

Université de Montréal

**Analyse de contaminants d'intérêt émergent dans l'Estuaire  
et le Golfe du Saint-Laurent par chromatographie liquide  
couplée à la spectrométrie de masse haute résolution**

Par

Jean-Christophe Picard

Département de chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.) en Chimie

Option Chimie Analytique Environnementale

© Picard, 2020

Université de Montréal  
Département de chimie  
Faculté des Arts et des Sciences

*Ce mémoire intitulé*

Analyse de contaminants d'intérêt émergent dans l'Estuaire et le Golfe du Saint-Laurent par  
chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution

*Présenté par*

Jean-Christophe Picard

*A été évalué par un jury composé des personnes suivantes*

**Kevin Wilkinson**

Président-rapporteur

**Sébastien Sauvé**

Directeur de recherche

**Patrick Hayes**

Membre du jury



## Résumé

Les contaminants d'intérêt émergent (CIEs) ont fait l'objet d'un nombre croissant d'études ces dernières années, notamment dans les milieux aquatiques. Il existe cependant certains manques de connaissances concernant leur occurrence et leur distribution dans les systèmes hydrologiques complexes, notamment la distribution verticale à travers différentes masses d'eau. Les variations saisonnières entre conditions estivales et hivernales restent difficiles à établir en raison des conditions météorologiques hivernales rigoureuses au Canada, limitant l'accessibilité des échantillons. Ainsi, ce projet de maîtrise a porté sur l'étude de 90 CIEs, comprenant des pesticides, des produits pharmaceutiques et marqueurs anthropiques, des hormones et des substances perfluorées dans un environnement océanographique, soit l'Estuaire et le Golfe du Saint-Laurent (EGSL). Deux expéditions ont été menées en conditions hivernales (hivers 2019 et 2020) et une en conditions estivales (été 2019). Ces missions ont permis d'évaluer, dans un premier temps, la distribution spatiale des CIEs dans l'eau de surface le long de l'EGSL, puis, dans un second temps, la variation des concentrations de surface associées aux différentes températures, salinités, couvertures de glace, processus de dégradation ou débit du fleuve des saisons. Par ailleurs, un échantillonnage à plusieurs profondeurs durant l'hiver 2020 a permis de dresser un profil vertical des concentrations le long de l'Estuaire et du Golfe du Saint-Laurent. Finalement, la filtration de larges volumes d'eau de surface durant l'hiver 2020 a permis d'évaluer la concentration des CIEs adsorbés sur la matière en suspension (phase particulaire) et conséquemment, le partitionnement entre la phase dissoute et particulaire, influencé par la variation de la salinité et de la quantité de matière en suspension. Les analyses ont été effectuées grâce au développement et à la validation d'une nouvelle méthode multi-résidus impliquant la chromatographie liquide à ultra-haute performance (UHPLC) couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS). À notre connaissance, il s'agit de la première étude à caractériser divers contaminants émergents dans les eaux de l'Estuaire et du Golfe du Saint-Laurent, particulièrement pendant la période hivernale et à travers la colonne d'eau.

**Mots-clés :** Contaminants émergents, Estuaire et Golfe du Saint-Laurent, saisons hivernale et estivale, eau de surface, distribution verticale



## **Abstract**

Contaminants of Emerging Concern (CECs) have been increasingly studied since recent years, for instance in aquatic ecosystems. However, there exist significant knowledge gaps regarding their occurrence and distribution in complex hydrological systems, including their vertical distribution in different water bodies. Seasonal variations between summer and winter conditions are also difficult to establish because of the rigorous winter weather conditions in Canada, restricting the accessibility of samples. Thus, this project focused on the study of 90 CECs, including pesticides, pharmaceuticals and anthropogenic markers, hormones, and perfluorinated substances in an oceanographic environment, namely the St. Lawrence Estuary and Gulf (SLEG). Two expeditions were conducted under winter conditions (winters 2019 and 2020) and one under summer conditions (summer 2019). These expeditions first assessed the spatial distribution of CECs along the SLEG and, secondly, the seasonal and annual variations of the concentrations associated with the different temperatures, salinities, ice cover, degradation processes or seasonal river flow. In addition, sampling at multiple depths during the winter of 2020 allowed for documenting the vertical profiles of CECs throughout the SLEG. Finally, the filtration of large volumes of surface water during the winter of 2020 allowed for the evaluation of the CECs adsorbed onto suspended particle matter (SPM) and consequently, the partitioning between dissolved and particulate phases, influenced by salinity and SPM variations. Analyses were performed following the development and validation of a new multi-residue method involving ultra-high performance liquid chromatography (UHPLC) coupled with high-resolution mass spectrometry (HRMS). To the best of our knowledge, this is the first study to report the occurrence of emerging contaminants in the SLEG, especially during the winter season and across the water column.

**Keywords:** Emerging Contaminants, St-Lawrence Estuary and Gulf, winter and summer seasons, surface water, vertical distribution

# Table des matières

|  |    |
|--|----|
| Résumé.....  | 4  |
| Abstract.....  | 5  |
| Table des matières.....  | 6  |
| Liste des tableaux.....  | 9  |
| Liste des figures .....  | 11 |
| Liste des sigles et acronymes.....                                 | 13 |
| Remerciements.....   | 18 |
| Chapitre 1. Introduction.....                                      | 19 |
| 1.1 Hypothèses de recherche et objectifs du projet.....            | 22 |
| 1.2 Structure du mémoire.....                                      | 23 |
| 1.3 Les pesticides ciblés.....                                     | 23 |
| 1.4 Les produits pharmaceutiques et contaminants anthropiques..... | 28 |
| 1.5 Les hormones sélectionnées.....                                | 33 |
| 1.6 Les substances perfluorées ciblées.....                        | 35 |
| 1.7 Le fleuve Saint-Laurent .....                                  | 41 |
| 1.8 Les contaminants émergents au Québec .....                     | 45 |
| 1.9 Les contaminants émergents en hiver.....                       | 48 |
| Chapitre 2. Méthodes d'analyses .....                              | 51 |
| 2.1 Méthodes de préparation d'échantillons .....                   | 54 |
| 2.2 Séparation analytique par chromatographie liquide .....        | 55 |
| 2.3 Analyseurs pour la détection ultra-trace .....                 | 57 |
| 2.3.1 Spectrométrie de masse.....                                  | 57 |
| Chapitre 3. Partie expérimentale.....                              | 63 |
| 3.1 Expéditions .....  | 63 |
| 3.1.1 Préparation des bouteilles d'échantillonnage.....            | 63 |
| 3.1.2 <i>Mission Océanographique Hivernale 2019</i> .....          | 63 |
| 3.1.3 <i>Mission Annuelle du Lampsilis 2019</i> .....              | 67 |
| 3.1.4 <i>Mission Océanographique Hivernale 2020</i> .....          | 68 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.2 Développement et validation de la méthode.....  | 69  |
| 3.2.1 Modifications des protocoles entre les séquences .....  | 70  |
| 3.2.2 Extraction SPE et aliquotage .....  | 72  |
| 3.2.3 Injection dans le système UHPLC-HRMS .....  | 72  |
| 3.2.4 Contrôle qualité (QC) .....   | 75  |
| 3.2.5 Analyse du Glyphosate et de l'AMPA.....   | 76  |
| 3.2.6 Analyse de la phase particulaire .....  | 77  |
| Chapitre 4. Variations longitudinales et verticales de Contaminants Émergents d'origine hydrique dans l'Estuaire et le Golfe du Saint-Laurent durant des conditions hivernales..... | 79  |
| Longitudinal and vertical variations of waterborne emerging contaminants in the St. Lawrence Estuary and Gulf during winter conditions .....  | 80  |
| Highlights.....   | 81  |
| Graphical abstract .....  | 82  |
| Abstract.....   | 83  |
| 4.1 Introduction.....   | 84  |
| 4.2 Materials and Methods.....  | 86  |
| 4.2.1 <i>Certified standards</i> .....  | 86  |
| 4.2.2 <i>Study site description</i> .....   | 86  |
| 4.2.3 <i>Sample collections</i> .....   | 87  |
| 4.2.4 <i>Analysis of water and SPM samples</i> .....  | 89  |
| 4.2.5 <i>Quality assurance/quality control</i> .....  | 89  |
| 4.2.6 <i>Statistics and GIS</i> .....   | 90  |
| 4.3 Results and Discussion .....  | 91  |
| 4.3.1 <i>Occurrence of contaminants of emerging concern in surface water</i> .....  | 91  |
| 4.3.1.1 <i>Pesticides</i> .....   | 92  |
| 4.3.1.2 <i>Pharmaceuticals, steroid hormones, and anthropogenic markers</i> .....   | 93  |
| 4.3.1.3 <i>Per- and polyfluoroalkyl substances</i> .....  | 94  |
| 4.3.2 <i>Longitudinal variations of contaminants in surface water</i> .....   | 96  |
| 4.3.3 <i>Potential influence of degradation</i> .....   | 100 |
| 4.3.4 <i>Vertical profiles along the St. Lawrence during the winter of 2020</i> .....   | 101 |
| 4.3.5 <i>SPM-water distribution</i> .....   | 106 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 4.4 Conclusion .....        | 109 |
| Supporting Information..... | 112 |
| Chapitre 5. Conclusion..... | 173 |
| Bibliographie.....          | 175 |
| Annexe du Chapitre 1 .....  | 188 |
| Annexe du Chapitre 3 .....  | 192 |

## Liste des tableaux

|               |  |    |
|---------------|--|----|
| Tableau I.    | Liste des pesticides analysés .....  | 27 |
| Tableau II.   | Pouvoir sucrant de plusieurs édulcorants synthétiques commerciaux .....  | 30 |
| Tableau III.  | Liste de produits pharmaceutiques et marqueurs anthropiques analysés.....  | 32 |
| Tableau IV.   | Liste d'hormones analysées .....   | 34 |
| Tableau V.    | Liste de composés perfluorés analysés. V-a) Acides perfluorés (PFCA, PFSA) et ether-PFAS. En rouge, la liste des composés actuellement listés dans la Méthode 537.1 de l'US EPA (Shoemaker et al. 2018). (Dans le tableau, 'n' réfère au nombre d'unités présentées dans la structure générique en Figure 3). .....  | 39 |
| Tableau VI.   | Concentrations de pesticides détectés dans les tributaires du Saint-Laurent entre 2012 et 2014 (Giroux et al. 2016).....   | 46 |
| Tableau VII.  | Concentrations de composés pharmaceutiques mesurées dans le fleuve Saint-Laurent entre 2000 et 2010 (Berryman D. et al. 2014).....   | 47 |
| Tableau VIII. | Synthèse de méthodes couramment utilisées en chimie analytique environnementale (Comtois-Marotte 2016).....  | 52 |
| Tableau IX.   | Concentrations maximales dans les échantillons de la courbe d'étalonnage et des QCs pour les analyses LC-MS de 2019. Les droites d'étalonnage sont construites dans l'eau de surface de l'estuaire de Saint-Laurent (matrice prélevée au niveau de Cacouna) et ont subi les étapes du protocole (SPE sur l'Autotrace, préconcentration et analyse UHPLC-HRMS). ..... | 71 |
| Tableau X.    | Concentrations dans les échantillons de la courbe d'étalonnage et des QCs pour les analyses LC-MS de 2020. Les droites d'étalonnage sont construites dans l'eau de surface   |    |

de l'estuaire de Saint-Laurent (matrice prélevée au niveau de Matane) et ont subi les étapes du protocole (SPE sur l'Autotrace, préconcentration et analyse UHPLC-HRMS). ..... 71

Tableau XI. Paramètres chimiques et analytiques des pesticides analysés..... 188

Tableau XII. Paramètres chimiques et analytiques des produits pharmaceutiques et contaminants anthropiques analysés ..... 189

Tableau XIII. Paramètres chimiques et analytiques des hormones analysés..... 189

Tableau XIV. Paramètres chimiques et analytiques des PFASs analysés ..... 190

Tableau XV. Paramètres physicochimiques des stations d'échantillonnage de la *MOH 2019*  
..... 192

Tableau XVI. Paramètres physicochimiques des stations d'échantillonnage de la *MAL 2019*.  
..... 192

Tableau XVII. Paramètres physicochimiques des stations d'échantillonnage de la *MOH 2020*  
..... 193

