

Eau Terre et Environnement

**PRÉSENCE DE PRODUITS PHARMACEUTIQUES ET
DE PRODUITS DE SOINS PERSONNELS DANS LE LAC OSISKO
DANS LE NORD DU QUÉBEC**

Par

Maryem Chekili

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

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur interne

Patrick Drogui
INRS-ETE

Examineur externe

Catherine Mulligan
Université Concordia

Directeur de recherche

Jean-François Blais
INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Satinder Kaur Brar
INRS-ETE

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon projet de recherche et qui m'ont aidé à la rédaction de ce mémoire. En premier temps, j'adresse toute ma reconnaissance à mon directeur de recherche Mr Jean-François Blais, professeur-chercheur au sein de l'Institut national de la recherche scientifique – Centre Eau Terre Environnement (INRS-ETE), Québec, Canada. Je le remercie pour son accueil au sein de son équipe de recherche et de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé. Je remercie également son associée de recherche Mme Lan Huong Tran non seulement pour son aide précieuse qu'elle m'a apportée tout au long de ma maîtrise, mais aussi pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion et au succès du projet.

Je désire aussi remercier Mme Selma Etteieb, responsable du projet de recherche au Centre technologique des résidus industriels (CTRI), Rouyn-Noranda, Canada, une société canadienne à but non lucratif, pour son encadrement, ses conseils et le savoir qu'elle m'a transmis tant dans la partie théorique que dans la partie pratique du mémoire. De ce fait, je tiens à remercier toutes les personnes du corps administratif de l'INRS-ETE et celui du CTRI pour cette collaboration fructueuse qui m'a permis de poursuivre mes études et d'avancer dans mon plan de carrière.

Je voudrai aussi exprimer toute ma gratitude au programme Mitacs pour son soutien financier qui a permis la réalisation du projet, ainsi qu'à l'évolution de mon parcours en m'offrant une occasion de grande qualité pour améliorer ma réflexion.

Je dédie ce mémoire à mes très chers parents Abderrahmen et Aida à qui je dois tout, aucun mot ne saurait exprimer l'amour, l'affection, l'estime et le respect que je leur porte, que ce travail soit un témoignage de ma reconnaissance de leurs sacrifices et de ma profonde gratitude. À mon grand frère Tarek et ma grande sœur Safa à qui je porte une grande affection et un amour infini, je leur remercie pour leur soutien et support continu pendant toute ma vie.

RÉSUMÉ

Les contaminants émergents constituent une source d'inquiétude majeure. Ces polluants ont été détectés récemment dans l'environnement et peuvent présenter un grand danger en raison de leurs propriétés. Ils sont omniprésents, persistants, présents à l'état de trace, accumulables, biologiquement actifs et très toxiques. Parmi ces contaminants, il y a les produits pharmaceutiques et de soins personnels. Étant donné son emplacement favorable et l'incapacité de la ville à l'utiliser à des fins récréatives ou autres, l'objectif crucial de cette étude était de détecter les résidus pharmaceutiques et des produits de soins personnels présents dans le lac Osisko à Rouyn-Noranda en Abitibi, ainsi que la source de cette pollution. Une liste de contaminant a été proposée selon la littérature, contenant les principales classes pharmaceutiques consommées, telles que les antibiotiques (chloramphénicol, chlortétracycline, ciprofloxacine, sulfaméthazine, sulfaméthoxazole, tétracycline), antalgiques et anti-inflammatoires (acétaminophène, diclofénac, ibuprofène, naproxène, acide salicylique, caféine), antidépresseurs (venlafaxine), anxiolytiques (carbamazépine) et produits de soins personnels (triclosan, méthylparabène, propylparabène).

La méthodologie adoptée pour l'analyse de ces contaminants se traduit en deux étapes, une extraction en phase solide (SPE) associée à une chromatographie liquide associée à la spectrométrie de masse en tandem et une ionisation par électronébuliseur (LC/MS-MS/ESI).

Plusieurs contaminants ont été détectés avec des concentrations élevées tels que la caféine, l'acide salicylique, l'acide anthranilique et le méthylparabène dans l'eau de surface. Les valeurs peuvent atteindre 483 ng.L^{-1} , 244 ng.L^{-1} , 112 ng.L^{-1} et 49 ng.L^{-1} respectivement. De même, pour les sédiments avec des concentrations de 312 ng.L^{-1} pour le méthylparabène et de 161 ng.L^{-1} pour l'acide salicylique. Ces pics de concentrations sont observés au niveau des émissaires près des rives et plus on s'en éloigne plus les concentrations des polluants diminuent.

Cette contamination peut être expliquée par la présence de nombreux émissaires pluviaux qui déversent dans le lac ramenant ainsi l'eau du ruissellement urbain surtout que de nombreuses résidences ne sont pas raccordées aux systèmes d'égouts et possèdent des systèmes d'installations septiques dont certains datent de plus de vingt ans. Ces fosses septiques ne sont pas efficaces à 100% et les contaminants peuvent passer dans l'eau souterraine et se trouvent déversés dans le lac.

Mots clés : contaminants émergents, PPSP, eau de surface, chromatographie liquide, spectrométrie de masse.

ABSTRACT

Emerging contaminants are a major source of concern, these are new pollutants that have recently been detected in the environment and may present a big danger due to their properties. They are ubiquitous, persistent, present in trace amounts, accumulative, biologically active and highly toxic. These contaminants include pharmaceuticals and personal care products. Given its favorable location and the city's inability to use it for recreational activities or other purposes, the crucial objective of this study was to detect the pharmaceutical residues and care products present in Lac Osisko in Rouyn-Noranda in Abitibi, as well as the source of this pollution. A list of contaminants has been proposed according to the literature, containing the main pharmaceutical classes consumed such as antibiotics (chloramphenicol, chlortetracycline, ciprofloxacin, sulfamethazine, sulfamethoxazole, tetracycline), analgesics and anti-inflammatory (acetaminophen, diclofenac, ibuprofen, naproxen, salicylic acid, caffeine), antidepressant (venlafaxine), anxiolytic (carbamazepine) and personal care products (triclosan, methylparaben, propylparaben).

The methodology adopted for the analysis of these contaminants results in two steps, solid phase extraction (SPE) combined with liquid chromatography associated with tandem mass spectrometry and electrospray ionization (LC/MS-MS/ESI).

Several contaminants are detected with high concentrations such as caffeine, salicylic acid, anthranilic acid and methylparaben in surface water. The values can reach 483 ng.L^{-1} , 244 ng.L^{-1} , 112 ng.L^{-1} and 49 ng.L^{-1} respectively. The same applies to sediments with concentrations of 312 ng.L^{-1} for methylparaben and 161 ng.L^{-1} for salicylic acid. These concentration peaks are observed near the outfalls, and further we go more the concentrations of pollutants decrease.

This contamination should be explained by the presence of numerous storm drain outfalls that discharge into the lake, bringing water back from urban runoff, especially since many residences are not connected to sewer systems and have septic systems, some of which are more than twenty years old. These septic systems are not 100% effective, and the contaminants can pass into the groundwater and end up being discharged into the lake.

Keywords: emerging contaminants, PPSP, surface water, liquid chromatography, mass spectrometry.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES FIGURES	XI
LISTE DES TABLEAUX	XIII
LISTE DES ÉQUATIONS	XV
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XVII
1 INTRODUCTION	1
1.1 DIFFÉRENTES SOURCES DE CONTAMINATION DES PPSP	1
1.2 NATURE ET CARACTÉRISTIQUES DES PPSP	3
1.2.1 <i>Antibiotiques</i>	4
1.2.2 <i>Carbamazépine</i>	13
1.2.3 <i>Anti-inflammatoires non stéroïdiens</i>	15
1.2.4 <i>Caféine</i>	17
1.2.5 <i>Produits de soins personnels</i>	19
1.3 PERFORMANCE DES STATIONS D'ÉPURATION DANS L'ÉLIMINATION DES PPSP	23
1.4 DEVENIR DES PPSP DANS L'ENVIRONNEMENT.....	24
1.4.1 <i>Dégradation abiotique</i>	24
1.4.2 <i>Dégradation biotique</i>	25
1.4.3 <i>Sorption sur la matière solide</i>	25
1.5 DÉTERMINATION DES PPSP DANS LES ÉCHANTILLONS ENVIRONNEMENTAUX.....	26
1.5.1 <i>Échantillonnage et conservation</i>	26
1.5.2 <i>Technique analytique</i>	26
2 CONTEXTE ET OBJECTIFS	33
2.1 CONTEXTE DE L'ÉTUDE	33
2.2 OBJECTIFS	34
3 METHODOLOGIE	37
3.1 ÉCHANTILLONNAGE	37
3.1.1 <i>Échantillonnage de l'eau</i>	37
3.1.2 <i>Échantillonnage des sédiments</i>	39

3.2	MÉTHODES D'ANALYSES	40
3.2.1	<i>Solutions standards et réactifs</i>	40
3.2.2	<i>Traitement des sédiments</i>	41
3.2.3	<i>Extraction en phase solide</i>	42
3.2.4	<i>Analyse par le LC/MS-MS en ionisation par électronébuliseur (ESI)</i>	43
4	RESULTATS ET DISCUSSION	45
4.1	LIMNOLOGIE DU LAC.....	45
4.2	CONTAMINATION DE L'EAU DE SURFACE EN PPSP	47
4.2.1	<i>Évaluation de l'état de contamination du lac Osisko</i>	49
4.2.2	<i>Comparaison entre les campagnes d'échantillonnage</i>	57
4.2.3	<i>Différence entre concentrations dissoutes et totales</i>	61
4.2.4	<i>Dégradation des contaminants en fonction du temps</i>	63
4.3	CONTAMINATION DES SÉDIMENTS EN PPSP	65
5	CONCLUSION	71
6	RECOMMANDATIONS.....	73
7	BIBLIOGRAPHIE	75
8	ANNEXE.....	95

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Principales sources d'introduction des PPSP dans le milieu aquatique	2
Figure 1.2	Structure du chloramphénicol (CAP).....	5
Figure 1.3	Structures de la tétracycline (TEC) (A) et de la chlortétracycline (CTC) (B).....	6
Figure 1.4	Utilisation de la TEC et de la CTC dans différents pays du monde	7
Figure 1.5	Structure de la ciprofloxacine (CIP)	9
Figure 1.6	Structures de la sulfaméthazine (SMT) (A) et de la sulfaméthoxazole (SMX) (B).....	11
Figure 1.7	Structure de la venlafaxine (VEN).....	12
Figure 1.8	Structure de la carbamazépine (CBZ).....	13
Figure 1.9	Structures de l'acétaminophène (ACE) (A), diclofénac (DIC) (B), ibuprofène (IBU) (C), naproxen (NAP) (D) et acide salicylique (ACS) (E).....	15
Figure 1.10	Structure de la caféine (CAF).....	18
Figure 1.11	Structure du triclosan (TCS).....	19
Figure 1.12	Structures du méthylparabène (MEP) (A) et du propylparabène (PRP) (B)	21
Figure 1.13	Effets toxiques des parabènes (Bolujoko et al., 2021).....	22
Figure 2.1	Lac Osisko situé dans la ville de Rouyn-Noranda (Québec, Canada).....	34
Figure 3.1	Plan d'échantillonnage de la partie Sud du lac Osisko	37
Figure 3.2	Traitement des échantillons au laboratoire après prélèvement	38
Figure 3.3	Procédure d'échantillonnage des sédiments et de l'eau de surface	39
Figure 3.4	Lyophilisation des échantillons de sédiments	41
Figure 3.5	Étapes de sonication et de centrifugation des sédiments	42
Figure 3.6	Étapes d'extraction en phase solide	43
Figure 3.7	Résumé des méthodes d'analyses adoptées	44
Figure 4.1	Plantes aquatiques observées au lac Osisko	46
Figure 4.2	Concentrations de PPSP mesurées dans l'eau au point E1 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko.....	58

Figure 4.3	Concentrations de PPSP mesurées dans l'eau au point E2 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko.....	59
Figure 4.4	Concentrations de PPSP mesurées dans l'eau au point E3 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko.....	59
Figure 4.5	Concentrations de PPSP mesurées dans l'eau au point OL4 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko.....	60
Figure 4.6	Concentrations de PPSP mesurées dans les échantillons d'eau filtrés et non-filtrés au point E1 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko.....	61
Figure 4.7	Concentrations de PPSP mesurées dans les échantillons d'eau filtrés et non-filtrés au point OL5 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko.....	62
Figure 4.8	Concentrations de PPSP mesurées dans les échantillons d'eau filtrés et non-filtrés au point E3 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko.....	62
Figure 4.9	Concentrations de PPSP mesurées dans les échantillons d'eau au point E2 dans la partie Sud du lac Osisko lors de trois périodes d'analyse.....	64
Figure 4.10	Concentrations de PPSP mesurées dans les échantillons d'eau au point E4 dans la partie Sud du lac Osisko lors de trois périodes d'analyse.....	64
Figure 4.11	Teneurs en acide salicylique et en méthylparabène mesurées dans les sédiments aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko.....	66
Figure 4.12	Concentrations moyennes de l'acide salicylique mesurées dans les échantillons d'eau et de sédiments prélevés à différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko.....	68
Figure 4.13	Concentrations moyennes de méthylparabène mesurées dans les échantillons d'eau et de sédiments prélevés à différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko.....	68
Figure 5.1	Concentrations (ng.L ⁻¹) les plus élevées des contaminants selon l'emplacement de la station d'échantillonnage.....	72

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Propriétés physico-chimiques de base des PPSP	3
Tableau 1.2	Concentrations de TEC et CTC mesurées dans l'environnement selon diverses études....	7
Tableau 1.3	Toxicité de la TEC et de la CTC sur différents organismes aquatiques.....	8
Tableau 1.4	Toxicité de la ciprofloxacine sur différents organismes aquatiques	10
Tableau 1.5	Toxicité de la sufaméthazine et de la sulfaméthoxazole sur différents organismes aquatiques.....	12
Tableau 1.6	Toxicité de la venlafaxine sur différents organismes aquatiques	13
Tableau 1.7	Toxicité de la carbamazépine sur différents organismes aquatiques.....	14
Tableau 1.8	Concentrations des AINS dans l'eau de surface de certains pays.....	16
Tableau 1.9	Toxicité des AINS sur différents organismes aquatiques.....	17
Tableau 1.10	Concentrations de caféine dans l'eau de surface de certains pays	18
Tableau 1.11	Toxicité de la caféine sur différents organismes aquatiques.....	19
Tableau 1.12	Concentration des résidus de triclosan dans l'eau de surface de différents pays.....	20
Tableau 1.13	Rendements d'enlèvement des PPSP par les stations d'épuration	23
Tableau 1.14	Persistance de certains PPSP dans l'environnement	25
Tableau 1.15	Différents protocoles d'extraction par SPE selon des études précédentes.....	28
Tableau 1.16	Méthodes d'analyses par LC/MS-MS/ESI selon les types de PPSP	31
Tableau 1.17	Avantages et inconvénients des différentes méthodes d'analyses	32
Tableau 4.1	Conditions des paramètres physico-chimiques lors de l'échantillonnage de l'eau de surface du lac Osisko	45
Tableau 4.2	Liste des contaminants étudiés	48
Tableau 4.3	Paramètres d'identification des contaminants	49
Tableau 4.4	Concentrations (ng.L ⁻¹) de l'antibiotique ciprofloxacine mesurées dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko	50

Tableau 4.5	Concentrations (ng.L ⁻¹) des antalgiques et anti-inflammatoires mesurées dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko	52
Tableau 4.6	Concentrations (ng.L ⁻¹) de l'antidépresseur venlafaxine mesurées dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko.....	53
Tableau 4.7	Concentrations (ng.L ⁻¹) de l'anxiolytique venlafaxine et de son sous-produit de dégradation, l'acridine, mesurées dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko	55
Tableau 4.8	Concentrations (ng.L ⁻¹) de parabènes et de l'acide anthranilique mesurées dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko	56
Tableau 4.9	Teneurs (ng.g ⁻¹) en PPSP mesurées dans les sédiments aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko.....	65
Tableau 4.10	Concentrations mesurées (mg.L ⁻¹) de naproxen et de carbamazépine et critères de qualité fixés par le MELCC.....	69

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1	Calcul de la concentration finale du composé.....	40
Équation 2	Calcul du facteur de correction	41
Équation 3 :	Calcul du pourcentage de récupération de la méthode	41

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AC	Acétaminophène
AINS	Anti-inflammatoire non stéroïdien
ACS	Acide salicylique
ATB	Antibiotiques
CAP	Chloramphénicol
CBZ	Carbamazépine
CIP	Ciprofloxacine
CO ₂	Dioxyde de carbone
CTC	Chlortétracycline
DIC	Diclofenac
FQs	Fluoroquinolones
IBU	Ibuprofène
IST	Infections sexuellement transmissibles
MELCC	Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques
MEP	Méthylparabène
NAP	Naproxen
OD	Oxygène dissous
POR	Potentiel d'oxydo-réduction
PPSP	Produits pharmaceutiques et de soins personnels
PRP	Propylparabène
SMT	Sufaméthazine
SMX	Sulfaméthoxazole
STEP	Stations d'épuration
TEC	Tétracycline
TCS	Triclosan
THM	Trihalométhanes
VEN	Venlafaxine

1 INTRODUCTION

Les contaminants émergents présentent une grande diversité physicochimique, ce qui leur procure certaines propriétés nuisibles à l'environnement. Ils sont divisés en plusieurs sous-groupes, on trouve notamment les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels, les sous composés de désinfection, tels que les trihalométhanes (THM) formés lors de la désinfection des eaux en utilisant le chlore, les produits agricoles particulièrement les pesticides, ou encore, les produits d'origine industrielle, comme les retardateurs de flammes ou les agents plastifiants (Gavrilescu et al., 2015; Lei et al., 2015).

Ce large éventail de contaminants n'a pas toujours été facile à détecter ni à quantifier étant donné leur très faible concentration jusqu'au développement de méthodes analytiques de plus en plus performantes. C'est à ce moment, que le monde a pris conscience de l'ubiquité et de la malignité de ces polluants.

Dans ce projet, une étude sur les produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) qui sont relâchés continuellement et depuis longtemps dans l'environnement a été réalisée. Ces contaminants sont omniprésents, détectables dans divers compartiments de l'écosystème aquatique. Ils sont souvent présents à l'état de trace, non biodégradables, accumulables, persistants, biologiquement actifs et ayant une toxicité élevée, capable de produire des effets néfastes majeurs à très faibles doses. Pourtant, ils ne sont toujours pas soumis à une réglementation pour la protection de la santé humaine ou environnementale (Geissen et al., 2015).

1.1 Différentes sources de contamination des PPSP

Les voies d'introduction de ces contaminants, ainsi que de leurs métabolites, sont multiples et variées. En effet, les sites de fabrication ainsi que les industries des produits pharmaceutiques sont considérés comme une source négligeable de rejets pharmaceutiques dans les eaux étant donné que leur objectif est d'en perdre le moins possible (Bazard, 2011).

La source principale des résidus pharmaceutiques et des produits de soins personnels concerne ceux consommés par l'homme et l'animal. Par ailleurs, lors des exploitations agricoles, les animaux excrètent les médicaments, ces déchets sont par la suite entraînés dans les eaux de

surface et souterraines par ruissellement et infiltration. L'aquaculture en revanche engendre des rejets directement dans les eaux de surface (Boxall et al., 2003).

Parmi les autres sources d'entrée des PPSP, il y a les eaux du réseau urbain et les hôpitaux. La molécule mère de ces produits peut être excrétée sous forme inchangée ou sous forme métabolisée. Ces résidus dans les eaux usées passent par les stations d'épuration (STEP) où une partie est éliminée et le reste rejoint le système aquatique. Une autre source d'introduction des PPSP, est l'élimination des produits périmés directement dans les toilettes et les lavabos comme la montre la [Figure 1.1](#) (Bound et al., 2006).

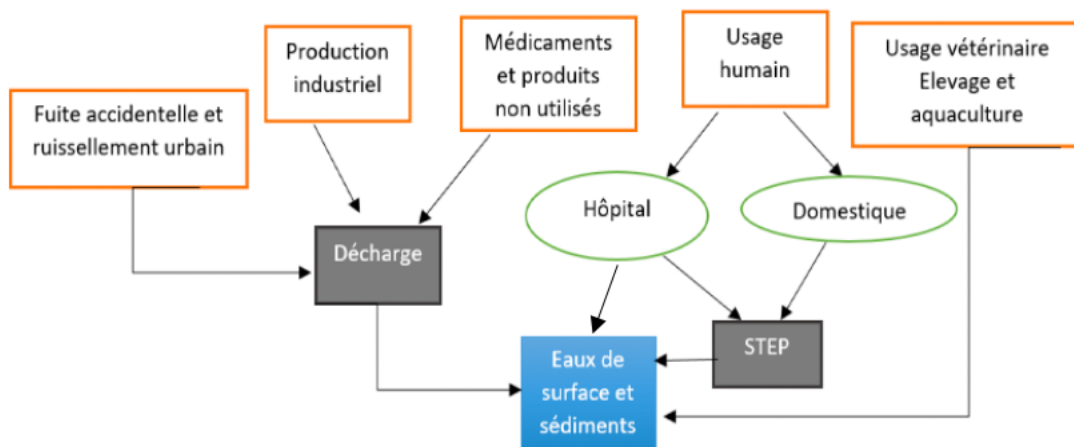


Figure 1.1 Principales sources d'introduction des PPSP dans le milieu aquatique

Multiplés sont les sources de contamination de l'environnement en PPSP et elles ne peuvent pas toujours être contrôlées, telle que le rejet direct dans le réseau d'égout domestique. Il est donc primordial de trouver une solution pour essayer de maîtriser cette problématique en élaborant, par exemple, des campagnes de sensibilisation visant à rendre la communauté plus consciente du danger de ces produits.

1.2 Nature et caractéristiques des PPSP

Le [Tableau 1.1](#) présente les propriétés physico-chimiques des composés ciblés par le projet de recherche. Les propriétés physico-chimiques des composés ont permis de choisir les contaminants appropriés dans cette étude pour avoir la meilleure méthode d'analyse telle que le coefficient de partage octanol/eau (log K) et la constante de dissociation acide (pKa).

Tableau 1.1 Propriétés physico-chimiques de base des PPSP

Composés	Abréviations	Formule	Log K	pKa	CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
Chloramphénicol	CAP	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₅	1,14	5,5	56-75-7	323,1
Chlortétracycline	CTC	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈ .HCl	-0,62	3,3/7,55/9,33	64-72-2	515,3
Ciprofloxacine	CIP	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	0,28	6,09	85721-33-1	331,3
Sufaméthazine	SMT	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂ S	0,89	7,59	57-68-1	277,3
Sulfaméthoxazole	SMX	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	0,89	5,70	723-46-6	253,3
Tétracycline	TEC	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ .HCl	-1,37	3,3	60-54-8	444,4
Venlafaxine	VEN	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	3,20	9,5	93413-69-5	277,4
Carbamazépine	CBZ	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	2,45	7,00	298-46-4	236,3
Acétaminophène	ACE	C ₈ H ₉ NO ₂	0,46	9,38	103-90-2	151,2
Diclofénac	DIC	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂	4,51	4	15307-86-5	318,1
Ibuprofène	IBU	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	4,51	4,15	15687-27-1	206,3
Naproxen	NAP	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	3,18	4,15	22204-53-1	230,3
Acide salicylique	ACS	C ₇ H ₆ O ₃	2,26	2,97	69-72-7	138,1
Caféine	CAF	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	-0,07	14	58-08-2	194,2
Triclosan	TCS	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	4,76	7,9	3380-34-5	289,5
Méthylparabène	MEP	C ₈ H ₈ O ₃	1,96	8,17	99-76-3	152,2
Propylparabène	PRP	C ₁₀ H ₁₁ O ₃	3,04	8,35	94-13-3	180,2

Une relation significative existe entre le log K et leur bioaccumulation dans les tissus et les sédiments. De ce fait, il est considéré comme paramètre clé dans l'étude du devenir des substances dans l'environnement. L'exploration des pKa des contaminants permettra de les regrouper selon non seulement les classes pharmaceutiques, mais également selon leur degré d'acidité afin de pouvoir déterminer les conditions d'analyses les plus appropriées telles que le choix du pH de travail, qui en effet, peut varier dans une plage de $pK_a \pm 1,5$ pour assurer une séparation chromatographique adéquate.

1.2.1 Antibiotiques

Une étude sur l'utilisation des antibiotiques (ATB) dans 76 pays entre 2000 et 2015 a été réalisée par (Klein et al., 2018). Une augmentation de 65% de la consommation d'ATB a été notée pendant cette période, alors qu'une augmentation de 200% par rapport aux données de 2015 est prédite si aucun changement dans la législation n'est apporté.

Malgré leurs faibles concentrations environnementales de l'ordre de ng/L jusqu'à µg/L, l'apport continu des ATB dans l'écosystème fait d'eux un des problèmes environnementaux les plus importants et les plus urgents à traiter principalement en raison du risque de développer une résistance antimicrobienne (Dunlop et al., 2015).

1.2.1.1 Chloramphénicol

Le chloramphénicol (CAP), dont la structure chimique est montrée à la [Figure 1.2](#), est une molécule produite par la bactérie *Streptomyces venezuelae*, considérée comme l'une des plus importantes sources d'ATB à usage médical, vétérinaire et agricole (Chater, 2006). Il s'agit du premier ATB produit en masse (Ehrlich et al., 1947).

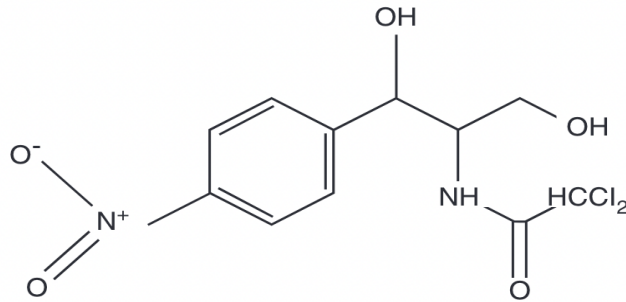


Figure 1.2 Structure du chloramphénicol (CAP)

Le CAP est un antibiotique de la famille des phenicolés, qui possède une activité bactériostatique à large spectre actif sur les bactéries à Gram positif (+) et négatif (-). Cette activité est liée principalement à la chaîne aminopropandiol. Elle est caractérisée par la présence de son groupement nitré, d'où sa toxicité beaucoup plus élevée que les autres phenicolés (Epaulard & Brion, 2010). Cette molécule liposoluble a une excellente diffusion dans le corps humain et est utilisée essentiellement dans le traitement des méningites, des infections microbiennes et de la fièvre thyroïde. Cette utilisation massive entraîne le rejet dans le milieu naturel (Milano et al., 1995). Néanmoins, en raison de son impact toxicologique, cet ATB est désormais interdit de production alimentaire, mais il est toujours utilisé comme médicament humain (Hanekamp & Bast, 2015). À cause de ses effets cancérigènes et de ses troubles sanguins graves tels, l'anémie aplasique, l'utilisation du CAP est interdite chez les animaux destinés à la consommation humaine en Chine, au Japon, au Canada, aux États unis, en Australie et en Union européenne. En revanche, il est encore légal dans certains pays, comme le Brésil (Lofrano et al., 2016).

Les données sur les effets toxicologiques du CAP ne sont disponibles que pour l'espèce *Vibrio fischeri* ($EC_{50} = 20,7 \text{ mg.L}^{-1}$) (Choi et al., 2008) et *Daphnia magna* ($EC_{50} = 1086 \text{ mg.L}^{-1}$) (Calleja et al., 1994) ($EC_{50} = 543 \text{ mg.L}^{-1}$) (Lilius et al., 1994).

1.2.1.2 Tétracycline (TEC) et Chlortétracycline (CTC)

La tétracycline à (TEC) et la chlortétracycline (CTC), illustrées à la [Figure 1.3](#), font partie de la famille des cyclines utilisée non seulement dans le traitement des infections à bactéries Gram (+) et Gram (-), la chlamydiae, les mycoplasmes, les rickettsies et les parasites protozoaires, mais aussi comme promoteur de croissance. En effet, ces composés sont largement consommés dans

les opérations d'alimentation animale en milieu confiné (Concentrated Animal Feeding Operations CAFOs) pour la production de viande, de lait, etc. (Zhu et al., 2001).

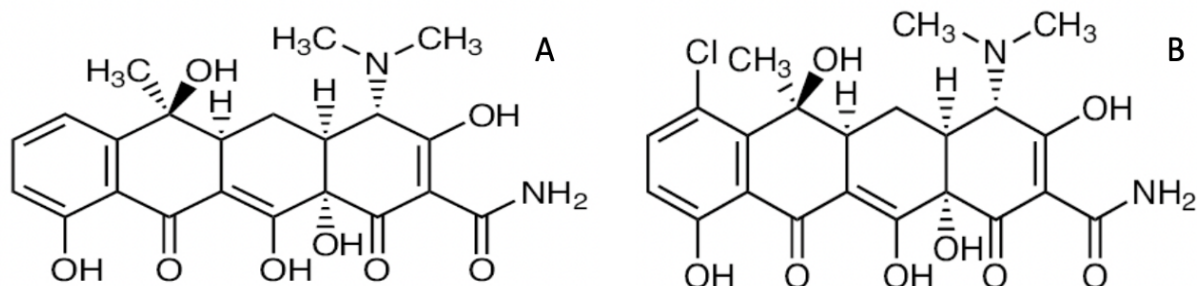


Figure 1.3 Structures de la tétracycline (TEC) (A) et de la chlortétracycline (CTC) (B)

Des études ont montré que 75% des composés ingérés, que ce soit par l'homme ou l'animal, sont relargués ensuite sous forme active dans l'environnement par l'urine et les fèces et que ces molécules ont une longue demi-vie dans le milieu aquatique, soit entre 34 et 329 h (Lin et al., 2013; Sah, 2006). Étant donné leur utilisation massive dans le monde, ainsi que son risque d'augmentation de 67% d'ici 2030 (Van Boeckel et al., 2015), la préoccupation concernant l'impact de ces composés sur la santé environnementale est de plus en plus grande. La [Figure 1.4](#) présente l'utilisation de TEC et CTC dans différents pays (Xu et al., 2021).

La TEC et la CTC ont été fréquemment détectées dans les lacs, les rivières et les sédiments. Le [Tableau 1.2](#) résume les concentrations de TEC et CTC détectées dans les milieux aquatiques de différents pays.

