0.026	0.019	0.023	<0.2
BPC-151	0.067	0.053	0.054	0.139	0.109	0.124	0.124
BPC-149	0.214	0.163	0.157	0.395	0.304	0.359	0.388
BPC-118	0.097	0.077	0.075	0.197	0.135	0.155	0.434
BPC-105	0.043	0.035	0.032	0.085	0.059	0.065	0.160
BPC-153	0.275	0.219	0.224	0.527	0.419	0.478	0.460
BPC-132	0.071	0.053	0.046	0.122	0.097	0.102	0.150
BPC-138	0.251	0.205	0.207	0.486	0.373	0.429	0.542
BPC-158	0.017	0.016	0.017	0.041	0.032	0.035	0.046
BPC-187	0.165	0.137	0.143	0.340	0.279	0.327	0.246
BPC-183	0.066	0.055	0.049	0.118	0.090	0.103	0.102
BPC-128	0.033	0.035	0.023	0.050	0.045	0.045	<0.1
BPC-177	0.054	0.036	0.041	0.112	0.087	0.101	0.090
BPC-171	0.015	0.014	0.016	0.034	0.027	0.031	<0.1
BPC-156	0.017	0.013	0.013	0.032	0.024	0.028	0.042
BPC-180	0.205	0.167	0.173	0.426	0.357	0.423	0.342
BPC-191	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.000	<0.1
BPC-169	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.000	<0.1
BPC-170	0.064	0.051	0.051	0.131	0.101	0.116	0.160
BPC-199	0.070	0.053	0.055	0.133	0.112	0.133	0.104
BPC-208	<0.03	<0.02	0.009	0.023	0.015	0.017	<0.05
BPC-195	<0.04	<0.02	0.015	0.067	0.032	0.028	<0.1
BPC-194	<0.04	0.031	0.030	0.099	0.064	0.073	0.072
BPC-205	<0.03	<0.02	<0.01	<0.03	0.006	0.005	<0.1
BPC-206	<0.04	0.025	0.019	0.028	0.030	0.036	0.040
BPC-209	0.026	0.019	0.011	0.052	0.025	0.021	0.032

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
Total <i>tri</i> -BPC	0.000	0.000	0.024	0.102	0.060	0.069	0.884
Total <i>tetra</i> -BPC	0.192	0.153	0.146	0.438	0.284	0.305	1.276
Total <i>penta</i> -BPC	0.622	0.503	0.485	1.288	0.903	1.013	2.080
Total <i>hexa</i> -BPC	0.946	0.756	0.741	1.792	1.404	1.601	1.752
Total <i>hepta</i> -BPC	0.568	0.459	0.473	1.161	0.943	1.101	0.940
Total <i>octa</i> -BPC	0.070	0.084	0.100	0.299	0.214	0.239	0.176
Total <i>nona</i> -BPC	0.026	0.019	0.020	0.076	0.040	0.037	0.032
Total <i>deca</i> -BPC	0.026	0.019	0.011	0.052	0.025	0.021	0.032
BPC totaux	2.424	1.999	2.008	5.184	3.877	4.402	7.180

**Tableau A22:** Résultats pour les niveaux accumulés de PBDE en 2014 pour les dreissènes dépurées évaluées pour le Club nautique de Lévis, QC.

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostriformis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
BDE-17	<0.03	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.01	<0.05
BDE-28	<0.03	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.01	0.024
BDE-49	<0.04	<0.03	0.020	<0.05	0.033	0.032	0.069
BDE-71	<0.04	<0.03	<0.01	<0.05	<0.01	<0.03	<0.05
BDE-47	0.167	0.133	0.161	0.212	0.137	0.196	0.676
BDE-66	<0.05	<0.04	<0.02	<0.07	<0.02	<0.05	<0.1
BDE-77	<0.03	<0.02	<0.01	<0.04	<0.01	<0.03	<0.05
BDE-100	0.082	0.057	0.087	0.244	0.153	0.189	0.154
BDE-119	<0.06	<0.04	<0.02	<0.2	<0.03	<0.05	<0.1
BDE-99	0.294	0.210	0.289	0.734	0.488	0.516	0.722
BDE-85	<0.08	<0.04	<0.01	<0.07	<0.01	<0.03	<0.05
BDE-126	<0.06	<0.03	<0.01	<0.05	<0.01	<0.02	<0.05
BDE-154	<0.05	<0.05	0.035	0.116	0.097	0.120	0.056
BDE-153	<0.1	<0.1	0.050	0.126	0.102	0.117	0.105
BDE-138	<0.1	<0.1	<0.02	<0.06	<0.01	<0.05	<0.1
BDE-156	<0.2	<0.2	<0.03	<0.09	<0.02	<0.08	<0.2
BDE-184	<0.02	<0.01	0.005	<0.01	0.005	<0.01	<0.05
BDE-183	<0.03	<0.01	0.012	0.027	0.015	0.023	0.059
BDE-191	<0.05	<0.03	<0.01	<0.03	<0.01	<0.02	<0.1
Total <i>tri</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.024
Total <i>tetra</i> -BDE	0.167	0.133	0.181	0.212	0.169	0.228	0.745
Total <i>penta</i> -BDE	0.376	0.267	0.375	0.978	0.640	0.705	0.876
Total <i>hexa</i> -BDE	0.000	0.000	0.086	0.242	0.199	0.237	0.161
Total <i>hepta</i> -BDE	0.000	0.000	0.017	0.027	0.020	0.023	0.059
Total PBDE	0.543	0.400	0.659	1.458	1.029	1.193	1.865