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| Figure 1. Photo du fleuve Saint-Laurent portant sur la ville de Québec en hiver (photo de Jean-Christophe Picard).....   | 21 |
| Figure 2. Structure moléculaire de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et de l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS).....  | 35 |
| Figure 3. Structure des principales classes de composés perfluorés ciblées. En rouge, la liste des composés actuellement listés dans la Méthode 537.1 de l'US EPA (Shoemaker et al. 2018); 'n' fait généralement référence au nombre d'unités CF <sub>2</sub> dans la chaîne fluoroalkyle, sauf le cas des dérivés de FOSA ou 'n' renvoie à la longueur des chaînes CH <sub>2</sub> N-alkyles (n = 1 : N-méthyle; n = 2 : N-éthyle). ..... | 38 |
| Figure 4. Division des masses d'eau le long du Saint-Laurent .....   | 41 |
| Figure 5. Sources d'eaux principales vers le fleuve Saint-Laurent.....   | 42 |
| Figure 6. Caractéristiques des différentes couches d'eau dans l'Estuaire et le Golfe du Saint-Laurent en hiver (Schlitzer 2016).....   | 44 |
| Figure 7. Nombre de pesticides détectés entre 2012 et 2014 dans 17 tributaires agricoles des rives nord et sud du fleuve Saint-Laurent et dans le lac Saint-Pierre (Giroux et al. 2016) .....  | 45 |
| Figure 8. Photos du fleuve Saint-Laurent en hiver autour du fjord du Saguenay (photo de Jean-Christophe Picard).....   | 50 |
| Figure 9. Embrun marin (photo d'Anne Manning) .....  | 50 |
| Figure 10. Schéma des étapes d'une extraction solide-liquide (Rouessac et al. 2004).....   | 54 |
| Figure 11. Schéma d'un système HPLC (Ben Sakhria 2017) .....   | 56 |
| Figure 12. Colonne analytique HPLC (Genetec 2019) .....  | 57 |
| Figure 13. Schéma des étapes de la spectrométrie de masse.....   | 58 |

|            |   |     |
|------------|---|-----|
| Figure 14. | Schéma de l'électronébulisation (Banerjee et al. 2012).....   | 59  |
| Figure 15. | Schéma d'un appareil Q-Exactive (Planet_Orbitrap 2019) .....  | 60  |
| Figure 16. | Schéma d'un C-trap (Chromacademy 2019) et de l'injection des ions vers l'Orbitrap (Gross 2017).....   | 61  |
| Figure 17. | Fonctionnement de la transformé de Fourier (Vohl 2013) .....  | 62  |
| Figure 18. | Schéma du mouvement des ions dans l'Orbitrap (Planet_Orbitrap 2019) et du principe de détection par courant-image (Chromacademy 2019).....                | 62  |
| Figure 19. | Diminution du pouvoir de résolution pour l'Orbitrap et l'ICR selon le ratio $m/z$ (Gross 2017)  | 62  |
| Figure 20. | <i>NGCC</i> Amundsen (photo d'Élie Dumas-Lefebvre et Jean-Christophe Picard)  | 64  |
| Figure 21. | Stations d'échantillonnage des eaux de surface des trois expéditions ( <i>MOH</i> : hivers 2019 et 2020; <i>MAL</i> : été 2019).....                      | 65  |
| Figure 22. | Photo de la CTD-Rosette utilisée lors de la <i>MOH 2019</i> pour le prélèvement d'eau (photo de Jean-Christophe Picard).....                              | 66  |
| Figure 23. | Navire de recherche <i>Lampsilis</i> (photo de Jean-Christophe Picard).....   | 68  |
| Figure 24. | Échantillons d'eau de surface et de profondeur prélevés lors de la <i>MOH 2020</i>  | 69  |
| Figure 25. | Exemples de chromatogrammes obtenus avec les méthodes 1 et 2.....   | 75  |
| Figure 26. | Phase particulière obtenue par filtration (GFF 0,3µm) d'eau de surface de l'estuaire et du golfe du Saint-Laurent lors la mission <i>MOH 2020</i> . ..... | 78  |
| Figure 27. | Stations de suivis estivaux du MDDELCC entre 2000 et 2010 mesurant différents CIEs (MDDELCC 2019).....  | 191 |



## Liste des sigles et acronymes

|              |   |
|--------------|---|
| 10:2-FTS     | 10:2-fluorotélomère sulfonate   |
| 10:2-FTUCA   | Acide carboxylique 10:2 fluorotélomère insaturé                       |
| 2,4,5-T      | Acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique                                  |
| 2,4-D        | Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique                                     |
| 3:3-Acid     | Acide 3-perfluoropropylpropanoïque                                    |
| 4:2-FTS      | 4:2-fluorotélomère sulfonate  |
| 5:3-Acid     | Acide 3-perfluoropentylpropanoïque                                    |
| 6:2-Cl-PFESA | 9-chlorohexadécafluoro-3-oxanonane sulfonate (F-53B)                  |
| 6:2-FTAB     | 6:2-fluorotélomère sulfonamidoalkyle bétaïne                          |
| 6:2-FTS      | 6:2-fluorotélomère sulfonate  |
| 6:2-FTUCA    | Acide carboxylique 6:2 fluorotélomère insaturé                        |
| 7:3-Acid     | Acide 3-perfluoroheptylpropanoïque                                    |
| 8:2-Cl-PFESA | 11-chloroéicosafuoro-3-oxaundécane sulfonate                          |
| 8:2-FTS      | 8:2-fluorotélomère sulfonate  |
| 8:2-FTUCA    | Acide carboxylique 8:2 fluorotélomère insaturé                        |
| ADONA        | Dodécafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate                                    |
| ALT          | Altrénogest   |
| AMPA         | Acide aminométhylphosphonique   |
| AND          | Androstène-dione  |
| APCI         | Ionisation chimique à pression atmosphérique                          |
| APRID        | Acétamipride  |
| ATZ          | Atrazine  |
| ATZ-OH       | Hydroxyatrazine   |
| BEN          | Bentazone   |
| BEZ          | Bézafibrate   |
| CAF          | Caféine   |
| CHLORAN      | Chlorantraniliprole   |
| CIEs         | Contaminants d'Intérêt Émergent                                       |
| CVAC         | Critère de qualité de l'eau pour la protection des espèces aquatiques |
| CYA          | Cyanazine   |
| CYCLO        | Cyclophosphamide  |
| DDT          | Dichlorodiphényltrichloroéthane                                       |
| DEET         | Diéthyltoluamide  |
| DIA          | Déisopropylatrazine   |

|                 |  |
|-----------------|--|
| DIM             | Diméthénamide  |
| EI              | Impact électronique  |
| ESI             | Électronébulisation  |
| EtFOSA          | N-éthyle perfluorooctane sulfonamide   |
| EtFOSAA         | Acide N-éthyle perfluorooctane sulfonamidoacétique   |
| FBSA            | Perfluorobutane sulfonamide  |
| FHxSA           | Perfluorohexane sulfonamide  |
| FLUM            | Flumetsulame   |
| FLUOX           | Fluoxétine   |
| FOM             | Fomesafen  |
| FOSA            | Perfluorooctane sulfonamide  |
| FOSAA           | Acide perfluorooctane sulfonamidoacétique  |
| FXPX            | Fluxapyroxade  |
| g               | Gramme   |
| GC              | Chromatographie en phase gazeuse   |
| GCC             | Garde Côtière Canadienne   |
| GEM             | Gemfibrozil  |
| GLY             | Glyphosate   |
| HAP             | Hydrocarbures aromatiques polycycliques  |
| HEPT            | Hauteur équivalente à un plateau théorique   |
| HEX             | Hexazinone   |
| HLB             | Hydrophilic-Lipophilic Balance   |
| HPLC            | Chromatographie liquide à haute performance  |
| IMA             | Imazéthapyre   |
| IMI             | Imidaclopride  |
| INDO            | Indométhacine  |
| J. C.           | Jésus-Christ   |
| LC              | Chromatographie liquide  |
| LEVO            | Lévonorgestrel   |
| LIN             | Linuron  |
| LLE             | Extraction liquide-liquide   |
| m               | Milli  |
| <i>MAL 2019</i> | <i>Mission Annuelle du Lampsilis 2019</i>  |
| MCPA            | Acide 4-chloro-2-méthylphnéoxyacétique   |
| MDDELCC         | Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques |
| MeFOSA          | N-méthyle perfluorooctane sulfonamide  |

|                 |   |
|-----------------|---|
| MeFOSAA         | Acide N-méthyle perfluorooctane sulfonamidoacétique         |
| M-ESA           | Métolachlore-ESA  |
| MEST            | Mestranol   |
| METCO           | Metconazole   |
| METOL           | Métolachlore  |
| METRI           | Métribuzine   |
| <i>MOH 2019</i> | <i>Mission Océanographique Hivernale 2019</i>               |
| <i>MOH 2020</i> | <i>Mission Océanographique Hivernale 2020</i>               |
| MPROG           | Médroxyprogestérone   |
| MS              | Spectrométrie de masse                                      |
| n               | Nano  |
| N-AP-FHxSA      | Perfluorohexane sulfonamidoalkyle amine                     |
| NGCC            | Navire de la garde côtière canadienne                       |
| NOR             | Noréthindrone   |
| N-TAmP-FHxSA    | Perfluorohexane sulfonamidoalkyle ammonium                  |
| OMS             | Organisation Mondiale de la Santé                           |
| OSL             | Odyssée Saint-Laurent                                       |
| PFAS            | Substances per- et polyfluoroalkyles                        |
| PFBA            | Acide perfluorobutanoïque                                   |
| PFBS            | Perfluorobutane sulfonate                                   |
| PFDA            | Acide perfluorodécanoïque                                   |
| PFDoA           | Acide perfluorododécanoïque                                 |
| PFDoS           | Perfluorododécane sulfonate                                 |
| PFDS            | Perfluorodécane sulfonate                                   |
| PFECHS          | Perfluoro-4-éthylcyclohexane sulfonate                      |
| PFHpA           | Acide perfluoroheptanoïque                                  |
| PFHpS           | Perfluoroheptane sulfonate                                  |
| PFHxA           | Acide perfluorohexanoïque                                   |
| PFHxDA          | Acide perfluorohexadécanoïque                               |
| PFHxS           | Perfluorohexane sulfonate                                   |
| PFNA            | Acide perfluorononanoïque                                   |
| PFNS            | Perfluorononane sulfonate                                   |
| PFOA            | Acide perfluorooctanoïque                                   |
| PFOS            | Perfluorooctane sulfonate (ou sulfonate de perfluorooctane) |
| PFPeA           | Acide perfluoropentanoïque                                  |
| PFPeS           | Perfluoropentane sulfonate                                  |

|               |  |
|---------------|--|
| PFPPrS        | Perfluoropropane sulfonate   |
| PFTeDA        | Acide perfluorotétradécanoïque   |
| PFTrDA        | Acide perfluorotridécanoïque   |
| PFUnA         | Acide perfluoroundécanoïque  |
| PLE           | Extraction par liquide pressurisé  |
| POP           | Polluant organique persistant  |
| PPCP          | Produits pharmaceutiques et d'hygiène personnelle                        |
| PPMAH         | Pesticides, produits pharmaceutiques, marqueurs anthropiques et hormones |
| PRO           | Prométryne   |
| PROG          | Progestérone   |
| PROPI         | Propiconazole  |
| psu           | Unité pratique de salinité (ups)   |
| PTFE          | Polytetrafluoroéthylène  |
| PYR           | Pyriméthanyl   |
| QuEchERS      | Quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe                          |
| RQM           | Réseau Québec Maritime   |
| SIM           | Simazine   |
| SL            | Saint-Laurent  |
| SPE           | Extraction sur phase solide  |
| SPM           | Suspended particulate matter   |
| SPME          | Micro-extraction sur phase solide  |
| SUCRA         | Sucralose  |
| SULFA         | Sulfaméthoxazole   |
| TDAH          | Trouble de déficit d'attention avec hyperactivité                        |
| TEB           | Tébuconazole   |
| TES           | Testostérone   |
| Th            | Thompson   |
| TRIM          | Triméthoprim   |
| THIAM         | Thiaméthoxame  |
| UAE           | Extraction assistée par micro-ondes                                      |
| US EPA        | Agence de protection de l'environnement des États-Unis                   |
| VEN           | Venlafaxine  |
| ZTE           | Zone de transition estuarienne   |
| $\gamma$ -HCH | $\gamma$ -hexachlorocyclohexane (lindane)                                |
| $\mu$         | Micro  |

*Je dédie ce mémoire à mes deux grand-mères*

## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier sincèrement le Professeur Sébastien Sauvé, mon directeur de recherche, de m'avoir fait confiance en m'acceptant comme étudiant en maîtrise dans son groupe de recherche avec un sujet qui m'a passionné tout le long de mes études supérieures. Je vous remercie également pour votre soutien et vos conseils dans la conception et la réalisation de ce projet de recherche, ainsi que pour votre aide dans l'édition de l'article.

Je remercie également l'ensemble des membres du laboratoire de chimie environnementale. Je tiens notamment à remercier mes collègues et amis du laboratoire, Gabriel Munoz, Juan-Manuel Montiel-Léon, Ken Goeury, Marc-Antoine Vaudreuil et Sung Vo Duy. Merci à tous pour les moments passés ensemble, les soupers, vos conseils, votre aide au laboratoire et également durant la rédaction.

Ensuite, je tiens à remercier grandement le Réseau Québec Maritime, Amundsen Science, les équipages du *NGCC Amundsen* et du *Lampsilis* ainsi que les scientifiques à bord avec qui j'ai eu la chance d'effectuer trois missions formidables sur le Saint-Laurent. Merci spécialement à Marie-Pier St-Onge d'avoir toujours répondu à mes milliers de questions et pour les moments passés ensemble, notamment sur le brise-glace. Merci aussi particulièrement à Jean-Carlos, Gesche, Ludovic, Geneviève, Constance, Catherine, Christian, Safouane, Anne-Sophie, Anique, Anne-Josée, Jade, Christophe, Marie-Christine, Philippe, Marc-Antoine, Dominic, Abigaëlle et tous les autres.

Je tiens également à remercier mes amis Guillaume Ouellet, Jade Lebel, Philippe Beauclair, Simon Généreux et Valérie Lefebvre.

Bien sûr, je tiens à remercier ma famille pour le support qu'ils m'ont apporté durant mes études et pour leurs encouragements.