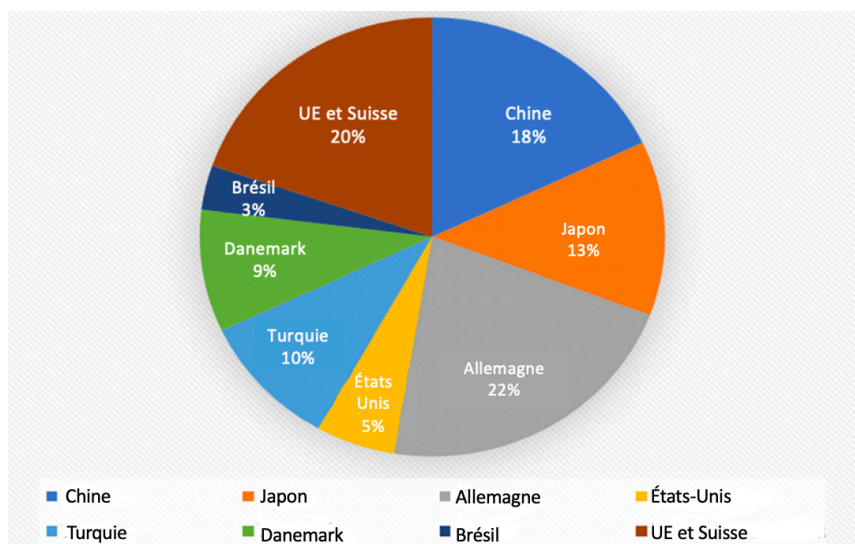


Figure 1.4 Utilisation de la TEC et de la CTC dans différents pays du monde

Tableau 1.2 Concentrations de TEC et CTC mesurées dans l'environnement selon diverses études

Matrices	Pays	Concentrations (ng.L ⁻¹)		Références
		TC	CTC	
Lacs	Lac Dongting, Chine	n.d-21,5	n.d-6,5	(Liu et al., 2018)
	Lac Victoria, Uganda	2,7–70	–	(Bashahun et Odoch 2015)
	Lac Changshou, Chine	12,8	2,46	(Lu et al., 2020)
Lacs et rivières	Hanoi, Vietnam	101	n.d	(Hoang et al., 2019)
Sédiments	Golfe Persique, Iran	11,7	–	(Kafaei et al., 2018)
Rivières	Cache La Poudre, États-Unis	17,9	10,8	(Carlson & Kim, 2007)

Des études de toxicité ont également été réalisées et des résultats assez préoccupants ont été obtenus, notamment des effets phototoxiques et génotoxiques qui ont été détectés sur les plantes et les microorganismes dus à leur faible métabolisme et leur présence excessive dans les sols agricoles (Li et al., 2016). En effet, la TEC et la CTC peuvent provoquer des aberrations chromosomiques, une inhibition de la croissance des plantes et un développement d'une

résistance bactérienne aux ATB, menaçant ainsi la santé humaine et animale (Tableau 1.3). Cette toxicité est concentration-dépendante (Zhou et al., 2011).

Tableau 1.3 Toxicité de la TEC et de la CTC sur différents organismes aquatiques

Contaminants	Espèces	Effets	Concentrations (mg.L ⁻¹)	Références
TEC	<i>Microcystis aeruginosa</i>	Inhibition de la croissance	0,63	Ye et al. (2017b)
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	Inhibition de la croissance	2,2	Halling-Sørensen et al. (2000b)
	<i>Chlorella vulgaris</i>	Inhibition de la croissance	7,73	Xu et al. (2019a)
	Algue verte	Inhibition de la croissance	240	Liu et al. (2018a)
	Embryons de Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	Malformation, létalité	16,4 - 18,3	Ding et al. (2017b); Zhang et al. (2016b)
	<i>Vibrio fischeri</i>	Inhibition de la luminescence	24,9	Wei et al. (2019)
	<i>Daphnia</i>	Létalité	2,87	Wei et al. (2019)
CTC	<i>Microcystis aeruginosa</i>	Inhibition de la croissance	1,86	Ye et al. (2017b)
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	Inhibition de la croissance	3,1	Halling-Sørensen et al. (2000b)
	<i>Vibrio fischeri</i>	Inhibition de la luminescence	4,7	Wei et al. (2019)

1.2.1.3 Ciprofloxacine (CIP)

La structure de ciprofloxacine (CIP) est présentée à la [Figure 1.5](#). La CIP est un antibiotique à large spectre de la famille des fluoroquinolones (FQs), utilisés dans le traitement des infections à bactéries Gram (+) et Gram (-), surtout les infections urinaires, la pneumonie et les infections sexuellement transmissibles (IST) (Davis et al., 1996). La CIP est la molécule la plus utilisée dans le traitement des maladies humaines et animales (Aggelopoulos et al., 2020), d'où sa fréquente détection dans l'eau de surface, l'eau souterraine et les eaux usées. Il s'agit d'un des seuls composés qui peut passer toutes les étapes de traitement sans presque aucune élimination. Elle peut ainsi passer le processus de traitement et se retrouver dans l'eau potable et le système aquatique. Cette molécule est devenue particulièrement préoccupante pour l'environnement (Carlson & Kim, 2007). Une fois la CIP rejetée dans l'environnement, elle est difficilement biodégradable et sa demi-vie peut s'étendre jusqu'à 40 jours (Al-Ahmad et al., 1999).

Le relargage de l'Enrofloxacin, un ATB largement consommé en médecine vétérinaire, peut aussi expliquer la présence de CIP, puisqu'il s'agit de l'un de ses principaux produits de dégradation.

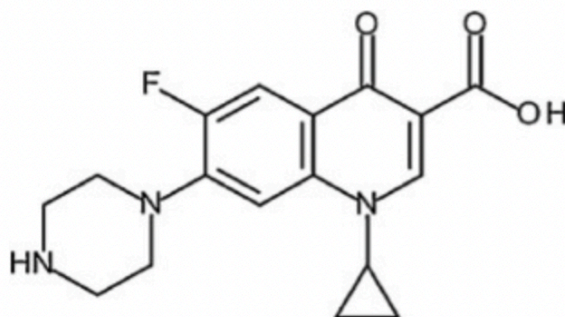


Figure 1.5 Structure de la ciprofloxacine (CIP)

Des analyses ont été réalisées afin de déterminer la concentration de CIP dans l'eau de surface et les valeurs suivantes ont été mesurées : 36 ng.L⁻¹ dans la rivière Vantaa en Finlande (Härkki et al., 2007) de 0.6 jusqu'à 119 ng.L⁻¹ dans la rivière Atibaia au Brésil (Locatelli et al., 2011) et 0.36 µg.L⁻¹ dans l'eau de surface aux États-Unis (Sadezki et al., 2010).

La CIP, tout comme les autres antibiotiques, peut s'accumuler dans les tissus de l'organisme vivant posant ainsi une menace pour la santé même à des faibles concentrations (Kurade et al., 2017). Des études de toxicité ont été effectuées sur les algues les crustacés et des invertébrés aquatiques (Tableau 1.4).

Tableau 1.4 Toxicité de la ciprofloxacine sur différents organismes aquatiques

Espèces	Effets	Concentrations	Références
<i>Ceratozamia mexicana</i>	Inhibition de la croissance	40 mg.L ⁻¹ (11 jours)	(Kurade et al., 2017)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Inhibition de la croissance	2-39,5 mg.L ⁻¹ (96 h)	(Nie et al., 2008)
Embyons de <i>Zebrafish</i>	Dysfonctionnement cardiaque	1407 mg.L ⁻¹ (24 h)	(Shen et al., 2019)
<i>Anabaena flos-aquae</i>	Inhibition de la croissance	10,2 µg.L ⁻¹	(Ebert et al., 2011)
<i>Desmodesmus subspicatum</i>		8,042 µg.L ⁻¹	
<i>Lemna minor</i>		62,5 µg.L ⁻¹	

1.2.1.4 Sufaméthazine (SMT) et Sulfaméthoxazole (SMX)

La sufaméthazine (SMT) et la sulfaméthoxazole (SMX) sont des antibiotiques sulfonamides également utilisés dans le traitement des infections à bactéries Gram (+) et Gram (-), telles les infections urinaires, la bronchite ou la prostatite. Elles sont également utilisées en aquaculture et pour l'élevage des animaux à cause de leur faible coût et leur grande efficacité (Wang & Wang, 2018; Zhanteng et al., 2021). La Figure 1.6 présente la structure de la SMT et de la SMX.

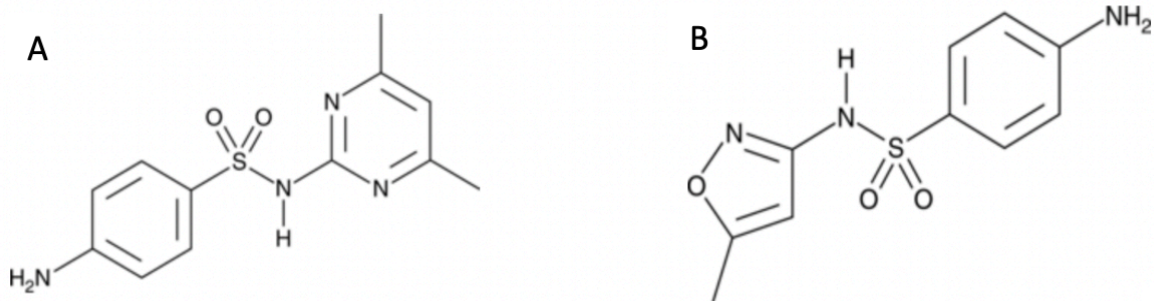


Figure 1.6 Structures de la sulfaméthazine (SMT) (A) et de la sulfaméthoxazole (SMX) (B)

Les concentrations de ces molécules varient énormément d'une région à une autre, surtout au niveau de l'eau de surface, avec des concentrations allant du ng/L au mg/L (765 ng.L^{-1}) (Chen & Zhou, 2014). Cette variabilité peut être due à l'utilisation, qui est différente selon les régions et à l'efficacité d'élimination dans les unités de traitement des stations d'épuration (Wang & Wang, 2018; Zhanteng et al., 2021).

Ces deux antibiotiques ont des effets néfastes sur les organismes aquatiques. En effet, les études suivantes ont démontré la toxicité de ces molécules, néanmoins la capacité de l'algue verte *Nannochlores* sp. à éliminer le SMX a été signalée (Bai & Acharya, 2016). Le [Tableau 1.5](#) montre la toxicité de SMT et SMX dans l'environnement.

Tableau 1.5 Toxicité de la sufaméthazine et de la sulfaméthoxazole sur différents organismes aquatiques

Contaminants	Espèces	Effets	Concentrations	Références
SMT	Embryons de <i>Zebrafish</i>	Pigmentation Œdème péricardique Œdème du sac vitellin Déformation de la queue Mortalité	40 mg.L ⁻¹	(Liu et al., 2019)
SMX	<i>Vibrio fischeri</i>	Inhibition de la luminescence	78,1 mg.L ⁻¹	(Kim et al., 2007)
	<i>Chlorella vulgaris</i>	Inhibition de la reproduction	6,2 µM	(Baran et al., 2006)
SMT+SMX	<i>S. obliquus</i>	Inhibition de la croissance 13.3 % - 86.9 %	0,12 - 2,4 mg.L ⁻¹	(Kim et al., 2019)

1.2.1.5 Venlafaxine (VEN)

La venlafaxine (VEN), illustrée à la [Figure 1.7](#), est largement utilisée dans le traitement des dépressions majeures, en raison de sa grande tolérance et efficacité thérapeutique. Il s'agit d'une molécule dérivée de la phénylamine qui facilite la neurotransmission en bloquant la recapture présynaptique de la sérotonine et noradrénaline dans le cerveau (Holliday & Benfield, 1995).

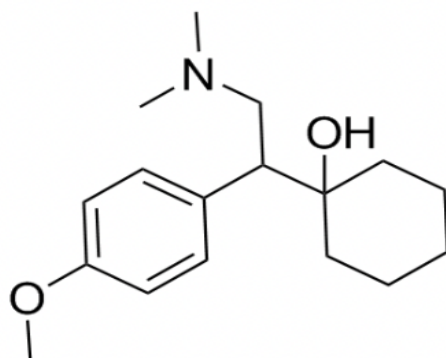


Figure 1.7 Structure de la venlafaxine (VEN)

La présence de la VEN dans l'eau de surface a été rapportée à des concentrations allant de quelques ng/L à 1000 ng/L (Feito et al., 2013). Une étude a également montré que des concentrations de 500 ng/L causent des effets néfastes sur le développement embryonnaire des variétés à tête de boule (Painter et al., 2009). En effet, les ISRS pourraient altérer l'appétit, le système immunitaire et reproductif et changer l'aspect comportemental des animaux et des organismes aquatiques (Feito et al., 2013). La toxicité de la VEN est présentée au [Tableau 1.6](#).

Tableau 1.6 Toxicité de la venlafaxine sur différents organismes aquatiques

Espèces	Effets	Concentrations	Références
Larves de tête de boule <i>Pimephales promelas</i>	Diminution de la performance d'évasion au prédateur	500 ng.L ⁻¹	(Painter et al., 2009)
Spoires de <i>P. setiferum</i>	Inhibition de la croissance	0,1 µg.L ⁻¹	(Feito et al., 2013)

1.2.2 Carbamazépine

La carbamazépine (CBZ) est la molécule de choix pour le traitement de la névralgie du trijumeau. C'est un principe actif très efficace pour l'épilepsie (Bertilsson, 1978). La [Figure 1.8](#) présente la structure de la carbamazépine.

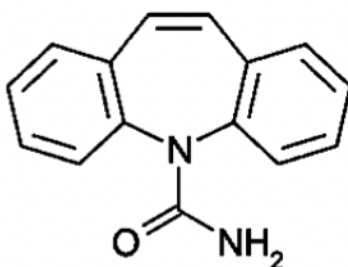


Figure 1.8 Structure de la carbamazépine (CBZ)

Cette molécule n'est pas persistante dans l'environnement, notamment l'eau de surface (2-3 jours). En effet, cette molécule absorbe les radiations UV et se transforme en d'autres dérivés. Différents autres processus naturels d'atténuation sont aussi pris en considération, tels que la biodégradation aérobie ou la sorption sur les sédiments, ou encore, par effet de dilution dans l'eau de surface (Hai et al., 2018). Des concentrations de 3,8 ng.L⁻¹, 1,78 ng.L⁻¹ et 0,2 ng.L⁻¹ ont été mesurées dans la rivière Yamaska, le fleuve Saint-Laurent et la rivière Rideau à Ottawa, respectivement (Segura et al., 2011).

Des études préliminaires ont montré que la CBZ peut se montrer inoffensive pour certaines algues, telles que *Selenastrum capricornutum* et *Ankistrodesmus braun* (Andreozzi, 2002). En revanche, une autre étude menée par (Ferrari et al., 2003) a démontré une écotoxicité aigue relativement limitée sur les bactéries, algues, crustacés et poissons ([Tableau 1.7](#)).

Tableau 1.7 Toxicité de la carbamazépine sur différents organismes aquatiques

Espèces	Effets	Concentrations (µg.L⁻¹)	Références
<i>V. fischeri</i>	Inhibition de la luminescence	81 (0,5 h)	(Ferrari et al., 2003)
<i>Daphnia magna</i>	Inhibition de la mobilité	13 (48 h)	
<i>C. dubia</i>		77 (48 h)	
<i>P. subcapitata</i>	Inhibition de la croissance	100 (96 h)	
Embryons et larves de <i>D. rerio</i>	Létalité	50 (7 jours)	

1.2.3 Anti-inflammatoires non stéroïdiens

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) sont présentés à la [Figure 1.9](#). Ils sont les plus étudiés et détectés à des concentrations pertinentes dans l'environnement, puisqu'ils sont en vente libre (Sillanpää & Vieno, 2014). Ils ont tous un effet commun qui est de contrer les manifestations de la réaction inflammatoire d'où leur propriété antalgique, antipyrétique et antiagrégant plaquettaire (Pillon, 2014).

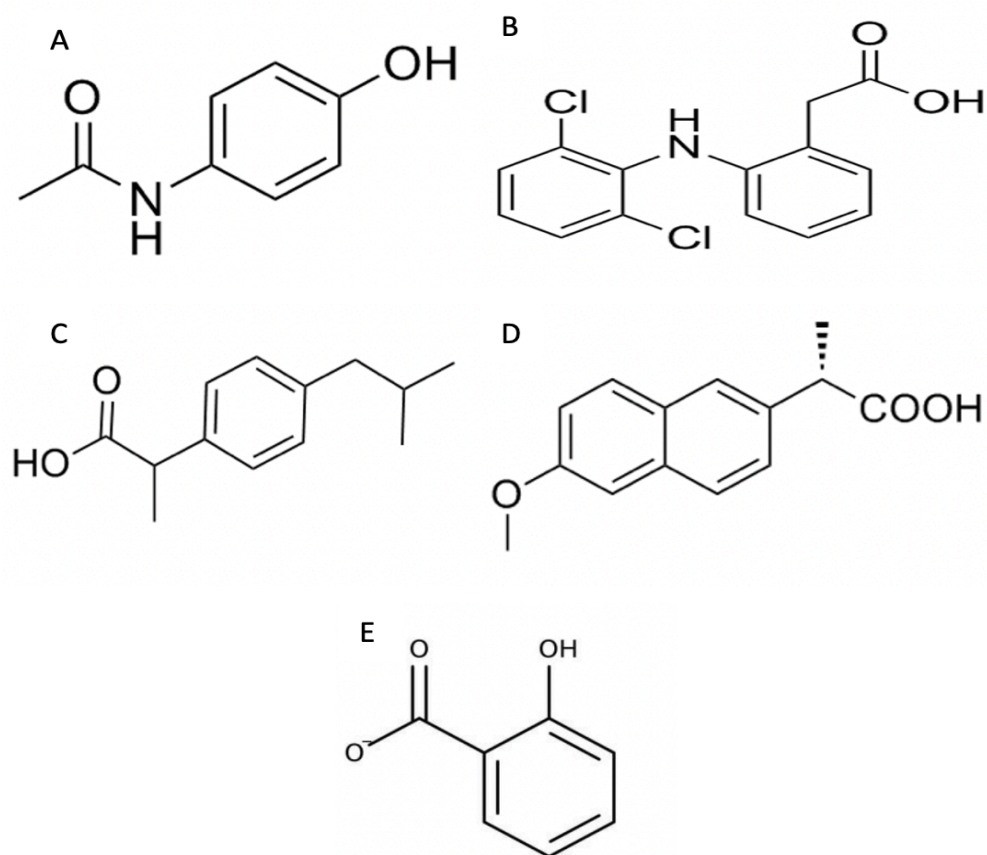


Figure 1.9 Structures de l'acétaminophène (ACE) (A), diclofénac (DIC) (B), ibuprofène (IBU) (C), naproxen (NAP) (D) et acide salicylique (ACS) (E)

Certaines études ont été réalisées afin de déterminer les concentrations de ces résidus dans l'eau de surface. Le [Tableau 1.8](#) résume les concentrations d'AINS mesurées dans différents pays.

Tableau 1.8 Concentrations des AINS dans l'eau de surface de certains pays

Pays	Concentrations (ng.L ⁻¹)					Références
	ACS	IBU	ACE	NAP	DIC	
Pologne	20	10	11-5000	21	69	(Migowska et al., 2012)
Slovénie	–	–	–	17-313	9-282	(Kosjek et al., 2005)
Costa-Rica	274	–	–	–	266	(Spongberg et al., 2011)

L'écotoxicité d'un seul AINS est considérée comme étant très faible, quasi absente, à moins de la présence d'un mélange de plusieurs anti-inflammatoires ou l'exposition chronique à des concentrations relativement élevées. Dans ces deux cas, une toxicité peut être observée chez les bactéries, algues, mollusque, crustacés et poissons (Cleuvers, 2004). Cependant, le diclofénac a été identifié comme l'anti-inflammatoire le plus toxique ([Tableau 1.9](#)), le naproxen et le Paracétamol (acétaminophène) en revanche ne présentent pratiquement aucune toxicité, toutefois ils produisent des métabolites plus toxiques que la molécule mère (Santos et al., 2010).

Tableau 1.9 Toxicité des AINS sur différents organismes aquatiques

Contaminants	Espèces	Effets	Concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Références
DIC	Truite arc en ciel (<i>Oncorhynchus</i>)	Modification cytologique de foie et des reins	1 (28 jours)	(Schwaiger et al., 2004)
	Truite brune (<i>Salmo trutta f.fario</i>)	Domages cytologiques Diminution des valeurs d'hématocrite	0,5 (21 jours)	(Hoeger et al., 2005)

1.2.4 Caféine

La molécule de caféine, représentée à la [Erreur! Source du renvoi introuvable.](#) est un alcaloïde qui appartient à la famille des méthylxanthine qu'on trouve dans les cafés, les thés, le chocolat, soda et éventuellement la médication. Selon certaines études 5% de la caféine ingérée est excrétée dans l'urine et finit dans les plans d'eau. La consommation moyenne de caféine à l'échelle mondiale est d'environ $70 \text{ mg.jr}^{-1}.\text{personne}^{-1}$. Il s'agit probablement de la drogue la plus consommée au monde en raison de son effet stimulant sur le système nerveux central, ainsi que l'amélioration de certains analgésiques (Buerge et al., 2003).

En raison de son utilisation intense, la caféine a été détectée dans les eaux usées, eaux de surface et eaux souterraines. Le [Tableau 1.10](#) présente quelques concentrations dans quelques rivières et lacs un peu partout dans le monde (Buerge et al., 2003).

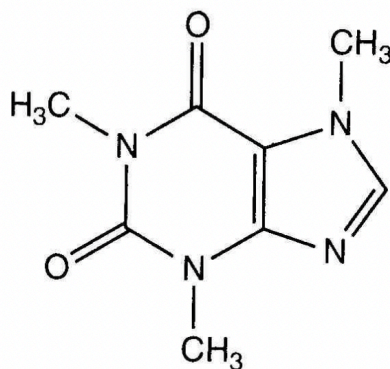


Figure 1.10 Structure de la caféine (CAF)

Tableau 1.10 Concentrations de caféine dans l'eau de surface de certains pays

Pays	Concentrations (ng.L ⁻¹)	Références
États-Unis	10-100	(Pereira et al., 1995)
Grèce	160	(Patsias & Papadopoulou-Mourkidou, 2000)
Allemagne	Jusqu'à 880	(Ternes et al., 2001)
Pays-Bas	Jusqu'à 171	(Hendriks et al., 1994)

Des études ont également évalué l'exposition des poissons à la caféine, notamment les effets sur le comportement, la génotoxicité, ainsi que la modification du comportement sur les larves. En effet, ces études ont démontré non seulement l'interférence de la caféine avec les mécanismes de biotransformation, mais également l'effet stimulant de celle-ci à faible dose et son effet contraire, diminution de l'activité locomotrice à des doses plus élevées (Tran et al., 2017). Des études intéressantes ont été publiées montrant que les seuils de toxicité de la caféine varient fortement d'une espèce à l'autre ([Tableau 1.11](#)) (Bruton et al., 2010).

Tableau 1.11 Toxicité de la caféine sur différents organismes aquatiques

Espèces	Effets	Concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Références
Grenouilles africaines	Changement au niveau de la croissance	0,11 (4 jours)	(Bruton et al., 2010)
	Létalité	0,27 (4 jours)	
Daphnies	Intoxication	$1,6 \times 10^5$ (1 jour)	
Mené à tête de boule	Changement de la croissance	7×10^4 (5 jours)	
	Létalité	$7,2 \times 10^5$ (5 jours)	

1.2.5 Produits de soins personnels

1.2.5.1 Triclosan (TCS)

La structure du triclosan (TCS) est présentée à la [Figure 1.11](#). Le TCS est incorporé dans une grande variété de produits ménagers et de soins personnels. Il s'agit d'un agent antibactérien synthétique à large spectre qu'on trouve dans le savon, le dentifrice, les déodorants et même dans les fibres textiles.

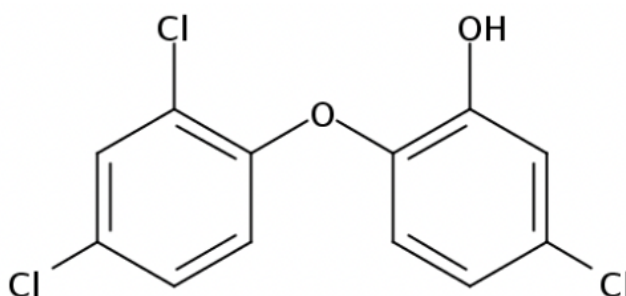


Figure 1.11 Structure du triclosan (TCS)

Le triclosan est connu pour ses propriétés biodégradables, photo instable et réactif vis-à-vis du chlore et de l'ozone. Il peut cependant se trouver dans tous les compartiments environnementaux,

notamment les stations d'épuration, les eaux naturelles et les sédiments et ce, sous sa forme initiale ou en métabolites plus toxiques et persistants (phénols chlorés après chloration, méthyltriclosan après méthylation biologique et dibenzodioxines chlorés après photo-oxydation) (Bedoux et al., 2012). Le [Tableau 1.12](#) illustre quelques concentrations trouvées dans des rivières et des lacs dans différents pays.

Tableau 1.12 Concentration des résidus de triclosan dans l'eau de surface de différents pays

Matrices	Pays	Concentrations	Références
Sédiments de lacs, de rivières et d'estuaires	Etats-Unis	9-37 ng.g ⁻¹	(Cantwell et al., 2009)
	Chine	12,2 ng.g ⁻¹	(Zhao et al., 2010)
	Europe	53 ng.g ⁻¹	(Singer et al., 2002)
		< 2 ng.g ⁻¹	(Lindström et al., 2002)
		0,4-13 ng.g ⁻¹	(Xie et al., 2008)
Eau de surface, de rivières et de lacs	Australie	3-75 ng.L ⁻¹	(Kookana et al., 2011)
	Canada	4-8 ng.L ⁻¹	(Hua et al., 2005)
	États-Unis	3,5-5,3 ng.L ⁻¹	(Kumar et al., 2010)
	Chine	10-100 ng.L ⁻¹	(Yu et al., 2011)
	Europe	58-138 ng.L ⁻¹	(Villaverde-de-Sáa et al., 2010)
26-105 ng.L ⁻¹		(Montes et al., 2009)	

Des études de toxicité ont été réalisées et ont montré que le TCS a tendance à se bioaccumuler dans la flore et la faune aquatique y compris les algues, les invertébrés et les poissons (Adolfsson-Erici et al., 2002; Capdevielle et al., 2008; Coogan & La Point, 2008). Les microalgues sont particulièrement sensibles au TCS à des concentrations d'environ 0.035 nM (Chen et al., 2009). Il a également été constaté que le TCS favorise la croissance des cyanobactéries par rapport aux algues. Ces bactéries à leur tour produisent des toxines qui affectent le zooplancton et, par la suite, menacent la survie des membres trophiques supérieurs (Bláha et al., 2009).

Une autre étude a démontré que le TCS inhibe significativement la croissance, ainsi que la reproduction, de certaines espèces aquatiques. Des effets néfastes dose-dépendants sont également observés chez *D. magna* et certains poissons (Orvos et al., 2002).

1.2.5.2 Parabènes

Les parabènes, tout comme le triclosan, sont des biocides utilisés comme conservateurs dans les produits cosmétiques, les aliments ainsi que les médicaments (Figure 1.12). Des études récentes ont pu présenter la toxicité aiguë et chronique des parabènes, de même de son activité oestrogénique agoniste et antagoniste ainsi que sa relation avec la résistance microbienne (Bolujoko et al., 2021).

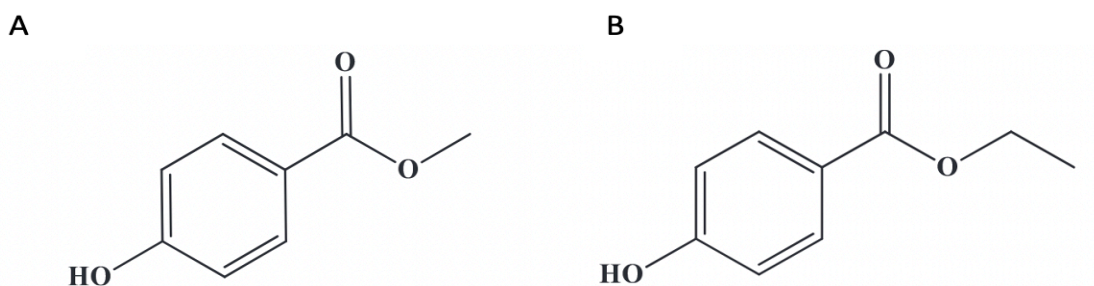


Figure 1.12 Structures du méthylparabène (MEP) (A) et du propylparabène (PRP) (B)

Les parabènes n'étaient pas considérés comme une menace pour la santé humaine et animale, car ils sont absorbés et par la suite sont convertis en un composé beaucoup moins toxique qui est l'acide p-hydroxy benzoïque (pHBA) par les carboxyesterases, une enzyme cutanée (Fransway et al., 2019). Cependant, récemment des études ont démontré que les parabènes sont bel et bien toxiques, et cette toxicité augmente avec la longueur de la chaîne alkyle ou la présence d'un cycle aromatique (Terasaki et al., 2015).

Un groupe de recherche (Nagar et al., 2020) a également démontré qu'une exposition aux parabènes notamment PRP et MEP pendant 72 h pourrait avoir un impact sur la croissance, la reproduction et le comportement des organismes tel que *Caenorhabditis elegans*. De plus, des signes de stress oxydatif et de perturbation endocrinienne ont aussi été observés.

Une autre étude a prouvé la létalité, l'effet d'inhibition de croissance et de la luminescence ou l'immobilisation chez *Daphnia Magna* (Fatta-Kassinou et al., 2010).

Plus encore, la présence simultanée de parabènes avec de longues chaînes alkyles et à cycles aromatiques est un autre facteur potentiel qui augmente la toxicité des parabènes (Lee et al.,

2018). En effet, les parabènes sont désormais connus pour leur activité oestrogénique, laquelle altère la fonction du système endocrinien (Figure 1.13) (Vo et al., 2011).



Figure 1.13 Effets toxiques des parabènes (Bolujoko et al., 2021)

Des mécanismes de résistance aux antimicrobiens sont maintenant mis en évidence. En effet, l'utilisation excessive et la présence des parabènes en quantité importante dans l'environnement (persistance 60 jours) ont entraîné le développement de mécanismes de résistance par les bactéries et champignons (Ben Maamar et al., 2020).

1.3 Performance des stations d'épuration dans l'élimination des PPSP

La performance des STEP pour l'élimination des PPSP a été discutée par (Blais et al., 2021). Le [Tableau 1.13](#) montre les valeurs médianes obtenues à partir des résultats compilés de plusieurs études menées à travers le monde.