**Tableau A23:** Résultats pour les niveaux accumulés de HAP en 2014 pour les dreissènes dépurées évaluées pour le Club nautique de Lévis, QC.

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostriformis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
Naphthalène	2.657	1.620	0.896	2.587	1.344	0.978	4.448
2-Méthyl-naphthalène	0.878	0.515	0.288	0.768	0.212	0.252	3.364
1-Méthyl-naphthalène	0.352	0.319	0.166	0.388	0.123	0.140	2.023
2-Chloronaphthalène	<0.04	<0.03	<0.02	<0.04	<0.01	<0.01	<0.1
1-Chloronaphthalène	<0.05	<0.03	<0.02	<0.04	<0.01	<0.02	<0.1
1,3-Diméthyl-naphthalène	<0.2	<0.2	0.044	<0.1	<0.06	0.050	0.358
Acenaphthylène	<0.3	<0.1	<0.04	<0.1	<0.03	<0.06	1.877
Acenaphthène	<0.3	<0.1	0.037	0.184	0.063	0.079	<5
2,3,5-Triméthyl-naphthalène	<0.1	<0.1	<0.05	<0.1	0.046	<0.06	0.934
Fluorène	<0.2	<0.1	0.064	0.167	0.078	0.072	2.346
Phenanthrène	0.754	0.517	0.344	1.277	0.497	0.522	21.412
Anthracène	<0.1	<0.1	0.065	0.135	0.052	0.096	5.586
Carbazole	0.056	0.058	0.035	0.123	0.055	0.043	2.696
Fluoranthène	1.110	0.934	0.626	1.779	1.098	1.092	55.188
Pyrène	0.886	0.731	0.453	1.514	0.998	0.975	51.559
2-Méthyl-fluoranthène	<0.1	0.068	0.073	0.173	0.137	0.124	5.502
Benzo(c)phenanthrène	0.114	0.101	0.068	0.094	0.060	0.070	4.449
Benzo(c)acridine	<0.05	<0.03	<0.02	<0.06	<0.02	<0.03	1.520
Benzo(a)anthracène	0.336	0.274	0.185	0.261	0.230	0.206	26.343
Chrysène	<0.1	<0.07	<0.03	<0.06	<0.02	<0.03	29.792
3-Méthylchrysène	0.138	0.148	0.073	0.155	0.114	0.109	4.142
2-Méthylchrysène	0.342	0.332	0.155	0.312	0.252	0.195	4.909
6-Méthylchrysène	<0.1	0.094	<0.03	<0.1	0.055	0.044	2.013
5-Méthylchrysène	<0.1	<0.1	<0.04	<0.1	<0.03	<0.04	<0.6
4-Méthylchrysène	<0.2	<0.1	<0.04	<0.1	<0.03	<0.04	<0.6
1-Nitropyrene	<1	<0.7	<0.3	<0.9	<0.4	<0.4	<5
Benzo(b)fluoranthène	0.308	0.247	0.205	0.441	0.343	0.314	37.457
Benzo(k)fluoranthène	0.230	0.131	0.119	0.264	0.200	0.163	16.478
Benzo(j)fluoranthène	<0.2	<0.1	0.074	0.159	0.103	0.103	17.097
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	<0.3	<0.2	<0.06	<0.1	0.064	0.060	1.758
Benzo(e)pyrène	0.360	0.485	0.212	0.515	0.391	0.380	31.725
Benzo(a)pyrène	<0.2	<0.2	0.098	0.159	0.153	0.122	34.373
Pérylène	0.757	0.794	0.369	0.855	0.650	0.597	101.985
3-Méthylcholanthrène	<0.5	<0.5	<0.1	<0.2	<0.07	<0.1	<1
Dibenzo(a,h)acridine	<0.4	<0.2	<0.1	<0.2	<0.06	<0.1	<1
Dibenzo(a,j)anthracène	<0.3	<0.2	<0.1	<0.2	<0.04	<0.1	4.503
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.062	<0.1	20.247
Dibenz(a,c)anthracène	<0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.03	<0.1	3.213
Dibenz(a,h)anthracène	<0.4	<0.2	<0.1	<0.1	<0.07	<0.1	<1
Benzo(g,h,i)peryène	<0.2	0.063	0.049	0.115	0.080	0.071	12.776
Anthanthrène	<0.4	<0.2	<0.1	<0.1	<0.05	<0.1	<1
Dibenzo(a,e)fluoranthène	<0.8	<0.3	<0.1	<0.2	<0.07	<0.1	4.763