# Chapitre 1. Introduction

Les contaminants environnementaux ont fait l'objet de préoccupations croissantes au cours des dernières décennies à cause des risques potentiels qu'ils posent pour l'environnement et la santé humaine. Avec les styles de vie actuels où tout tend à être efficace, rapide et abordable, une grande quantité de contaminants anthropiques est introduite quotidiennement dans les écosystèmes aquatiques, due aux activités agricoles, aux industries et aux grands centres urbains (Giroux et al. 2016; Denkinger et al. 2014). Parmi ces contaminants, citons notamment les pesticides (p.ex. fongicides, herbicides et insecticides), les produits pharmaceutiques, les hormones, les contaminants anthropiques, les édulcorants ou les plastifiants, entre autres. Une attention particulière a également été portée sur les composés halogénés en raison de leurs propriétés de persistance, de bioaccumulation et de toxicité (critères PB&T). Ces composés incluent les biphényles polychlorés (PCB), les polybromodiphényléthers (PBDE), les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS), ainsi que d'autres classes (Giroux et al. 2016; Denkinger et al. 2014). Ces composés organiques, dont certains peuvent être classés dans la catégorie des « Contaminants d'Intérêt Émergent » (CIE), sont retrouvés de plus en plus fréquemment dans la nature compte tenu de leur utilisation grandissante dans la vie quotidienne et de l'augmentation de la population mondiale (Richardson 2009). Certains CIEs peuvent être récalcitrants à la dégradation naturelle ou industrielle (Ahmed et al. 2017; Teodosiu et al. 2018) et peuvent entraîner des effets délétères sur la vie aquatique, même à des niveaux de l'ordre du nanogramme par litre ( $\text{ng L}^{-1}$ ), notamment certaines hormones (White et al. 2017). Plusieurs contaminants sont présents sur l'ensemble du globe; par exemple, le  $\gamma$ -HCH (pesticide organochloré), l'ibuprofène (analgésique), la caféine (agent actif du café) et la benzoylecgonine (drogue récréative de la famille de la cocaïne) ont été mesurés dans l'eau de surface de l'océan Antarctique (Dickut et al. 2005; Gonzalez-Alonso et al. 2017).

Au Canada, les contaminants émergents peuvent être retrouvés dans les eaux de surface (fleuves, lacs, rivières), que ce soit par lessivage des zones agricoles ou par les rejets d'eaux usées des grandes villes (Giroux et al. 2016; Brosché 2010). À l'occasion, leurs effets sur la faune, la flore, l'environnement et les humains sont mal compris, débattus ou tout

simplement inconnus. L'un des cours d'eau potentiellement affectés par les CIEs est le fleuve Saint-Laurent, réservoir ultime de la grande majorité des bassins versants au Québec (MDDELCC 2019; Marsh 2018). Le Saint-Laurent prend sa source principale dans les Grands-Lacs, passe par les trois plus grandes villes du Québec (Montréal, Laval et Québec) et reçoit les eaux de la rivière des Outaouais. Ce système fluvial est un site d'étude pertinent pour la contamination anthropique des écosystèmes aquatiques.

Bien que l'occurrence des contaminants émergents dans le Saint-Laurent ait fait l'objet de plusieurs suivis au Québec depuis les dernières années, il faut remarquer que la grande majorité des échantillonnages a concerné la zone d'eau douce entre les villes de Montréal et Québec (Montiel-León, Munoz, et al. 2019; Giroux et al. 2016). Il existe cependant un manque de données concernant l'occurrence des contaminants émergents en aval de Québec et de l'Île d'Orléans, la zone transitoire avec l'eau salée. Pourtant, il est attendu que les contaminants provenant des Grands-Lacs et d'autres sources transitent par l'EGSL avant leur aboutissement vers l'océan Atlantique et la mer du Labrador. L'étude référence de Giroux, Hébert et Berryman (Giroux et al. 2016), par exemple, a concerné le tronçon fluvial incluant cinq stations du lac Saint-Pierre et 17 tributaires des rives nord et sud. Dans une autre étude, Montiel-León et al. ont documenté la présence d'atrazine, de glyphosate et d'autres pesticides dans le fleuve Saint-Laurent le long d'un segment de 200 km entre Salaberry-de-Valleyfield et Trois-Rivières (Montiel-León, Munoz, et al. 2019). Quarante-huit pourcents des 68 échantillons se sont révélés être positifs à au moins un pesticide : le glyphosate a été présent à hauteur de 84% (concentration maximale de 3000 ng L<sup>-1</sup> dans les tributaires de la rive Sud), l'atrazine à 82% (666 ng L<sup>-1</sup>), la thiaméthoxame à 59% (42 ng L<sup>-1</sup>), 47% pour la déséthylatrazine (192 ng L<sup>-1</sup>) et finalement la clothianidine à 46% (70 ng L<sup>-1</sup>) (Montiel-León, Munoz, et al. 2019). En 2017, les retardateurs de flammes halogénés et les polybromodiphényléthers ont été étudiés dans les bélugas de l'estuaire du Saint-Laurent par Simond et ces collaborateurs (Simond et al. 2017). Dans cette étude, la concentration moyenne dans la graisse des bélugas pour la somme des 35 PBDE était de 1068 ng g<sup>-1</sup> de lipides (Simond et al. 2017).

Les études des dernières années sur les contaminants émergents ont non seulement concerné majoritairement le corridor fluvial du Saint-Laurent, mais ont également été



focalisées sur la phase dissoute (Montiel-León, Munoz, et al. 2019). La matière en suspension totale est très peu présente dans le tronçon fluvial (Hudon et al. 2017) mais l'estuaire moyen du Saint-Laurent présente une zone de turbidité très importante s'étendant sur plus de 100 km entre l'Île d'Orléans et l'Île aux Coudres (D'Anglejan et al. 1973; Lebeuf-Taylor et al. 2019; Conseil du Saint-Laurent 2017). Il est attendu que la répartition des CIEs entre la phase particulaire et dissoute varie avec certains paramètres géochimiques, notamment la salinité et la quantité de matière en suspension totale (Aminot et al. 2018; Bowman et al. 2002). À la connaissance des auteurs, le fractionnement phase particulaire-dissoute des contaminants émergents n'a jamais été investiguée dans l'Estuaire et le Golfe du Saint-Laurent.

Par ailleurs, les suivis environnementaux étant traditionnellement conduits en été dans les zones arctiques et subarctiques (p. ex. Québec), il existe un manque de données pour les contaminants émergents en période hivernale. Les conditions météorologiques rigoureuses (Wilkinson et al. 2017; Hwang 1987) restreignent l'accessibilité des échantillons (figure 1), nécessitant du matériel plus sophistiqué.



Figure 1. Photo du fleuve Saint-Laurent portant sur la ville de Québec en hiver (photo de Jean-Christophe Picard)

## 1.1 Hypothèses de recherche et objectifs du projet

Compte tenu de ces limitations, une méthode analytique multi-résidus a été développée et validée afin d'étudier la distribution spatiale de 90 contaminants émergents dans les eaux de l'Estuaire et du Golfe du Saint-Laurent durant l'hiver 2019, l'été 2019 et l'hiver 2020. Parmi les CIEs sélectionnés, des pesticides (Giroux et al. 2016; Berryman D. et al. 2014; MDDELCC 2017), des produits pharmaceutiques et marqueurs anthropiques (Kümmerer et al. 2010; Boyd et al. 2003; Daneshvar 2012; Comeau et al. 2008; Shankar et al. 2013), des hormones (Goeury et al. 2019) et des substances perfluorées (Munoz et al. 2015) ont été caractérisés spatialement et temporellement entre la ville de Québec et le Détroit de Cabot, à la limite avec l'Océan Atlantique. Compte tenu de la localisation géographique et des caractéristiques hydrographiques de l'EGSL, il fut attendu que les concentrations mesurées soient relativement faibles, comparativement aux cours d'eau en milieux plus anthropiques au Québec. Afin de confirmer les faibles concentrations attendues, des échantillons d'eau de surface le long de l'EGSL ont été récoltés grâce à trois expéditions menées sur le fleuve (hiver 2019, été 2019 et hiver 2020). De plus, ayant été prélevés aux mêmes endroits lors des trois missions, certains échantillons ont permis une évaluation préliminaire des variations saisonnière et annuelle des concentrations des CIEs, associées aux différentes températures, salinités, couverture de glace, processus de dégradation et débit du fleuve. Par la suite, un échantillonnage d'eau à plusieurs profondeurs durant l'hiver 2020 a permis de dresser un portrait vertical des concentrations dans différentes masses d'eau le long de l'EGSL. Finalement, la filtration de grands volumes d'eau de surface lors de l'hiver 2020 a permis d'évaluer les quantités de CIEs adsorbées sur les particules en suspension dans l'EGSL (phase particulaire). Étant donné certaines études précédentes menées en laboratoire sur des microcosmes représentatifs de conditions estuariennes, il était attendu que le coefficient de partage entre phase particulaire et phase dissoute ( $K_D$ ) augmente avec la salinité (Bowman et al. 2002), bien que d'autres facteurs puissent jouer un rôle.

Au vu des faibles concentrations attendues (inférieures au  $\text{ng L}^{-1}$  pour certains composés), une méthode basée sur la pré-concentration de grands volumes d'échantillons a été élaborée et validée dans une matrice d'eau salée. La méthode mise en œuvre pour préconcentrer les échantillons (1 L) s'est basée sur une extraction sur phase solide hors ligne

automatisée. Les échantillons ont été analysés à l'aide de la chromatographie liquide à ultra-haute performance (UHPLC) couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) avec un analyseur de type Orbitrap.

Le fleuve Saint-Laurent est un cours d'eau important en Amérique du Nord, particulièrement pour le Québec. Il s'agit d'un carrefour économique, environnemental et social considérable, en équilibre fragile et qui pourrait être fortement affecté par les changements climatiques dans le futur. À la connaissance des auteurs, il s'agit de la première étude à caractériser la présence de divers contaminants émergents dans les eaux de l'Estuaire et du Golfe du Saint-Laurent, particulièrement pendant la période hivernale, à travers la colonne d'eau et dans la phase particulaire.

## **1.2 Structure du mémoire**

Ce mémoire débute par une revue de la littérature en ce qui concerne les cinq classes de CIEs ciblées. Pour chaque classe, un bref historique est présenté ainsi qu'une revue des sources et des effets des composés dans l'environnement et sur la santé humaine. Un aperçu des études préexistantes, notamment celles réalisées au Québec et en Ontario, permet de corroborer la liste des contaminants sélectionnés pour cette étude. Par la suite, le fleuve Saint-Laurent est brièvement décrit et les méthodes d'échantillonnage sont expliquées pour les conditions estivales et hivernales. Finalement, la méthode d'extraction des échantillons et la méthode d'analyse pour l'étude des CIEs dans l'eau de surface est présentée. Les résultats de ce projet sont détaillés dans un article scientifique publié par l'auteur de ce mémoire.

## **1.3 Les pesticides ciblés**

Le mot « pesticide » est un terme très large qui englobe de nombreuses sous-divisions, dont les insecticides, les herbicides, les rotendicides, les fongicides et plusieurs autres (Bowman et al. 2002). Ce sont des produits chimiques destinés à éradiquer des organismes nuisibles, que ce soit des plantes, des champignons ou de petits animaux. L'utilisation de ce que l'on appelle aujourd'hui « pesticides » date d'il y a très longtemps, bien que le terme soit récent. La documentation la plus ancienne d'utilisation d'une méthode se rapprochant le plus

des pesticides actuels date d'entre 2500 et 1500 avant Jésus-Christ par les Chinois (Bowman et al. 2002). Ces derniers utilisaient des décoctions de plantes et de composés soufrés. Au début du 20<sup>e</sup> siècle, les maladies fongiques étaient encore contrôlées par des composés à base de soufre ou de cuivre (Bowman et al. 2002). Qui plus est, les composés organométalliques à base de nickel, d'étain ou de mercure ont commencé à se développer comme fongicides organiques à cette époque (Bowman et al. 2002). Les organochlorés ont fait leur apparition notable à la fin des années 1930 avec le DDT et le  $\gamma$ -HCH. Il y a également les phénoxyacides qui font leur début comme herbicides, par exemple l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique et l'acide (4-chloro-2-méthylphénoxy) acétique (Bowman et al. 2002). Des classes importantes de pesticides surgissent après la première moitié du 20<sup>e</sup> siècle telles que les organophosphorés et les carbamates (Bowman et al. 2002). Finalement, les triazines, les toluidines, les aminophosphonates, les sulfonilurées, les organofluorés, les organobromés et les organostanniques viennent s'ajouter à l'armada de pesticides disponibles et vers la fin du 20<sup>e</sup> siècle, on assiste à l'avènement des néonicotinoïdes avec la commercialisation du tout premier insecticide de la classe, l'imidaclopride en 1990 (Tomizaw et al. 2005).

La véritable prise de conscience de l'impact des pesticides dans l'environnement fait suite notamment à la publication du livre *Silent Spring* de la biologiste Rachel Carson en 1962 (Perspective\_Monde 2019). Spécialisée en biologie marine et déjà auteure de plusieurs livres, Mme Carson avait commencé à se questionner dès 1958 sur le devenir des pesticides dans l'environnement, en particulier le DDT. Elle finit par publier le désormais célèbre *Silent Spring*, faisant référence à la disparition des oiseaux à cause de l'utilisation des pesticides, ouvrage qui eut de profondes répercussions (Perspective\_Monde 2019). Sa bataille contre les pesticides a marqué les États-Unis où l'on attribue souvent à Rachel Carson un rôle pionnier, particulièrement dans le développement de l'Agence de protection de l'environnement (US EPA) en 1970 (Perspective\_Monde 2019).