Tableau 1.13 Rendements d'enlèvement des PPSP par les stations d'épuration

Classes thérapeutiques	Composés	Rendements médians d'enlèvement (%)*
Antibiotiques	Chloramphénicol	96,6%
	Chlortétracycline	100%
	Ciprofloxacine	66,0%
	Sufaméthazine	100%
	Sulfaméthoxazole	63,1%
	Tétracycline	69,3%
Antidépresseurs	Venlafaxine	4,9%
Anxiolytiques	Carbamazépine	6,7%
Anti-inflammatoires non stéroïdiens	Acétaminophène	99,5%
	Diclofénac	46,6%
	Ibuprofène	89,7%
	Naproxen	71,8%
	Acide salicylique	98,9%
Stimulants	Caféine	90,1%
Agents de préservation	Triclosan	84,9%
Cosmétiques	Méthylparabène	94,0%
	Propylparabène	91,9%

* Les rendements ont été calculés à partir d'une série de référence.

Selon le [Tableau 1.13](#), la performance épuratoire par les STEP conventionnels varie énormément selon les molécules. En effet, plusieurs PPSP sont très bien dégradés avec un pourcentage d'enlèvement médian supérieur à 90% allant même à 100% pour quelques composés. On cite le chloramphénicol, le méthylparabène, le propylparabène, l'acétaminophène, l'acide salicylique, la

caféine, la chlortétracycline et la sulfaméthazine avec une élimination totale de 100%. En revanche, on constate que certaines molécules résistent aux différents processus de dégradation avec un pourcentage d'enlèvement inférieur à 20%, telles que la venlafaxine et la carbamazépine avec des valeurs respectives de 4,9% et 6,7%. En ce qui concerne les autres composés, des efficacités médianes d'élimination se situant entre 46,6% et 89,7% ont été calculées.

En effet, dépendamment de la complexité structurale des composés et de la robustesse des liaisons chimiques présentes, ces deux paramètres contribuent à la stabilité de la molécule, ainsi que sa persistance dans l'environnement. Par conséquent, plus la molécule est stable, plus il est difficile de l'éliminer. Les stations d'épuration des eaux usées utilisent des techniques permettant de se débarrasser d'environ 50% des contaminants émergents. Cependant, des technologies plus avancées sont en cours de développement, telles que les procédés d'électro-oxydation et les bioréacteurs à membranes pour une meilleure efficacité de dégradation de ces molécules.

À partir de cette section, on peut constater la diversité de chaque composé. Ces différences au niveau des propriétés physicochimiques pourraient éventuellement poser un problème lors du choix des conditions d'analyses étant donné que celles-ci sont sélectionnées en fonction de la nature des contaminants.

1.4 Devenir des PPSP dans l'environnement

1.4.1 Dégradation abiotique

La dégradation abiotique se traduit par deux phénomènes naturels qui participent à la décomposition des résidus médicamenteux, soient la photolyse et l'hydrolyse. Il existe également la photolyse directe qui est déclenchée par la lumière solaire et la photolyse indirecte qui nécessite la présence d'oxydants dans le milieu, tels que les radicaux libres ou oxygène singulet. Ces composés sont générés par les matrices naturelles, notamment les matières organiques naturelles, les métaux de transition (fer) ou les ions (nitrates) qui permettent l'oxydation des contaminants.

Le processus d'hydrolyse, quant à lui, se produit en présence d'eau. C'est à ce moment que la molécule organique réagit avec une molécule H_2O . Cette réaction dépend fortement de la température, du pH et de la présence de certains catalyseurs qui peuvent jouer un rôle d'inhibiteur ou de stimulant.

Ce type de dégradation dépend de la composition du milieu, des conditions climatiques et de la nature de la molécule. Par exemple, le diclofénac est sujet à la photolyse, contrairement à la carbamazépine qui est très peu sensible au processus abiotique (Tableau 1.14) (Andreozzi et al., 2003).

Tableau 1.14 Persistance de certains PPSP dans l'environnement

Composés	Temps de demi-vie ($t_{1/2}$)	Composés	Temps de demi-vie ($t_{1/2}$)	Reference
Acétaminophène	35 h à 56 h	Naproxen	10 à 14 jours	(Andreozzi et al., 2003)
Diclofénac	5 jours	Sulfaméthoxazole	2 jours	
Ibuprofène	13 à 25 jours	Carbamazépine	100 jours	

1.4.2 Dégradation biotique

Les principaux acteurs dans les réactions biotiques (microbiennes) sont les enzymes, ce qui les rend plus spécifiques que les dégradations abiotiques (photo-oxydative et auto-oxydative). En effet, contrairement à celles-ci le processus biotique dépend non seulement de la diversité de la flore des sols et des eaux, mais également du type et des fonctions des organismes présents. Malgré ces différences la distinction entre les réactions abiotiques et biotiques reste complexe (Fatta-Kassinos et al., 2011).

1.4.3 Sorption sur la matière solide

Contrairement aux processus de dégradations biotiques et abiotiques, la sorption sur la matière solide n'entraîne pas la génération de métabolites à partir de la molécule d'origine, mais elle conduit à l'accumulation de ces résidus dans les sédiments. En effet, certains composés ont plus tendance à s'accumuler sur la partie particulaire du milieu naturel que de subir la dégradation. Cette accumulation dépend des caractéristiques physico-chimiques de la molécule dont le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}), le coefficient de partage carbone organique-eau (K_{oc}) ou des affinités électrochimiques (Lapworth et al., 2012).

1.5 Détermination des PPSP dans les échantillons environnementaux

1.5.1 Échantillonnage et conservation

Selon certaines études, un échantillonnage adéquat doit être effectué selon la structure du lac afin de couvrir toute la superficie, mais également il doit avoir la meilleure couverture climatique possible (Darricau et al., 2021; Hijosa-Valsero et al., 2010). Une répartition temporelle et spatiale des sites d'échantillonnage est donc nécessaire pour l'eau de surface et les sédiments.

Connu pour leur photosensibilité, les PPSP doivent être parfaitement conservés pour éviter leur photo-dégradation en utilisant des bouteilles en verre ambrés pour les échantillons liquides et du papier aluminium pour les prélèvements solides qui devraient être par la suite conservés à - 20°C (Köck-Schulmeyer et al., 2021; Minh et al., 2009).

Le devenir des PPSP dans l'environnement diffère d'un contaminant à un autre. Certains possèdent un temps de demi-vie long, d'autres ont une dégradation rapide, ce qui pourrait influencer leur accumulation dans les tissus animaux et, par la suite, leur toxicité.

1.5.2 Technique analytique

1.5.2.1 Prétraitement des échantillons

- ***Échantillon liquide***

Pendant l'extraction en phase solide, plusieurs types de cartouches peuvent être utilisées. Cependant, les cartouches Oasis HLB qui travaillent à pH neutre sont préférées étant donné leur composition chimique lipophile et hydrophile (divinylbenzene et N-vinylpyrrolidone). Cette caractéristique leur assure une fonction d'extraction énorme. Elle peut notamment extraire les composés acides, neutres et basiques indépendamment du pH de la solution (Gros et al., 2006).

D'autres types d'adsorbants peuvent être utilisés, tels que le C₁₈. Toutefois, avec ce type de matériau, un facteur très important doit être pris en considération, soit la nature des composés à analyser. Par exemple, un ajustement de pH est requis avant de commencer l'extraction (Gros et al., 2006). Selon certaines études pour pouvoir analyser des composés acides tels que les AINS, les échantillons doivent être acidifiés, car à pH neutre les analytes cibles existent dans leur forme ionisée et sont donc mal retenus par les adsorbants lipophiles (Marta-Sanchez et al., 2018;

Quintana & Reemtsma, 2004). De même, pour les composés neutres et basiques, les échantillons devront être ajustés à pH neutre et basique, respectivement (McKenzie et al., 2020).

D'autres cartouches existent mais sont moins utilisées. Par exemple, les cartouches StrataX ou Oasis MCX qui sont efficaces pour extraire les composés acides, neutres et basiques à bas pH. Cependant, pour une élution efficace un mélange de méthanol, ammoniac est nécessaire contrairement aux autres qui nécessitent juste du méthanol pur (Gros et al., 2006).

En outre, afin d'assurer une meilleure préparation du milieu, parfois l'ajout d'un agent chélatant est nécessaire comme pour le cas des ATB. L'acide éthylènediaminetétraacétique disodique (Na_2EDTA) est le plus utilisé car il empêche la liaison des composés avec les ions métalliques présents dans la solution (Tong et al., 2009; Yang et al., 2005).

En contrepartie, toutes ces cartouches devront être préconditionnées avant l'extraction, généralement avec du méthanol et de l'eau distillée acidifiée. Le [Tableau 1.15](#) illustre quelques études réalisées sur les différents groupes de contaminants ciblés par notre projet avec différents protocoles d'extraction.

Tableau 1.15 Différents protocoles d'extraction par SPE selon des études précédentes

Composés	Prétraitement	Cartouche	Solvant d'élution	Références
Méthylparabène Propylparabène	Acidifié pH 3 - acide phosphorique	Strata C18-E	Méthanol	(Marta-Sanchez et al., 2018)
Acétaminophène Diclofénac Ibuprofène Naproxen Acide salicylique Caféine Triclosan	Acidifié pH 2 - 2,5 HCl	Oasis HLB	Méthanol	(Quintana & Reemtsma, 2004)
Chlortétracycline Tétracycline Ciprofloxacine	Na ₂ EDTA 5% Acidifié pH < 3 H ₂ SO ₄ 40% pH 2,8 - HCl	Oasis HLB	Méthanol Méthanol/MTBE 1:9	(Tong et al., 2009; Yang et al., 2005)
Sufaméthazine Sulfaméthoxazole Chloramphénicol	Na ₂ EDTA 5% Acidifié pH 4 - HCl	Oasis HLB	Méthanol/MTBE 1:9	(Tong et al., 2009)
Venlafaxine Carbamazépine	Ajustement à pH neutre	Oasis HLB	Méthanol	(McKenzie et al., 2020)

- ***Échantillon solide (sédiment)***

En ce qui concerne les sédiments, il n'y a pas beaucoup d'études existantes (Ccanccapa-Cartagena et al., 2019; Díaz-Cruz & Barceló, 2005). Un traitement précédant la SPE est d'abord requis. En effet, un tampon d'extraction doit être ajouté. Il s'agit du McIlvaine-EDTA qui est composé essentiellement d'acide citrique, d'hydrogénophosphate disodique (Na₂HPO₄) et de l'acide éthylène diamine tétraacétique (Na₂EDTA). Le mélange doit être passé à l'extraction assistée par ultrasons. Cette méthode permet l'extraction des substances de n'importe quelle matrice vers une phase liquide appropriée en utilisant des ondes ultrasonores. Il s'agit d'une technique appliquée surtout pour l'extraction solide-liquide. Pour récupérer ensuite la phase liquide, la centrifugation est la meilleure des solutions car elle permet d'avoir un surnageant riche en composés qui peut être passé en SPE.

1.5.2.2 Instrument d'analyse

La méthode de choix pour l'analyse des PPSP est la chromatographie liquide (*liquid chromatography* – LC) associée à l'ionisation par électrospray (ESI) et la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS), donc le couplage de (LC-ESI-MS/MS), en raison de sa sélectivité, sa spécificité et sa polyvalence. Des études antérieures ont montré l'utilisation efficace de la chromatographie en phase gazeuse (GC) et le détecteur de MS pour certains composés. Cependant, le GC-MS ne peut être appliqué avec succès que pour un nombre limité de composés pharmaceutiques non polaires et volatils, contrairement aux produits pharmaceutiques polaires qui nécessitent une étape de dérivation longue et non reproductible, cette étape pourrait éventuellement diminuer la rétention des composés à analyser étant leur faible volatilité et leur propriété thermolabiles (Petrović et al., 2005). La méthode LC-ESI-MS/MS est de ce fait la plus appropriée, qui sera précédée par une extraction en phase en solide (SPE) pour la concentration des échantillons avant l'analyse.

Le système LC-ESI-MS/MS est composé d'une pompe LC Finnigan Surveyor équipée d'un système de gestion d'échantillons de 120 flacons et couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle TSQ Quantum Access (Thermo Scientific, Mississauga, ON, Canada) et une interface d'ionisation par électrospray qui sera réglée dans les deux modes positif (ESI+) et négatif (ESI-).

L'avantage de la combinaison MS/MS est qu'une séparation chromatographique complète n'est pas toujours nécessaire pour une détection sélective même s'il est conseillé d'avoir une bonne séparation chromatographique afin de diminuer au maximum l'effet de matrice qui peut générer une suppression des signaux d'analyte. Par conséquent, les colonnes de LC courtes sont souvent utilisées pour accélérer le temps d'analyse (Gros et al., 2006).

Comme phases mobiles, l'acétonitrile, le méthanol ou parfois un mélange des deux sont utilisés dépendamment des propriétés des composés et les classes pharmaceutiques étudiées. Une meilleure résolution des analytes et un temps de rétention plus court seront alors obtenus avec le mélange des deux produits (Sacher et al., 2001).

Encore mieux, afin d'améliorer encore plus la rétention des analytes dans la colonne et à la fois améliorer la sensibilité de la détection du MS, l'utilisation des modificateurs de phase mobile, les tampons et les acides à faibles concentrations sont largement conseillés tels que l'acétate d'ammonium, le formiate d'ammonium, la tri-n-butylamine (TrBA), l'acide formique et l'acide acétique. Cette concentration en revanche doit être impérativement entre 2 et 20 mM car des

concentrations plus élevées pourraient entraîner une diminution de l'intensité du signal (Sacher et al., 2001).

Les PPSP sont classés en deux groupes en fonction de leur sensibilité en mode d'ionisation positive et ionisation négative. Étant donné leur variabilité physico-chimique, l'utilisation de différentes phases mobiles est souvent nécessaire. En règle générale, les composés pharmaceutiques acides sont analysés en mode ionisation négative avec une utilisation de solvants organiques et de l'eau ultra pure ou de l'acétate d'ammonium aqueux, contrairement aux composés neutres et basiques qui sont analysés en mode ionisation positive et en utilisant des tampons ou des modificateurs de phase mobile à pH neutre et acide (Gros et al., 2006).

Pour confirmer la présence d'un composé dans les échantillons environnementaux lors de l'utilisation de LC-MS/MS, le spectromètre de masse devrait fonctionner en mode de surveillance de réaction multiple MRM, en effet, en minimum de deux transitions, la première pour l'identification et la deuxième pour la confirmation, entre les ions précurseurs (protoné $[M+H]^+$ ou déprotoné $[M-H]^-$ selon le fonctionnement en mode positif ou négatif respectivement) et les ions produits devraient être surveillés (un précurseur et deux fils) qui vient finalement à 4 points d'identification d'ionisation positive ou alors 5 points d'ionisation positive si deux ions précurseurs sont surveillés avec un ion produit pour chacun d'entre eux (*2002/657/CE: Décision de la Commission du 12 août 2002 portant modalités d'application de la directive 96/23/CE du Conseil en ce qui concerne les performances des méthodes d'analyse et l'interprétation des résultats (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE) [notifiée sous le numéro C(2002) 3044] (OJ L 221 17.08.2002, p. 8, ELI: <http://data.europa.eu/eli/dec/2002/657/oj>), 2002).*

En effet, l'utilisation d'une seule transition MRM peut engendrer une identification faussement positive, alors qu'une utilisation d'une deuxième transition pourrait corriger cette erreur, par conséquent, l'application de critères rigoureux de confirmation et d'identification en termes d'IP requis (deux transitions MRM) est essentielle pour garantir l'identification correcte des analytes cibles dans les échantillons environnementaux.

Parfois d'autres critères doivent néanmoins être considérés, tel le ratio MRM étant la relation entre les abondances des deux transitions ainsi que le temps de rétention t_R LC. Dans certains cas, les composés peuvent présenter une seule fragmentation comme les AINS, c'est alors qu'une seule transition pourrait être surveillée et la confirmation est effectuée en faisant correspondre le temps de rétention dans l'échantillon avec le temps de rétention obtenu dans une solution standard avec un décalage acceptable de $\pm 2,5\%$ pour considérer celui-ci comme suffisamment précis (Gros et al., 2006).

Un récapitulatif des diverses méthodes d'analyses LC-ESI-MS/MS réalisées est présenté au [Tableau 1.16](#).

Tableau 1.16 Méthodes d'analyses par LC/MS-MS/ESI selon les types de PPSP

Composés	Colonne LC	Phase mobile	ESI	MS/MS	Références
Méthylparabène Propylparabène	Kinetex C18	Eau ultra pure Acétonitrile/ méthanol (50 :50)	ESI (-)	Spectrométrie de masse en tandem triple quadripôle MRM Minimum deux transitions : une de détection et une de confirmation	(Marta- Sanchez et al., 2018)
Acétaminophène Diclofénac Ibuprofène Naproxene Acide salicylique Caféine Triclosan	Synergi Max-RP C12	0.1% acide formique dans l'eau Méthanol	ESI (+/-)	Spectrométrie de masse en tandem triple quadripôle MRM Une transition et une confirmation par t_R et ratio MRM	(Vanderford et al., 2003)
Chlortétracycline Tétracycline Ciprofloxacine	Kromasil 100 C18	Eau milli-Q avec 1% acide acétique pH 2.5 Acétonitrile	ESI (+)	Spectrométrie de masse en tandem triple quadripôle MRM Minimum deux transitions : une de détection et une de confirmation	(Reverté et al., 2003)
Sufaméthazine Sulfaméthoxazole Chloramphénicol	Eclipse XRD C18	0.1% acide formique + 5 mM d'acétate d'ammonium dans l'eau Méthanol	ESI (+/-)		(Tang et al., 2009)
Venlafaxine Carbamazépine	Zorbax Eclipse XDB-C8	Acétonitrile Eau + 0.1% acide formique	ESI (+)		(Ferrer & Thurman, 2012)

Seulement deux méthodes d'analyse sont rapportées dans la littérature, le [Tableau 1.17](#) présente les avantages et les inconvénients de chacune.

Tableau 1.17 Avantages et inconvénients des différentes méthodes d'analyses

	Chromatographie en phase gazeuse	Chromatographie liquide
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Très efficace pour les composés non polaires et volatils 	<ul style="list-style-type: none"> • Sélectivité • Spécificité • Polyvalence
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> • Nombre limité de composés • Étape de dérivation pour les composés polaires (cas de plusieurs PPSP) • Longue et onéreuse 	<ul style="list-style-type: none"> • Le rendement dépend largement des conditions d'analyses

2 CONTEXTE ET OBJECTIFS

2.1 Contexte de l'étude

Le lac Osisko était une source d'approvisionnement en eau potable aux habitants de Rouyn-Noranda jusqu'à 1936. Ce lac recevait les eaux usées provenant des parcs à déchets, de l'usine de smeltage et les résidus miniers de la mine Horne qui avaient contaminé les eaux du lac dont la qualité s'est grandement détériorée.

En 1971, les mines en collaboration avec la ville Noranda divisèrent le lac en trois compartiments, la partie Nord qui reçoit les eaux acides des mines, le centre reçoit les égouts de la ville et la partie Sud qui doit être récupérée pour des fins récréatives et qui est considérée comme étant la partie la plus naturelle du lac. À partir du moment où les digues ont été construites, l'apport en contaminants dans la partie du Sud a considérablement diminué.

Étant donné la position géographique privilégiée du lac, l'amélioration de son état de santé est devenue prioritaire. Effectivement, en 2008, la ville a mis en place un programme de protection des lacs visant à protéger ceux-ci en sensibilisant et responsabilisant tous les usagers du bassin versant.

Actuellement, en plus des eaux de drainage des mines et des parcs à résidus Quémont, la partie Nord du lac reçoit les eaux pluviales provenant du boulevard Saguenay, du terrain de golf et le trop-plein de certains regards d'égouts. La partie centrale accueille le trop-plein de la station de pompage P14 situé à proximité de la presqu'île du lac Osisko seulement durant les périodes de fortes pluies, la fonte des neiges et lors de la période de nettoyage du poste de pompage qui se fait en printemps. Les effluents de ces deux bassins rejoignent le ruisseau Osisko qui se déverse dans le lac Rouyn. En revanche, la partie Sud du lac, sur laquelle notre projet se focalise, reçoit occasionnellement en période de nettoyage ou en cas de bris d'équipement le trop-plein de la station de pompage P20 située en arrière de l'hôpital ([Figure 2.1](#)). Le bassin versant de cette partie est le plus urbanisé avec une population de 42 334 personnes, 47 résidences sur les rives, 4632 logements, 128 commerces et 107 établissements dans l'ensemble du bassin.

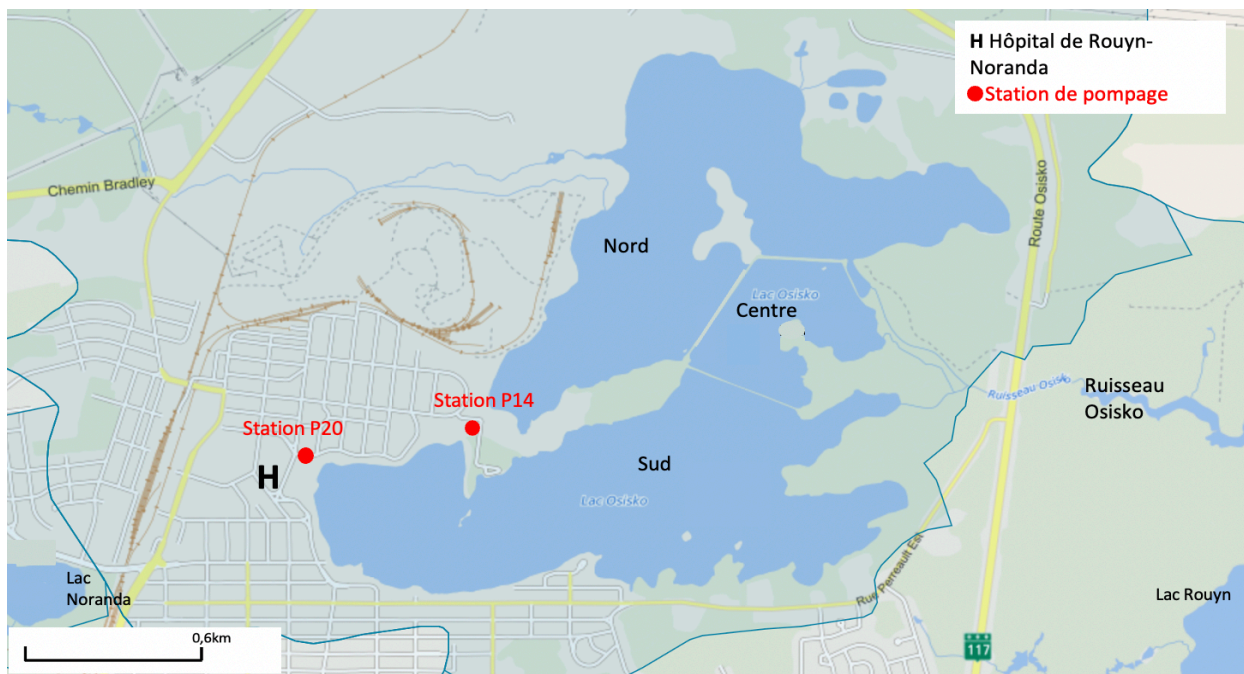


Figure 2.1 Lac Osisko situé dans la ville de Rouyn-Noranda (Québec, Canada)

2.2 Objectifs

L'objectif de ce projet visait à identifier et quantifier les produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) dans la partie Sud du lac Osisko par un criblage ciblé. Parmi les produits pharmaceutiques, six antibiotiques (chloramphénicol, chlortétracycline, ciprofloxacine, sulfaméthazine, sulfaméthoxazole, tétracycline), six antalgiques et anti-inflammatoires (acétaminophène, caféine, diclofénac, ibuprofène, naproxen, acide salicylique), un antidépresseur (venlafaxine) et un anxiolytique (carbamazépine) ont été quantifiés. Une évaluation quantitative de deux composés fréquemment utilisés dans les produits de soins personnels était également prévue, soit le méthylparabène et le propylparabène. Cette étude visait également à identifier la plus importante source de pollution des PPSP rejetés dans le lac.

Les critères de sélection des analytes étaient basés sur la littérature, les études antérieures qui ont procédé à l'analyse des contaminants émergents dans les matrices environnementales à travers le monde et la consommation des PPSP sur le marché mondial. En effet, certains des composés sélectionnés pour cette étude sont pertinents pour l'environnement comme l'ont rapporté des études précédentes. Finalement, la liste représente les classes des plus importants

produits pharmaceutiques prescrits pour la consommation humaine et animale, notamment les antibiotiques, anticonvulsivants, antidépresseurs, antihistaminiques, anti-inflammatoires, antihypertenseurs et bêtabloquants, de sorte que chaque groupe chimique est largement représenté, d'où le choix de 16 métabolites représentant les groupes pharmaceutiques les plus importants trouvés dans l'environnement.

Afin de pouvoir atteindre l'objectif principal, un plan de travail précis a été établi, lequel se résume en quatre points :

- Élaboration d'un plan d'échantillonnage permettant d'avoir une bonne représentation de la qualité des eaux et des sédiments dans l'ensemble de la partie Sud du lac Osisko;
- Échantillonner les eaux et les sédiments de la partie Sud du lac Osisko de manière à étudier la variabilité temporelle des PPSP dans cet environnement;
- Mettre au point une procédure de conservation des échantillons et une méthodologie d'extraction, de préconcentration et d'analyse des PPSP sélectionnés;
- Analyser les échantillons d'eau et de sédiments et interpréter les résultats afin de faire ressortir le niveau de contamination de la partie Sud du lac Osisko par les PPSP et les sources de contamination.

3 METHODOLOGIE

3.1 Échantillonnage

L'aire d'étude est localisée dans la ville de Rouyn-Noranda, située dans la région Abitibi-Témiscamingue, au Nord-Ouest de la province de Québec (Canada). Le lac Osisko est situé au centre de la ville et constitue un emplacement très privilégié.

La carte ci-dessous (voir [Figure 3.1](#)) représente la partie Sud du lac, sur laquelle se porte l'étude, ainsi que les différents sites d'échantillonnage des eaux de surface et des sédiments.

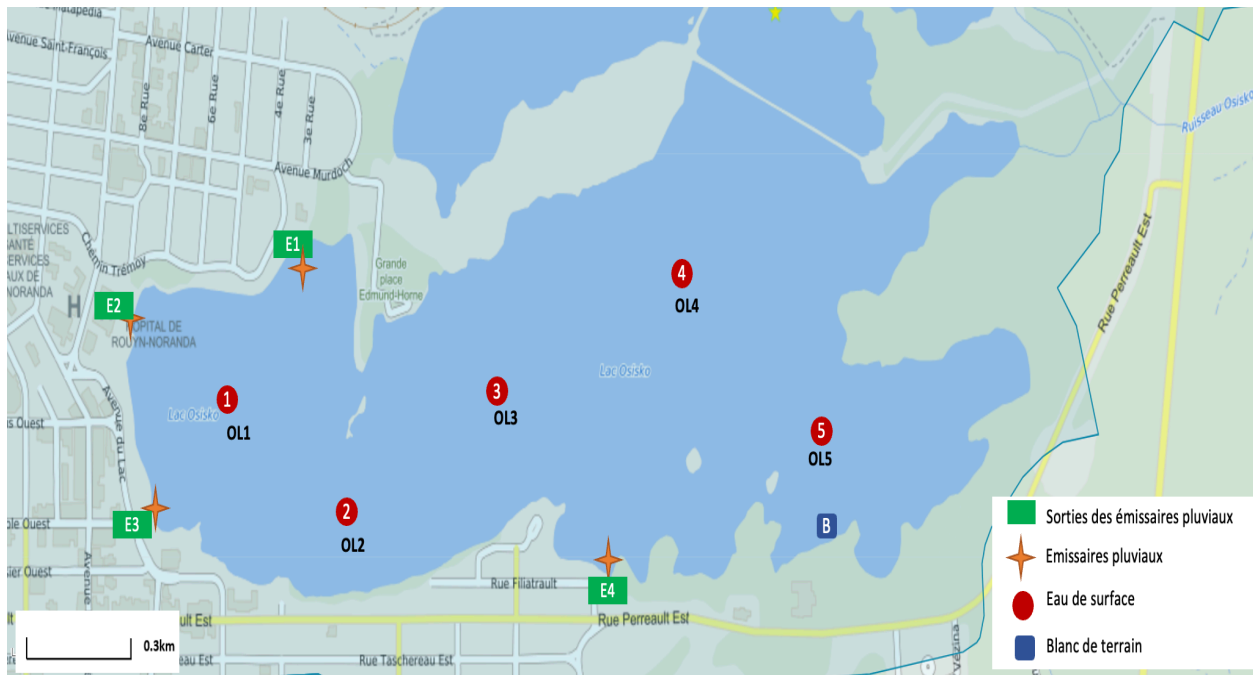


Figure 3.1 Plan d'échantillonnage de la partie Sud du lac Osisko

3.1.1 Échantillonnage de l'eau

Autour du lac, quatre **sorties d'émissaires pluviaux** (points orangés, notés **E1**, **E2**, **E3** et **E4** sur la [Figure 3.1](#)) sont présentes, lesquelles se déversent directement dans le bassin Sud du lac Osisko. Quatre échantillons ont donc été prélevés à deux mètres des sorties pour éviter les écoulements mal mélangés, ainsi qu'une forte turbidité. Les stations de prélèvement de l'**eau de**

surface (cinq points rouges, notés **OL1, OL2, OL3, OL4 et OL5**) sont réparties de manière régulière et équidistante pour couvrir toute la superficie du lac. Chaque station d'échantillonnage est placée tous les 500 m. Un **blanc de terrain** (point bleu, noté **B**) positionné un peu plus loin des sorties des émissaires a également été prélevé.

Quatre **campagnes d'échantillonnage (CEch) de l'eau** ont été menées sur quatre semaines pour obtenir une meilleure couverture des conditions météorologiques. À chaque fois, un GPS a été utilisé pour avoir le même emplacement de prélèvement. L'échantillonnage a été effectué pendant la saison sèche, en été (**mois d'août**), et à une température saisonnière alentour de 25°C.

Les échantillons ont été prélevés à l'aide d'un échantillonneur type vertical et des volumes de 3 L d'eau ont été collectés à chaque site. Des bouteilles en verre ambré ont été utilisées pour les échantillons d'eau qui ont été transportés au laboratoire dans des glacières à 4°C. Ces échantillons ont été filtrés sur des membranes en nylon de porosité 0,45 µm et ont ensuite été conservés à l'ombre à une température de 4°C (**Figure 3.2**).