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
Dibenzo(a,l)pyrène	<0.6	<0.3	<0.1	<0.2	<0.07	<0.1	<2
Dibenzo(a,e)pyrène	<1	<0.5	<0.1	<0.4	<0.1	<0.2	4.790
Dibenzo(a,i)pyrène	<3	<2	<0.1	<0.7	<0.2	<0.4	<5
Dibenzo(a,h)pyrène	<3	<2	<0.1	<0.7	<0.2	<0.4	<5
<4 cycles	3.467	2.195	1.441	4.473	2.090	1.790	38.365
≥4 cycles	4.102	3.760	2.458	6.156	4.368	4.091	458.261
HAP alkylés	1.710	1.476	0.799	1.796	1.004	0.975	25.004
Total HAP	9.279	7.431	4.698	12.425	7.462	6.857	521.630

**Tableau A24:** Résultats pour les niveaux accumulés de BPC en 2014 pour les dreissènes dépurées évaluées pour le Bassin Louise, QC.

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
BPC-18	<0.02	0.013	0.013	<0.03	0.020	0.015	0.190
BPC-17	<0.02	<0.02	<0.03	<0.03	0.010	0.009	0.104
BPC-31	0.017	0.023	0.020	0.040	0.036	0.026	0.330
BPC-28	0.029	0.032	0.026	0.050	0.050	0.039	0.618
BPC-33	<0.02	0.010	<0.02	<0.02	0.015	0.011	0.192
BPC-52	0.096	0.117	0.097	0.201	0.203	0.149	0.578
BPC-49	0.054	0.068	0.063	0.114	0.115	0.085	0.406
BPC-44	0.047	0.057	0.054	0.101	0.097	0.073	0.374
BPC-74	0.028	0.034	0.033	0.050	0.051	0.036	0.258
BPC-70	0.057	0.073	0.051	0.118	0.113	0.089	0.532
BPC-95	0.145	0.186	0.125	0.314	0.298	0.220	0.640
BPC-101	0.275	0.346	0.241	0.549	0.553	0.416	0.920
BPC-99	0.081	0.101	0.080	0.145	0.151	0.112	0.352
BPC-87	0.091	0.109	0.079	0.187	0.183	0.136	0.350
BPC-110	0.205	0.246	0.185	0.428	0.396	0.302	1.034
BPC-82	0.024	0.027	0.020	0.049	0.045	0.034	0.128
BPC-151	0.153	0.174	0.113	0.311	0.306	0.231	0.388
BPC-149	0.436	0.507	0.338	0.854	0.830	0.629	1.248
BPC-118	0.143	0.181	0.140	0.294	0.290	0.216	0.834
BPC-105	0.054	0.061	0.051	0.110	0.107	0.082	0.310
BPC-153	0.566	0.638	0.439	1.085	1.088	0.797	1.518
BPC-132	0.128	0.145	0.090	0.233	0.225	0.170	0.484
BPC-138	0.506	0.548	0.366	0.904	0.900	0.686	1.658
BPC-158	0.040	0.045	0.032	0.076	0.072	0.055	0.142
BPC-187	0.291	0.316	0.205	0.581	0.576	0.423	0.704
BPC-183	0.128	0.138	0.093	0.225	0.222	0.172	0.270
BPC-128	0.057	0.066	0.043	0.093	0.103	0.075	0.250
BPC-177	0.091	0.096	0.058	0.191	0.193	0.153	0.314
BPC-171	0.042	0.049	0.030	0.064	0.064	0.051	0.126
BPC-156	0.027	0.028	0.018	0.058	0.056	0.041	0.140
BPC-180	0.355	0.389	0.240	0.828	0.794	0.580	1.190
BPC-191	0.023	0.022	0.015	0.045	0.043	0.032	<0.1
BPC-169	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	<0.1
BPC-170	0.120	0.136	0.082	0.208	0.246	0.182	0.516
BPC-199	0.090	0.092	0.063	0.198	0.194	0.140	0.266
BPC-208	0.012	0.011	<0.02	0.023	0.018	0.014	0.030
BPC-195	0.025	0.027	<0.02	0.046	0.048	0.041	0.122
BPC-194	0.045	0.051	0.025	0.113	0.112	0.084	0.250
BPC-205	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	0.005	<0.1
BPC-206	0.026	0.024	0.021	0.058	0.050	0.034	0.116
BPC-209	0.018	0.014	0.010	0.023	0.020	0.018	0.082