Les pesticides sont surtout utilisés de nos jours pour l'agriculture, mais également dans les jardins, pour l'entretien paysagé et pour le désherbage des voies ferrées et des routes (Brosché 2010; Montiel-León, Munoz, et al. 2019). À l'exception de certaines catastrophes médiatisées comme celle de l'usine d'Union Carbide à Bhopal (Inde), les pesticides sont

rarement perçus comme étant néfastes pour les humains à part depuis ces dernières années et l'essor du mouvement environnementaliste (Lalancette 2012; Broughton 2005). Dispersés dans l'environnement, ils peuvent être directement toxiques pour certains organismes (neurotoxiques, cytotoxiques, hépatotoxiques, etc.) ou partiellement toxiques en réduisant certaines capacités métaboliques ou physiques chez une espèce (réduction des capacités natatoires d'un poisson ou diminution de la coordination chez un oiseau, par exemple) (Lalancette 2012). Ils peuvent être également dangereux pour les humains en entraînant de graves problèmes de santé comme des cancers, en particulier ceux du cerveau, de la lymphe, des tissus mous et du sang (Lalancette 2012). La médiatisation de nouveaux cas d'intoxication devient de plus en plus fréquente (Lalancette 2012). Il ne suffit que d'évoquer brièvement le procès de l'agriculteur américain Dewayne Johnson s'opposant à la corporation Monsanto, condamnée à verser 280 000 000\$ à l'agriculteur pour un cancer incurable du système lymphatique, soit un lymphome non hodgkinien, causé par son fameux pesticide à base de glyphosate (GLY), le *Roundup* (Journal\_de\_Montréal 2018b). Ce procès très médiatisé a relancé toute la question de l'utilisation du glyphosate comme agent actif des pesticides, dont la toxicité fait l'objet de résultats parfois contradictoires selon les études. Depuis 2015, cet herbicide systémique non sélectif à large spectre est classé comme étant « cancérogène probable » par l'Organisation Mondiale de la Santé (Journal\_de\_Montréal 2018a). Néanmoins, en 2020, l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis indiquait qu'il n'y avait aucun risque lié à l'utilisation du glyphosate ou à la présence d'acide aminométhylphosphonique (AMPA, métabolite principal du glyphosate) dans son *Interim Registration Review Decision* (USEPA 2020a, 2020b). Malgré que l'AMPA soit le produit de dégradation majeur du glyphosate, il est retrouvé dans l'environnement également par dégradation des détergents à base d'aminophosphate (Kolpin et al. 2006). Certaines études récentes suggèrent que la plus grande persistance environnementale de l'AMPA pourrait conduire à un risque plus élevé (Domínguez et al. 2015). Malgré qu'il y ait peu de connaissance à propos des effets environnementaux de l'AMPA, il a été démontré que l'acide aminométhylphosphonique affecte de manière négative la biosynthèse de la chlorophylle des plantes photosynthétiques, résultant en une réduction de leur croissance (Reddy et al. 2004; Serra et al. 2013; Gomes et al. 2014; Domínguez et al. 2015).

La présence de pesticides dans l'environnement reste préoccupante, particulièrement dans les sources d'eau potable des villes (Sultana et al. 2018). Husk et al. ont mesuré plusieurs composés entre 2013 et 2014 dans des eaux potables de 19 municipalités du Québec: atrazine (fréquence de détection de 24%, concentration maximale de 606 ng L<sup>-1</sup>), s-metolachlore (17 %, 856 ng L<sup>-1</sup>) et hexazinone (11 %, 21 ng L<sup>-1</sup>) (Husk et al. 2019). En 2015 et 2016, Montiel-León et al. ont étudié la présence de l'atrazine et de la déséthylatrazine dans l'eau potable de la région de Montréal (Montiel-León, Vo Duy, et al. 2019). Les deux pesticides, détectés dans 100 % des 450 échantillons, ont atteint des concentrations maximales de 195 ng L<sup>-1</sup> pour l'ATZ et 187 ng L<sup>-1</sup> pour la DEA (Montiel-León, Vo Duy, et al. 2019).

Les 29 pesticides sélectionnés (tableau I) pour l'analyse dans le fleuve Saint-Laurent sont ceux qui ont été détectés lors d'une étude menée entre 2000 et 2014 dans 17 tributaires agricoles ainsi que le lac St-Pierre (Giroux et al. 2016; Berryman D. et al. 2014), en plus de ceux qui ont été les plus vendus au Québec en 2016 (MDDELCC 2017). De plus, certains d'entre eux sont abondamment utilisés au Québec ou en Ontario. En effet, l'herbicide atrazine est très utilisé au Canada et aux États-Unis, alors qu'il a été banni en 2005 dans l'Union Européenne, due à sa grande persistance, sa toxicité chronique probable et sa détection dans les eaux potables (Stayner et al. 2017; Menchen 2017). Les quantités annuelles d'atrazine transitant par certains grands cours d'eau nord-américains peuvent parfois excéder 10 à 100 tonnes (Pereira et al. 1990). En 2014, l'atrazine faisait partie des 10 pesticides les plus utilisés en Ontario, uniquement surpassé par le glyphosate et le s-métolachlore (Van Eerd 2016). Également, en 2013, la *Farm and Food Care Ontario* a rapporté des quantités de glyphosate utilisée dans la province de l'ordre de 3000 tonnes, notamment par les utilisations dans les champs de maïs (Van Eerd 2016). L'atrazine, les sels de potassium et d'isopropylamine du glyphosate et le s-métolachlore étaient aussi les pesticides les plus vendus au Québec en 2017 avec des quantités annuelles de 100 à plus de 1000 tonnes (MDDELCC 2017). Les insecticides néonicotinoïdes, par exemple l'imidaclopride ou le thiaméthoxame, et les fongicides de type triazole comme la propiconazole et la tébuconazole sont d'autres pesticides listés avec des ventes de 1 à 10 tonnes par années (ces quantités ne prennent cependant pas en compte les semences enrobées). D'autres CIEs ont été rajoutés afin de compléter les études précédentes, notamment ceux d'utilisation plus récente, ce qui porte le nombre de pesticides

sélectionnés à 29 (tableau I). Des informations supplémentaires sont présentées en annexe concernant la formule chimique, le ratio *m/z* ainsi que le choix des étalons internes (tableau XI).

Tableau I. Liste des pesticides analysés

| Pesticides                                 | Formule chimique ionisée       |
|--|--------------------------------|
| ACÉTAMIPRIDE                               | $[C_{10}H_{12}ClN_4]^+$        |
| ACIDE 4-CHLORO-2-MÉTHYLPHÉNOXYACÉTIQUE     | $[C_9H_8ClO_3]^-$              |
| ACIDE AMINOMÉTHYLPHOSPHONIQUE <sup>1</sup> | $[CH_7PNO_3]^+$                |
| ATRAZINE                                   | $[C_8H_{15}ClN_5]^+$           |
| BENTAZONE                                  | $[C_{10}H_{11}SN_2O_3]^-$      |
| CHLORANTRANILIPROLE                        | $[C_{18}H_{15}BrCl_2N_5O_2]^+$ |
| CYANAZINE                                  | $[C_9H_{14}ClN_6]^+$           |
| DÉISOPROPYLATRAZINE                        | $[C_5H_9N_5Cl]^+$              |
| DIÉTHYLTOLUAMIDE                           | $[C_{12}H_{18}NO]^+$           |
| DIMÉTHENAMIDE                              | $[C_{12}H_{19}SNO_2Cl]^+$      |
| FLUMETSULAM                                | $[C_{12}H_{10}F_2SN_5O_2]^+$   |
| FLUXAPYROXADE                              | $[C_{18}H_{13}F_5N_3O]^+$      |
| FOMESAFEN                                  | $[C_{15}H_9ClF_3SN_2O_6]^-$    |
| GLYPHOSATE <sup>1</sup>                    | $[C_3H_9PNO_5]^+$              |
| HEXAZINONE                                 | $[C_{12}H_{21}N_4O_2]^+$       |
| HYDROXYATRAZINE                            | $[C_8H_{16}N_5O]^+$            |
| IMAZÉTHAPYRE                               | $[C_{15}H_{20}N_3O_3]^+$       |
| IMIDACLOPRIDE                              | $[C_9H_{11}ClN_5O_2]^+$        |
| LINURON                                    | $[C_9H_{11}Cl_2N_2O_2]^+$      |
| METCONAZOLE                                | $[C_{17}H_{23}N_3OCl]^+$       |
| METOLACHLORE ESA                           | $[C_{15}H_{24}SNO_5]^+$        |
| MÉTRIBUZINE                                | $[C_8H_{15}SN_4O]^+$           |
| PROMÉTRYNE                                 | $[C_{10}H_{20}SN_5]^+$         |
| PROPICONAZOLE                              | $[C_{15}H_{18}Cl_2N_3O_2]^+$   |
| PYRIMÉTHANILE                              | $[C_{12}H_{14}N_3]^+$          |
| SIMAZINE                                   | $[C_7H_{13}N_5Cl]^+$           |
| s-METOLACHLORE                             | $[C_{15}H_{23}ClNO_2]^+$       |
| TÉBUCONAZOLE                               | $[C_{16}H_{23}N_3OCl]^+$       |
| THIAMÉTHOXAME                              | $[C_8H_{11}ClN_5O_3S]^+$       |

<sup>1</sup> Pour le glyphosate et l'AMPA, une étape de dérivation avec FMOC-Cl est nécessaire; la forme chimique ionisée ne correspond donc pas à celle finalement analysée par LC-HRMS.

## 1.4 Les produits pharmaceutiques et contaminants anthropiques

La pharmacie à proprement parler est née avec l'apparition de la société des apothicaires à Londres en 1617 (Dailey 2018). En 1841, la société pharmaceutique de Grande-Bretagne a été créée et la population a finalement reconnu le rôle particulier des pharmaciens. Durant les décennies et le siècle suivant, on a assisté à l'avènement de médicaments notables, notamment le célèbre anti-inflammatoire et analgésique antipyrétique *Aspirine*, contenant de l'acide acétylsalicylique. De nombreux autres médicaments sont apparus, en particulier la pénicilline en 1929. Des médicaments comme *Tylénol*, *Advil* et *Polysporin* (noms commerciaux) ont aussi commencé à être utilisés. Certains problèmes de santé, autrefois incurables, sont devenus mieux soignés, comme l'hypertension artérielle, les maladies cardiovasculaires et les problèmes urinaires (Brosché 2010).

Les composés pharmaceutiques retrouvés dans la nature proviennent surtout de la métabolisation partielle chez les humains (Brosché 2010). Comme c'est le cas pour les pesticides, les composés pharmaceutiques ne sont pas éliminés de manière parfaitement efficace par les usines de traitement des eaux, puisque les composés les plus récalcitrants peuvent être éliminés avec des efficacités aussi faibles que 5% (p. ex., la carbamazépine) (Comber et al. 2019). En fait, ces dernières sont surtout conçues pour éliminer les contaminations biologiques (bactéries, microorganismes, etc.), ce qui fait en sorte que des résidus médicamenteux peuvent surgir des usines de traitement des eaux usées. La plupart étant situées sur le bord du fleuve Saint-Laurent ou de ses tributaires, d'importantes quantités de produits pharmaceutiques peuvent être introduites dans ces environnements.

Le problème le plus grave lié au rejet des antibiotiques dans l'environnement est sans doute le développement de résistance bactérienne (Brosché 2010; Bell et al. 2019; Morier 2017; Adeel et al. 2017; Jarque et al. 2015). Il faut rappeler que les antibiotiques sont notamment conçus pour s'attaquer aux bactéries, alors lorsqu'ils atteignent involontairement l'environnement, ils vont perpétuer leur rôle principal et certaines bactéries peuvent développer une résistance au médicament au fil de l'évolution (Brosché 2010). Alors que leurs congénères sont éliminés, ces bactéries résistantes subissent peu ou aucun effet et finissent par développer des colonies de bactéries avec une génétique leur permettant de résister à



l'antibiotique en question. Le médicament qui était parfois utilisé pour combattre une certaine infection devient de moins en moins efficace et doit être remplacé par un nouveau médicament. Ainsi, il y a une « course » entre le développement de nouveaux composés pharmaceutiques et le développement de gènes de résistance chez les bactéries. Il importe de mentionner que les bactéries s'adaptent généralement plus vite que l'on ne produit d'antibiotiques, notamment du fait que la présence de médicaments les font basculer en mode « mutation » pour leur survie (Brosché 2010; Bell et al. 2019). Certains effets concrets ont commencé à apparaître, soit des médicaments qui ont perdu de leur efficacité au fil du temps. La bactérie *Enterococcus* est maintenant résistante à la pénicilline et *Mycobacterium tuberculosis* résiste à l'isoniazide et à la rifampicine (Morier 2017).

Les marqueurs environnementaux anthropiques ont été utilisés durant les dernières années afin de suivre les niveaux de contamination causés par les humains. Dans cette catégorie, la caféine a abondamment été utilisée, en plus de certains édulcorants comme le sucralose. Les sucres synthétiques sont retrouvés de plus en plus sur les tablettes des supermarchés. Camouflés dans les listes d'ingrédients exhaustives, ils sont en réalité présents dans une multitude de produits alimentaires. Durant les dernières décennies, plusieurs déclinaisons de molécules apportant un goût sucré sont apparues avec des avantages notables par rapport au sucre blanc, en particulier l'absence de calorie liée à leur consommation (Shankar et al. 2013). Ce dernier point a évidemment suscité l'intérêt des consommateurs pour minimiser les apports caloriques. De plus, étant donné leur pouvoir sucrant supérieur à celui du sucre raffiné, des quantités moindres peuvent être utilisées (tableau II). Malheureusement, certaines études récentes tendent à démontrer que la consommation de certains édulcorants pourrait être néfaste à long terme, mais les changements dans le domaine alimentaire tardent à se faire voir (Shankar et al. 2013).