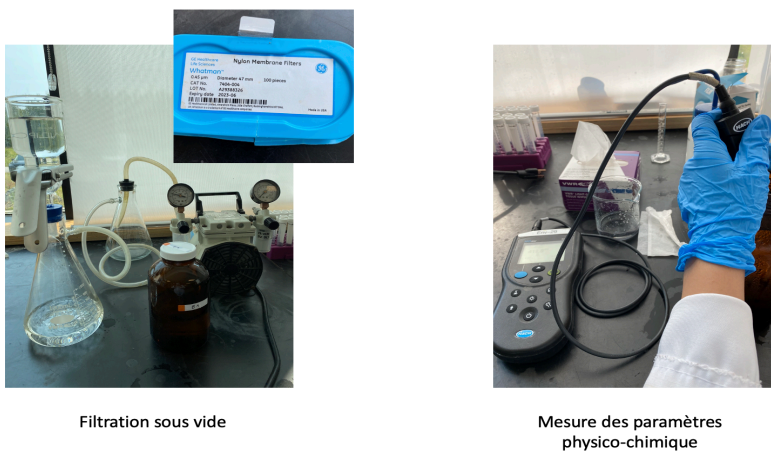


Figure 3.2 Traitement des échantillons au laboratoire après prélèvement

3.1.2 Échantillonnage des sédiments

Les prélèvements de sédiments ont été effectués aux mêmes endroits que l'eau de surface et les émissaires avec une seule campagne d'échantillonnage (**dix points**). Pour chaque site, une quantité d'environ trois kilogrammes de sédiments a été collectée. Les sédiments ont été prélevés à l'aide d'un carottier Rocket Corer (Québec, Canada). La [Figure 3.3](#) montre la procédure d'échantillonnage des sédiments et de l'eau de surface.



Figure 3.3 Procédure d'échantillonnage des sédiments et de l'eau de surface

Les échantillons de sédiments ont également été transportés au laboratoire dans des glacières et ont été tamisés avec un tamis de 2 mm de diamètre pour éliminer les gros débris et les organismes benthiques. Par la suite, ils ont été couverts avec du papier aluminium pour éviter la photo-dégradation et conservés au congélateur à -20°C. Des mesures de pH, de conductivité, de l'oxygène dissous et du potentiel d'oxydoréduction ont été réalisées sur chaque échantillon prélevé.

3.2 Méthodes d'analyses

Dans cette étude, les méthodes rapportées dans la littérature pour l'extraction, la préconcentration et l'analyse des composés organiques dans l'eau et dans les sédiments ont été adoptées et modifiées selon la liste des contaminants proposés. En effet, peu d'informations étaient disponibles sur la contamination historique du lac Osisko et aucune étude n'a été effectuée auparavant à la recherche de contaminants émergents. Cette étude a donc tenté de fournir le plus d'informations possible sur la contamination du lac et l'étendue de la pollution sur toute la superficie du lac.

3.2.1 Solutions standards et réactifs

Les 15 composés de PPSP (chloramphénicol, chlortétracycline, ciprofloxacine, sulfaméthazine, sulfaméthoxazole, tétracycline, acétaminophène, caféine, diclofénac, naproxen, acide salicylique, venlafaxine, carbamazépine, méthylparabène, propylparabène) ont une haute pureté (> 98%) et proviennent de Sigma-Aldrich (Oakville, Canada). L'ibuprofène a une pureté de 99% et a été fourni par Acros Organics (Montréal, Canada). Tous les étalons de recouvrement : méthylparabène D4, caféine D3 et sulfaméthoxazole D4 proviennent de CDN isotope avec une pureté > 98% tout comme les standards internes. Le méthanol de qualité chromatographique, l'acétonitrile, l'acétate d'ammonium et l'acide formique ont été achetés auprès de Fisher Scientific (Ottawa, ON, Canada). L'eau de qualité chromatographique est préparée au laboratoire à l'aide d'un système Milli-Q/Milli-RO Millipore (Milford, MA, USA). L'éthylène diamine tétraacétique provient de Sigma-Aldrich de pureté > 99.5%. L'acide acétique a été acheté chez Anachemia A VWR Company (Mississauga, Canada) avec une pureté > 99%.

Les résultats ont évidemment été corrigés dépendamment du pourcentage de récupération calculé de chaque méthode à partir des étalons de recouvrement caféine D3 et méthylparabène D4. Une valeur optimale de référence a été choisie pour avoir le coefficient de correction qui est multiplié ensuite par les concentrations brutes afin d'obtenir les concentrations finales selon les équations suivantes :

Équation 1 Calcul de la concentration finale du composé

$$C_{finale} = C_{brute} * Coefficient\ de\ correction$$

Équation 2 Calcul du facteur de correction

$$\text{Coefficient de correction} = \frac{\% \text{ de recouvrement de reference}}{\% \text{ de recouvrement au point de prelevement}}$$

Équation 3 : Calcul du pourcentage de récupération de la méthode

$$\% \text{ recouvrement} = \frac{m_{exp}}{m_{theorique}} * 100$$

3.2.2 Traitement des sédiments

Les échantillons de sédiments congelés ont d'abord été séchés à froid étant donné la thermolabilité des composés étudiés. Ils ont donc été lyophilisés (Dura-Dry™) (Figure 3.4) à -65°C et -45°C sous vide 50 à 100 mT pendant une semaine pour éliminer toute trace d'humidité. Ensuite, un tampon d'extraction McIlvaine a été préparé (McIlvaine, 1921). Ce tampon est composé d'acide citrique et de hydrogénophosphate de sodium (Na₂HPO₄) et est mélangé à un chélateur éthylène diamine tétraacétique (Na₂EDTA) pour minimiser les risques d'interférence et éliminer les métaux et tout autre produit pouvant affecter les analyses par la suite.



Figure 3.4 Lyophilisation des échantillons de sédiments

Par ailleurs, à 2 g de sédiments préalablement lyophilisés, une quantité de 15 mL du mélange MacIlvaine- Na_2EDTA , 10 mL d'eau distillée et 5 mL de Méthanol MeOH ont été ajoutés pour préparer les échantillons à l'extraction. Les échantillons ont été passés aux ultrasons (Cole-Parmer ultrasonic processor, Thermo Scientific, Mississauga, ON, Canada) pendant 30 min avant de les passer à la centrifugeuse (Sorvall RC 5C plus, Thermo Scientific, Mississauga, ON, Canada) à 6000 rpm pendant 6 min (Figure 3.5) Par la suite, le surnageant a été récupéré avec de l'eau distillée jusqu'à un volume de 250 mL. Ces échantillons ont subi par la suite les étapes d'extraction en phase solide et l'analyse par LC/MS-MS/ESI.



Sonicateur aux ultrasons



Centrifugeuse

Figure 3.5 Étapes de sonication et de centrifugation des sédiments

3.2.3 Extraction en phase solide

L'extraction des échantillons par SPE a été réalisée avec des cartouches HLB (3 cc, 60 mg) comme on peut le voir à la (Figure 3.6). Ces cartouches ont été preconditionnées avec 3 mL de méthanol concentré, suivi de 3 mL d'eau déminéralisée et 3 mL de HCl 0.01 M. Les échantillons ont par la suite été acidifiés. En effet, à 250 mL d'eau étaient ajoutés 2 ml HCl 0.5 M et deux étalons de recouvrement pour étudier le rendement de la méthode. Des volumes de 20 μL de méthylparabène D4 (1,23 ppm) et 25 μL d'un mélange de caféine D3-sulfaméthoxazole D4 (1 ppm) ont été additionnés. Les échantillons ont été bien mélangés avant de les passer au travers les cartouches à un débit de 2 gouttes par seconde.

Par la suite, les cartouches d'extraction ont été séchées sous vide pendant 10 min et elles ont été éluées avec 3 mL d'un mélange acétonitrile/méthanol (50:50). Les éluats ont été concentrés deux fois sous un léger courant d'azote. Ils ont été évaporés et récupérés avec 500 μ L d'un mélange eau/acétonitrile (85:15) pour les passer enfin à l'analyse par HPLC.

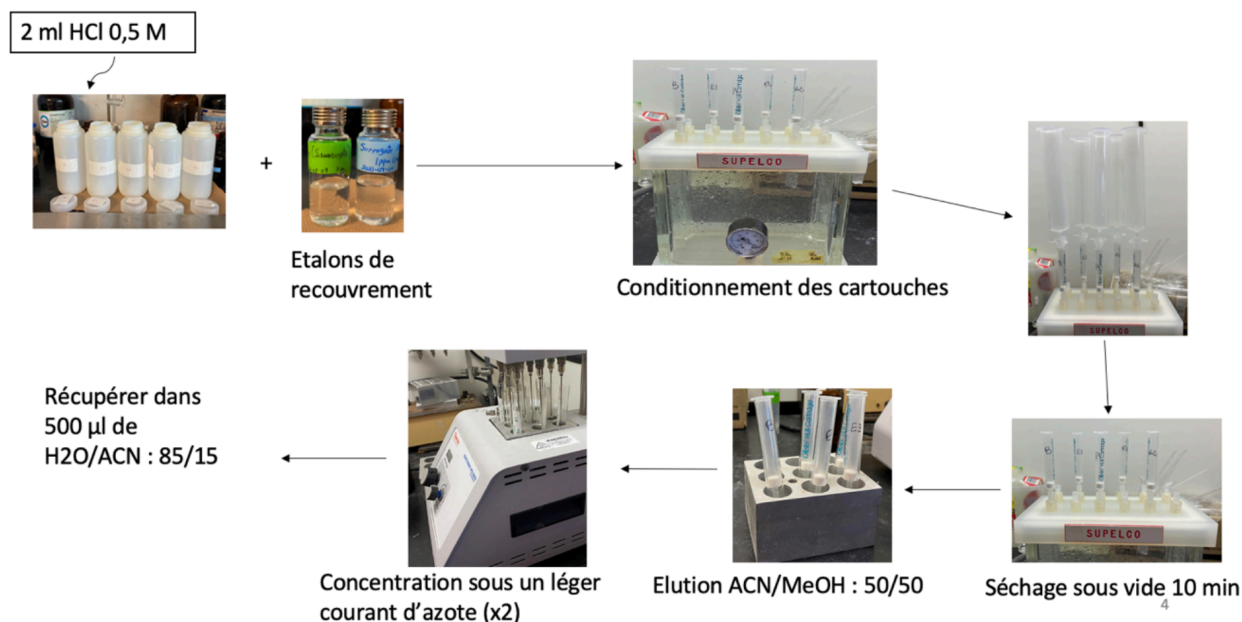


Figure 3.6 Étapes d'extraction en phase solide

3.2.4 Analyse par le LC/MS-MS en ionisation par électronébuliseur (ESI)

Le système LC-MS/MS était composé d'une pompe LC Finnigan Surveyor (Thermo Scientific, Mississauga, ON, Canada) équipée d'un système de gestion d'échantillons de 120 flacons. La pompe LC était couplée à un spectromètre de masse triple quadruple TSQ Quantum Access (Thermo Scientific, Mississauga, ON, Canada) et une interface d'ionisation par électronébuliseur.

En fonction des composés à analyser, deux méthodes de détection ont été adoptées dont les différences se portent essentiellement sur le type de colonne utilisée, la phase mobile et le mode d'ionisation pour avoir la meilleure affinité possible avec les produits ciblés.

En effet, un chromatographe liquide a été utilisé pour la quantification des antibiotiques, l'antidépresseur, l'anxiolytique, ainsi que la caféine. La séparation chromatographique a été effectuée par une colonne ACME C18 (3 μ m, 2,1 mm x 100 mm). Une phase mobile binaire

constituée de A (90% H₂O + 0,1% d'acide formique) et B (10% acétonitrile + 0,1% acide formique) a été appliquée avec le programme d'élution suivant : 0-1 min, 90% A ; 1-7 min, 10% A ; 7-16 min, 90% A. La température de la colonne a été gardée à une température de 40°C et un volume d'injection de 10 µL a été introduit à un débit de 0,3 mL/min. Un mode d'ionisation positif (ESI+) a été appliqué pour cette méthode (Figure 3.7).

En revanche, pour la détection des anti-inflammatoires non stéroïdiens et les produits de soins personnels, une autre méthode a été appliquée. Les composés ont été retenus avec une colonne Halo C18 (2,7 µm, 2,1 mm x 50 mm) et ont été élués avec une phase mobile binaire. Il s'agit d'un mélange de A (70% eau + 5 mM acétate d'ammonium) et B (30% méthanol + 5 mM acétate d'ammonium). Un gradient d'élution a été appliqué comme suit : 0 –5 min : 70% A ; 5 –12 min : 45% A ; 12 – 19 min : 8% A ; 19 – 26 min : 70% A. Une température de 35°C a été gardée pour la phase stationnaire. Un échantillon de 15 µL a été injecté à un débit de 0,2 mL/min dans un mode d'ionisation négatif (ESI-). Deux méthodes d'analyse (méthode 1 et méthode 2) ont été appliquées. Les détails pour chaque méthode liée aux composés analysés sont présentés à la Figure 3.7.

LC/MS-MS/ESI

Caféine, Carbamazépine, Venlafaxine, Sufaméthazine, Sulfaméthoxazole, Tétracycline, Chlorotétracycline, Ciprofloxacine, Chloramphénicol		Acide salicylique, Ibuprofène, Naproxène, Diclofenac, Acétaminophène, Triclosan, Méthylparabène, Propylparabène	
<p align="center">Méthode 1</p> <ul style="list-style-type: none"> • Phase stationnaire: ACME C18 (3µm, 2,1mm x 100mm) • Phase mobile: 90 % H₂O + 0,1 % acide formique 10 % ACN + 0,1 % acide formique • Gradient d'élution: 0 – 1 min : 90% H₂O 10% ACN 1 – 7 min : 10% H₂O 90% ACN 7 – 16 min : 90% H₂O 10% ACN • ESI + • Volume d'injection 10 µl • Débit = 0,3 ml/ min 		<p align="center">Méthode 2</p> <ul style="list-style-type: none"> • Phase stationnaire: Halo C18 (2,7µm, 2,1mm x 50mm) • Phase mobile : 70 % Eau 5mM acétate ammonium 30% Méthanol 5mM acétate ammonium • Gradient d'élution 0 –5 min : 70% H₂O 30% MeOH 5 –12 min: 45% H₂O 55% MeOH 12 – 19 min: 8% H₂O 92% MeOH 19 – 26 min: 70% H₂O 30% MeOH • ESI - • Volume d'injection 15 µl • Débit = 0,2 ml/min 	

Figure 3.7 Résumé des méthodes d'analyses adoptées

4 RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Limnologie du lac

Le [Tableau 4.1](#) présente les moyennes des mesures physicochimiques pour les 10 stations d'échantillonnages de l'eau de surface du lac pendant les quatre campagnes d'échantillonnage (CEch).

Tableau 4.1 Conditions des paramètres physico-chimiques lors de l'échantillonnage de l'eau de surface du lac Osisko

Paramètres	1 ^{er} CEch	2 ^e CEch	3 ^e CEch	4 ^e CEch	Moyenne
pH	8,3 ± 0,2	8,5 ± 0,3	8,7 ± 0,2	8,5 ± 0,2	8,5 ± 0,1
Conductivité (µS.cm ⁻¹)	258 ± 9	260 ± 7	298 ± 6	287 ± 4	276 ± 20
Oxygène dissous (mg.L ⁻¹)	10,0 ± 0,2	8,6 ± 0,3	8,3 ± 0,3	8,1 ± 0,3	8,7 ± 0,3
Potentiel d'oxydo-réduction (mV)	291 ± 42	395 ± 92	283 ± 12	355 ± 36	331 ± 57
Température (°C)	24	21	23	24	23 ± 2

Selon la méthode de classification utilisée par le réseau de surveillance volontaire des lacs du Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques (MELCC), le lac Osisko est en zone de transition oligo- mésotrophe. Cette classification est expliquée par la prolifération accrue des algues et des plantes aquatiques dans le lac découverte lors des campagnes d'échantillonnage et également confirmée par (Trudel et al., 2015). En effet, des plantes exotiques extrêmement envahissantes de type myriophylle à épis et l'élodée de Nutall (Ponton et Hare, 2013) ont été observées partout dans le lac, autant dans la couche supérieure que dans le littoral réduisant ainsi considérablement la transparence de l'eau (Figure 4.1).



Figure 4.1 **Plantes aquatiques observées au lac Osisko**

Les mesures de pH dans le lac Osisko sont élevées par rapport aux pH d'autres lacs qui se situent normalement entre 6 et 7,5 (Ponton et Hare, 2013). Cette valeur relativement haute influence fortement la diversité biologique et est expliquée par la consommation du CO₂ par les plantes aquatiques identifiées précédemment. Au niveau de certaines stations d'échantillonnage, un pH supérieur à 9 a été mesuré. Selon le MELCC, un pH aussi élevé dépasse la limite supérieure des critères pour la protection de la vie aquatique et pour la baignade étant donné le risque d'irritation des yeux.

La consommation de l'oxygène dissous (OD) peut être attribuée au phénomène d'autoépuration qui par des processus biologiques, physiques et chimiques permet à l'écosystème de retrouver son état originel. En revanche, une augmentation peut être due à une densité accrue de plantes aquatiques résultant en une activité photosynthétique accrue (Hannan et al., 1979; Mishra et Yadav, 1978). Le potentiel d'oxydo-réduction (POR) mesure la capacité d'un lac à se nettoyer, plus sa valeur est élevée plus le lac est en bonne santé. Cependant, le POR dépend de la quantité d'OD dans l'eau. En effet, une faible valeur de ces paramètres est signe d'accumulation de matières mortes qui ne peuvent pas être éliminées ou décomposées (Maréchal, 2020) .

L'étude de l'OD, ainsi que du POR, est importante pour avoir une idée sur l'état de santé du lac. Certes, une valeur moyenne de POR de 331 mV (300-500 mV) et d'OD de 8,7 (supérieur à 5 mg/L) est un bon pronostic sur l'état du lac Osisko. Ceci montre la capacité de celui-ci à se

nettoyer et à décomposer les déchets. Effectivement, plus il y a d'oxygène plus les bactéries décomposent les tissus morts et les contaminants. Cela permet d'éviter l'accumulation et la persistance de ces contaminants susceptibles d'affecter la flore aquatique.

La conductivité permet d'estimer les concentrations des électrolytes dépendamment de la température qui à leur tour reflète la fertilité relative du lac (Smith, 1962). Sa valeur varie généralement entre 0 et 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dans les lacs et les cours d'eau, mais peut aussi atteindre 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dans les grands fleuves. Au niveau du lac Osisko une conductivité moyenne de 276 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a été mesurée pouvant atteindre dans certains sites une valeur de 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ce qui pourrait indiquer la présence d'une source de pollution qui pourrait être le déversement des eaux usées ou de sels de déglacage. Mise à part l'activité humaine, la nature géologique des roches du bassin versant pourrait augmenter la quantité d'électrolytes dissous dans l'eau.

4.2 Contamination de l'eau de surface en PPSP

À partir des analyses des trois campagnes d'échantillonnage effectuées, les résultats montrent la présence de 11 composés différents, dont huit sont mentionnés dans la liste préalablement établie et trois nouveaux contaminants ([Tableau 4.2](#)). Il s'agit de l'acridine, un produit de dégradation de la carbamazépine, l'acide anthranilique, un acide aminé largement utilisé dans la production des teintures, les parfums et plusieurs composés pharmaceutiques notamment les diurétiques de l'anse et l'éthylparabène. Les concentrations détectées sont de l'ordre de ng/L. Avec la méthode 1 expliquée précédemment, les composés suivants ont été détectés : caféine, ciprofloxacine, carbamazépine, venlafaxine, acridine, acide anthranilique. Cependant, la méthode 2 a permis la quantification de l'acide salicylique, naproxen, méthylparabène, éthylparabène et propylparabène.

Tableau 4.2 Liste des contaminants étudiés

Catégories	Composés	Méthode No.	Note
Antibiotiques	Chloramphénicol	1	Non détecté
	Chlortétracycline	1	Non détecté
	Ciprofloxacine	1	
	Sulfaméthazine	1	Non détecté
	Sulfaméthoxazole	1	Non détecté
	Tétracycline	1	Non détecté
Antalgiques et anti-inflammatoires	Acétaminophène	1	Non détecté
	Caféine	1	
	Diclofénac	1	Non détecté
	Ibuprofène	2	Non détecté
	Naproxen	2	
	Acide salicylique	2	
Antidépresseurs	Venlafaxine	1	
Anxiolytiques	Carbamazépine	1	
	Acridine	1	Nouveau
Produits de soins personnels	Acide anthranilique	1	Nouveau
	Méthylparabène	2	
	Propylparabène	2	
	Éthylparabène	2	Nouveau

Les conditions de détection utilisées dans la présente étude sont décrites au [Tableau 4.3](#). En effet, des étalons ont été injectés et comparés aux composés sur la base du temps de rétention T_R , la masse exacte et la fragmentation. Le [Tableau 4.3](#) empile le temps de rétention et les masses exactes de tous les composés étudiés, ainsi que la masse exacte de tous les ions fragmentaires obtenus par MS-MS, ainsi que l'énergie de collision appliquée pour la fragmentation.

Cinq composés ont été détectés de manière plus sensible en mode ion négatif et six en mode ion positif avec un seul fragment d'ion obtenu pour tous les composés. Il n'y avait aucun composé

impliqué dans des cas de molécules isobares (composants avec une composition chimique différente, mais la même masse nominale) ou isomères (composants ayant la même composition élémentaire donc la même masse exacte, mais des différences de structure chimique). Il était alors facile de distinguer et d'identifier les analytes par les différents temps de rétention et les ions fragmentaires obtenus.

Tableau 4.3 Paramètres d'identification des contaminants

Composés	T _R (min)	Ions précurseurs (m/z)	Energie de collision (eV)	Ions produits (m/z)
Caféine	2,99	195,100	22	138,100
Acridine	4,55	180,050	34	152,030
Acide anthranilique	5,38	138,080	11	120,000
Ciprofloxacine	6,00	332,100	19	288,100
Carbamazépine	7,26	237,020	22	194,040
Venlafaxine	6,72	278,100	25	121,100
Acide salicylique	0,72	137,200	15	93,100
Méthylparabène	3,16	151,200	19	92,100
Naproxen	5,24	229,200	14	170,100
Éthylparabène	7,76	165,200	21	92,100
Propylparabène	11,07	179,200	22	92,200

4.2.1 Évaluation de l'état de contamination du lac Osisko

Les composés ciblés sont divisés en cinq groupes : (1) l'antibiotique, (2) l'antalgiques et l'anti-inflammatoires, (3) l'antidépresseur, (4) l'anxiolytique et (5) les produits de soins personnels. Les [Tableaux 4.4 à 4.8](#) présentent les concentrations des composés de chaque groupe dans les 10 stations de prélèvement pendant les trois campagnes d'échantillonnages, les résultats de la quatrième campagne n'étaient pas encore disponibles. Ces premières analyses ont été effectuées environ un mois après l'échantillonnage.

Des valeurs généralement plus élevées ont été mesurées au niveau des émissaires pluviaux. Cela pourrait impliquer que les sorties des émissaires constituent une source de pollution

majeure. Certains composés tels que l'acridine, l'acide salicylique, le naproxen, l'éthylparabène ou encore la ciprofloxacine reflètent mieux cette répartition avec les pics de concentrations observés.

4.2.1.1 Antibiotiques

Parmi les six antibiotiques suivis, seulement la ciprofloxacine a été détectée, les cinq autres composés se retrouvent sous la limite de détection. Les concentrations de ciprofloxacine dans 10 stations de prélèvement sont présentées au [Tableau 4.4](#) et varient de 2 à 42 ng.L⁻¹. Les points E1 et E2 sont les deux sites qui ont la concentration de ciprofloxacine la plus élevée. Ces résultats sont similaires avec les concentrations reportées dans les littératures par exemple 36 ng.L⁻¹ dans la rivière Vantaa en Finlande (Härkki et al., 2007) et de 0.6 ng.L⁻¹ jusqu'à 119 ng.L⁻¹ dans la rivière Atibaia au Brésil (Locatelli et al., 2011).

Tableau 4.4 Concentrations (ng.L⁻¹) de l'antibiotique ciprofloxacine mesurées dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

Échantillonnages	Points d'échantillonnage									
	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
1 ^{er} CEch	15	42	40	12	20	13	18	7	5	8
2 ^e CEch	9	4	3	8	3	7	6	6	5	4
3 ^e CEch	4	3	4	3	7	5	4	3	2	2
Moyenne	9	16	16	8	10	8	9	5	4	5
Écart-type	6	22	21	5	9	4	8	2	2	3

LOD de la ciprofloxacine égale 4 ng.L⁻¹.

La répartition des concentrations n'est pas uniforme tout au long du lac, les concentrations dans les sorties d'émissaires pluviaux ont une tendance à être plus concentrée dans les sites de l'eau de surface.

4.2.1.2 Antalgiques et anti-inflammatoires

Trois composés ont été détectés dans le groupe des antalgiques et anti-inflammatoires. Les résultats sont présentés au [Tableau 4.5](#). C'est surtout la caféine et l'acide salicylique qui ont été mesurées à des concentrations élevées avec des valeurs qui varient de 51 ng.L⁻¹ à 463 ng.L⁻¹ et de 11 ng.L⁻¹ à 244 ng.L⁻¹, respectivement. Les concentrations de naproxen, cependant, étaient relativement faibles, soient entre 3 ng.L⁻¹ et 20 ng.L⁻¹. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature : jusqu'à 100 ng.L⁻¹ aux États-Unis (Pereira et al., 1995) pour la caféine, une concentration jusqu'à 20 ng.L⁻¹ en Pologne (Migowska et al. 2012) et 274 ng.L⁻¹ au Costa-Rica (Spongberg et al., 2011) pour l'acide salicylique et une valeur de 21 ng.L⁻¹ en Pologne (Migowska et al. 2012) pour le naproxen.

Tableau 4.5 Concentrations (ng.L⁻¹) des antalgiques et anti-inflammatoires mesurées dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

Échantillon.	Points d'échantillonnage									
	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
Caféine										
1 ^{er} CEch	87	118	91	124	109	319	71	78	74	310
2 ^e CEch	51	74	57	39	56	54	77	65	78	81
3 ^e CEch	116	332	271	193	124	347	184	166	463	110
Moyenne	85	175	140	119	96	240	111	103	205	167
Écart-type	33	138	115	77	36	162	64	55	223	125
Naproxen										
1 ^{er} CEch	5	6	10	10	5	4	<LOD	3	<LOD	3
2 ^e CEch	<LOD	7	20	11	9	4	4	4	3	<LOD
3 ^e CEch	<LOD	4	6	4	<LOD	<LOD	<LOD	5	4	5
Moyenne	2	6	12	8	5	3	1	4	2	3
Écart-type	3	2	7	4	5	2	2	1	2	3
Acide salicylique										
1 ^{er} CEch	24	22	24	45	22	21	50	24	18	17
2 ^e CEch	16	43	95	30	46	20	11	20	21	18
3 ^e CEch	38	<LOD	37	244	68	34	55	45	53	27
Moyenne	26	22	52	106	45	25	39	30	31	21
Écart-type	11	22	38	119	23	8	24	13	19	6

LOD de la caféine et naproxen est 2 ng.L⁻¹ et de l'acide salicylique est 4 ng.L⁻¹.

Les concentrations les plus élevées pour la caféine ont été observées au niveau de E1 et OL1 qui est considérée proche des émissaires et entouré par ceux-ci. Au niveau de l'émissaire E3, est détectée la concentration la plus élevée d'acide salicylique. En outre, des concentrations anormalement élevées ont été détectées dans certains échantillons par rapport à d'autres. En effet, pour la caféine, des valeurs de 319 ng.L⁻¹ et 310 ng.L⁻¹ ont été déterminées pour les sites OL1 et OL5 respectivement, tandis qu'au niveau des autres stations, elles sont beaucoup plus faibles (71 ng.L⁻¹ pour OL2).

4.2.1.3 Antidépresseurs

La venlafaxine a été suivie comme molécule représentative du groupe antidépresseur. Les concentrations de ce composé sont présentées au [Tableau 4.6](#). Dans quelques cas, comme les points B – 3^e CEch, E3 - 3^e CEch et OL1-1^{er} CEch, la venlafaxine n'a pas été détectée. Cependant, des valeurs pouvant atteindre 26 ng.L⁻¹ ont été déterminées. Les concentrations de venlafaxine ne diffèrent pas énormément d'un site à un autre, tel que cela a été observé auparavant avec la caféine et l'acide salicylique. Toutefois, des valeurs plus élevées au niveau des émissaires ont tout de même été détectées. En effet, une valeur moyenne de 16 ng.L⁻¹ est établie au niveau de E1 et E2, une concentration assez élevée est aussi observée pour le site OL2. Ceci pourrait s'expliquer par la proximité de ces stations par rapport aux émissaires.

Tableau 4.6 Concentrations (ng.L⁻¹) de l'antidépresseur venlafaxine mesurées dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

Échantillonnages	Points d'échantillonnage									
	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
1 ^{er} CEch	13	14	19	18	18	<LOD*	14	9	10	14
2 ^e CEch	12	15	13	13	11	23	26	11	12	23
3 ^e CEch	<LOD	18	16	<LOD	9	15	11	18	15	19
Moyenne	8	16	16	10	13	13	17	13	12	19
Écart-type	7	2	3	9	5	12	8	5	3	5

LOD de la venlafaxine est 2 ng.L⁻¹.

4.2.1.4 Anxiolytiques

La carbamazépine représente le groupe des anxiolytiques, tandis que l'acridine est un sous-produit de dégradation de la carbamazépine.

Les concentrations de carbamazépine sont uniformes et faibles dans tous les sites de prélèvement, elle varie entre 2 ng.L⁻¹ et 4 ng.L⁻¹. Ces valeurs sont semblables aux résultats trouvés dans quelques études effectuées précédemment dans le monde. Effectivement, des valeurs de 3,8 ng.L⁻¹, 1,78 ng.L⁻¹ et 0,2 ng.L⁻¹ ont été quantifiées dans les rivières Yamaska, le fleuve Saint-Laurent et la rivière Rideau à Ottawa, respectivement (Segura et al., 2011). Pour l'acridine, les concentrations détectées varient entre 2 ng.L⁻¹ et 15 ng.L⁻¹ et sont plus élevées que les concentrations de carbamazépine.

Il existe une corrélation entre les concentrations de l'acridine et celles de la carbamazépine qui évolue conjointement. Cette relation est rationnelle puisque l'acridine constitue un produit de dégradation de la carbamazépine.