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
Total <i>tri</i> -BPC	0.047	0.078	0.058	0.090	0.130	0.100	1.434
Total <i>tetra</i> -BPC	0.283	0.349	0.298	0.585	0.579	0.432	2.148
Total <i>penta</i> -BPC	1.018	1.257	0.922	2.077	2.022	1.518	4.568
Total <i>hexa</i> -BPC	1.913	2.151	1.438	3.613	3.579	2.684	5.828
Total <i>hepta</i> -BPC	1.051	1.145	0.724	2.143	2.138	1.593	3.120
Total <i>octa</i> -BPC	0.161	0.169	0.088	0.356	0.354	0.269	0.638
Total <i>nona</i> -BPC	0.030	0.025	0.010	0.046	0.038	0.032	0.112
Total <i>deca</i> -BPC	0.018	0.014	0.010	0.023	0.020	0.018	0.082
BPC totaux	4.529	5.198	3.558	8.967	8.890	6.663	17.964

**Tableau A25:** Résultats pour les niveaux accumulés de PBDE en 2014 pour les dreissènes dépurées évaluées pour le Bassin Louise, QC.

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
BDE-17	<0.01	<0.01	<0.02	<0.03	<0.01	<0.01	0.090
BDE-28	<0.01	<0.01	<0.02	<0.03	<0.01	<0.01	0.059
BDE-49	<0.03	<0.1	<0.04	<0.04	<0.01	<0.03	0.245
BDE-71	<0.02	<0.1	<0.03	<0.03	<0.01	<0.02	<0.05
BDE-47	0.026	0.242	0.149	0.181	0.169	0.146	1.195
BDE-66	<0.03	<0.1	<0.05	<0.05	<0.01	<0.04	0.058
BDE-77	<0.02	<0.1	<0.03	<0.03	<0.01	<0.02	<0.05
BDE-100	<0.02	0.122	0.077	0.222	0.232	0.189	0.329
BDE-119	<0.03	<0.1	<0.1	<0.1	<0.04	<0.03	<0.1
BDE-99	<0.03	0.361	0.222	0.422	0.458	0.407	1.271
BDE-85	<0.02	<0.03	<0.04	<0.5	<0.03	<0.01	0.043
BDE-126	<0.02	<0.03	<0.03	<0.4	<0.02	<0.01	<0.05
BDE-154	<0.02	0.041	<0.03	0.123	0.097	0.081	0.114
BDE-153	<0.04	<0.07	<0.07	0.122	0.120	0.115	0.164
BDE-138	<0.05	<0.1	<0.09	<0.1	<0.03	<0.02	<0.1
BDE-156	<0.08	<0.2	<0.2	<0.2	<0.05	<0.03	<0.1
BDE-184	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05
BDE-183	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02	0.017	0.012	0.095
BDE-191	<0.01	<0.02	<0.04	<0.04	<0.01	<0.01	<0.05
Total <i>tri</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.149
Total <i>tetra</i> -BDE	0.026	0.242	0.149	0.181	0.169	0.146	1.498
Total <i>penta</i> -BDE	0.000	0.483	0.300	0.644	0.691	0.596	1.643
Total <i>hexa</i> -BDE	0.000	0.041	0.000	0.245	0.217	0.196	0.279
Total <i>hepta</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.012	0.095
Total PBDE	0.026	0.767	0.449	1.070	1.093	0.950	3.664

**Tableau A26:** Résultats pour les niveaux accumulés de HAP en 2014 pour les dreissènes dépurées évaluées pour le Bassin Louise, QC.