Tableau II. Pouvoir sucrant de plusieurs édulcorants synthétiques commerciaux

| <b>Édulcorant</b>                     | <b>Pouvoir sucrant par rapport au saccharose</b> |
|---------------------------------------|--|
| <b>Saccharose</b>                     | 1  |
| <b>Acésulfame potassium</b>           | 100-200  |
| <b>Acide cyclamique et ses sels</b>   | 30-40  |
| <b>Aspartame</b>                      | 200  |
| <b>Glycosides de stéviol</b>          | 250-450  |
| <b>Néohespéridine dihydrochalcone</b> | 400-600  |
| <b>Néotame</b>                        | 7000-13 000                                      |
| <b>Saccharine et des sels</b>         | 300-400  |
| <b>Sucralose</b>                      | 500-600  |

Avec leur consommation massive et les aliments et boissons jetés aux poubelles, il n'est pas difficile d'imaginer que cette classe de composés se retrouve dans l'environnement. Le sucralose, l'un des édulcorants les plus sucrants qui existe à ce jour (tableau II) a été découvert en 1976 (Shankar et al. 2013). Commercialisé sous le nom *Splenda*, ce dernier a un goût qui se rapproche fortement du saccharose sans avoir d'arrière-goût désagréable comme certains sucres synthétiques.

De son côté, la consommation de café semble remonter jusqu'au 15<sup>e</sup> siècle, retrouvé dans des monastères au Yémen, selon les plus anciens registres retrouvés (Weinberg et al. 2001; Meyers 2005). Par après, il semblerait que Gabriel de Clieu apporta le café de la Martinique vers les Caraïbes en 1720, où la consommation de café débuta son ascension importante en Amérique du Nord (Pendergrast 2001). En 2019, chaque américain consommait en moyenne 3,1 cafés de 9 oz par jour, reflétant ainsi l'ampleur de la consommation de café en Amérique du Nord et conséquemment, de caféine (Beans 2020). Des quantités importantes de caféine se retrouvent donc dans l'environnement, que ce soit par métabolisation partielle comme pour les médicaments, ou par rejet du marc de café dans les ordures ou les eaux usées. Évidemment, les risques associés à l'ingestion de la caféine et du sucralose dans l'eau potable sont considérablement plus faibles que pour les pesticides, par exemple. Néanmoins, les effets sur les organismes aquatiques ne sont pas nécessairement aussi bénins. Les études récentes semblent révéler qu'une exposition chronique à la caféine pourrait poser un risque potentiel pour l'environnement. Raquel Dafouz et al (Dafouz et al. 2018) a déterminé qu'une

concentration d'environ 60 ng L<sup>-1</sup> dans la mer espagnole posait une probabilité non nulle d'effets néfastes dans l'environnement, notamment sur certains organismes aquatiques (Dafouz et al. 2018). De son côté, le sucralose semble présenter moins de risques puisque même des concentrations allant dans l'ordre du mg L<sup>-1</sup> ne semblent pas montrer d'effets négatifs dans l'environnement (Tollefsen et al. 2012). L'édulcorant est très peu biodégradable dans les écosystèmes aquatiques, mais très peu bioaccumulable également. De plus, il semblerait que le sucre synthétique n'est pas néfaste à la consommation. En revanche, le cyclamate, utilisé par le passé comme alternatif au sucre, a été banni par la *Food and Drug Administration* dû aux effets cancérigènes observés chez certains animaux, plusieurs années après le début de son utilisation (Shankar et al. 2013). Tant dans le cas de la caféine que du sucralose, des études plus approfondies et à long terme devraient être conduites pour éclaircir les effets réels sur la santé humaine, mais aussi pour l'environnement. Ces deux composés restent d'intérêt, car ils peuvent être utilisés comme marqueurs de la présence humaine, et notamment des rejets de stations d'épuration.

Tout comme pour les pesticides, les produits pharmaceutiques les plus détectés au Canada lors d'études précédentes ont été sélectionnés ainsi que les médicaments les plus utilisés (Kümmerer et al. 2010; Boyd et al. 2003; Daneshvar 2012; Comeau et al. 2008). En 2017, l'enquête canadienne sur le tabac, l'alcool et les drogues révélait que 22,2% des gens avaient consommé un produit pharmaceutique dans les 12 derniers mois, 11,8% des analgésiques/opioïdes, 2,4% des stimulants et 11,7% des sédatifs/tranquillisants (INSPQ 2017). En 2018, les trois types de classes les plus utilisés par les hommes âgés entre 25 et 79 ans étaient les médicaments contrôlant le cholestérol, l'hypertension artérielle et les problèmes gastriques, puis pour les femmes, des antidépresseurs, des médicaments pour le cholestérol et ceux pour réguler la glande thyroïde (FTQ 2018). Tout cela n'inclut pas les antibiotiques, abondamment utilisés au Québec, parfois à outrance. Ainsi, un total de 9 produits pharmaceutiques a été analysé dans cette étude, en plus de deux marqueurs anthropiques, soient la caféine et le sucralose (Tableau III). Des informations supplémentaires sont présentes en annexe à propos des étalons internes et des ratios *m/z* (tableau XII).

Tableau III. Liste de produits pharmaceutiques et marqueurs anthropiques analysés

| Produits pharmaceutiques et marqueurs anthropiques | Formule chimique ionisée  |
|--|---------------------------|
| <b>BÉZAFIBRATE</b>                                 | $[C_{19}H_{21}ClNO_4]^+$  |
| <b>CAFÉINE</b>                                     | $[C_8H_9N_4O_2]^+$        |
| <b>CARBAMAZÉPINE</b>                               | $[C_{15}H_{13}N_2O]^+$    |
| <b>CYCLOPHOSPHAMIDE</b>                            | $[C_7H_6Cl_2PN_2O_2]^+$   |
| <b>FLUOXÉTINE</b>                                  | $[C_{17}H_{19}NOF_3]^+$   |
| <b>GEMFIBROZIL</b>                                 | $[C_{15}H_{21}O_3]$       |
| <b>INDOMÉTHACINE</b>                               | $[C_{19}H_{17}NO_4Cl]^+$  |
| <b>SUCRALOSE</b>                                   | $[C_{12}H_{18}Cl_3O_8]$   |
| <b>SULFAMÉTHOXAZOLE</b>                            | $[C_{10}H_{12}SN_3O_3]^+$ |
| <b>TRIMÉTHOPRIME</b>                               | $[C_{14}H_{19}N_4O_2]^+$  |
| <b>VENLAFAXINE</b>                                 | $[C_{17}H_{28}NO_2]^+$    |

## 1.5 Les hormones sélectionnées

La chimie des hormones est particulièrement récente par rapport aux pesticides et aux médicaments, qui sont utilisés depuis des siècles. La grande majorité des hormones a été isolée, identifiée et synthétisée dans la première moitié du 20<sup>e</sup> siècle (Dailey 2018). Des exemples d'hormones identifiées comme l'insuline, provenant du pancréas, l'épinéphrine (adrénaline), la thyroxine de la glande thyroïde, l'estrogène des ovaires, la testostérone des testicules et plusieurs autres ont permis un grand avancement dans la compréhension de la biologie et de l'homéostasie chez l'humain (Dailey 2018; Marieb 1998). Plus tard, la pilule contraceptive a fait son apparition, contenant une dose de lévonorgestrel, d'estradiol, d'éthinyl estradiol ou de noréthindrone, révolutionnant les méthodes contraceptives (Bjarnadóttir et al. 2001). Les hormones naturelles peuvent être retrouvées dans l'environnement par les différents processus endocriniens chez les espèces. Néanmoins, certaines hormones peuvent être trouvées dues aux activités anthropiques. De plus, les sources primaires d'hormones synthétiques dans l'environnement sont semblables à celles des médicaments, soit majoritairement par métabolisation partielle (p. ex., la noréthindrone). Les hormones peuvent avoir de nombreux effets dans l'environnement, mais l'effet principal de certaines d'entre elles est la féminisation des poissons (Bell et al. 2019; Morier 2017; Brosché 2010; Adeel et al. 2017; Jarque et al. 2015), y compris pour de faibles concentrations d'exposition (Jarque et al. 2015). Cela peut se produire par diminution de la taille des organes reproducteurs, diminution de la quantité de sperme ou altération d'autres caractéristiques du système reproducteur (Adeel et al. 2017). De plus, la majorité des hormones sont des perturbateurs endocriniens, soit des produits interférant avec le système hormonal des organismes en dérégulant certains processus biologiques comme la température corporelle, la croissance ou le sommeil. Par exemple, des concentrations aussi faibles que 5 ng L<sup>-1</sup>, 3,2 ng L<sup>-1</sup> et 1 ng L<sup>-1</sup> d'estradiol (Tabata et al. 2001), d'estrone (Thorpe et al. 2001), et d'éthinylestradiol (Thorpe et al. 2001; Fenske et al. 2001) peuvent induire des effets sur les concentrations de vitellogénine chez les poissons, responsable pour le développement sexuel durant les stades critiques de développement.

La liste d'hormones étudiées (Tableau IV) est semblable à celle des médicaments (9 hormones), malgré le fait qu'il y a de plus faibles probabilités de les détecter dans l'environnement, particulièrement dans le fleuve Saint-Laurent où le facteur de dilution des contaminants est immense. Tout comme pour les pesticides et produits pharmaceutiques, des informations supplémentaires sont présentes en annexe sur les *m/z* et les étalons internes (tableau XIII).

Tableau IV. Liste d'hormones analysées

| Hormones             | Formule chimique ionisée |
|----------------------|--------------------------|
| ALTRENOGEST          | $[C_{21}H_{27}O_2]^+$    |
| ANDROSTÈNE-DIONE     | $[C_{19}H_{27}O_2]^+$    |
| ESTRADIOL            | $[C_{18}H_{23}O_2]^-$    |
| LÉVONORGESTREL       | $[C_{21}H_{29}O_2]^+$    |
| MÉDROXYPROGESTÉRONNE | $[C_{22}H_{33}O_3]^+$    |
| MESTRANOL            | $[C_{21}H_{27}O_2]^+$    |
| NORÉTHINDRONE        | $[C_{20}H_{27}O_2]^+$    |
| PROGESTÉRONNE        | $[C_{21}H_{31}O_2]^+$    |
| TESTOSTÉRONNE        | $[C_{19}H_{29}O_2]^+$    |

## 1.6 Les substances perfluorées ciblées

Les substances per- et polyfluoroalkylées (PFASs) sont caractérisées par une substitution quasi systématique des hydrogènes par des atomes de fluor dans les chaînes alkyles des molécules (Bell et al. 2019). Leur synthèse a débuté au 20<sup>e</sup> siècle et leur avènement s'est produit surtout par le développement du polytétrafluoroéthylène, actuellement mieux connu sous le nom de *Téflon*, dans les années 1930 (Mueller 2017). Par la suite, l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et le perfluorooctane sulfonate (PFOS) ont commencé à apparaître à partir de la fin des années 1940 (figure 2) avec la découverte du procédé d'électrofluoration par la compagnie 3M (Simons 1949, 1986). La compagnie DuPont a introduit un autre procédé de synthèse, la télomérisation, une quinzaine d'années plus tard (Blanchard et al. 1965 ). Une multitude d'autres substances perfluorées a été produite depuis et on estime que le nombre de perfluorés qui sont ou ont été commercialisés représente aujourd'hui près de 3000 composés (Mueller 2017).

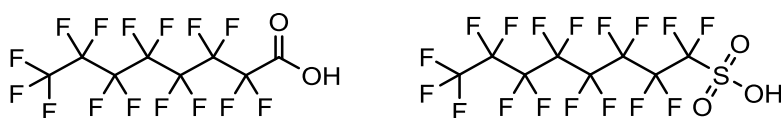


Figure 2. Structure moléculaire de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et de l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS)

De nos jours, les substances perfluorées sont littéralement utilisées partout, notamment parce qu'elles ont des propriétés très particulières qui leur confèrent à la fois hydrophobicité et lipophobicité, une résistance accrue aux hautes températures et une stabilité chimique remarquables (Bell et al. 2019). De plus, certains PFASs possédant des groupes ionisables en bout de chaîne démontrent d'incroyables propriétés de surfactants. Ainsi, les surfaces recouvertes de molécules perfluorées ne retiennent ni la poussière, ni l'eau et les graisses, ce qui implique que ces composés sont utilisables partout, particulièrement dans les textiles, le linge, les tapis, les accessoires de cuisine, dans l'industrie métallurgique et aérospatiale, sur les plastiques, les emballages alimentaires, dans les produits cosmétiques et de soins corporels, les produits de nettoyage, les peintures, les vernis et de nombreux autres domaines (Mueller 2017; Webster 2010). Les PFASs sont également les ingrédients clés des mousses anti-incendie à formation de pellicule aqueuse (AFFFs). Ces formulations AFFF ont notamment été utilisées lors du

déraillement ferroviaire à Lac-Mégantic en 2013, où 33 000 L de concentré de formulation AFFF ont été appliqués sur plusieurs jours afin d'éteindre le feu de pétrole échappé des wagons (Mejia-Avenidaño, Munoz, Vo Duy, Desrosiers, Benoît, et al. 2017).