Tableau 4.7 Concentrations (ng.L⁻¹) de l'anxiolytique venlafaxine et de son sous-produit de dégradation, l'acridine, mesurées dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

Échantillonnages	Points d'échantillonnage									
	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
Carbamazépine										
1 ^{er} CEch	3	3	2	2	3	3	3	2	3	2
2 ^e CEch	3	2	2	4	2	3	3	2	3	3
3 ^e CEch	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3
Moyenne	3	2	2	3	3	3	3	2	3	3
Écart-type	0	1	1	1	1	0	0	1	0	1
Acridine										
1 ^{er} CEch	4	4	2	3	15	7	4	3	4	5
2 ^e CEch	4	4	2	2	2	3	3	4	3	5
3 ^e CEch	7	5	5	4	6	6	5	3	6	4
Moyenne	5	4	3	3	8	5	4	3	4	5
Écart-type	2	1	2	1	7	2	1	1	2	1

LOD de l'acridine et carbamazépine égale à 2 ng.L⁻¹.

4.2.1.5 Produits de soins personnels

Dans la catégorie de produits de soins personnels, quatre composés ont été décelés. Le [Tableau 4.8](#) illustre les concentrations détectées dans le lac pour l'acide anthranilique, méthylparabène, propylparabène et éthylparabène. Les concentrations pour l'acide anthranilique varient de 12 ng.L⁻¹ en E3 et 112 ng.L⁻¹ en E2. En ce qui concerne le méthylparabène, propylparabène et l'éthylparabène, les concentrations diminuent considérablement par rapport à celles de l'acide anthranilique avec des valeurs entre 2 ng.L⁻¹ et 49 ng.L⁻¹, 3 ng.L⁻¹ et 27 ng.L⁻¹ et 3 ng.L⁻¹ et 83 ng.L⁻¹, respectivement. Des concentrations anormalement élevées ont été notées lors de la 3^e CEch, cette instabilité sera expliquée par la suite dans la [section 4.2.2](#).

Tableau 4.8 Concentrations (ng.L⁻¹) de parabènes et de l'acide anthranilique mesurées dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

Échantillonnages	Points d'échantillonnage									
	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
Acide anthranilique										
1 ^{er} CEch	35	30	25	27	24	34	15	26	33	23
2 ^e CEch	40	35	26	12	15	38	30	44	46	35
3 ^e CEch	66	63	112	61	65	69	56	71	83	52
Moyenne	47	43	54	33	35	47	34	47	54	37
Écart-type	17	18	50	25	27	19	21	23	26	15
Méthylparabène										
1 ^{er} CEch	4	5	49	13	<LOD	31	3	2	29	4
2 ^e CEch	2	3	3	<LOD	2	3	2	1	2	1
3 ^e CEch	<LOD	10	<LOD	<LOD	6	3	3	6	3	4
Moyenne	2	6	17	4	3	12	3	3	11	3
Écart-type	2	4	27	8	3	16	1	3	15	2
Propylparabène										
1 ^{er} CEch	3	5	5	5	3	6	5	<LOD	4	3
2 ^e CEch	3	4	6	9	6	3	4	4	3	7
3 ^e CEch	5	27	9	19	12	7	9	7	8	20
Moyenne	4	12	7	11	7	5	6	4	5	10
Écart-type	1	13	2	7	5	2	3	4	3	9
Éthylparabène										
1 ^{er} CEch	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD
2 ^e CEch	2	5	10	<LOD	5	3	3	4	3	4
3 ^e CEch	4	40	18	83	34	17	14	4	9	39
Moyenne	2	15	9	28	13	7	6	3	5	14
Écart-type	2	22	9	48	18	9	7	2	3	21

LOD des parabènes est 2 ng.L⁻¹ et de l'acide anthranilique est 4 ng.L⁻¹.

Il n'existe pas une grande variation de concentrations entre les différents points de prélèvement. Cependant, des pics sont observés dans certains sites. En effet, quelques concentrations anormales sont détectées, comme pour le méthylparabène quantifié en E2 avec une concentration de 50 ng.L⁻¹ et de 5 ng.L⁻¹ au niveau de l'émissaire E1 juste à côté, de même pour l'Éthylparabène où l'observation de concentrations incohérentes est notée. En effet, l'analyte n'a pu être détecté qu'en OL4 lors du premier échantillonnage, quoique lors du deuxième échantillonnage, le composé a été détecté dans presque tous les sites de prélèvement.

En conclusion, les concentrations observées se répartissent de manière très hétérogène tout au long du lac Osisko. Des pics de concentrations ont été détectés surtout au niveau des rives, ceci montre la présence de sources de pollution ponctuelles qui entraînent l'apport des PPSP dans les eaux de surface qui pourraient être via le ruissellement, ou encore des débordements des regards qui entourent le lac.

4.2.2 Comparaison entre les campagnes d'échantillonnage

Afin d'étudier la variation temporelle et l'évolution spatiale des PPSP lors des trois campagnes d'échantillonnage, une comparaison des concentrations a été effectuée et des courbes ont été dressées pour mieux voir les différences entre la première, la deuxième et la troisième campagnes d'échantillonnage (Figure 4.2 à Figure 4.5).

Un très léger changement de concentrations est observé entre les trois campagnes d'échantillonnages. Cette variabilité insignifiante concerne quasiment tous les sites de prélèvement et presque tous les composés détectés notamment l'acridine, la ciprofloxacine, le naproxen, ou encore le propylparabène. Cependant, pour quelques analytes, des différences importantes sont notées telles que pour la caféine. En effet, des concentrations beaucoup plus élevées ont été obtenues lors du troisième échantillonnage en OL4 et au niveau des émissaires E1, E2 et E3. Les écarts sont encadrés en rouge. En effet, une concentration de 332 ng.L⁻¹ a été mesurée en E1 lors du troisième échantillonnage, tandis qu'une valeur de 74 ng.L⁻¹ a été déterminée lors du deuxième échantillonnage, de même pour l'émissaire E2 et l'émissaire E3.

Un autre composé, l'acide salicylique, présente un écart également remarquable. Une concentration de 244 ng.L⁻¹ en E3 au niveau du troisième échantillonnage a été décelée, alors que des valeurs de 45 ng.L⁻¹ et 30 ng.L⁻¹ ont été notées lors de la première et deuxième campagnes, respectivement. Il est possible de voir une évolution semblable au niveau des autres sites de prélèvement.

Mise à part les valeurs plus ou moins stables entre le premier échantillonnage et le deuxième, l'élévation de la concentration de certains composés au troisième échantillonnage et essentiellement au niveau des émissaires pourrait confirmer, comme expliquée auparavant, d'une part, l'importance des émissaires dans la contamination du lac et, d'autre part, l'existence d'un évènement de pollution après la deuxième campagne surtout que la caféine représente un signe d'une contamination récente. Les précipitations pourraient avoir un effet sur les concentrations au fil du temps. Cependant, la certitude de cette source de pollution ne pourrait pas être confirmée, ni d'ailleurs l'ampleur de la contamination.

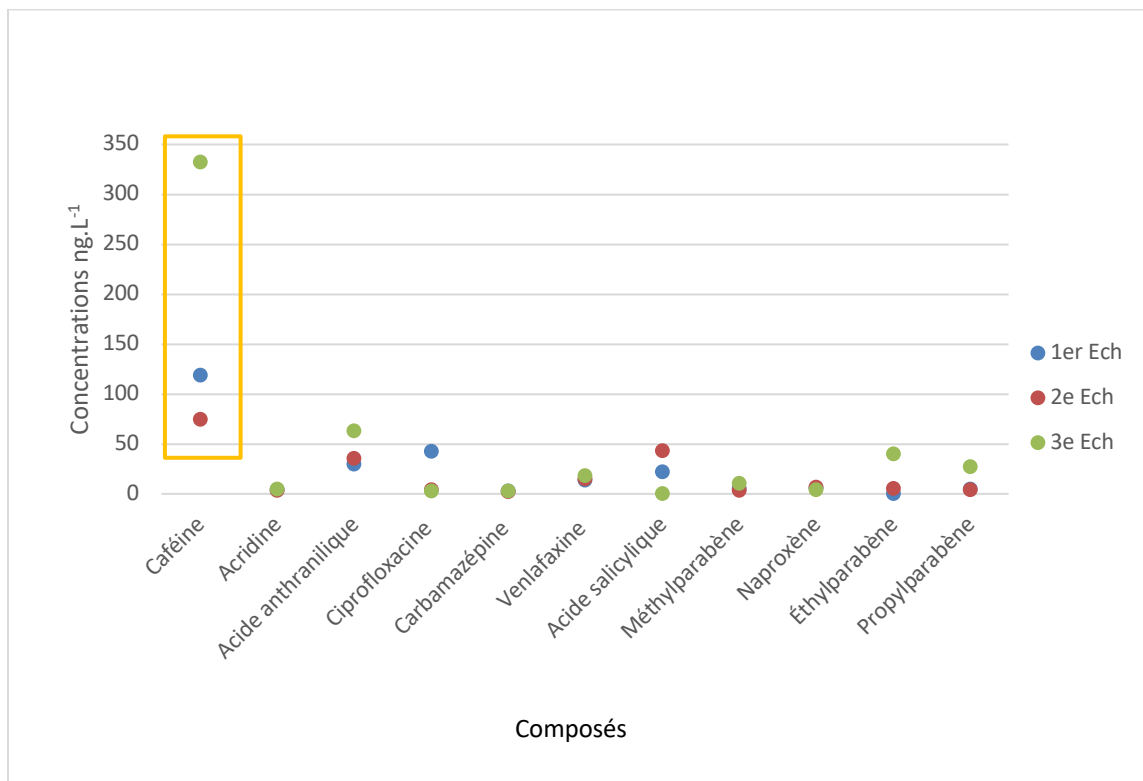


Figure 4.2 Concentrations de PPSP mesurées dans l'eau au point E1 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko

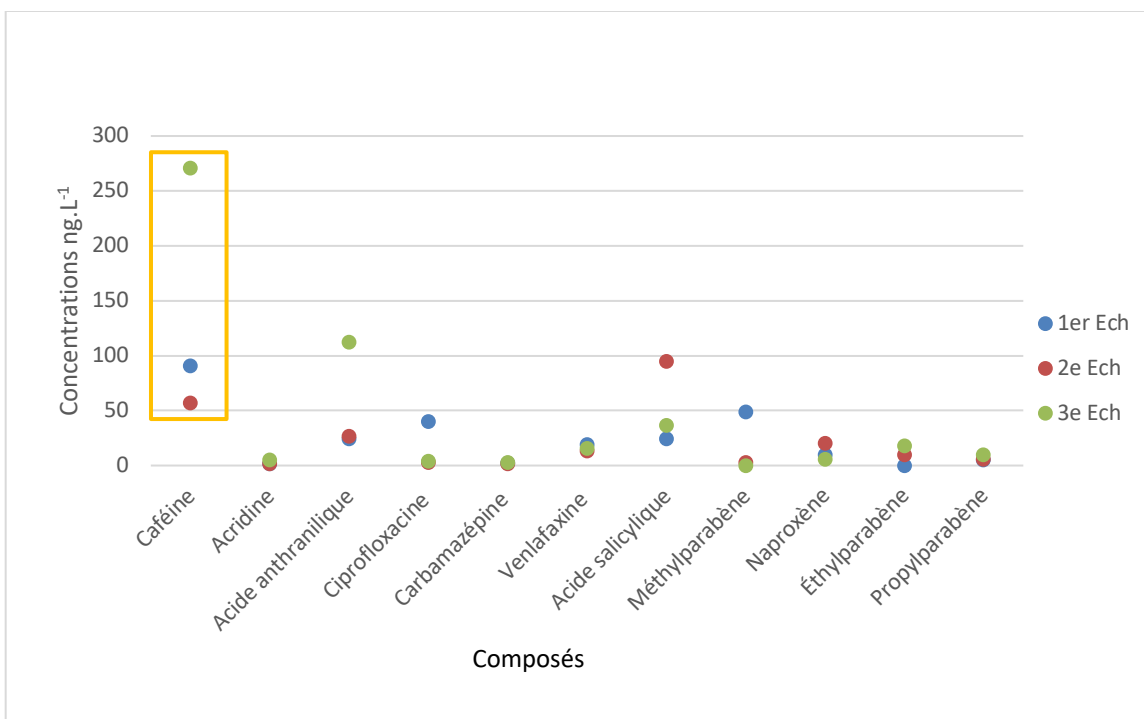


Figure 4.3 Concentrations de PPSP mesurées dans l'eau au point E2 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko

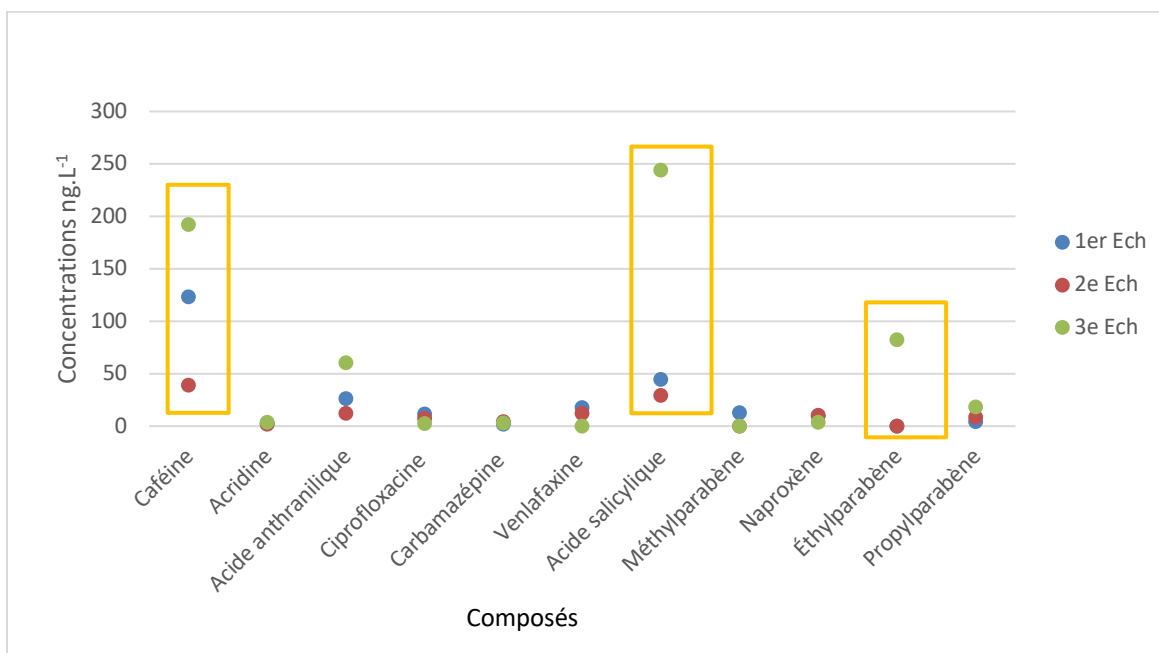


Figure 4.4 Concentrations de PPSP mesurées dans l'eau au point E3 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko

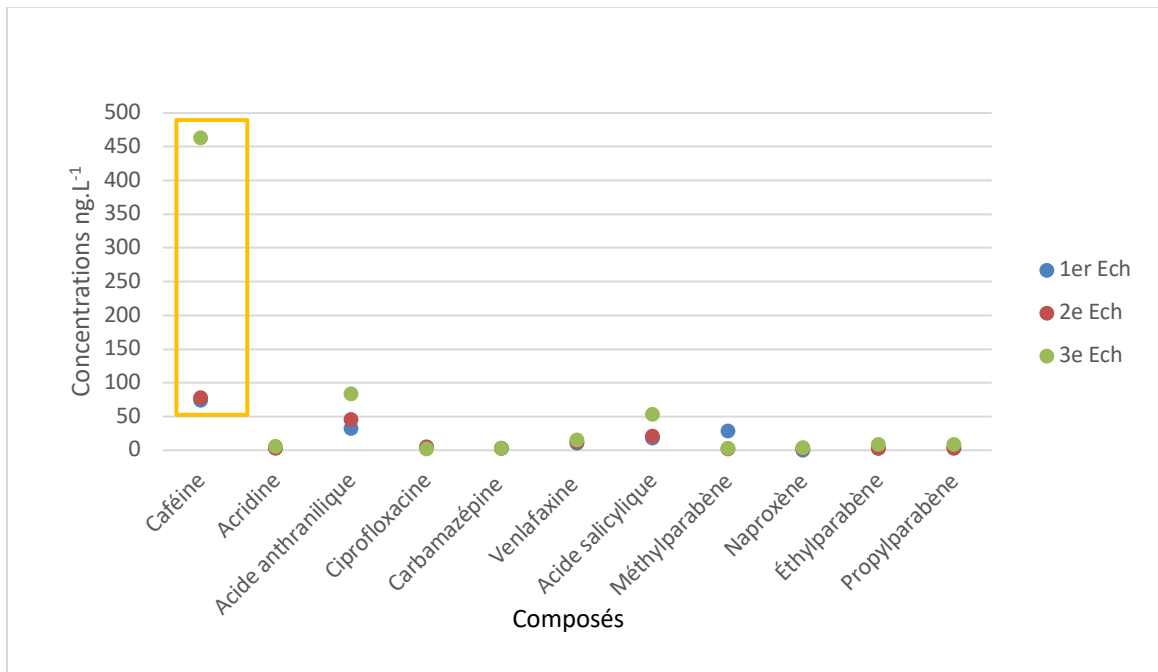


Figure 4.5 Concentrations de PPSP mesurées dans l'eau au point OL4 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko

4.2.3 Différence entre concentrations dissoutes et totales

Pour avoir une idée sur la différence entre les concentrations dissoutes et les concentrations totales, une étude comparative entre les échantillons filtrés (F) et non filtrés (NF) a été réalisée. Les Figure 4.6 à Figure 4.8 illustrent l'écart des valeurs trouvées entre les deux types d'échantillons.

Les graphiques révèlent un profil identique et un même ordre de grandeur entre les concentrations dans les divers points d'échantillonnages, avec une différence de concentration quasi-nulle entre les deux types d'échantillons. Cependant, au niveau de l'émissaire E3 un écart assez important est observé pour les deux composés caféine et acide salicylique. Cette différence s'explique probablement par une contamination de l'échantillon lors des analyses surtout que la concentration la plus élevée est détectée dans l'échantillon filtré au lieu de celui non filtré contrairement à ce qui est attendu (Annexe II).

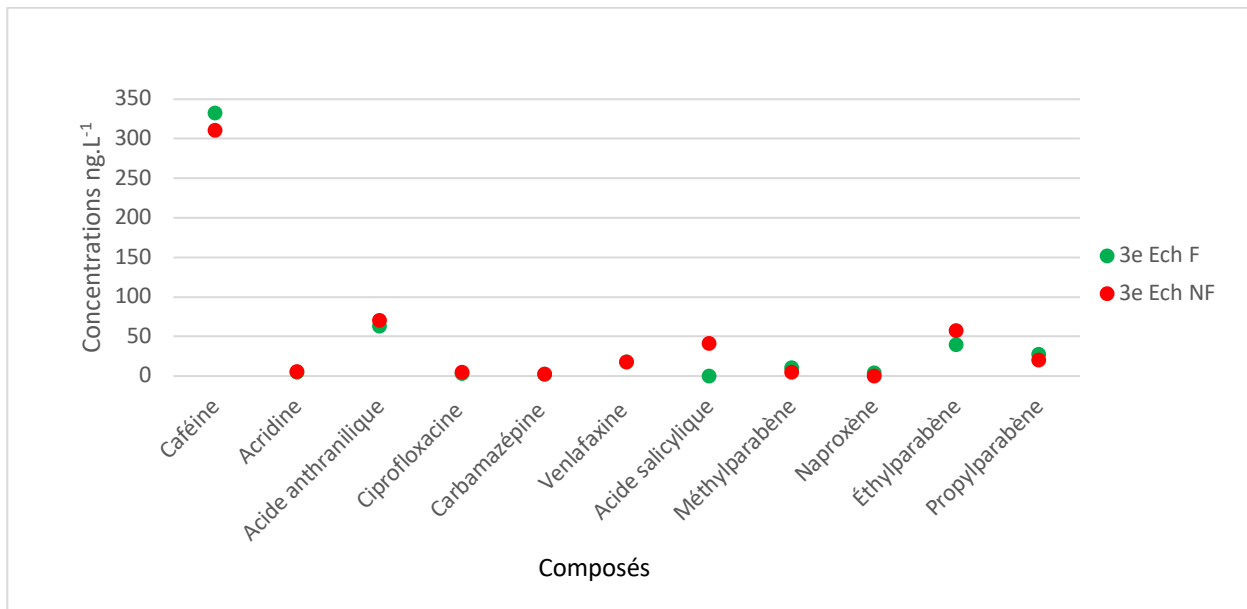


Figure 4.6 Concentrations de PPSP mesurées dans les échantillons d'eau filtrés et non-filtrés au point E1 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko

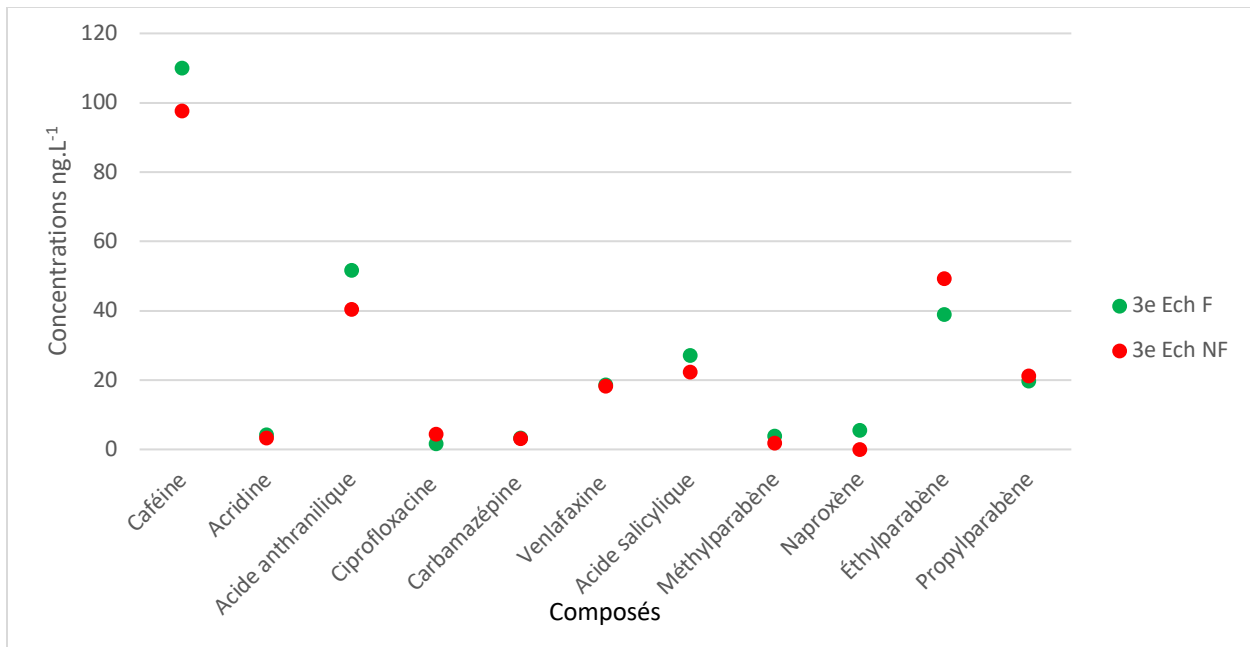


Figure 4.7 Concentrations de PPSP mesurées dans les échantillons d'eau filtrés et non-filtrés au point OL5 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko

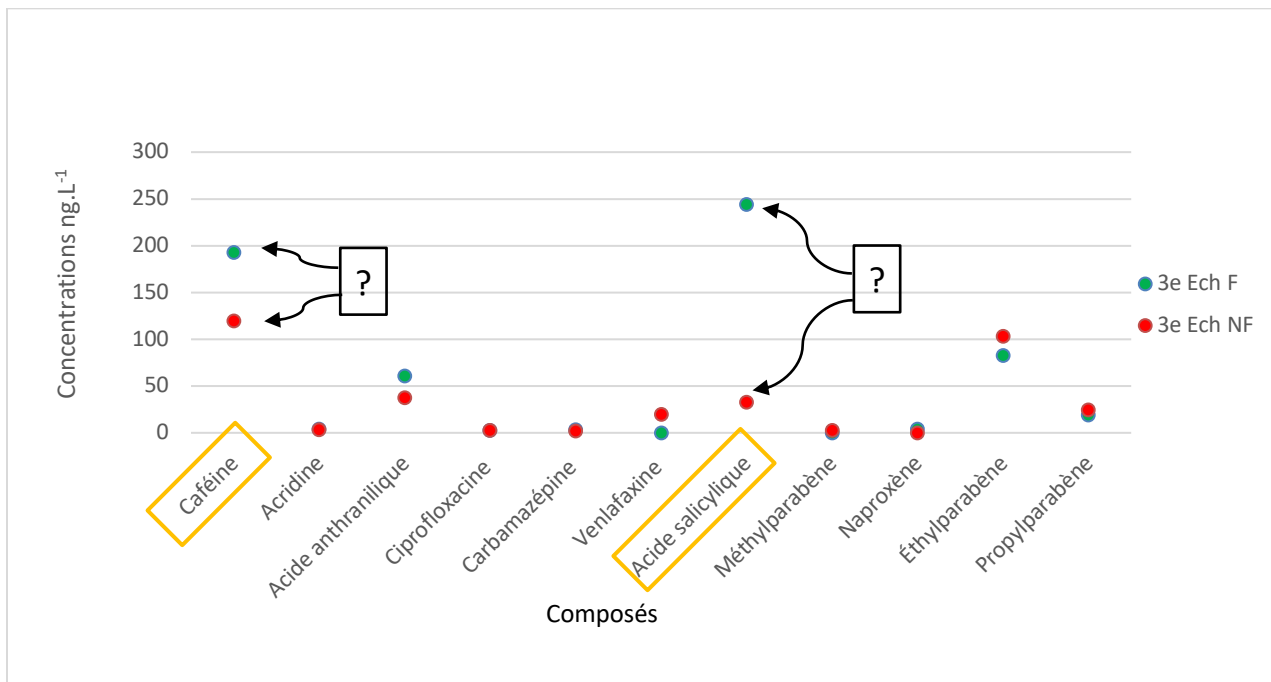


Figure 4.8 Concentrations de PPSP mesurées dans les échantillons d'eau filtrés et non-filtrés au point E3 lors des trois échantillonnages dans la partie Sud du lac Osisko

4.2.4 Dégradation des contaminants en fonction du temps

D'autres analyses ont par la suite été réalisées pour pouvoir, d'une part, confirmer et appuyer les résultats expliqués précédemment et, d'autre part, étudier l'évolution des concentrations et voir le comportement des composés en fonction du temps de stockage. Pour ceci, les moyennes des concentrations de chaque analyse ont été calculées et des courbes traduisant le contraste entre les trois analyses ont été préparées (Figure 4.9 et Figure 4.10). Au total, trois analyses sont réalisées avec la méthode 2 et deux analyses avec la méthode 1 et ce, en raison de problèmes techniques rencontrés avec l'appareil LC/MS-MS/ESI. Les deuxièmes analyses (Annexe III) sont effectuées au mois de janvier, cinq mois après l'échantillonnage, et les troisièmes analyses (Annexe IV) au mois de mars, sept mois après l'échantillonnage.

Une diminution remarquable des concentrations (dégradation partielle) a été notée pour certains composés notamment la caféine, l'acide salicylique et le méthylparabène. Cependant, une dégradation totale est observée pour l'acide anthranilique, le naproxen, l'éthylparabène et le propylparabène conduisant à la disparition totale de ces contaminants dans les échantillons. En outre, la cinétique de dégradation ne peut pas être établie, elle dépend de la concentration initiale du composé et de la persistance de l'analyte dans la matrice environnementale. Cette décroissance est observée dans tous les sites de prélèvement autant pour les émissaires que les eaux de surface (Annexe V).

La baisse de concentration observée est principalement expliquée par un temps de conservation plus long que ce qui est recommandé c'est-à-dire un mois à 4°C et deux mois à -20°C.