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostriformis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
Naphthalène	1.313	1.419	1.372	2.222	0.837	0.607	6.615
2-Méthyl-naphthalène	0.358	0.398	0.515	0.769	0.321	0.257	6.107
1-Méthyl-naphthalène	0.279	0.215	0.227	0.398	0.193	0.152	4.508
2-Chloronaphthalène	<0.02	<0.02	<0.03	<0.03	<0.01	<0.01	<0.1
1-Chloronaphthalène	<0.02	<0.02	<0.03	<0.04	<0.01	<0.01	<0.1
1,3-Diméthyl-naphthalène	0.078	0.080	0.114	<0.2	0.175	0.111	1.248
Acenaphthylène	<0.06	<0.05	<0.1	<0.2	0.142	<0.06	5.184
Acenaphthène	0.124	<0.2	0.142	0.238	0.150	0.121	4.526
2,3,5-Triméthyl-naphthalène	0.122	0.165	0.135	0.258	0.253	0.197	2.031
Fluorène	0.093	0.129	0.089	0.180	<0.2	<0.2	8.578
Phenanthrène	0.640	0.811	0.655	1.390	1.030	0.827	67.133
Anthracène	0.101	0.147	0.112	0.204	0.163	0.139	14.631
Carbazole	0.106	0.105	0.075	0.155	0.118	0.098	9.474
Fluoranthène	2.005	2.674	1.752	3.893	3.507	2.637	137.626
Pyrène	1.825	2.392	1.597	4.496	3.932	2.907	120.197
2-Méthylfluoranthène	0.248	0.341	0.211	0.444	0.464	0.334	10.705
Benzo(c)phenanthrène	0.155	0.261	0.150	0.172	0.192	0.127	9.021
Benzo(c)acridine	<0.04	<0.03	<0.05	<0.06	<0.03	<0.02	4.056
Benzo(a)anthracène	0.528	0.692	0.413	0.645	0.579	0.445	61.066
Chrysène	<0.04	<0.04	<0.1	<0.08	<0.03	<0.02	56.798
3-Méthylchrysène	0.196	0.231	0.136	0.289	0.292	0.214	7.773
2-Méthylchrysène	0.318	0.387	0.241	0.511	0.451	0.383	9.053
6-Méthylchrysène	0.080	0.136	<0.06	0.132	0.127	0.081	2.799
5-Méthylchrysène	<0.06	<0.06	<0.08	<0.1	<0.05	<0.03	<2
4-Méthylchrysène	<0.06	<0.06	<0.08	<0.1	<0.05	<0.03	<2
1-Nitropyrene	<0.5	<0.7	<0.7	<0.8	<0.5	<0.3	<5
Benzo(b)fluoranthène	0.326	0.389	0.336	0.926	0.698	0.589	73.484
Benzo(k)fluoranthène	0.184	0.201	0.199	0.459	0.367	0.304	40.364
Benzo(j)fluoranthène	0.132	0.189	0.113	0.344	0.234	0.211	38.835
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	<0.1	<0.1	<0.2	<0.2	0.084	0.075	2.871
Benzo(e)pyrène	0.647	0.608	0.417	1.346	1.150	0.684	66.733
Benzo(a)pyrène	0.188	0.244	0.173	0.494	0.367	0.266	76.776
Pérylène	0.370	0.656	0.325	0.984	0.982	0.535	136.186
3-Méthylcholanthrène	<0.2	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1	<0.08	<1
Dibenzo(a,h)acridine	<0.1	<0.1	<0.2	<0.2	<0.05	<0.04	2.410
Dibenzo(a,j)anthracène	<0.1	<0.1	<0.2	<0.2	<0.04	<0.03	9.862
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	0.049	0.077	<0.2	0.156	0.114	0.068	44.422
Dibenz(a,c)anthracène	<0.06	<0.05	<0.1	<0.1	<0.03	<0.02	7.473
Dibenz(a,h)anthracène	<0.1	<0.1	<0.3	<0.3	<0.06	<0.04	<1
Benzo(g,h,i)pérylène	0.087	0.106	0.084	0.256	0.160	0.116	27.835
Anthanthrène	<0.1	<0.1	<0.2	<0.2	<0.04	<0.03	<1
Dibenzo(a,e)fluoranthène	<0.1	<0.1	<0.3	<0.3	<0.06	<0.04	13.101