Dû à l'utilisation massive de cette classe de composés persistants, presque toutes les populations sur Terre montrent désormais des résidus de PFASs détectables dans leur sang, notamment parce qu'ils se lient aux protéines sanguines. Des études ont déterminé que le temps de demi-vie du PFOA, du PFOS et du PFHxS dans le corps humain était respectivement de 3.8, 5.4 et 8.2 ans (Webster 2010; Bell et al. 2019). Une concentration moyenne de PFOA de  $18,3 \mu\text{g L}^{-1}$  a été mesurée dans le sérum d'Inuits canadiens adultes en 2004, une population vivant pourtant loin des sources principales de production et d'émissions de ces composés. Des concentrations importantes de PFASs ont également été détectées dans des tissus d'ours polaires au Groenland et dans diverses espèces d'oiseaux marins en Antarctique (Smithwick et al. 2005; Bell et al. 2019; Roscales et al. 2019). En 2009, la Convention de Stockholm, qui a pour mandat de protéger la santé humaine, notamment des polluants organiques persistants (POP), a intégré le PFOS à sa liste de polluants à éradiquer, dû à sa grande persistance dans l'environnement (Bell et al. 2019). Selon la convention, il n'existe aucune condition environnementale qui permette la dégradation rapide du PFOS (Mueller 2017). Le PFOA ainsi que le PFHxS sont actuellement proposés pour inclusion à la liste des POP.

Malgré tous les bénéfices que l'on peut tirer de l'utilisation de ces molécules singulières, de nombreux effets néfastes peuvent survenir lors d'une exposition chronique aux perfluorés, tels qu'un retard de développement (Bell et al. 2019), une diminution de la fertilité chez la femme, une diminution de la qualité des spermatozoïdes, des chances plus élevées de développer un TDAH, un dérèglement des hormones thyroïdiennes ou bien une prédisposition au cancer de la vessie et de la prostate (Webster 2010). Les composés perfluorés traversent également la barrière placentaire (Webster 2010). En revanche, les concentrations généralement basses retrouvées dans l'environnement ne sont probablement pas suffisantes pour induire des problèmes de santé importants chez les poissons (Borg et al. 2012).

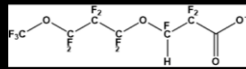


La liste des 42 composés perfluorés ciblés est présentée dans le Tableau V (les structures de chaque classe sont également présentées en Figure 3). La sélection inclut à la fois des PFASs historiques et des PFASs à caractère émergent. Parmi les PFASs historiques, ont été notamment sélectionnés ceux produits par fluoration électrochimique (ECF) qui entraînent dans la composition des mousses AFFF produites par la compagnie 3M, notamment les perfluoroalkane sulfonates de diverses longueurs de chaîne, de C3 (PFPrS) à C12 (PFDoS), incluant le perfluorooctane sulfonate (C8, PFOS). Les acides perfluoroalkyles carboxyliques de diverses longueurs de chaîne (p.ex., C8 : PFOA) ont également été inclus en raison de leur occurrence globale; ces composés sont également listés comme substances prioritaires dans les Méthodes 537 et 537.1 de l'US EPA pour l'eau potable. Certaines substances produites par télomérisation ont été ajoutées en raison de leur utilisation actuelle au Canada pour la lutte contre les incendies d'hydrocarbures (utilisations au niveau militaire, d'aéroports ou de sites d'accident), alors que les mousses AFFF historiquement à base de PFOS ont été abandonnées depuis le mois de mai 2013 au Canada. Un exemple de composé présent dans certaines formulations AFFF d'utilisation actuelle est la 6:2 fluorotélomère sulfonamidoalkyl bétaine (6:2 FTAB) (Mejia-Avenidaño, Munoz, Vo Duy, Desrosiers, Benoît, et al. 2017). Les fluorotélomères sulfonate (4:2, 6:2, 8:2, 10:2-FTS) ont été ajoutés à la liste, car ce sont des intermédiaires de dégradation de nombreuses substances fluorotélomériques (Harding-Marjanovic et al. 2015) pour lesquelles il n'existe pas à l'heure actuelle d'étalons certifiés. Des informations supplémentaires sont présentées en annexe sur le choix des étalons internes, les formules chimiques ionisées ainsi que les ratios  $m/z$  des PFASs (tableau XIV).

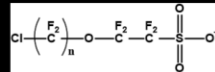
## Acides perfluorés (PFAAs)

|         |        |       |        |
|---------|--------|-------|--------|
| PFPeA   | n = 4  | PFBS  | n = 4  |
| PFHxA   | n = 5  | PFPeS | n = 5  |
| PFHpA   | n = 6  | PFHxS | n = 6  |
| PFOA    | n = 7  | PFHpS | n = 7  |
| PFNA    | n = 8  | PFOS  | n = 8  |
| PFDA    | n = 9  | PFNS  | n = 9  |
| PFUnDA  | n = 10 | PFDS  | n = 10 |
| PFDoDA  | n = 11 |       |        |
| PFTTrDA | n = 12 |       |        |
| PFTeDA  | n = 13 |       |        |

### Ether-PFAS



ADONA



6:2 Cl-PFESA n = 6  
8:2 Cl-PFESA n = 8

## Précurseurs de PFAAs

|       |       |
|-------|-------|
| FBSA  | n = 4 |
| FHxSA | n = 6 |
| FOSA  | n = 8 |

|         |         |
|---------|---------|
| MeFOSAA | (n = 1) |
| EtFOSAA | (n = 2) |

Figure 3. Structure des principales classes de composés perfluorés ciblées. En rouge, la liste des composés actuellement listés dans la Méthode 537.1 de l'US EPA (Shoemaker et al. 2018); 'n' fait généralement référence au nombre d'unités CF<sub>2</sub> dans la chaîne fluoroalkyle, sauf le cas des dérivés de FOSA ou 'n' renvoie à la longueur des chaînes CH<sub>2</sub> N-alkyles (n = 1 : N-méthyle; n = 2 : N-éthyle).

Tableau V. Liste de composés perfluorés analysés. V-a) Acides perfluorés (PFCA, PFSA) et ether-PFAS. En rouge, la liste des composés actuellement listés dans la Méthode 537.1 de l'US EPA (Shoemaker et al. 2018). (Dans le tableau, 'n' réfère au nombre d'unités présentées dans la structure générique en Figure 3).

| Classe            | n           | Acronyme            | Nom  | Ion                                      |
|-------------------|-------------|---------------------|--|--|
| <b>PFCA</b>       | 3           | <b>PFBA</b>         | Perfluorobutanoate                               | $C_4F_7O_2^-$                            |
|                   | 4           | <b>PFPeA</b>        | Perfluoropentanoate                              | $C_5F_9O_2^-$                            |
|                   | 5           | <b>PFHxA</b>        | Perfluorohexanoate                               | $C_6F_{11}O_2^-$                         |
|                   | 6           | <b>PFHpA</b>        | Perfluoroheptanoate                              | $C_7F_{13}O_2^-$                         |
|                   | 7           | <b>PFOA</b>         | Perfluorooctanoate                               | $C_8F_{15}O_2^-$                         |
|                   | 8           | <b>PFNA</b>         | Perfluorononanoate                               | $C_9F_{17}O_2^-$                         |
|                   | 9           | <b>PFDA</b>         | Perfluorodécanoate                               | $C_{10}F_{19}O_2^-$                      |
|                   | 10          | <b>PFUnA</b>        | Perfluoroundécanoate                             | $C_{11}F_{21}O_2^-$                      |
|                   | 11          | <b>PFDoA</b>        | Perfluorododécanoate                             | $C_{12}F_{23}O_2^-$                      |
|                   | 12          | <b>PFTriDA</b>      | Perfluorotridécanoate                            | $C_{13}F_{25}O_2^-$                      |
|                   | 13          | <b>PFTeDA</b>       | Perfluorotétradécanoate                          | $C_{14}F_{27}O_2^-$                      |
|                   | 15          | <b>PFHxDA</b>       | Perfluorohexadécanoate                           | $C_{16}F_{31}O_2^-$                      |
|                   | <b>PFSA</b> | 3                   | <b>PFPrS</b>                                     | Sulfonate de perfluoropropane            |
| 4                 |             | <b>PFBS</b>         | Sulfonate de perfluorobutane                     | $C_4F_9SO_3^-$                           |
| 5                 |             | <b>PFPeS</b>        | Sulfonate de perfluoropentane                    | $C_5F_{11}SO_3^-$                        |
| 6                 |             | <b>PFHxS</b>        | Sulfonate de perfluorohexane                     | $C_6F_{13}SO_3^-$                        |
| 7                 |             | <b>PFHpS</b>        | Sulfonate de perfluoroheptane                    | $C_7F_{15}SO_3^-$                        |
| 8                 |             | <b>PFOS</b>         | Sulfonate de perfluorooctane                     | $C_8F_{17}SO_3^-$                        |
| 9                 |             | <b>PFNS</b>         | Sulfonate de perfluorononane                     | $C_9F_{19}SO_3^-$                        |
| 10                |             | <b>PFDS</b>         | Sulfonate de perfluorodécane                     | $C_{10}F_{21}SO_3^-$                     |
| 12                |             | <b>PFDoS</b>        | Sulfonate de perfluorododécane                   | $C_{12}F_{25}SO_3^-$                     |
| <b>PFECHS</b>     |             | 2                   | <b>PFECHS</b>                                    | Perfluoro-4-éthyle cyclohexane sulfonate |
| <b>Ether-PFCA</b> | -           | <b>ADONA</b>        | dodécafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate               | $C_7F_{12}HO_4^-$                        |
| <b>F-53B</b>      | 6           | <b>6:2 Cl-PFESA</b> | 6:2 chlorure de polyfluoroalkyle éther sulfonate | $C_8F_{16}ClSO_4^-$                      |
|                   | 8           | <b>8:2 Cl-PFESA</b> | 8:2 chlorure de polyfluoroalkyle éther sulfonate | $C_{10}F_{20}ClSO_4^-$                   |

Liste de composés perfluorés analysés. V-b) Précurseurs potentiels des acides perfluorés (PFCA, PFSA). En rouge, la liste des composés actuellement listés dans la Méthode 537.1 de l'US EPA (Shoemaker et al. 2018). (Dans le tableau, 'n' réfère au nombre d'unités présentées dans la structure générique en Figure 3).

| Classe             | n  | Acronyme            | Nom  | Ion                             |
|--------------------|----|---------------------|--|---------------------------------|
| <b>FASA</b>        | 4  | <b>FBSA</b>         | Perfluorobutane sulfonamide                          | $C_4F_9SO_2NH^-$                |
|                    | 6  | <b>FHxSA</b>        | Perfluorohexane sulfonamide                          | $C_6F_{13}SO_2NH^-$             |
|                    | 8  | <b>FOSA</b>         | Perfluorooctane sulfonamide                          | $C_8F_{17}SO_2NH^-$             |
| <b>N-FASA</b>      | 1  | <b>MeFOSA</b>       | N-méthyle-perfluorooctane sulfonamide                | $C_9F_{17}SO_2NH_3^-$           |
|                    | 2  | <b>EtFOSA</b>       | N-éthyle-perfluorooctane sulfonamide                 | $C_{10}F_{17}SO_2NH_5^-$        |
| <b>N-FASAA</b>     | 1  | <b>MeFOSAA</b>      | Acide N-méthyle-perfluorooctane sulfonamido acétique | $C_{11}F_{17}SO_4NH_5^-$        |
|                    | 2  | <b>EtFOSAA</b>      | Acide N-éthyle-perfluorooctane sulfonamido acétique  | $C_{12}F_{17}SO_4NH_7^-$        |
| <b>n:3 Acids</b>   | 3  | <b>3:3 Acide</b>    | 3:3 Acide  | $C_6F_7H_4O_2^-$                |
|                    | 5  | <b>5:3 Acide</b>    | 5:3 Acide  | $C_8F_{11}H_4O_2^-$             |
|                    | 7  | <b>7:3 Acide</b>    | 7:3 Acide  | $C_{10}F_{15}H_4O_2^-$          |
| <b>FTSA</b>        | 4  | <b>4:2 FTSA</b>     | 4:2 fluorotélomère sulfonate                         | $C_6F_9H_4SO_2^-$               |
|                    | 6  | <b>6:2 FTSA</b>     | 6:2 fluorotélomère sulfonate                         | $C_8F_{13}H_4SO_2^-$            |
|                    | 8  | <b>8:2 FTSA</b>     | 8:2 fluorotélomère sulfonate                         | $C_{10}F_{17}H_4SO_2^-$         |
|                    | 10 | <b>10:2 FTSA</b>    | 10:2 fluorotélomère sulfonate                        | $C_{12}F_{21}H_4SO_3^-$         |
| <b>FTAB</b>        | 6  | <b>6:2 FTAB</b>     | 6:2 fluorotélomère sulfonamidoalkyle bétaïne         | $[C_{15}F_{13}H_{20}N_2SO_4]^+$ |
| <b>N-AP-FASA</b>   | 6  | <b>N-AP-FHxSA</b>   | Perfluoroohexane sulfonamidoalkyle amine             | $[C_{11}H_{14}F_{13}N_2O_2S]^+$ |
| <b>N-TAmP-FASA</b> | 6  | <b>N-TAmP-FHxSA</b> | Perfluorohexane sulfonamidoalkyle ammonium           | $[C_{12}H_{16}F_{13}N_2O_2S]^+$ |

## 1.7 Le fleuve Saint-Laurent

Le fleuve Saint-Laurent est le 17<sup>e</sup> plus long fleuve du monde (Lepage 1996) et le plus grand système estuarien, drainant 25% des réserves d’eaux douces de la planète (Dinauer et al. 2017; Lepage 1996). Il s’est formé par une brèche dans l’écorce terrestre il y a plus de 10 000 ans à la fin de la dernière glaciation (MDDELCC 2019; Marsh 2018). Le fleuve débute dans les Grands-Lacs aux États-Unis et se termine dans l’Océan Atlantique. Il peut être divisé en trois secteurs principaux (figure 4). Tout d’abord, le corridor fluvial, avec de l’eau douce, s’étend de Kingston en Ontario jusqu’à la pointe de l’Île d’Orléans. Par la suite, la zone de transition estuarienne (ZTE) va jusqu’à Pointe-des-Monts avec un élargissement marqué pouvant atteindre environ 50 km. Cette zone, contenant un mélange d’eaux douces et salées, peut-être divisée en estuaire moyen et maritime, dont l’interface est située à Tadoussac. Le golfe, suivant la zone d’eau saumâtre avec de l’eau pleinement salée, aboutit aux détroits de Cabot et Belles-Îles, menant respectivement sur l’Océan Atlantique et la mer du Labrador (figure 4). À partir de l’estuaire moyen, l’influence des marées commence à se faire importante, ayant un rôle important sur la biologie marine, la physicochimie de l’eau et la géochimie du fleuve.