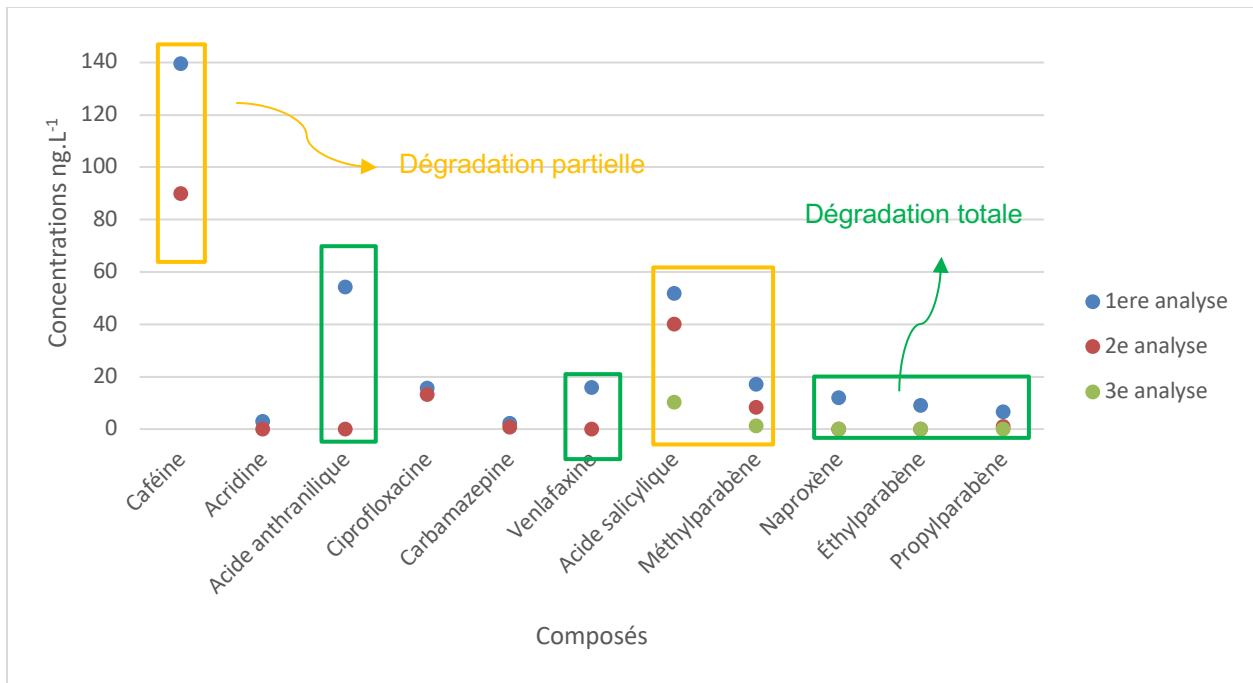


Figure 4.9 Concentrations de PPSP mesurées dans les échantillons d'eau au point E2 dans la partie Sud du lac Osisko lors de trois périodes d'analyse

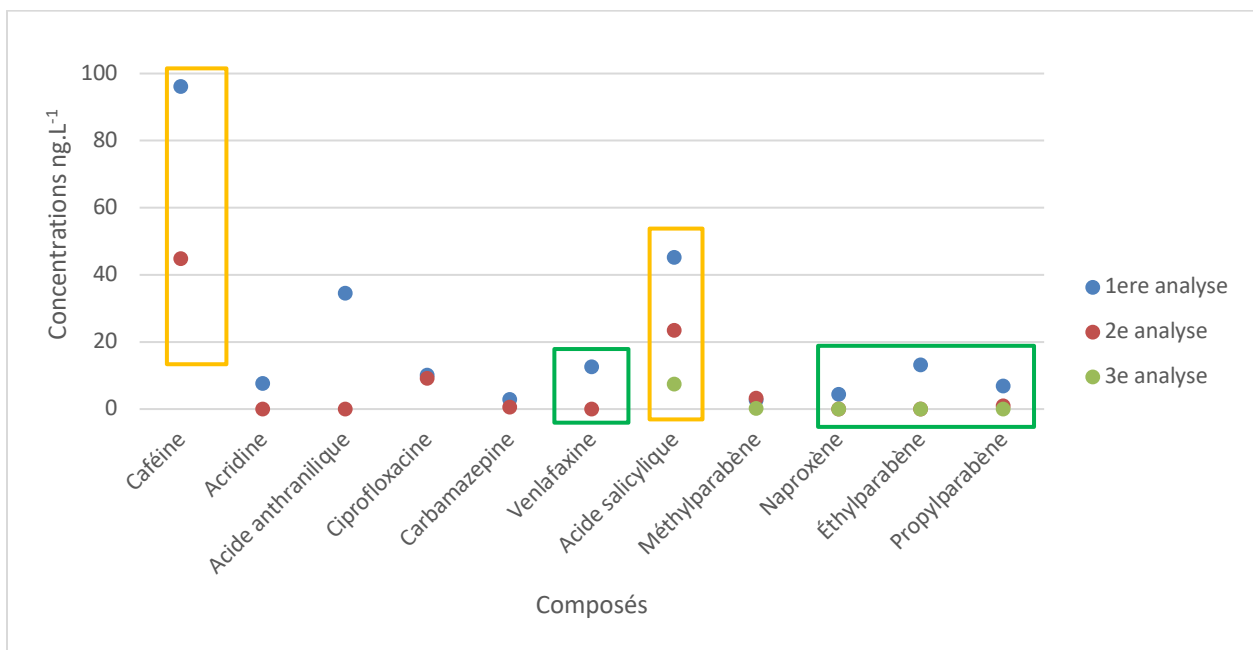


Figure 4.10 Concentrations de PPSP mesurées dans les échantillons d'eau au point E4 dans la partie Sud du lac Osisko lors de trois périodes d'analyse

4.3 Contamination des sédiments en PPSP

Le suivi de ces contaminants est une étape cruciale pour établir sa distribution spatiale, son profil de contamination et sa distribution en phase eau-sédiment. La répartition des composés entre l'eau et les sédiments dépend principalement de leurs caractères hydrophobes qui déterminent une faible solubilité dans l'eau. Généralement, le log P ou log K est utilisé comme mesure de leur hydrophobicité. En effet, plus le log P est élevé plus l'affinité pour les sédiments est grande. De même, les contaminants avec des valeurs de log P > 3 ont tendance à être principalement dans les sédiments. En outre, les composés avec log P < 3 sont équilibrés entre les deux phases.

Seulement deux composés ont été détectés dans les sédiments, l'acide salicylique et le méthylparabène. Le [Tableau 4.9](#) présente les concentrations mesurées au niveau de chaque site d'échantillonnage.

Tableau 4.9 Teneurs (ng.g⁻¹) en PPSP mesurées dans les sédiments aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

Contaminants	Points d'échantillonnage									
	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
Acide salicylique	100	68	45	132	83	161	130	52	46	105
Méthylparabène	100	312	101	103	300	159	150	139	55	78

L'acide salicylique et le méthylparabène ont été trouvés dans les échantillons de sédiments en plus des échantillons d'eau de surface. Les valeurs log P de ces deux composés, 2,26 et 1,96 respectivement (< 3) sont cohérentes avec l'existence d'un équilibre entre l'eau et les sédiments et leurs présences dans les deux compartiments. Certains composés, tels que l'acétaminophène se caractérisent par des demi-vies courtes, de l'ordre de quelques heures. Ainsi, leurs concentrations devraient décliner rapidement une fois rejetés dans l'eau, ce qui explique l'absence de cet analyte dans l'eau de surface et les sédiments.

La Figure 4.11 montre les concentrations mesurées dans les différents sites d'échantillonnages. En ce qui concerne l'acide salicylique, il existe une fluctuation de la concentration d'un point à un autre qui n'est pas uniforme. Celle-ci varie de 45 ng.L⁻¹ en E2 à 161 ng.L⁻¹ en OL1. En revanche, avec le méthylparabène, des pics de concentrations ont été observés à l'émissaire E1 et E4 avec des valeurs de 312 ng.L⁻¹ et 300 ng.L⁻¹, respectivement. Une décroissance des concentrations est observée dans les sites OL1, OL2, OL3 et OL4, c'est-à-dire tout en s'éloignant des émissaires sauf en OL5, où une légère élévation est notée. Ceci est expliquée par la proximité de OL5 par rapport à l'émissaire E4.

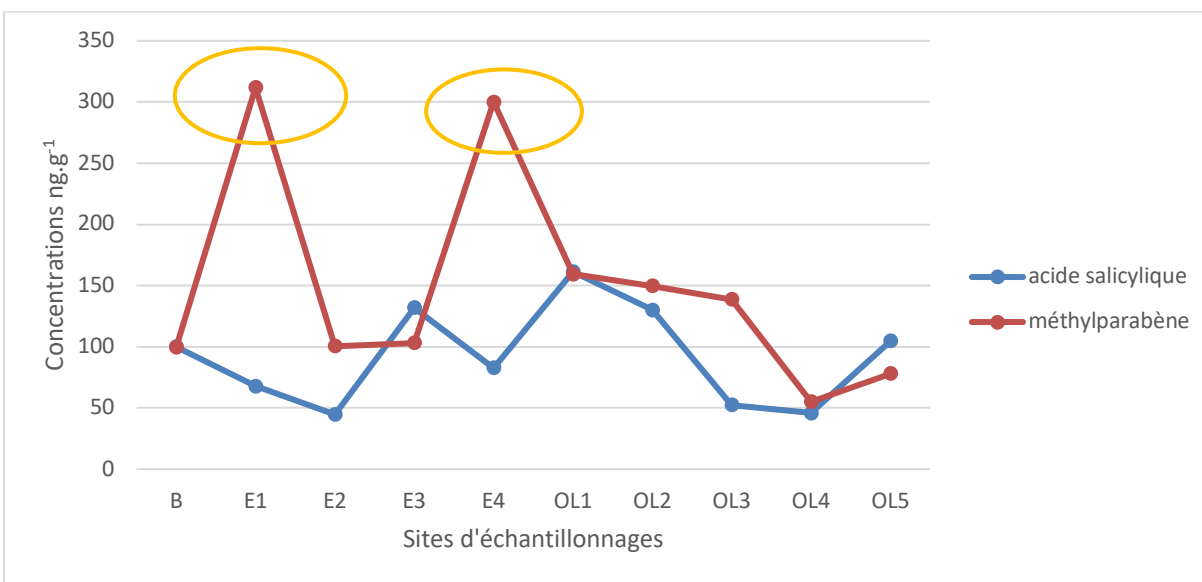


Figure 4.11 Teneurs en acide salicylique et en méthylparabène mesurées dans les sédiments aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

Ensuite, une comparaison entre les concentrations dans les sédiments et les concentrations dans l'eau de surface a été menée. Pour ceci, les moyennes des concentrations de l'eau de surface pour les trois analyses ont été calculées et les courbes présentées dans les [Figure 4.12](#) et [Figure 4.13](#) sont obtenues.

Les différences des valeurs trouvés sont surprenantes. Des concentrations extrêmement élevées ont été mesurées dans les sédiments par rapport aux échantillons d'eau prélevés au-dessus de ces sédiments. L'écart peut s'élever jusqu'à 308 ng.L^{-1} pour le méthylparabène et de 144 ng.L^{-1} pour l'acide salicylique. En effet, ce décalage peut s'expliquer par la capacité de certains composés à se déposer sur la partie particulaire et ont tendance à s'accumuler au lieu de subir une dégradation biotique ou abiotique.

De manière générale, toutes ces analyses effectuées montrent que plus on s'éloigne des rives plus les concentrations des polluants diminuent. Étant donné le degré de contamination observé au niveau des stations d'échantillonnages E1, E2 et E3, la conclusion est que les émissaires pluviaux constituent une source importante de pollution. Ces émissaires (E1, E2 et E3) peuvent, en périodes de fortes pluies ou en périodes de fonte des neiges, déborder et rejetés de l'eau contaminée dans le lac. Le trop-plein de la station de pompage P20 situé en arrière de l'hôpital peut aussi contribuer à cette dégradation de la qualité de l'eau, dépendamment de sa période de nettoyage.

Les résultats obtenus ont été comparés aux critères de qualité de l'eau de surface fixées par le ministère de l'Environnement et de la lutte contre les changements climatiques (MELCC) ([Tableau 4.10](#)). Seulement deux composés, le naproxen et la carbamazépine, ont été trouvés dans la liste établie. En effet, les concentrations détectées dans le lac Osisko sont beaucoup plus faibles que les concentrations fixées pour la protection de la vie aquatique.

En ce qui concerne la prévention de la contamination de l'eau et des organismes aquatiques, la protection de la faune terrestre piscivore et la protection des activités récréative et de l'esthétique, aucun critère de qualité n'est retenu.

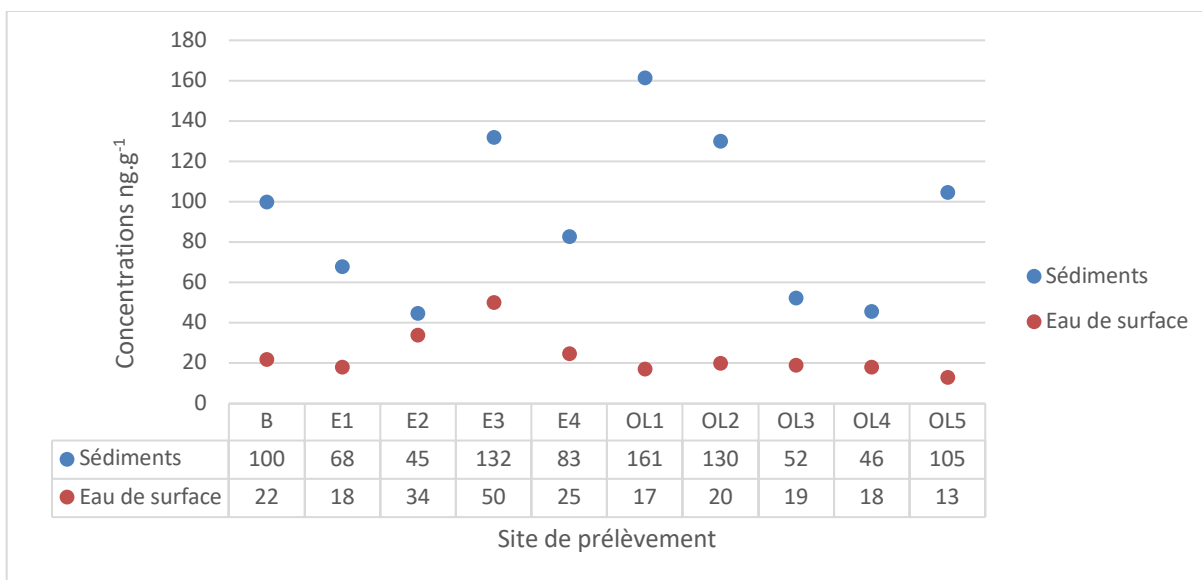


Figure 4.12 Concentrations moyennes de l'acide salicylique mesurées dans les échantillons d'eau et de sédiments prélevés à différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

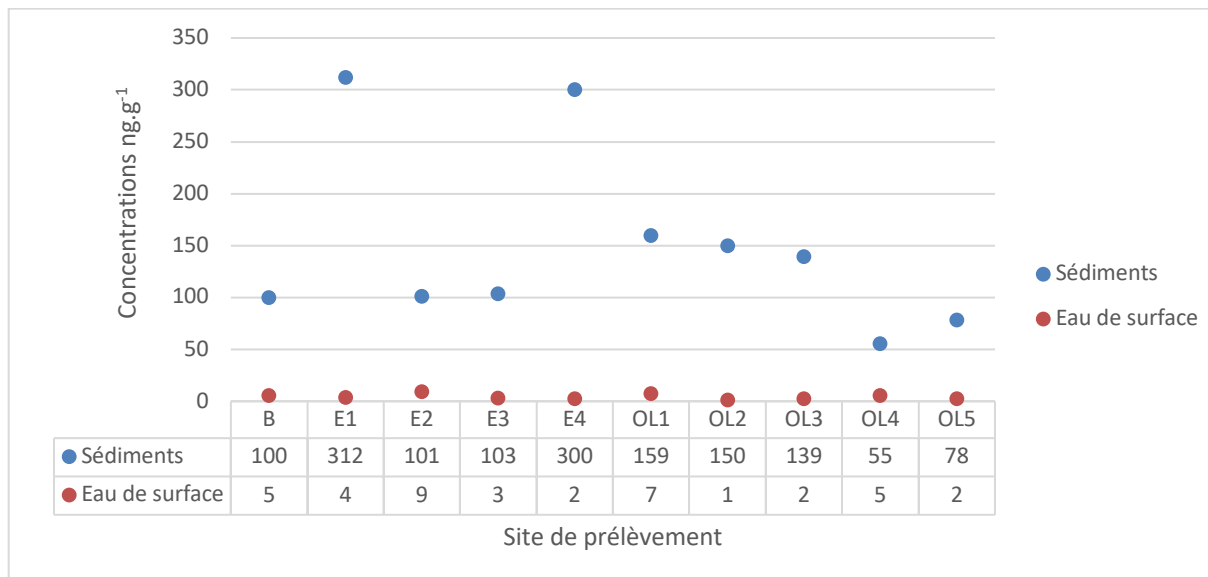


Figure 4.13 Concentrations moyennes de méthylparabène mesurées dans les échantillons d'eau et de sédiments prélevés à différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

Tableau 4.10 Concentrations mesurées (mg.L⁻¹) de naproxen et de carbamazépine et critères de qualité fixés par le MELCC

Critères	Naproxen	Carbamazépine
Lac Osisko*	4 x 10 ⁻⁶	3 x 10 ⁻⁶
Protection de la vie aquatique (effet aigue)	0,86	–
Protection de la vie aquatique (effet chronique)	0,096	0,01

* La concentration utilisée est la moyenne des trois campagnes d'échantillonnage au niveau des différents points d'échantillonnages.

5 CONCLUSION

La présente étude est l'une des premières à être réalisée sur le lac Osisko dans le but de connaître les produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) susceptibles de se trouver dans le lac. Ceci permettra d'avoir une meilleure idée sur l'état de santé de ce lac important situé au cœur de la ville de Rouyn-Noranda (Québec, Canada).

Rappelons que les objectifs de cette étude étaient l'identification de certains contaminants cibles et si possible détecter les sources de pollution les plus probables. Pour ce faire, un plan d'échantillonnage a été élaboré, suivi de quatre périodes d'échantillonnage d'eau et de sédiments sur une période d'un mois. Une méthodologie utilisant LC/MS-MS/ESI pour l'analyse des composés cibles a ensuite été développée et appliquée avec succès à l'analyse des échantillons d'eau et de sédiments prélevés. Les limites de détection de la méthodologie variaient entre 2 ng.L⁻¹ et 4 ng.L⁻¹. Cette sensibilité de l'appareil reflète l'efficacité de la méthode utilisée dans l'identification des polluants.

Dans cette étude, 11 composés ont pu être détectés dans l'eau de surface (caféine, acridine, acide anthranilique, carbamazépine, ciprofloxacine, venlafaxine, acide salicylique, méthylparabène, naproxen, éthylparabène et propylparabène) et deux analytes seulement dans les sédiments (acide salicylique et méthylparabène). En effet, l'analyse des polluants dans les sédiments est généralement plus difficile que pour les échantillons d'eau en raison de la présence de teneurs plus élevées en matières organiques qui peuvent interférer avec l'analyse des contaminants organiques.

Les composés ciblés les plus abondants étaient les suivants : caféine, acide salicylique et acide anthranilique avec des plages de concentration entre 51 ng.L⁻¹ et 463 ng.L⁻¹, 11 ng.L⁻¹ à 244 ng.L⁻¹, 15 ng.L⁻¹ à 112 ng.L⁻¹, respectivement. Des concentrations encore plus élevées ont été détectées dans les sédiments pour l'acide salicylique et le méthylparabène avec des concentrations allant jusqu'à 161 ng.L⁻¹ et 312 ng.L⁻¹, respectivement. La répartition de ces composés diffère le long du lac Osisko en fonction de l'endroit de prélèvement tout comme du contaminant lui-même. Les concentrations les plus élevées ont été observées surtout au niveau des émissaires qui présentent la principale source de contamination du lac ([Figure 5.1](#)).

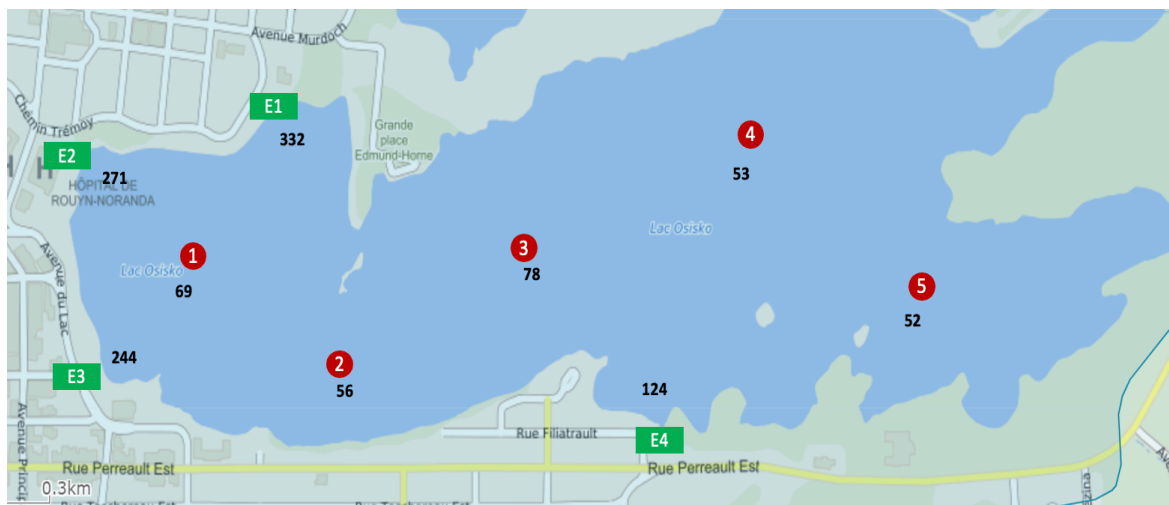


Figure 5.1 Concentrations (ng.L⁻¹) les plus élevées des contaminants selon l'emplacement de la station d'échantillonnage

Cette contamination peut être expliquée par la présence de nombreux émissaires pluviaux qui déversent dans le lac ramenant ainsi l'eau du ruissellement urbain surtout que de nombreuses résidences ne sont pas raccordées aux systèmes d'égout et possèdent des systèmes d'installations septiques dont certains datent de plus de vingt ans. Ces fosses septiques ne sont pas efficaces à 100% et les contaminants peuvent passer dans l'eau souterraine et se retrouver dans le lac. De plus, le trop-plein de la station de pompage qui se déversent occasionnellement dans le lac et les débordements d'égout en période de fortes pluies et de fonte de neige peuvent également expliquer la présence de ces contaminants dans le lac.

Bien que cette étude soit unique pour le lac Osisko, d'autres recherches ont été réalisées au Canada pour certains composés. C'est le cas de la rivière Yamaska, le fleuve Saint Laurent et la rivière Rideau à Ottawa, où des concentrations de carbamazépine similaires à celles trouvées dans cette études ont été détectées (3,8 ng.L⁻¹, 1,78 ng.L⁻¹ et 0,2 ng.L⁻¹).

6 RECOMMANDATIONS

D'après les résultats obtenus et le fait de déterminer les fosses septiques comme étant source de pollution probable du lac, il est important de proposer quelques suggestions pour pouvoir remédier à ce problème et améliorer le plus possible l'efficacité de ces installations autonomes :

- Les méthodes les plus utilisés pour l'élimination des contaminants émergents sont le traitement chimique par l'ozone, le traitement utilisant des bioréacteurs à membrane et la filtration/adsorption sur charbon actif. Cette dernière option pourrait être la mieux adaptée, considérant son faible coût et sa simplicité, pour les installations septiques autonomes. Une étude pourrait donc porter sur le potentiel d'intégration d'un système d'adsorption au charbon actif en aval de la fosse septique et en amont de l'étape d'infiltration de l'eau dans le sol.
- L'utilisation d'un système de biofiltration en remplacement du lit d'infiltration dans le sol serait également à préconiser étant donné l'efficacité accrue de ces procédés.
- Une étude plus détaillée sur le lac serait également nécessaire afin de cibler plus de PPSP et viser différentes autres classes pharmaceutiques fréquemment utilisées dans les maladies chroniques, telles que les antihypertenseurs ou les antidiabétiques. Des études sur la présence des hydrocarbures dans le lac seraient également essentielles étant donné l'état des sédiments collectés et les odeurs de pétrole qui ont surgi lors de l'échantillonnage et de l'analyse.
- Certains composés pharmaceutiques ont été détectés à des concentrations plus ou moins élevées. Il serait alors intéressant de procéder à une étude du risque toxicologique de ces composés dans le lac Osisko pour avoir une idée sur l'impact qu'ils pourraient avoir sur la santé des organismes présents dans le lac.

7 BIBLIOGRAPHIE

2002/657/CE: Décision de la Commission du 12 août 2002 portant modalités d'application de la directive 96/23/CE du Conseil en ce qui concerne les performances des méthodes d'analyse et l'interprétation des résultats (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE) [notifiée sous le numéro C(2002) 3044] (OJ L 221 17.08.2002, p. 8, ELI: <http://data.europa.eu/eli/dec/2002/657/oj>). (2002).

Adolfsson-Erici, M., Pettersson, M., Parkkonen, J., & Sturve, J. (2002). Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden. *Chemosphere*, 46(9-10), 1485-1489. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00255-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00255-7)

Al-Ahmad, A., Daschner, F. D., & Kümmerer, K. (1999). Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and Inhibition of Waste Water Bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 37(2), 158-163. <https://doi.org/10.1007/s002449900501>

Andreozzi, R. (2002). Carbamazepine in water: Persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research*, 36(11), 2869-2877. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00500-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00500-0)

Andreozzi, R., Raffaele, M., & Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50(10), 1319-1330. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00769-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00769-5)

Bai, X., & Acharya, K. (2016). Removal of trimethoprim, sulfamethoxazole, and triclosan by the green alga *Nannochloris* sp. *Journal of Hazardous Materials*, 315, 70-75. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.067>

Baran, W., Sochacka, J., & Wardas, W. (2006). Toxicity and biodegradability of sulfonamides and

- products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions. *Chemosphere*, 65(8), 1295-1299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.040>
- Bazard, O. (2011). *Les médicaments dans les eaux : Présence et impact écotoxicologique. Exemple de trois molécules : Ibuprofène, carbamazépine et ethinyl-estradiol*. 2011, 75.
- Bedoux, G., Roig, B., Thomas, O., Dupont, V., & Le Bot, B. (2012). Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(4), 1044-1065. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0632-z>
- Ben Maamar, S., Hu, J., & Hartmann, E. M. (2020). Implications of indoor microbial ecology and evolution on antibiotic resistance. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 30(1), 1-15. <https://doi.org/10.1038/s41370-019-0171-0>
- Bertilsson, L. (1978). *Clinical Pharmacokinetics of Carbamazepine*. Department of Clinical Pharmacology at the Karolinska Institute, Huddinge Hospital, Huddinge, 128-143. <https://doi.org/10.2165/00003088-197803020-00003>
- Bláha, L., Babica, P., & Maršálek, B. (2009). Toxins produced in cyanobacterial water blooms—Toxicity and risks. *Interdisciplinary Toxicology*, 2(2). <https://doi.org/10.2478/v10102-009-0006-2>
- Blais, J.-F., Duchesne, S., Rioux, G., & Ahossi, P. (2021). Contaminants d'intérêt émergent dans les eaux usées domestiques et municipales. 143.
- Bolujoko, N. B., Unuabonah, E. I., Alfred, M. O., Ogunlaja, A., Ogunlaja, O. O., Omorogie, M. O., & Olukanni, O. D. (2021). Toxicity and removal of parabens from water : A critical review. *Science of The Total Environment*, 792, 148092. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148092>
- Bound, J. P., Kitsou, K., & Voulvoulis, N. (2006). Household disposal of pharmaceuticals and perception of risk to the environment. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 21(3),

301-307. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2005.09.006>

Boxall, A., W.Kolpin, D., Halling sorensen, B., & Tolls, J. (2003). Are veterinary medicines causing environmental risks.

Bruton, T., Alboloushi, A., de la Garza, B., Kim, B.-O., & Halden, R. U. (2010). Fate of Caffeine in the Environment and Ecotoxicological Considerations. In R. U. Halden (Éd.), ACS Symposium Series (Vol. 1048, p. 257-273). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1048.ch012>

Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., & Buser, H.-R. (2003). Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, 37(4), 691-700. <https://doi.org/10.1021/es020125z>

Calleja, M. C., Persoone, G., & Geladi, P. (1994). Comparative acute toxicity of the first 50 Multicentre Evaluation of In Vitro Cytotoxicity chemicals to aquatic non-vertebrates. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 26(1), 69-78. <https://doi.org/10.1007/BF00212796>

Cantwell, M., Gontz, A., Zhu, J., & chen, R. F. (2009). The partitioning of Triclosan between aqueous and particulate bound phases in the Hudson River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 59(4-7), 207-212. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.03.026>

Capdevielle, M., Van Egmond, R., Whelan, M., Versteeg, D., Hofmann-Kamensky, M., Inauen, J., Cunningham, V., & Woltering, D. (2008). Consideration of Exposure and Species Sensitivity of Triclosan in the Freshwater Environment. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 4(1), 15. https://doi.org/10.1897/IEAM_2007-022.1

Carlson, K., & Kim, S. (2007). Temporal and Spatial Trends in the Occurrence of Human and Veterinary Antibiotics in Aqueous and River Sediment Matrices. *Environmental Science & Technology*, 41(1), 50-57. <https://doi.org/10.1021/es060737+>

- Ccancapa-Cartagena, A., Pico, Y., Ortiz, X., & Reiner, E. J. (2019). Suspect, non-target and target screening of emerging pollutants using data independent acquisition : Assessment of a Mediterranean River basin. *Science of The Total Environment*, 687, 355-368. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.057>
- Chen, R. F., Cantwell, M., Gontz, A., & Zhu, J. (2009). The partitioning of Triclosan between aqueous and particulate bound phases in the Hudson River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 59(4-7), 207-212. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.03.026>
- Chen, & Zhou. (2014). Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China. *Chemosphere*, 95, 604-612. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.119>
- Choi, K., Kim, Y., Jung, J., Kim, M.-H., Kim, C.-S., Kim, N.-H., & Park, J. (2008). Occurrences and ecological risks of roxithromycin, trimethoprim and chloramphenicol in the Han river, Korea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(3), 711. <https://doi.org/10.1897/07-143.1>
- Cleuvers, M. (2004). Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59(3), 309-315. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00141-6](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00141-6)
- Coogan, M. A., & La Point, T. W. (2008). Snail bioaccumulation of ticlocarban, triclosan and methyltriclosan in a north texas, usa, stream affected by wastewater treatment plant runoff. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(8), 1788. <https://doi.org/10.1897/07-374.1>
- Darricau, L., Elghali, A., Martel, P., & Benzaazoua, M. (2021). Evaluation of the Anthropogenic Metal Pollution at Osisko Lake : Sediments Characterization for Reclamation Purposes. *Applied Sciences*, 11(5), 2298. <https://doi.org/10.3390/app11052298>

- Davis, R., Markham, A., & Balfour, J. A. (1996). Ciprofloxacin: An Updated Review of its Pharmacology, Therapeutic Efficacy and Tolerability. *Drugs*, 51(6), 1019-1074. <https://doi.org/10.2165/00003495-199651060-00010>
- Díaz-Cruz, M. S., & Barceló, D. (2005). LC–MS2 trace analysis of antimicrobials in water, sediment and soil. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(7), 645-657. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.05.005>
- Dunlop, P. S. M., Ciavola, M., Rizzo, L., McDowell, D. A., & Byrne, J. A. (2015). Effect of photocatalysis on the transfer of antibiotic resistance genes in urban wastewater. *Catalysis Today*, 240, 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.049>
- Ebert, I., Bachmann, J., Kühnen, U., Küster, A., Kussatz, C., Maletzki, D., & Schlüter, C. (2011). Toxicity of the fluoroquinolone antibiotics enrofloxacin and ciprofloxacin to photoautotrophic aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(12), 2786-2792. <https://doi.org/10.1002/etc.678>
- Ehrlich, J., Bartz, Q. R., Smith, R. M., Joslyn, D. A., & Burkholder, P. R. (1947). Chloromycetin, a New Antibiotic From a Soil Actinomycete. *Science*, 106(2757), 417-417. <https://doi.org/10.1126/science.106.2757.417>
- Epaulard, O., & Brion, J.-P. (2010). Fenicoles (cloranfenicol y tianfenicol). *EMC - Tratado de Medicina*, 14(1), 1-6. [https://doi.org/10.1016/S1636-5410\(10\)70519-5](https://doi.org/10.1016/S1636-5410(10)70519-5)
- Fatta-Kassinos, D., Bester, K., & Kümmerer, K. (Éds.). (2010). *Xenobiotics in the Urban Water Cycle: Mass Flows, Environmental Processes, Mitigation and Treatment Strategies* (Vol. 16). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-3509-7>
- Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M. I., & Kümmerer, K. (2011). Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment

- of their biological potency. *Chemosphere*, 85(5), 693-709.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.082>
- Feito, R., Valcárcel, Y., & Catalá, M. (2013). Preliminary data suggest that venlafaxine environmental concentrations could be toxic to plants. *Chemosphere*, 90(7), 2065-2069.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.028>
- Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R. L., Pollio, A., & Garric, J. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters : Study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55(3), 359-370.
[https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(02\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(02)00082-9)
- Ferrer, I., & Thurman, E. M. (2012). Analysis of 100 pharmaceuticals and their degradates in water samples by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1259, 148-157.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.03.059>
- Fransway, A. F., Fransway, P. J., Belsito, D. V., & Yiannias, J. A. (2019). Paraben Toxicology. *Dermatitis*, 30(1), 32-45. <https://doi.org/10.1097/DER.0000000000000428>
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., & Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment : Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32(1), 147-156.
<https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S. E. A. T. M., & Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment : A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1), 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- Gros, M., Petrović, M., & Barceló, D. (2006). Multi-residue analytical methods using LC-tandem

- MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples : A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(4), 941-952.
<https://doi.org/10.1007/s00216-006-0586-z>
- Hai, F., Yang, S., Asif, M., Sencadas, V., Shawkat, S., Sanderson-Smith, M., Gorman, J., Xu, Z.-Q., & Yamamoto, K. (2018). Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in Water: Occurrences, Toxicological Effects, Regulations and Removal by Wastewater Treatment Technologies. *Water*, 10(2), 107. <https://doi.org/10.3390/w10020107>
- Hanekamp, J. C., & Bast, A. (2015). Antibiotics exposure and health risks : Chloramphenicol. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 39(1), 213-220.
<https://doi.org/10.1016/j.etap.2014.11.016>
- Hannan, H. H., Fuchs, I. R., & Whitenberg, D. C. (1979). Spatial and temporal patterns of temperature, alkalinity, dissolved oxygen and conductivity in an oligo-mesotrophic, deep-storage reservoir in central Texas. *Hydrobiologia*, 66(3), 209-221.
<https://doi.org/10.1007/BF00020902>
- Härkki, H., Tuhkanen, T., Kronberg, L., & Vieno, N. (2007). Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, 41(14), 5077-5084.
<https://doi.org/10.1021/es062720x>
- Hendriks, A. J., Maas-Diepeveen, J. L., Noordsij, A., & Van der Gaag, M. A. (1994). Monitoring response of XAD-concentrated water in the rhine delta: A major part of the toxic compounds remains unidentified. *Water Research*, 28(3), 581-598.
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90009-4)
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., & Bayona, J. M. (2010). Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in

- small communities. *Water Research*, 44(5), 1429-1439.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.032>
- Hoang, L., Nghiem, L. D., Nguyen, N. M. H., Ngo, H. H., Guo, W., Trinh, Q. T., Mai, N. H., Chen, H., Nguyen, D. D., Ta, T. T., Gin, K. Y.-H., & Tran, N. H. (2019). Occurrence and risk assessment of multiple classes of antibiotics in urban canals and lakes in Hanoi, Vietnam. *Science of The Total Environment*, 692, 157-174.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.092>
- Hoeger, B., Köllner, B., Dietrich, D. R., & Hitzfeld, B. (2005). Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta* f. *Fario*). *Aquatic Toxicology*, 75(1), 53-64. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.07.006>
- Holliday, S. M., & Benfield, P. (1995). Venlafaxine: A Review of its Pharmacology and Therapeutic Potential in Depression. *Drugs*, 49(2), 280-294.
<https://doi.org/10.2165/00003495-199549020-00010>
- Hua, W., Bennett, E., & Letcher, R. (2005). Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry. *Environment International*, 31(5), 621-630.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.10.019>
- Kafaei, R., Papari, F., Seyedabadi, M., Sahebi, S., Tahmasebi, R., Ahmadi, M., Sorial, G. A., Asgari, G., & Ramavandi, B. (2018). Occurrence, distribution, and potential sources of antibiotics pollution in the water-sediment of the northern coastline of the Persian Gulf, Iran. *Science of The Total Environment*, 627, 703-712.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.305>
- Kim, S.-J., Kurade, M. B., Govindwar, S., Abou-Shanab, R. A. I., Kim, J.-R., Roh, H.-S., Khan, M. A., & Jeon, B.-H. (2019). Combined effects of sulfamethazine and sulfamethoxazole on a

- freshwater microalga, *Scenedesmus obliquus*: Toxicity, biodegradation, and metabolic fate. *Journal of Hazardous Materials*, 370, 138-146.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.049>
- Kim, Y., Choi, K., Jung, J., Park, S., Kim, P.-G., & Park, J. (2007). Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environment International*, 33(3), 370-375.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.017>
- Klein, E. Y., Van Boeckel, T. P., Martinez, E. M., Pant, S., Gandra, S., Levin, S. A., Goossens, H., & Laxminarayan, R. (2018). Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(15). <https://doi.org/10.1073/pnas.1717295115>
- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Petrovic, M., Giulivo, M., Aznar-Alemany, Ò., Eljarrat, E., Valle-Sistac, J., Molins-Delgado, D., Diaz-Cruz, M. S., Monllor-Alcaraz, L. S., Guillem-Argiles, N., Martínez, E., Miren, L. de A., Llorca, M., Farré, M., Peña, J. M., Mandaric, L., Pérez, S., Majone, B., ... Barceló, D. (2021). Priority and emerging organic microcontaminants in three Mediterranean river basins: Occurrence, spatial distribution, and identification of river basin specific pollutants. *Science of The Total Environment*, 754, 142344. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142344>
- Kookana, R. S., Ying, G.-G., & Waller, N. J. (2011). Triclosan: Its occurrence, fate and effects in the Australian environment. *Water Science and Technology*, 63(4), 598-604.
<https://doi.org/10.2166/wst.2011.205>
- Kosjek, T., Heath, E., & Krbavčič, A. (2005). Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environment International*, 31(5), 679-685.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.12.001>

- Kumar, K. S., Priya, S. M., Peck, A. M., & Sajwan, K. S. (2010). Mass Loadings of Triclosan and Triclocarbon from Four Wastewater Treatment Plants to Three Rivers and Landfill in Savannah, Georgia, USA. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58(2), 275-285. <https://doi.org/10.1007/s00244-009-9383-y>
- Kurade, M. B., Kim, J. R., Roh, H.-S., Jeon, B.-H., & Xiong, J.-Q. (2017). Ciprofloxacin toxicity and its co-metabolic removal by a freshwater microalga *Chlamydomonas mexicana*. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.073>
- Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., & Ward, R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater : A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, 287-303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Lee, J., Bang, S. H., Kim, Y.-H., & Min, J. (2018). Toxicities of Four Parabens and Their Mixtures to *Daphnia magna* and *Aliivibrio fischeri*. *Environmental Health and Toxicology*, 33, 6. <https://doi.org/10.5620/eh.t.e2018018>
- Lei, M., Zhang, L., Lei, J., Zong, L., Li, J., Wu, Z., & Wang, Z. (2015). Overview of Emerging Contaminants and Associated Human Health Effects. *BioMed Research International*, 2015, 1-12. <https://doi.org/10.1155/2015/404796>
- Li, Y., Wang, H., Liu, X., Zhao, G., & Sun, Y. (2016). Dissipation kinetics of oxytetracycline, tetracycline, and chlortetracycline residues in soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(14), 13822-13831. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6513-8>
- Lilius, H., Isomaa, B., & Holmström, T. (1994). A comparison of the toxicity of 50 reference chemicals to freshly isolated rainbow trout hepatocytes and *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*, 30(1), 47-60. [https://doi.org/10.1016/0166-445X\(94\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0166-445X(94)90005-1)
- Lin, Y., Xu, S., & Li, J. (2013). Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental

- waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. *Chemical Engineering Journal*, 225, 679-685. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.104>
- Lindström, A., Buerge, I. J., Poiger, T., Bergqvist, P.-A., Müller, M. D., & Buser, H.-R. (2002). Occurrence and Environmental Behavior of the Bactericide Triclosan and Its Methyl Derivative in Surface Waters and in Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 36(11), 2322-2329. <https://doi.org/10.1021/es0114254>
- Liu, X., Huang, F., Yu, Y., Jiang, Y., Zhao, K., He, Y., Xu, Y., & Zhang, Y. (2019). Determination and toxicity evaluation of the generated byproducts from sulfamethazine degradation during catalytic oxidation process. *Chemosphere*, 226, 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.125>
- Liu, X., Lu, S., Guo, W., Xi, B., & Wang, W. (2018). Antibiotics in the aquatic environments : A review of lakes, China. *Science of The Total Environment*, 627, 1195-1208. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.271>
- Locatelli, M. A. F., Sodr e, F. F., & Jardim, W. F. (2011). Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Waters Using Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 60(3), 385-393. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9550-1>
- Lofrano, G., Libralato, G., Adinolfi, R., Siciliano, A., Iannece, P., Guida, M., Giugni, M., Volpi Ghirardini, A., & Carotenuto, M. (2016). Photocatalytic degradation of the antibiotic chloramphenicol and effluent toxicity effects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 123, 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.039>
- Lu, L., Liu, J., Li, Z., Zou, X., Guo, J., Liu, Z., Yang, J., & Zhou, Y. (2020). Antibiotic resistance gene abundances associated with heavy metals and antibiotics in the sediments of Changshou Lake in the three Gorges Reservoir area, China. *Ecological Indicators*, 113,

106275. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106275>

Maréchal, T. (2020). Etude de la relation entre oxygène dissous et exposition aux vagues dans les herbiers denses de macrophytes des lacs peu profonds du littoral aquitain. 2020, 33.

Marta-Sanchez, A. V., Caldas, S. S., Schneider, A., Cardoso, S. M. V. S., & Primel, E. G. (2018). Trace analysis of parabens preservatives in drinking water treatment sludge, treated, and mineral water samples. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(15), 14460-14470. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1583-4>

McIlvaine, T. C. (1921). A BUFFER SOLUTION FOR COLORIMETRIC COMPARISON. *Journal of Biological Chemistry*, 49(1), 183-186. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)86000-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)86000-8)

McKenzie, K., Moffat, C. F., & Petrie, B. (2020). Multi-residue enantioselective determination of emerging drug contaminants in seawater by solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Methods*, 12(22), 2881-2892. <https://doi.org/10.1039/D0AY00801J>

Migowska, N., Caban, M., Stepnowski, P., & Kumirska, J. (2012). Simultaneous analysis of non-steroidal anti-inflammatory drugs and estrogenic hormones in water and wastewater samples using gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography with electron capture detection. *Science of The Total Environment*, 441, 77-88. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.043>

Milano, J. C., Loste-Berdot, P., & Vernet, J. L. (1995). Oxydation Photochimique du Chloramphenicol Dans L'eau en Presence de Peroxyde D'Hydrogene Photochemical Oxidation of Chloramphenicol in Water and in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Environmental Technology*, 16(12), 1101-1114. <https://doi.org/10.1080/09593330.1995.9618305>

Minh, T. B., Leung, H. W., Loi, I. H., Chan, W. H., So, M. K., Mao, J. Q., Choi, D., Lam, J. C. W.,

- Zheng, G., Martin, M., Lee, J. H. W., Lam, P. K. S., & Richardson, B. J. (2009). Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area : Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. *Marine Pollution Bulletin*, 58(7), 1052-1062. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.02.004>
- Mishra, G. P., & Yadav, A. K. (1978). A comparative study of physico-chemical characteristics of river and lake water in Central India. *Hydrobiologia*, 59(3), 275-278. <https://doi.org/10.1007/BF00036506>
- Montes, R., Rodríguez, I., Rubí, E., & Cela, R. (2009). Dispersive liquid–liquid microextraction applied to the simultaneous derivatization and concentration of triclosan and methyltriclosan in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1216(2), 205-210. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.11.068>
- Nagar, Y., Thakur, R. S., Parveen, T., Patel, D. K., Ram, K. R., & Satish, A. (2020). Toxicity assessment of parabens in *Caenorhabditis elegans*. *Chemosphere*, 246, 125730. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125730>
- Nie, X., Wang, X., Chen, J., Zitko, V., & An, T. (2008). Response of the freshwater alga *Chlorella vulgaris* to trichloroisocyanuric acid and ciprofloxacin. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(1), 168. <https://doi.org/10.1897/07-028.1>
- Orvos, D. R., Versteeg, D. J., Inauen, J., Capdevielle, M., Rothenstein, A., & Cunningham, V. (2002). Aquatic toxicity of triclosan. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(7), 1338-1349. <https://doi.org/10.1002/etc.5620210703>
- Painter, M. M., Buerkley, M. A., Julius, M. L., Vajda, A. M., Norris, D. O., Barber, L. B., Furlong, E. T., Schultz, M. M., & Schoenfuss, H. L. (2009). Antidepressants at environmentally relevant concentrations affect predator avoidance minnows (*Pimephales promelas*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(12), 2677. <https://doi.org/10.1897/08-556.1>

- Patsias, J., & Papadopoulou-Mourkidou, E. (2000). Development of an automated on-line solid-phase extraction–high-performance liquid chromatographic method for the analysis of aniline, phenol, caffeine and various selected substituted aniline and phenol compounds in aqueous matrices. *Journal of Chromatography A*, 904(2), 171-188. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00927-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00927-4)
- Pereira, W., A. Moody, J., & D. Hostettler, F. (1995). Concentrations and mass transport of pesticides and organic contaminants in the mississippi river and some of its tributaries (US Geological Survey Open-File Report, p. 94-376).
- Petrović, M., Hernando, M. D., Díaz-Cruz, M. S., & Barceló, D. (2005). Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: A review. *Journal of Chromatography A*, 1067(1-2), 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.110>
- Pillon, F. (2014). Les anti-inflammatoires non stéroïdiens. *Actualités Pharmaceutiques*, 53(534), 43-46. <https://doi.org/10.1016/j.actpha.2014.01.009>
- Ponton, D. E., & Hare, L. (2013). Relating selenium concentrations in a planktivore to selenium speciation in lakewater. *Environmental Pollution*, 176, 254-260. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.032>
- Quintana, J. B., & Reemtsma, T. (2004). Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewater by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18(7), 765-774. <https://doi.org/10.1002/rcm.1403>
- Reverté, S., Borrull, F., Pocurull, E., & Maria Marcé, R. (2003). Determination of antibiotic compounds in water by solid-phase extraction–high-performance liquid chromatography–(electrospray) mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1010(2), 225-232.

[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)01064-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)01064-1)

- Sacher, F., Lange, F. T., Brauch, H.-J., & Blankenhorn, I. (2001). Pharmaceuticals in groundwaters Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wurttemberg, Germany. *Journal of Chromatography A*, 12. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01266-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01266-3)
- Sah, H. (2006). Degradation patterns of tetracycline antibiotics in reverse micelles and water. *Biomedical Chromatography*, 20(11), 1142-1149. <https://doi.org/10.1002/bmc.662>
- Santos, L. H. M. L. M., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., & Montenegro, M. C. B. S. M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 45-95. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., & Negele, R. D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. *Aquatic Toxicology*, 68(2), 141-150. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.03.014>
- Segura, P. A., MacLeod, S. L., Lemoine, P., Sauv e, S., & Gagnon, C. (2011). Quantification of carbamazepine and atrazine and screening of suspect organic contaminants in surface and drinking waters. *Chemosphere*, 84(8), 1085-1094. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.056>
- Shen, R., Yu, Y., Lan, R., Yu, R., Yuan, Z., & Xia, Z. (2019). The cardiovascular toxicity induced by high doses of gatifloxacin and ciprofloxacin in zebrafish. *Environmental Pollution*, 254, 112861. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.029>
- Sillanp a, M., & Vieno, N. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—A review. *Environment International*, 69, 28-39. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.03.021>
- Singer, H., M uller, S., Tixier, C., & Pillonel, L. (2002). Triclosan : Occurrence and Fate of a Widely

- Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments. *Environmental Science & Technology*, 36(23), 4998-5004. <https://doi.org/10.1021/es025750i>
- Smith, S. H. (1962). Temperature correction in conductivity measurements. *Limnology and Oceanography*, 7(3), 330-334. <https://doi.org/10.4319/lo.1962.7.3.0330>
- Spongberg, A. L., Witter, J. D., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., Gómez, E., & Perez, G. (2011). Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research*, 45(20), 6709-6717. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.004>
- Tang, C.-M., Huang, Q.-X., Yu, Y.-Y., & Peng, X.-Z. (2009). Multiresidue Determination of Sulfonamides, Macrolides, Trimethoprim, and Chloramphenicol in Sewage Sludge and Sediment Using Ultrasonic Extraction Coupled with Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37(8), 1119-1124. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(08\)60120-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(08)60120-6)
- Terasaki, M., Abe, R., Makino, M., & Tatarazako, N. (2015). Chronic toxicity of parabens and their chlorinated by-products in *Ceriodaphnia dubia*: Chronic Toxicity Of Parabens And Their Chlorinated By-Products. *Environmental Toxicology*, 30(6), 664-673. <https://doi.org/10.1002/tox.21944>
- Ternes, T., Bonerz, M., & Schmidt, T. (2001). Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 938(1-2), 175-185. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01205-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01205-5)
- Tong, L., Li, P., Wang, Y., & Zhu, K. (2009). Analysis of veterinary antibiotic residues in swine wastewater and environmental water samples using optimized SPE-LC/MS/MS. *Chemosphere*, 74(8), 1090-1097. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.10.051>

- Tran, S., Fulcher, N., Nowicki, M., Desai, P., Tsang, B., Facciol, A., Chow, H., & Gerlai, R. (2017). Time-dependent interacting effects of caffeine, diazepam, and ethanol on zebrafish behaviour. *Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry*, 75, 16-27. <https://doi.org/10.1016/j.pnpbp.2016.12.004>
- Trudel, G., Ponton, D., & Proulx, I. (2015). Étude sur l'état du lac Osisko, Rouyn-Noranda, Québec. 94.
- Van Boeckel, T. P., Brower, C., Gilbert, M., Grenfell, B. T., Levin, S. A., Robinson, T. P., Teillant, A., & Laxminarayan, R. (2015). Global trends in antimicrobial use in food animals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(18), 5649-5654. <https://doi.org/10.1073/pnas.1503141112>
- Vanderford, B. J., Pearson, R. A., Rexing, D. J., & Snyder, S. A. (2003). Analysis of Endocrine Disruptors, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in Water Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 75(22), 6265-6274. <https://doi.org/10.1021/ac034210g>
- Villaverde-de-Sáa, E., González-Mariño, I., Quintana, J. B., Rodil, R., Rodríguez, I., & Cela, R. (2010). In-sample acetylation-non-porous membrane-assisted liquid-liquid extraction for the determination of parabens and triclosan in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(6), 2559-2568. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3789-2>
- Vo, T. T. B., Jung, E.-M., Choi, K.-C., Yu, F. H., & Jeung, E.-B. (2011). Estrogen receptor α is involved in the induction of Calbindin-D9k and progesterone receptor by parabens in GH3 cells: A biomarker gene for screening xenoestrogens. *Steroids*, 76(7), 675-681. <https://doi.org/10.1016/j.steroids.2011.03.006>
- Wang, J., & Wang, S. (2018). Microbial degradation of sulfamethoxazole in the environment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 102(8), 3573-3582.

<https://doi.org/10.1007/s00253-018-8845-4>

Xie, Z., Ebinghaus, R., Flöser, G., Caba, A., & Ruck, W. (2008). Occurrence and distribution of triclosan in the German Bight (North Sea). *Environmental Pollution*, 156(3), 1190-1195.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.04.008>

Xu, L., Zhang, H., Xiong, P., Zhu, Q., Liao, C., & Jiang, G. (2021). Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review.

Science of The Total Environment, 753, 141975.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141975>

Yang, S., Cha, J., & Carlson, K. (2005). Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline and sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry.

Journal of Chromatography A, 1097(1-2), 40-53.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.08.027>

Yu, Y., Huang, Q., Wang, Z., Zhang, K., Tang, C., Cui, J., Feng, J., & Peng, X. (2011). Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China.

Journal of Environmental Monitoring, 13(4), 871.

<https://doi.org/10.1039/c0em00602e>

Zhanteng, S., Hongting, Z., Zhiming, X., & decheng, S. (2021). Residue accumulation, distribution, and withdrawal period of sulfamethazine and N-acetylsulfamethazine in poultry waste from broilers.

Chemosphere, 278, 130420.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130420>

Zhao, J.-L., Ying, G.-G., Liu, Y.-S., Chen, F., Yang, J.-F., & Wang, L. (2010). Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China : From source to

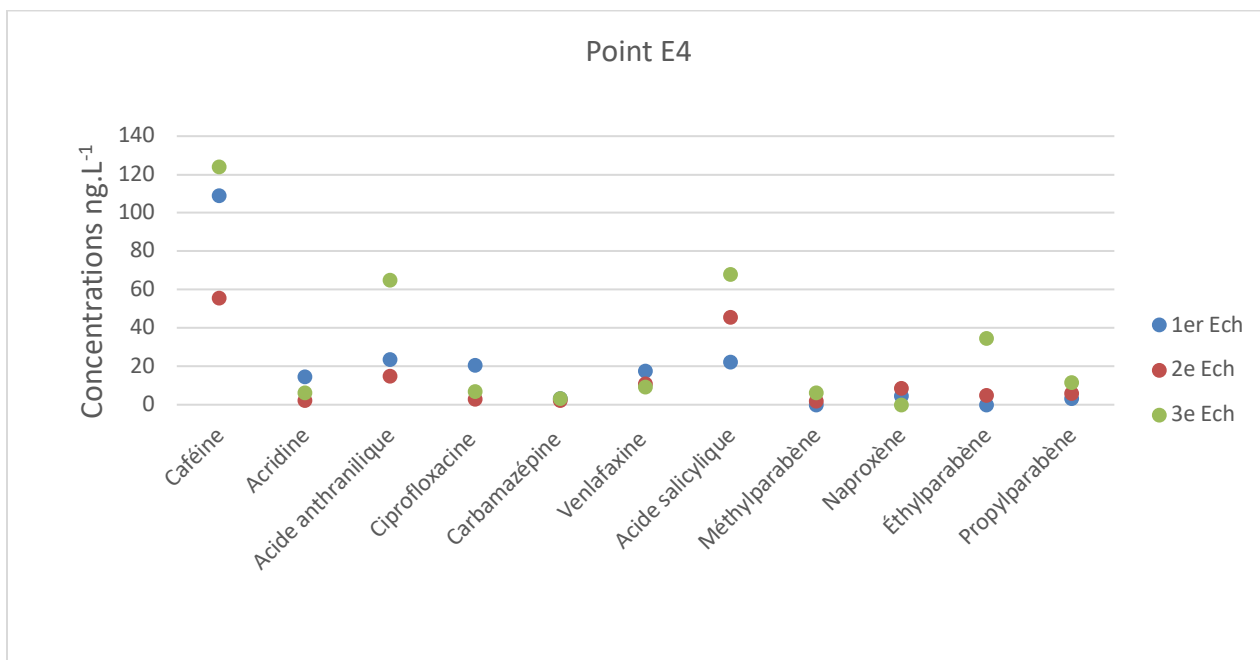
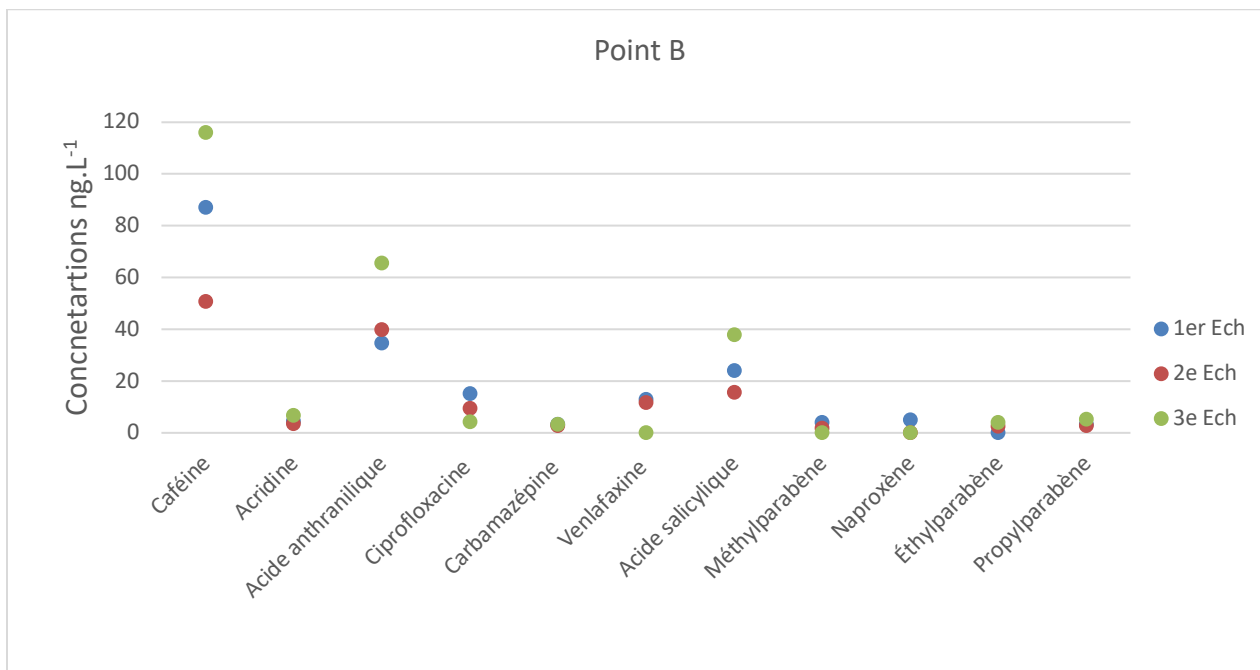
the receiving environment. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 215-222.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.082>

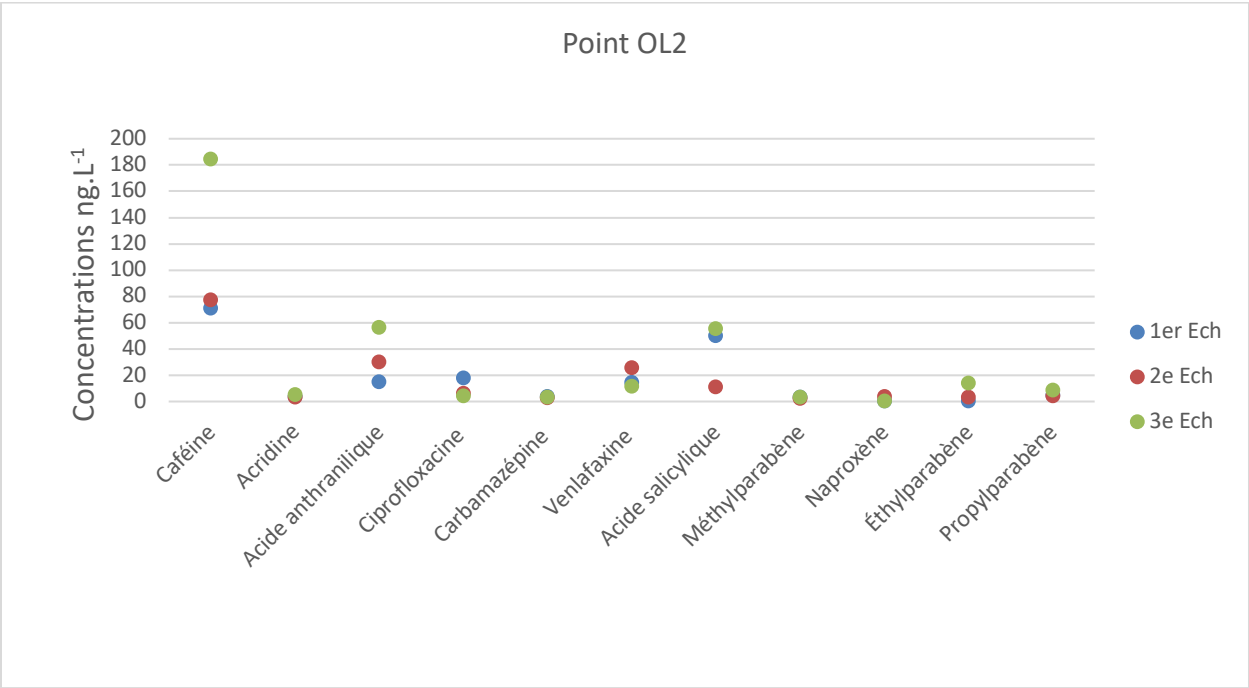
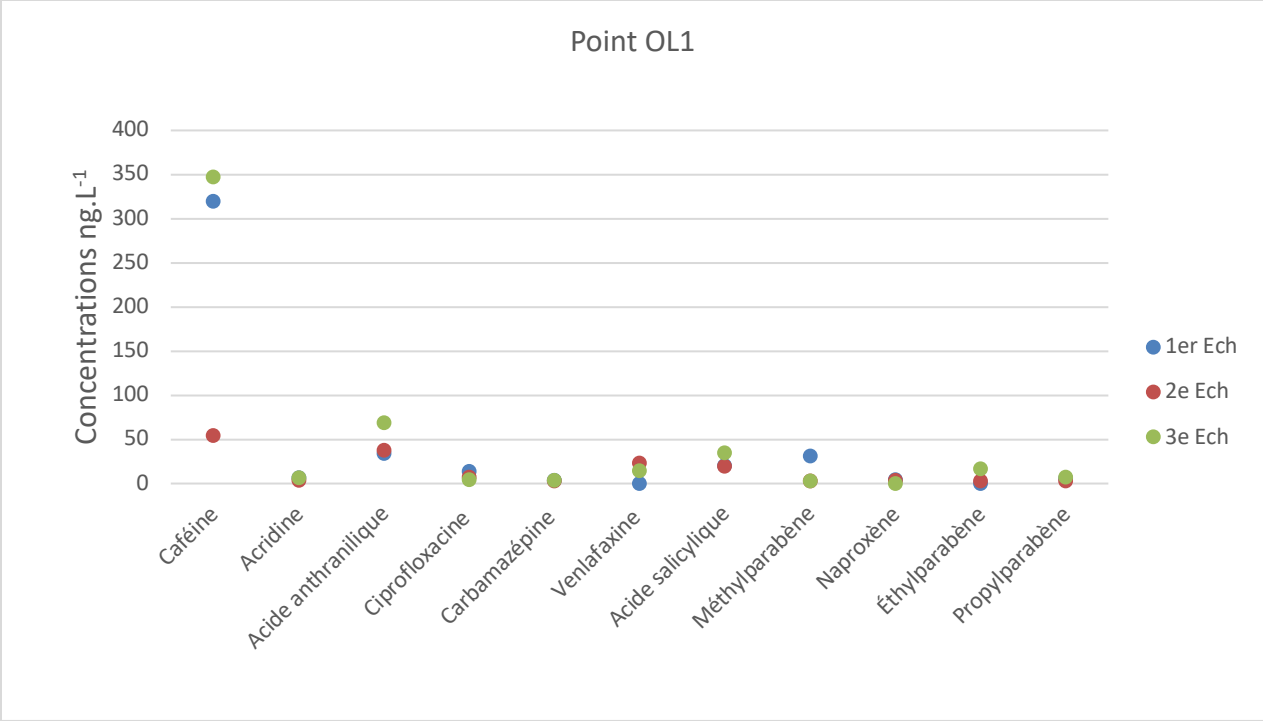
Zhou, Q., Lin, D., Guo, J., Bao, Y., & Xie, X. (2011). Toxic effect of tetracycline exposure on growth, antioxidative and genetic indices of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Environmental Science and Pollution Research*, 18(4), 566-575. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0398-8>