Composé (ng/g)	<i>Dreissena polymorpha</i>			<i>Dreissena rostrifomis bugensis</i>			Sédiment
	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	15-20 mm	20-25 mm	> 25 mm	
Dibenzo(a,l)pyrène	<0.1	<0.1	<0.3	<0.3	<0.06	<0.04	<2
Dibenzo(a,e)pyrène	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<0.1	<0.07	10.511
Dibenzo(a,i)pyrène	<0.4	<0.3	<0.9	<0.9	<0.2	<0.2	<5
Dibenzo(a,h)pyrène	<0.4	<0.3	<0.9	<0.9	<0.2	<0.2	<5
<4 cycles	2.378	2.611	2.444	4.389	2.440	1.791	116.141
≥4 cycles	6.495	8.488	5.558	14.169	12.282	8.889	936.754
HAP alkylés	1.678	1.953	1.580	2.800	2.360	1.805	47.095
Total HAP	10.551	13.052	9.581	21.359	17.081	12.484	1099.991

**Tableau A27:** Résultats pour les niveaux accumulés de BPC en 2014 pour les moules bleues dépurées pour les stations d'eau marine.

Composé (ng/g)	Baie de Mitis, QC			Rimouski, QC			Îles de la Madeleine, QC	
	<50 mm	>50 mm	Sédiment	<50 mm	>50 mm	Sédiment	<50 mm	>50 mm
BPC-18	<0.01	0.009	0.003	<0.01	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01
BPC-17	<0.01	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01
BPC-31	<0.01	0.009	0.004	0.010	0.011	0.008	<0.01	0.008
BPC-28	<0.01	0.013	0.007	0.014	0.015	0.010	<0.01	0.012
BPC-33	<0.01	<0.01	0.003	<0.01	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01
BPC-52	0.015	0.038	0.020	0.055	0.062	0.043	0.011	0.029
BPC-49	0.008	0.019	0.008	0.021	0.032	0.031	0.005	0.018
BPC-44	0.009	0.020	0.009	0.028	0.034	0.032	0.006	0.015
BPC-74	0.006	0.014	0.008	0.018	0.021	0.023	<0.01	0.010
BPC-70	0.010	0.028	0.012	0.048	0.058	0.016	0.009	0.018
BPC-95	0.020	0.058	0.017	0.092	0.112	0.024	<0.02	0.028
BPC-101	0.042	0.107	0.036	0.208	0.236	0.063	0.027	0.062
BPC-99	0.020	0.049	0.017	0.075	0.087	0.032	0.012	0.029
BPC-87	0.017	0.043	0.015	0.084	0.097	0.028	<0.02	0.021
BPC-110	0.033	0.087	0.037	0.175	0.205	0.053	0.016	0.040
BPC-82	<0.01	0.011	0.004	0.017	0.021	0.008	<0.01	0.006
BPC-151	0.014	0.042	0.004	0.045	0.053	0.006	0.007	0.013
BPC-149	0.054	0.131	0.015	0.177	0.206	0.020	0.023	0.046
BPC-118	0.030	0.082	0.042	0.169	0.193	0.057	0.020	0.048
BPC-105	0.012	0.035	0.017	0.069	0.078	0.025	<0.01	0.019
BPC-153	0.095	0.281	0.031	0.276	0.336	0.042	0.051	0.115
BPC-132	0.016	0.040	0.007	0.058	0.074	0.009	0.006	0.017
BPC-138	0.088	0.226	0.035	0.270	0.330	0.044	0.041	0.088
BPC-158	0.006	0.017	0.004	0.025	0.028	0.004	<0.005	<0.005
BPC-187	0.046	0.124	0.005	0.093	0.112	0.013	0.019	0.038
BPC-183	0.016	0.043	0.003	0.034	0.042	0.006	<0.005	0.010
BPC-128	0.013	0.031	0.010	0.049	0.055	0.011	0.006	0.016
BPC-177	0.017	0.040	0.002	0.034	0.041	0.006	0.007	0.012
BPC-171	0.005	0.013	0.001	0.013	0.015	0.002	<0.005	0.004
BPC-156	<0.005	0.009	0.004	0.019	0.021	0.004	<0.005	0.003
BPC-180	0.015	0.029	0.010	0.042	0.035	0.022	<0.005	0.009
BPC-191	<0.005	<0.005	<0.001	<0.005	<0.005	<0.001	<0.005	<0.005
BPC-169	<0.005	<0.005	<0.001	<0.005	<0.005	<0.001	<0.005	<0.005
BPC-170	<0.005	<0.01	0.004	0.013	0.014	0.009	<0.005	0.004
BPC-199	<0.01	<0.01	0.002	<0.01	<0.01	0.005	<0.005	<0.005
BPC-208	<0.01	<0.01	0.001	<0.005	<0.005	0.001	<0.005	<0.005
BPC-195	<0.01	<0.01	<0.002	<0.01	<0.01	0.002	<0.01	<0.01
BPC-194	<0.01	<0.01	0.002	<0.01	<0.01	0.005	<0.01	<0.01
BPC-205	<0.01	<0.01	<0.001	<0.01	<0.01	<0.001	<0.01	<0.01
BPC-206	<0.01	<0.01	0.001	<0.01	<0.01	0.003	<0.01	<0.01
BPC-209	<0.005	<0.01	0.001	<0.005	0.006	0.002	<0.005	<0.005