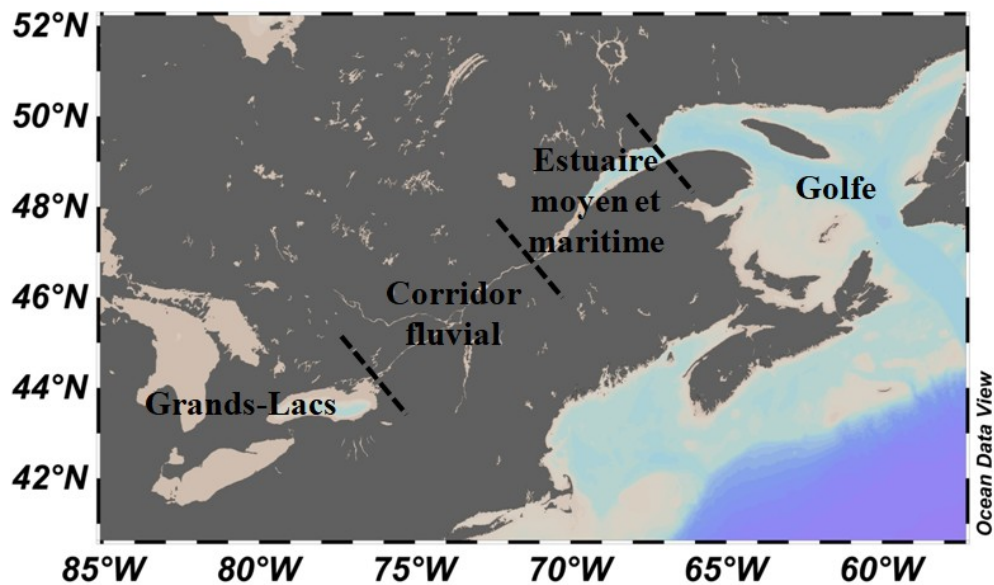


Figure 4. Division des masses d’eau le long du Saint-Laurent

Les sources d'eau douce principales se retrouvant dans le fleuve sont la rivière des Outaouais et les Grands-Lacs pour la partie haute du fleuve. Le golfe, pour sa part, reçoit des eaux arctiques froides, denses et oxygénées du courant du Labrador via le détroit de Belle-Isle, puis chaudes et peu oxygénées de l'Atlantique provenant du Gulf Stream par le détroit de Cabot (figure 5) (MDDELCC 2019). Ces eaux salées remontent jusqu'à l'île d'Orléans, tout de suite après Québec (figure 5). Puis, s'ajoutent à cela les nombreux tributaires, particulièrement entre Montréal et Québec (MDDELCC 2019). La richesse biologique le long du fleuve est impressionnante : 1700 espèces de plantes y vivent, 83 espèces de mammifères terrestres, 400 espèces d'oiseaux, 18 espèces d'amphibiens, 15 espèces de reptiles, 100 espèces de poissons et plus de 2000 espèces d'invertébrés marins, ce qui en fait littéralement un sanctuaire naturel (Humanima 2019). Malheureusement, avec le développement accru des villes sur les rives du fleuve depuis de nombreuses décennies et la croissance de l'agriculture, les rejets affectent inévitablement cet écosystème et plusieurs espèces y sont en voie d'extinction, notamment le béluga de l'estuaire du Saint-Laurent, selon la loi sur les espèces en péril (Humanima 2019; Pêches\_et\_Océan\_Canada 2019).

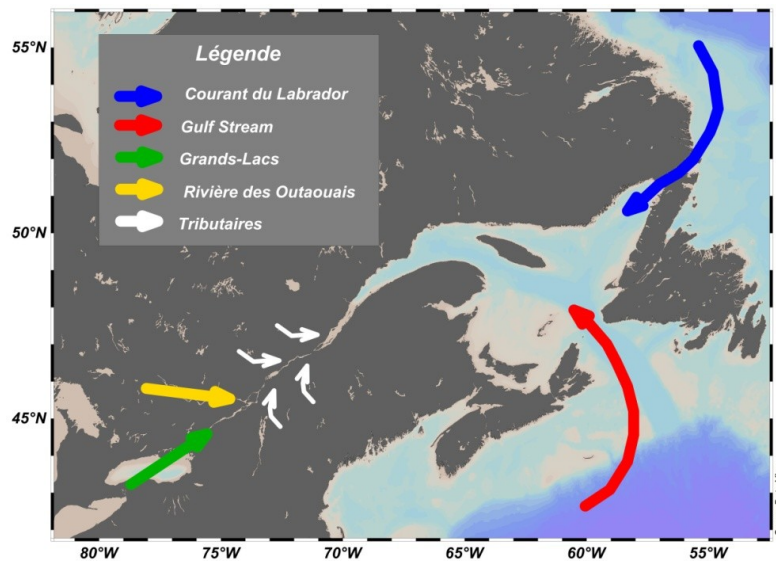


Figure 5. Sources d'eaux principales vers le fleuve Saint-Laurent

Dans l'EGSL durant l'hiver, comparativement au corridor fluvial, une stratification dans la colonne d'eau survient, créant ainsi une circulation bidirectionnelle baroclinique avec deux couches d'eau distinctement caractéristiques (figure 6) (Conseil

du Saint-Laurent 2017). Tout d'abord, la couche de surface a des températures généralement situées entre -2 et 0 °C avec un gradient de salinité le long du fleuve et un écoulement net vers l'aval (Galbraith 2006; Galbraith et al. 2017). Cette dernière débute à 0 psu à la ville de Québec et atteint 32 psu dans l'estuaire maritime lointain et le golfe (figure 6). Ensuite, dans la couche de profondeur, dont les températures plus chaudes se situent entre 0 et 3 °C, la salinité est rarement en dessous de 32 psu puisque les eaux proviennent essentiellement du Courant du Labrador et de l'Océan Atlantique. En effet, dans cette couche, le courant est habituellement d'aval en amont (Galbraith 2006; Galbraith et al. 2017). Ainsi, les eaux de profondeurs ascendantes à Tadoussac, causées par la remontée soudaine du plancher océanique, rencontrent les eaux de surface (figure 6). Les eaux entrantes dans le chenal laurentien de la mer du Labrador et de l'océan Atlantique prennent 3 à 7 ans pour atteindre Tadoussac par la couche de profondeur (figure 6) (Gilbert et al. 2005). En aval de Tadoussac, le mélange entre les deux couches d'eau est mince, limitant ainsi les possibilités d'échanges. De plus, « l'interface » entre les deux couches, qui s'étend fréquemment jusqu'à 50 m, est habituellement située entre 50 et 150 m de profondeur (figure 6) (Galbraith 2006; Galbraith et al. 2017). La complexité des eaux n'est pas seulement en fonction de la profondeur, mais de manière transversale aussi. En effet, la force de Coriolis a également une incidence sur le mouvement des eaux le long de l'estuaire (Conseil du Saint-Laurent 2017). Le mouvement de la Terre induit une ascension des eaux de profondeur à la surface sur la rive nord tandis que les eaux de surface se dirigent vers le fond du fleuve vers la rive sud (Conseil du Saint-Laurent 2017). Cet effet a une importance telle qu'une salinité de la rive nord allant jusqu'à 8 psu plus élevée que celle de la rive sud peut être observée (Conseil du Saint-Laurent 2017).

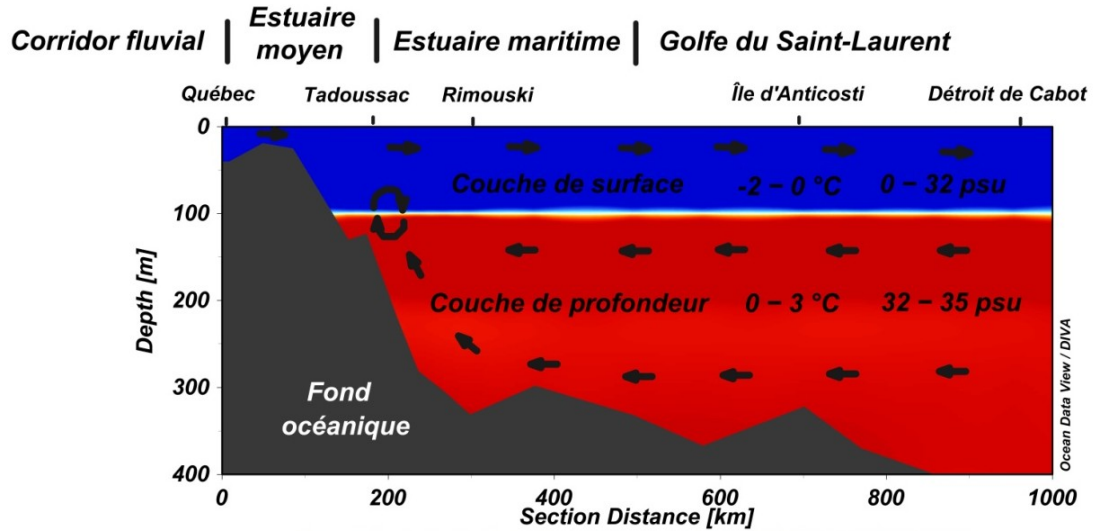


Figure 6. Caractéristiques des différentes couches d'eau dans l'Estuaire et le Golfe du Saint-Laurent en hiver (Schlitzer 2016)

L'estuaire du Saint-Laurent est réputé pour avoir une faible quantité de particules en suspension, qui sont généralement comprises entre 8 et 40  $\mu\text{m}$  (Poulet et al. 1986a). Néanmoins, ce dernier peut présenter, dans son pic de concentration situé dans le bouchon vaseux entre l'Île d'Orléans et l'Île au Coudre, entre 10 et 200  $\text{mg L}^{-1}$  de matière en suspension. Par après, il y a une diminution rapide de la concentration jusqu'au golfe (Painchaud et al. 1989). La turbulence importante dans le bouchon vaseux est causée par la combinaison de l'effet des marées et de la bathymétrie. La composition de la SPM varie entre les saisons et les marées, mais les éléments inorganiques silicium, fer et aluminium sont fréquemment retrouvés, généralement sous forme d'oxydes, avec une quantité fluctuante de matière organique (Gobeil et al. 1981a).



## 1.8 Les contaminants émergents au Québec

Au Québec, de nombreuses stations scientifiques sont présentes afin de suivre les concentrations de contaminants émergents dans les eaux de surface naturelles, notamment les pesticides. Lors de l'étude effectuée en coopération entre le MDDELCC et Environnement Canada (Berryman D. et al. 2014), résumée par Isabelle Giroux et al. (Giroux et al. 2016), des pesticides ont été retrouvés dans tous les sites d'échantillonnage, sans exception, où parfois le critère de qualité de l'eau pour la protection des espèces aquatiques était même dépassé.

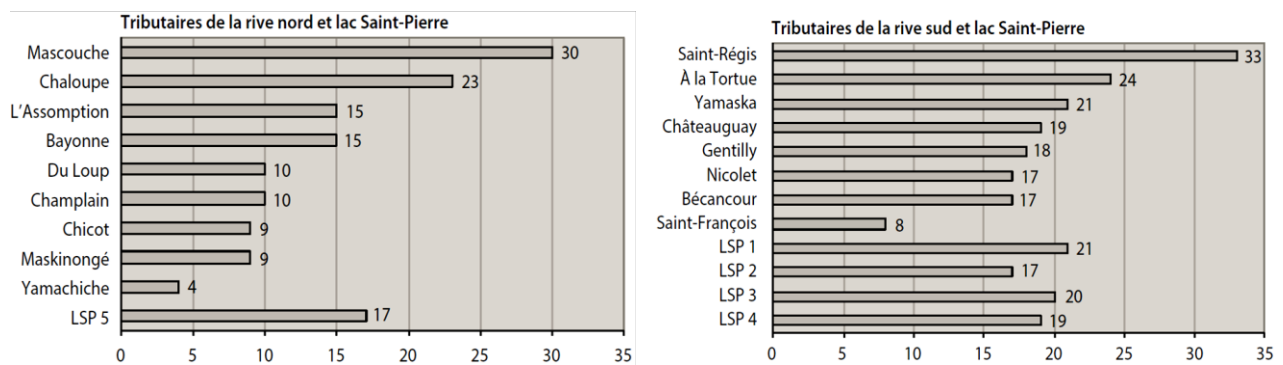


Figure 7. Nombre de pesticides détectés entre 2012 et 2014 dans 17 tributaires agricoles des rives nord et sud du fleuve Saint-Laurent et dans le lac Saint-Pierre (Giroux et al. 2016)

La rivière Mascouche de la rive nord et la rivière Saint-Régis de la rive sud sont les deux cours d'eau les plus pollués avec respectivement 30 et 33 pesticides détectés (figure 7). De plus, les concentrations ont parfois même atteint l'ordre du  $\mu\text{g L}^{-1}$  (tableau VI).