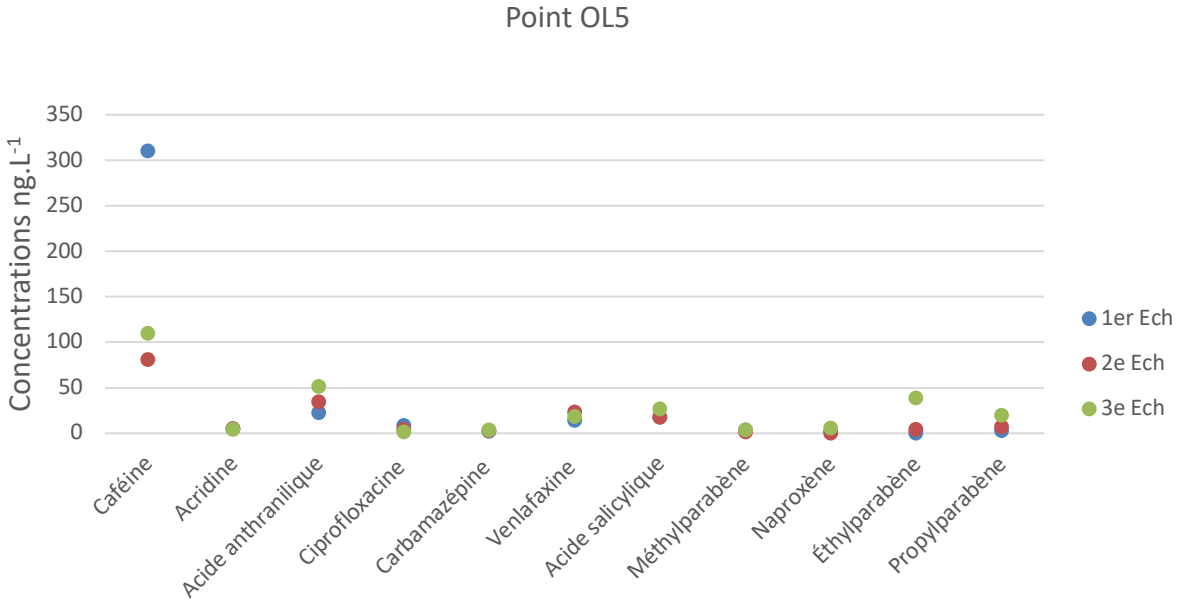
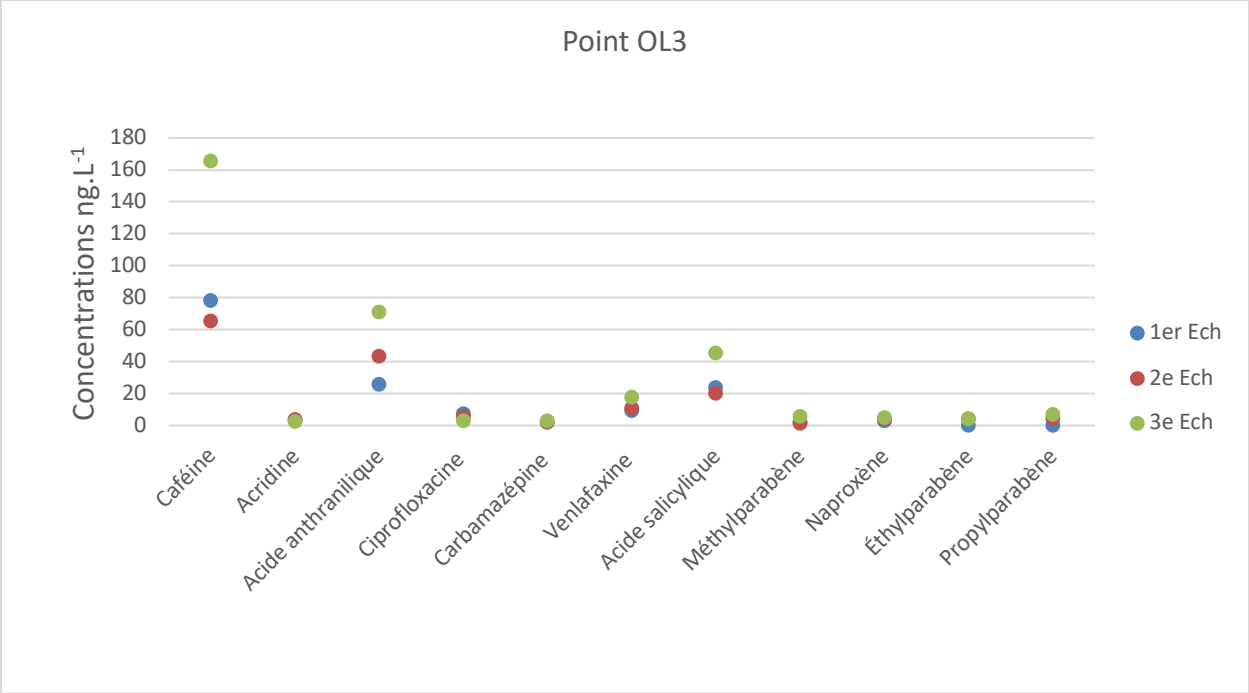
Zhu, J., Snow, D. D., Cassada, D. A., Monson, S. J., & Spalding, R. F. (2001). Analysis of oxytetracycline, tetracycline, and chlortetracycline in water using solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 928(2), 177-186. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01139-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01139-6)

8 ANNEXE

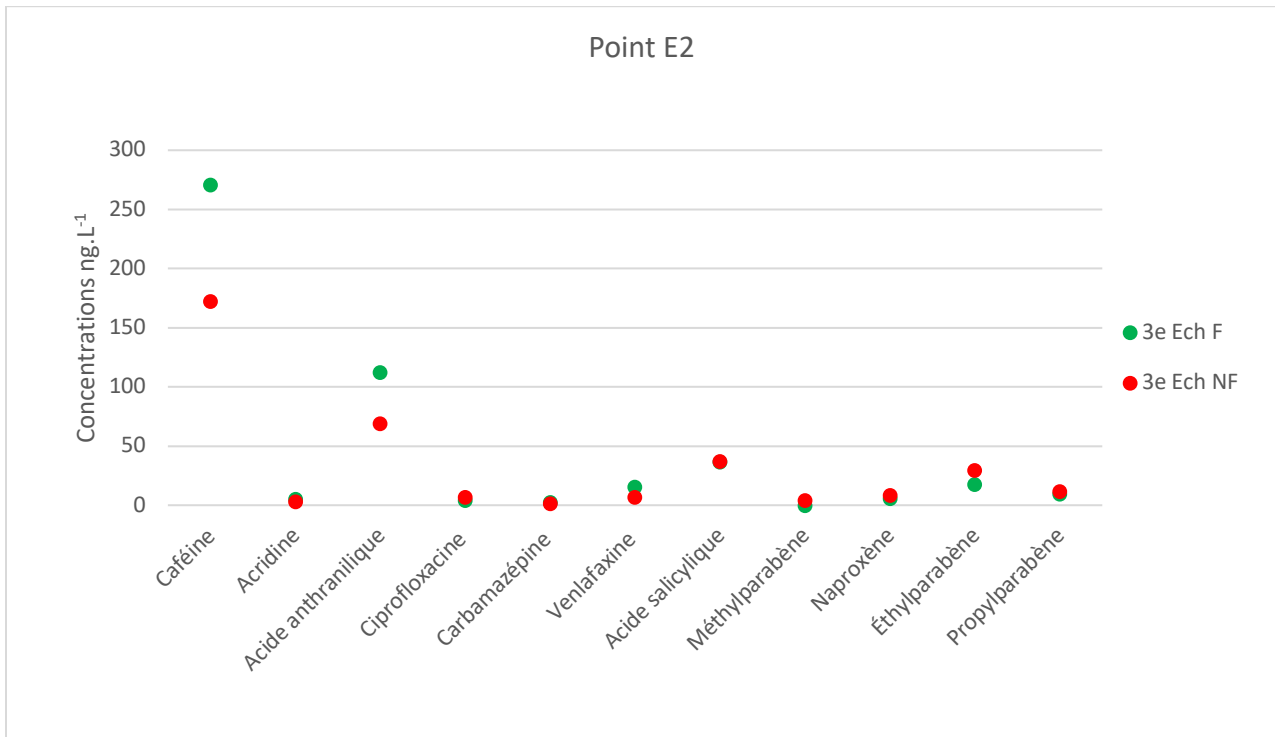
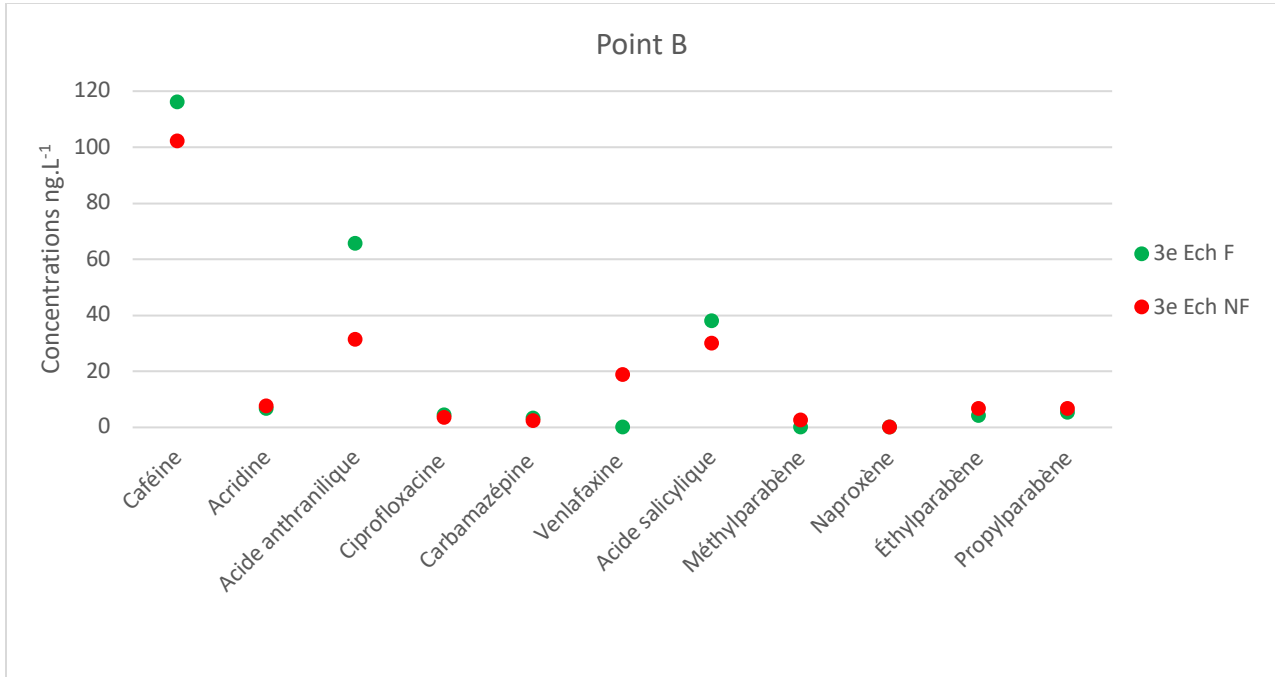
Annexe I Concentrations (ng.L⁻¹) des PPSP mesurées dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

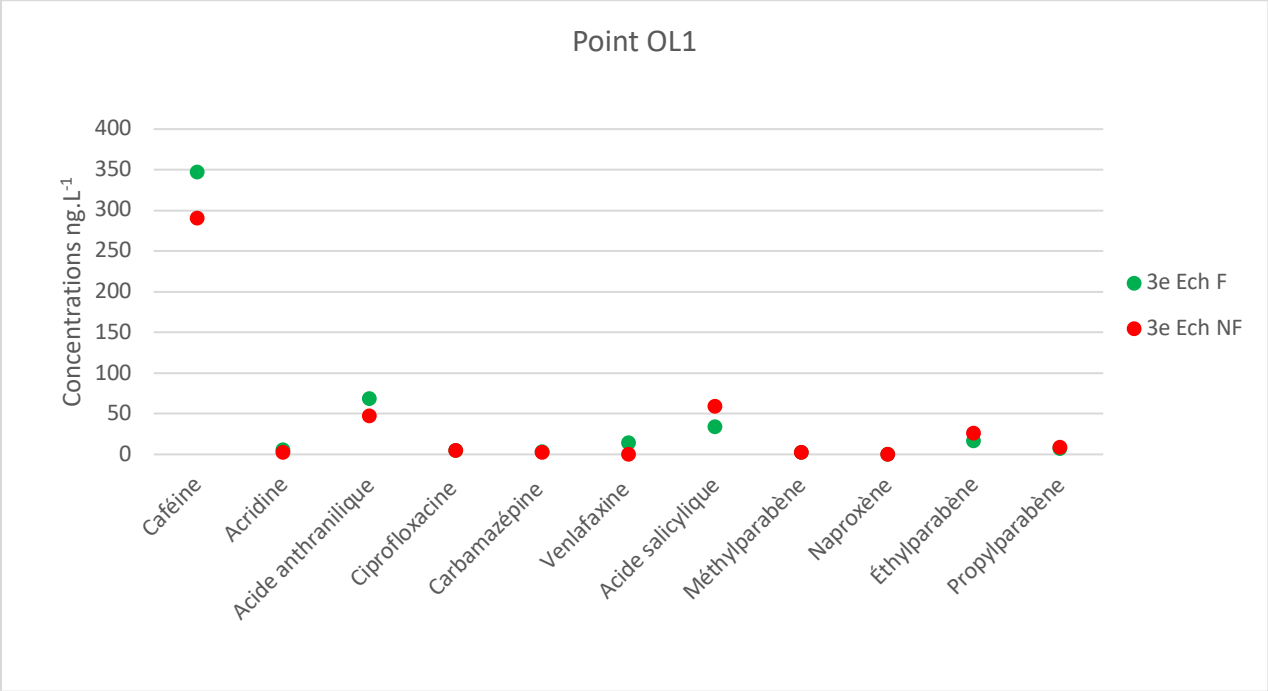
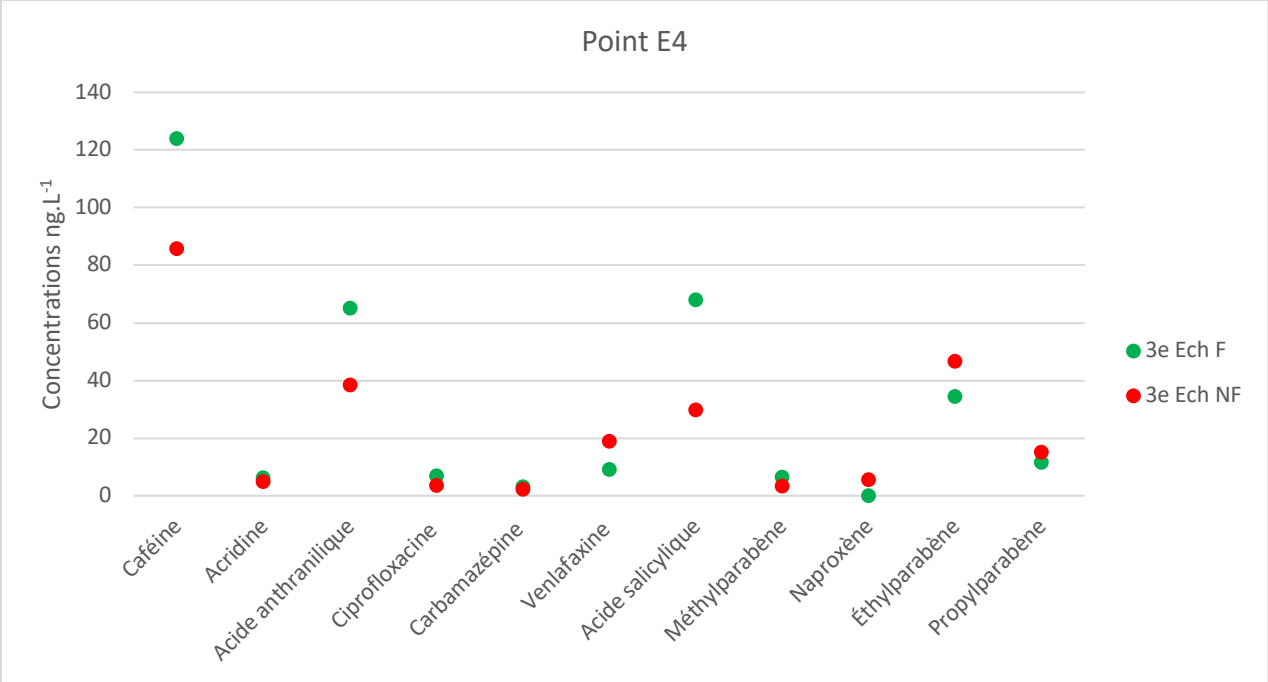


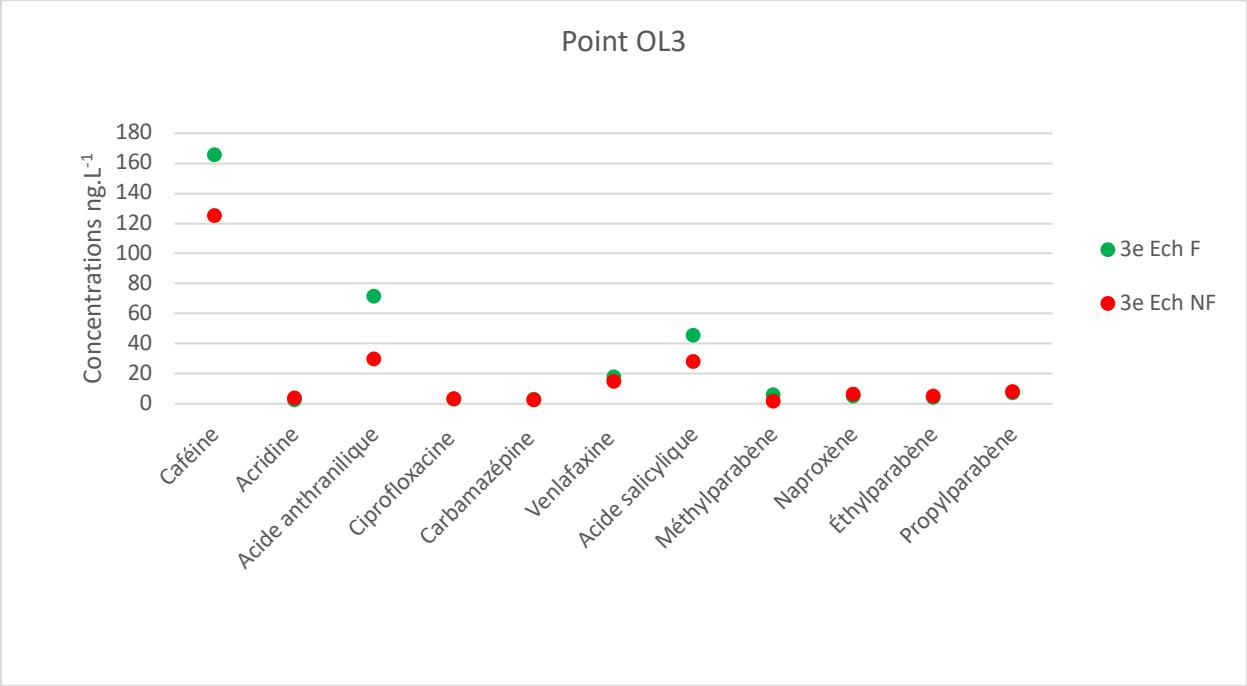
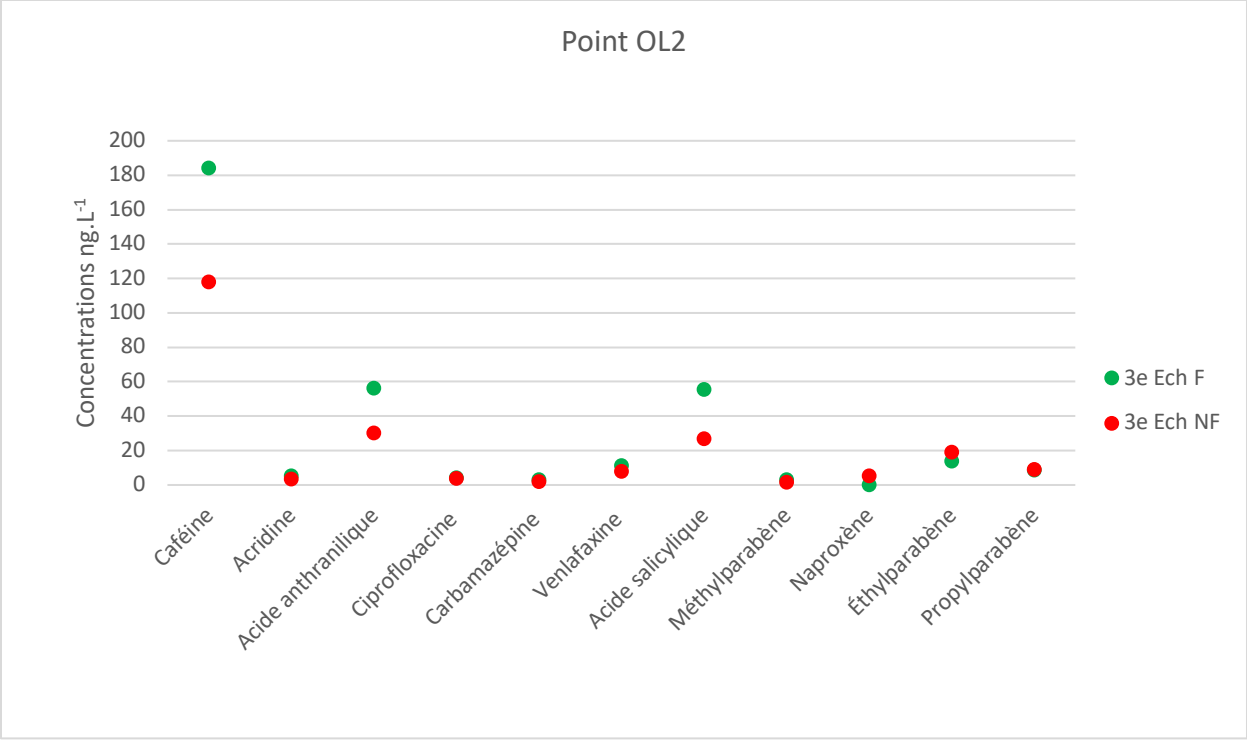


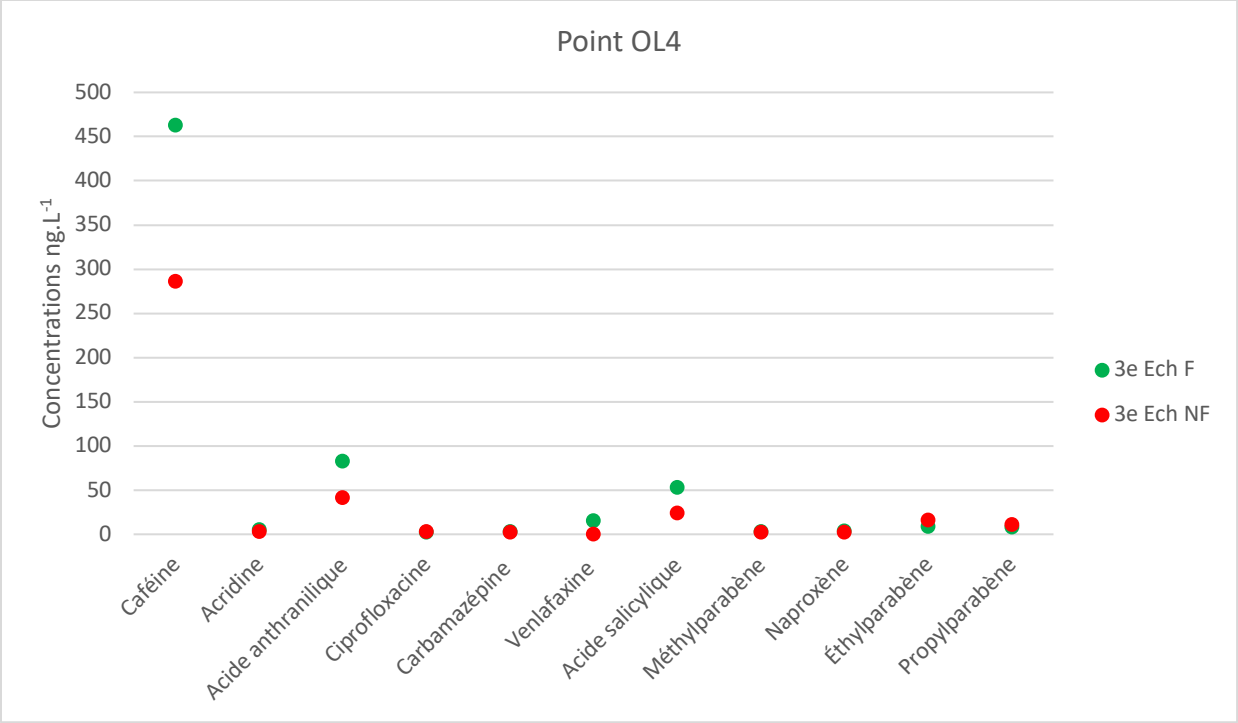


Annexe II Concentrations (ng.L⁻¹) des PPSP mesurées dans l'eau filtrée et non-filtrée lors du troisième échantillonnage aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko









Annexe III Concentrations (ng.L⁻¹) des PPSP mesurées lors de la 2^e analyse dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

Caféine										
Site	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
1 ^{er} Ech	31	61	119	68	56	84	46	45	163	44
2 ^e Ech	31	<LOD	37	48	33	34	32	37	31	47
3 ^e Ech	50	131	149	47	40	41	50	31	56	60
4 ^e Ech	55	<LOD	54	36	50	73	30	27	226	51
Moyenne	42	48	90	50	45	58	40	35	119	51
Écart-type	13	62	53	13	10	24	10	8	91	7

Ciprofloxacin										
Site	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
1 ^{er} Ech	6	<LOD	8	7	11	10	8	13	10	5
2 ^e Ech	8	<LOD	21	8	3	7	4	9	15	13
3 ^e Ech	17	4	17	7	3	<LOD	9	7	8	10
4 ^e Ech	27	14	7	7	20	3	7	13	14	8
Moyenne	15	5	13	7	9	5	7	11	12	9
Écart-type	10	7	7	1	8	4	2	3	3	3

Carbamazépine										
Site	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
1 ^{er} Ech	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2 ^e Ech	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3 ^e Ech	1	<LOD	<LOD	1	1	1	<LOD	1	1	1
4 ^e Ech	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Moyenne	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Écart-type	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0

Acide salicylique										
Site	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
1 ^{er} Ech	49	27	23	50	15	20	6	17	20	6
2 ^e Ech	22	15	24	7	15	17	12	17	13	17
3 ^e Ech	36	41	104	57	49	25	18	19	21	16
4 ^e Ech	12	5	10	7	15	5	7	11	7	0
Moyenne	30	22	40	30	24	17	11	16	15	10
Écart-type	16	16	43	27	17	9	6	3	7	8

Méthylparabène										
Site	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
1 ^{er} Ech	<LOD	6	<LOD	<LOD	<LOD	7	<LOD	5	<LOD	<LOD
2 ^e Ech	4	<LOD	<LOD	<LOD	3	3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
3 ^e Ech	<LOD	4	29	9	<LOD	7	<LOD	<LOD	5	<LOD
4 ^e Ech	5	<LOD	4	6	10	<LOD	<LOD	<LOD	4	8
Moyenne	2	3	8	4	3	4	0	1	2	2
Écart-type	3	3	14	5	5	3	0	3	3	4

Éthylparabène										
Site	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
1 ^{er} Ech	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5	<LOD	<LOD	<LOD
2 ^e Ech	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5	<LOD	<LOD	6	<LOD
3 ^e Ech	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
4 ^e Ech	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Moyenne	0	0	0	0	0	1	1	0	2	0
Écart-type	0	0	0	0	0	3	3	0	3	0

Propylparabène										
Site	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
1 ^{er} Ech	4	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2 ^e Ech	4	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5	<LOD
3 ^e Ech	4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
4 ^e Ech	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Moyenne	3	0	1	1	3	1	0	0	0	1
Écart-type	2	0	2	2	2	2	0	0	0	3

L'acridine, l'acide anthranilique, la venlafaxine et le naproxen n'ont pas pu être détectés.

Annexe IV Concentrations (ng.L⁻¹) des PPSP mesurées lors de la 3^e analyse dans l'eau lors des différents échantillonnages aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

Échantillonnages	Points d'échantillonnage									
	B	E1	E2	E3	E4	OL1	OL2	OL3	OL4	OL5
Acide salicylique										
1 ^{er} Ech	16	16	<LOD	21	<LOD	22	16	17	14	7
2 ^e Ech	8	<LOD	16	8	<LOD	9	<LOD	11	9	10
3 ^e Ech	20	<LOD	36	20	19	15	16	16	11	18
4 ^e Ech	8	14	13	10	10	8	5	11	7	14
Moyenne	13	8	16	15	7	14	9	14	10	12
Écart-type	6	9	15	7	9	6	8	3	3	5
Méthylparabène										
1 ^{er} Ech	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1	1
2 ^e Ech	1	57	3	1	3	2	1	0	<LOD	1
3 ^e Ech	16	5	7	1	<LOD	12	<LOD	<LOD	<LOD	0
4 ^e Ech	3	2	<LOD	1	<LOD	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Moyenne	5	16	3	1	1	4	1	0	0	1
Écart-type	7	27	3	1	2	5	1	0	1	1

Les autres composés n'ont pas pu être détectés.

Annexe V Concentrations (ng.L⁻¹) des PPSP mesurées lors des trois analyses dans l'eau aux différents points d'échantillonnage dans la partie Sud du lac Osisko