Composé (ng/g)	Baie de Mitis, QC			Rimouski, QC			Îles de la Madeleine, QC	
	<50 mm	>50 mm	Sédiment	<50 mm	>50 mm	Sédiment	<50 mm	>50 mm
Total <i>tri</i> -BPC	0.000	0.030	0.016	0.024	0.026	0.018	0.000	0.020
Total <i>tetra</i> -BPC	0.048	0.118	0.057	0.170	0.207	0.145	0.030	0.090
Total <i>penta</i> -BPC	0.174	0.472	0.186	0.890	1.028	0.290	0.075	0.251
Total <i>hexa</i> -BPC	0.286	0.776	0.109	0.917	1.103	0.141	0.134	0.298
Total <i>hepta</i> -BPC	0.099	0.247	0.025	0.228	0.259	0.057	0.025	0.077
Total <i>octa</i> -BPC	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000
Total <i>nona</i> -BPC	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000
Total <i>deca</i> -BPC	0.000	0.000	0.001	0.000	0.006	0.002	0.000	0.000
BPC totaux	0.606	1.643	0.398	2.229	2.629	0.668	0.264	0.736

**Tableau A28:** Résultats pour les niveaux accumulés de PBDE en 2014 pour les moules bleues dépurées pour les stations d'eau marine.

Composé (ng/g)	Baie de Mitis, QC			Rimouski, QC			Îles-de-la-Madeleine, QC	
	<50 mm	>50 mm	Sédiment	<50 mm	>50 mm	Sédiment	<50 mm	>50 mm
BDE-17	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01
BDE-28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01
BDE-49	<0.02	0.016	<0.02	0.022	0.028	<0.005	<0.02	<0.01
BDE-71	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01	<0.005	<0.02	<0.01
BDE-47	0.056	0.153	<0.02	0.180	0.211	0.007	0.017	0.036
BDE-66	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02
BDE-77	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01
BDE-100	0.022	0.069	<0.005	0.059	0.070	<0.005	<0.01	0.010
BDE-119	<0.02	<0.02	<0.005	<0.03	<0.01	<0.005	<0.02	<0.02
BDE-99	0.037	0.106	<0.005	0.117	0.117	<0.005	<0.02	<0.02
BDE-85	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BDE-126	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BDE-154	<0.01	<0.01	<0.05	<0.2	<0.01	<0.03	<0.01	<0.02
BDE-153	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.05	<0.03	<0.03
BDE-138	<0.03	<0.03	<0.1	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.04
BDE-156	<0.05	<0.05	<0.2	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05	<0.07
BDE-184	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.005	<0.02	<0.005	<0.005
BDE-183	<0.01	<0.01	<0.05	0.012	0.012	<0.02	<0.005	<0.005
BDE-191	<0.02	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.02	<0.005	<0.01
Total <i>tri</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total <i>tetra</i> -BDE	0.056	0.170	0.000	0.202	0.239	0.007	0.017	0.036
Total <i>penta</i> -BDE	0.058	0.175	0.000	0.176	0.186	0.000	0.000	0.010
Total <i>hexa</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total <i>hepta</i> -BDE	0.000	0.000	0.000	0.012	0.012	0.000	0.000	0.000
Total PBDE	0.114	0.345	0.000	0.390	0.438	0.007	0.017	0.046

**Tableau A29:** Résultats pour les niveaux accumulés de HAP en 2014 pour les moules bleues dépurées pour les stations d'eau marine.

Composé (ng/g)	Baie de Mitis, QC			Rimouski, QC			Îles-de-la-Madeleine, QC	
	<50 mm	>50 mm	Sédiment	<50 mm	>50 mm	Sédiment	<50 mm	>50 mm
Naphthalène	1.172	1.562	0.342	4.935	6.442	0.380	1.063	1.851
2-Méthyl-naphthalène	0.477	0.552	0.172	0.847	0.850	0.171	0.486	0.529
1-Méthyl-naphthalène	0.258	0.292	0.085	0.437	0.563	0.080	0.298	0.423
2-Chloronaphthalène	<0.02	<0.01	<0.005	<0.01	<0.02	<0.005	<0.01	<0.01
1-Chloronaphthalène	<0.02	<0.01	<0.005	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.02
1,3-Diméthyl-naphthalène	<0.1	<0.1	<0.4	<0.1	<0.1	<0.7	<0.1	<0.1
Acenaphthylène	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.5	<0.1	<0.1
Acenaphthène	<0.1	0.102	<0.6	<0.2	0.115	<0.05	0.069	<0.1
2,3,5-Triméthyl-naphthalène	<0.05	0.054	<0.2	0.042	<0.05	<0.2	0.040	0.054
Fluorène	0.103	0.137	<0.2	0.121	0.123	<0.2	0.097	0.164
Phenanthrène	0.365	0.494	0.303	0.413	0.511	0.401	0.321	0.552
Anthracène	0.036	0.043	0.092	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05	0.040
Carbazole	<0.05	0.048	<0.03	0.029	0.043	0.041	<0.05	0.040
Fluoranthène	0.153	0.216	0.360	0.317	0.376	0.424	0.142	0.264
Pyrène	0.177	0.196	0.372	0.414	0.559	0.400	0.118	0.177
2-Méthylfluoranthène	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05	<0.05
Benzo(c)phenanthrène	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05	0.042	<0.1	<0.05	<0.05
Benzo(c)acridine	<0.02	<0.01	<0.1	<0.01	<0.02	<0.1	<0.02	<0.01
Benzo(a)anthracène	<0.05	<0.05	<0.2	<0.05	0.051	<0.1	<0.03	<0.05
Chrysène	<0.05	<0.05	0.139	<0.05	<0.03	<0.1	<0.03	<0.05
3-Méthylchrysène	<0.05	0.032	<0.2	<0.05	<0.05	<0.2	<0.04	<0.05
2-Méthylchrysène	<0.05	<0.05	<0.2	<0.05	<0.05	<0.2	<0.04	<0.05
6-Méthylchrysène	<0.05	<0.05	<0.2	<0.05	<0.05	<0.2	<0.05	<0.05
5-Méthylchrysène	<0.05	<0.05	<0.2	<0.05	<0.05	<0.2	<0.05	<0.05
4-Méthylchrysène	<0.05	<0.05	<0.2	<0.05	<0.1	<0.2	<0.05	<0.05
1-Nitropyrene	<0.2	<0.2	<1	<0.3	<0.4	<1	<0.2	<0.2
Benzo(b)fluoranthène	<0.1	0.044	0.179	0.086	0.139	0.091	<0.05	<0.05
Benzo(k)fluoranthène	<0.1	<0.05	0.081	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Benzo(j)fluoranthène	<0.1	<0.05	0.068	<0.1	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Benzo(e)pyrène	0.076	0.105	0.134	0.264	0.331	0.066	0.128	0.137
Benzo(a)pyrène	<0.1	<0.05	0.099	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pérylène	0.101	0.178	0.328	0.286	0.629	0.174	<0.1	<0.1
3-Méthylcholanthrène	<0.2	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2
Dibenzo(a,h)acridine	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dibenzo(a,j)anthracène	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	<0.1	<0.05	0.072	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dibenz(a,c)anthracène	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dibenz(a,h)anthracène	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Benzo(g,h,i)pérylène	<0.1	0.045	<0.1	0.089	0.128	<0.1	<0.05	<0.05
Anthanthrène	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dibenzo(a,e)fluoranthène	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2	<0.2	<0.4	<0.2	<0.2

Composé (ng/g)	Baie de Mitis, QC			Rimouski, QC			Îles-de-la-Madeleine, QC	
	<50 mm	>50 mm	Sédiment	<50 mm	>50 mm	Sédiment	<50 mm	>50 mm
Dibenzo(a,l)pyrène	<0.2	<0.1	<0.3	<0.1	<0.2	<0.3	<0.1	<0.1
Dibenzo(a,e)pyrène	<0.4	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.4	<0.3	<0.3
Dibenzo(a,i)pyrène	<1	<0.7	<0.6	<0.7	<0.8	<0.7	<0.7	<0.7
Dibenzo(a,h)pyrène	<1	<0.7	<0.6	<0.7	<0.8	<0.7	<0.7	<0.7
<4 cycles	1.676	2.385	0.737	5.497	7.234	0.821	1.550	2.647
≥4 cycles	0.506	0.783	1.833	1.455	2.256	1.155	0.388	0.578
HAP alkylés	0.735	0.898	0.257	1.325	1.414	0.251	0.824	1.005
Total HAP	2.917	4.097	2.827	8.277	10.903	2.227	2.762	4.231