Tableau VI. Concentrations de pesticides détectés dans les tributaires du Saint-Laurent entre 2012 et 2014 (Giroux et al. 2016)

| Substances            | CVAC                 | Concentration maximale mesurée |                      |
|-----------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|
|                       |                      | 17 tributaires                 | Lac Saint-Pierre     |
|                       | $\mu\text{g L}^{-1}$ | $\mu\text{g L}^{-1}$           | $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| <b>Insecticides</b>   |                      |                                |                      |
| <b>Clothianidine</b>  | 0,0083               | 0,37                           | 0,077                |
| <b>Thiaméthoxame</b>  | 0,0083               | 0,59                           | 0,24                 |
| <b>Imidaclopride</b>  | 0,0083               | 0,11                           | NA                   |
| <b>Chlorpyrifos</b>   | 0,002                | 0,3                            | -                    |
| <b>Diazinon</b>       | 0,004                | 0,07                           | -                    |
| <b>Perméthrine</b>    | 0,004                | 0,15                           | -                    |
| <b>Malathion</b>      | 0,1                  | 0,1                            | -                    |
| <b>Carbaryl</b>       | 0,2                  | 2,9                            | -                    |
| <b>Herbicides</b>     |                      |                                |                      |
| <b>Métribuzine</b>    | 1                    | 3,3                            | 0,28                 |
| <b>Atrazine</b>       | 1,8                  | 3,3                            | 1,8                  |
| <b>s-Métolachlore</b> | 7,8                  | 8,4                            | 3,9                  |
| <b>Dicamba</b>        | 10                   | 38                             | 0,1                  |

Concernant les composés pharmaceutiques et les hormones mesurés lors de la même étude (Giroux et al. 2016; Berryman D. et al. 2014), 44 substances ont été mesurées. Parmi ces dernières, il y a surtout des antalgiques et des anti-inflammatoires comme *Tylénol*, *Advil*, *Anaprox*, et *Aspirine* ou des produits d'hygiène personnelle (Berryman D. et al. 2014). La caféine, le triclosan et cinq hormones s'ajoutent à cette liste de contaminants. Les concentrations varient entre une dizaine et une centaine de nanogrammes par litre, ce qui est comparable à d'autres cours d'eau d'Amérique du Nord (Giroux et al. 2016).

Tableau VII. Concentrations de composés pharmaceutiques mesurées dans le fleuve Saint-Laurent entre 2000 et 2010 (Berryman D. et al. 2014)

| Substances                                  | LDM<br>(ng L <sup>-1</sup> ) | Nombre<br>d'échantillons | Fréquence de<br>détection (%) | Intervalle de<br>concentration<br>(ng L <sup>-1</sup> ) |
|---|------------------------------|--------------------------|-------------------------------|---|
| <b>Analgésiques/anti-inflammatoires</b>     |                              |                          |                               |   |
| Acétaminophène                              | 20                           | 56                       | 80                            | < 20 – 500  |
| Ibuprofène                                  | 6                            | 91                       | 63                            | < 6 – 90  |
| Naproxène                                   | 20                           | 91                       | 29                            | < 20 – 83   |
| Acide salicylique                           | 55                           | 91                       | 16                            | < 55 – 130  |
| Diclofénac                                  | 5                            | 91                       | 0                             | –   |
| Fénoprophène                                | 7 – 11                       | 91                       | 0                             | –   |
| Indométacine                                | 10                           | 91                       | 0                             | –   |
| Kétoprofène                                 | 6                            | 91                       | 0                             | –   |
| <b>Antibiotiques</b>                        |                              |                          |                               |   |
| Chlortétracycline                           | 10 – 40                      | 56                       | 5,4                           | < 10 – 270  |
| Tylosine                                    | 2                            | 56                       | 3,6                           | < 2 – 34  |
| Érythromycine                               | 20 – 200                     | 56                       | 1,8                           | < 20 – 210  |
| Sulfaméthoxazole                            | 10                           | 56                       | 1,8                           | < 10 – 10   |
| Tétracycline                                | 20 – 100                     | 56                       | 1,8                           | < 20 – 700  |
| Monensin                                    | 40 – 200                     | 56                       | 0                             | –   |
| Narasin                                     | 50 – 100                     | 56                       | 0                             | –   |
| Norfloxacine                                | 10                           | 56                       | 0                             | –   |
| Oxytétracycline                             | 20                           | 56                       | 0                             | –   |
| Roxithromycine                              | 10                           | 56                       | 0                             | –   |
| Sulfadiméthoxine                            | 4                            | 56                       | 0                             | –   |
| Sulfaméthazine                              | 5                            | 56                       | 0                             | –   |
| Sulfaméthizole                              | 5                            | 56                       | 0                             | –   |
| Sulfathiazole                               | 20                           | 56                       | 0                             | –   |
| Triméthoprime                               | 10                           | 56                       | 0                             | –   |
| <b>Hypolipémiants et autres médicaments</b> |                              |                          |                               |   |
| Acide clofibrrique                          | 5                            | 91                       | 0                             | –   |
| Bézafibrate                                 | 9                            | 91                       | 0                             | –   |
| Fénofibrate                                 | 10 – 11                      | 91                       | 0                             | –   |
| Gemfibrozil                                 | 5                            | 91                       | 0                             | –   |
| Carbamazépine (antiépileptique)             | 5                            | 91                       | 0                             | –   |
| Fluoxétine (antidépresseur)                 | 10                           | 56                       | 0                             | –   |
| Pentoxifylline (traite la claudication)     | 23                           | 91                       | 0                             | –   |
| <b>Hormones et cholestérol</b>              |                              |                          |                               |   |
| Estradiol-17β                               | 1 – 1,5                      | 104                      | 7,7                           | < 1 – 11  |
| Estrone                                     | 0,5 – 0,7                    | 104                      | 5,8                           | < 0,5 – 5,6   |
| Estriol                                     | 2 – 2,5                      | 104                      | 3,8                           | < 2 – 17  |
| Testostérone                                | 4 – 5,1                      | 104                      | 1,9                           | < 4 – 9,8   |
| 17A-éthynylestradiol                        | 2 – 2,5                      | 104                      | 1,9                           | < 2 – 3,1   |

| Substances                        | LDM<br>(ng L <sup>-1</sup> ) | Nombre<br>d'échantillons | Fréquence de<br>détection (%) | Intervalle de<br>concentration<br>(ng L <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|------------------------------|--------------------------|-------------------------------|---|
| <b>(contraceptif)</b>             |                              |                          |                               |   |
| <b>Mestranol (contraceptif)</b>   | 8                            | 91                       | 0                             | –   |
| <b>Cholestérol</b>                | 0,5 – 0,7                    | 104                      | 95                            | < 0,5 – 1000  |
| <b>Coprostan-3-ol</b>             | 4 – 5,1                      | 104                      | 83                            | < 4 – 360   |
| <b>Coprostan-3-one</b>            | 4 – 5,1                      | 104                      | 46                            | < 4 – 91  |
| <b>Coprostan</b>                  | 1 – 1,7                      | 104                      | 16                            | < 1 – 20  |
| <b>Autres</b>                     |                              |                          |                               |   |
| <b>Caféine</b>                    | 13                           | 91                       | 85                            | < 13 – 950  |
| <b>Triclosan (désinfectant)</b>   | 6                            | 91                       | 47                            | < 6 – 34  |
| <b>Chlorophène (désinfectant)</b> | 7 – 13                       | 91                       | 0                             | –   |
| <b>Bisphénol A (plastifiant)</b>  | 0,5 – 2,5                    | 103                      | 80                            | < 0,5 – 90  |

En ce qui concerne les composés perfluorés, 16 stations ont été suivies par le MDDELCC entre 2007-2009 (annexe figure 27). Parmi les 13 PFASs détectés, l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et le perfluorooctane sulfonate (PFOS) étaient les plus fréquents avec des concentrations allant de 0,5 ng L<sup>-1</sup> à 13 ng L<sup>-1</sup> (Berryman D. et al. 2014; Giroux et al. 2016). Le PFOS est le seul PFASs qui possède un critère de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique, qui est de 6000 ng L<sup>-1</sup> (Giroux et al. 2016), largement supérieur aux concentrations qui ont été détectées lors de l'étude (Giroux et al. 2016; Berryman D. et al. 2014). D'autres composés organiques ont également été retrouvés, comme des nonylphénols éthoxylés et des polybromodiphényléthers.

## 1.9 Les contaminants émergents en hiver

Tel que mentionné précédemment, la plupart des suivis au Québec sont effectués en période estivale et à l'automne. Le froid, la neige et la glace complexifient grandement les échantillonnages environnementaux en conditions hivernales. En ce qui concerne le fleuve Saint-Laurent, la capacité à avoir un échantillon d'eau est en elle-même déjà plus complexe que pour une rivière ou un lac, même en été. Alors, on peut aisément s'imaginer qu'obtenir un échantillon d'eau au milieu du fleuve, en hiver, soit ardu. En plus de la difficulté à obtenir un volume d'eau suffisant, l'interprétation des résultats concernant la concentration en contaminants émergents est également différente de celle

en été (Wilkinson et al. 2017). En fait, plusieurs différences entre l'été et l'hiver peuvent moduler les concentrations de contaminants dans l'eau, spécialement les conditions météorologiques ainsi que les conditions physicochimiques de l'eau (Hwang 1987; Wilkinson et al. 2017). Tout d'abord, de nombreux processus de dégradation peuvent survenir et ainsi affecter la concentration des CIEs. Les températures plus froides en hiver induisent un ralentissement des processus de biodégradation par les bactéries et les microorganismes. Leur activité métabolique est diminuée par les températures faibles, pouvant résulter en des quantités de contaminants plus importantes en période hivernale (Musolff et al. 2009; Wilkinson et al. 2017). Par la suite, la photolyse est plus importante en présence de longues et fortes périodes d'irradiation solaire (survenant en été), mais également en l'absence de barrières (par exemple la glace de mer). En 2004, Dąbrowska et al. (Dąbrowska et al. 2004) ont évalué la pénétration des rayons solaires ultraviolets dans les systèmes aquatiques estivaux à environ 2 m. Aussi, l'étude a démontré qu'une photodéchloration pouvait suivre la photocyclisation du diclofénac en acide 1-(8-chlorocarbazolyl)acétique sous irradiation UV, illustrant ainsi l'importance que peut avoir la photodégradation dans les systèmes aquatiques estivaux (Dąbrowska et al. 2004). On peut s'attendre à des résultats différents si une importante couche de glace recouvre le cours d'eau (figure 8). Par la suite, la volatilisation par les embruns marins, les vagues et l'évaporation de l'eau est plus grande en été du fait des températures plus chaudes et de l'absence de glace, menant à des vents affectant l'eau de surface plus forts (figure 9). Hayes et al. ont mesuré en 2002 et 2003 de l'atrazine dans des précipitations de régions géographiquement isolées, probablement dû à l'évaporation et au transport atmosphérique (Wilkinson et al. 2017; Hayes 2003; Hayes 2002).

La consommation ou l'utilisation de certains produits chimiques peut fluctuer au cours de l'année et ainsi elle aussi faire varier les concentrations détectées (Wilkinson et al. 2017). Tout d'abord, tel que mentionné précédemment, les pesticides sont peu utilisés durant les mois pour lesquels la culture d'aliments est impossible. Lorsque la saison agricole est achevée, l'utilisation de pesticides chute drastiquement. Ainsi, les concentrations devraient être plus faibles en hiver, mais la grande persistance de certaines molécules leur permet de demeurer dans l'eau même pendant hiver. Le DEET, l'agent actif utilisé comme répulsif anti-insectes dans les chasses-moustiques, n'est évidemment

pas autant vendu ni utilisé en janvier que pendant une canicule d'été, et il en va de même pour l'oxybenzone dans les crèmes solaires. Qui plus est, l'EGSL est un système hydrologique immense, dont les concentrations en CIEs ne peuvent changer que par des facteurs extrêmement importants.



Figure 8. Photos du fleuve Saint-Laurent en hiver autour du fjord du Saguenay (photo de Jean-Christophe Picard)



Figure 9. Embrun marin (photo d'Anne Manning)

## Chapitre 2. Méthodes d'analyses

L'analyse des contaminants émergents dans l'environnement est plutôt complexe. Brièvement, elle débute par la récolte des échantillons environnementaux pour laisser place à leur préparation. La matrice environnementale de ces derniers peut contenir énormément de substances non désirées comme des microorganismes, de la terre, des produits chimiques interférents, des gaz dissouts, des métaux, etc. Toutes ces substances doivent impérativement être retirées au maximum afin de faciliter l'analyse. La méthode va dépendre de la phase dans laquelle se trouvent les analytes, le type de matrice, le type d'interférents ou bien la nature des composés. Après l'extraction des analytes de la matrice, la détection (précédée d'une séparation) des composés doit être effectuée. Quelques systèmes existent, dont certains seront détaillés par la suite, mais ce sont surtout les conditions chimiques de l'analyse qui peuvent être modifiées dans l'optique de favoriser la séparation et la détection des différents composés. Puis, la phase finale est l'identification ou la quantification des substances choisies, soit la détermination d'une présence ou d'une concentration d'analyte dans l'échantillon. Le tableau suivant (tableau VIII) synthétise les méthodes d'extraction et d'analyse qui ont été utilisées pour une sélection d'études environnementales passées, en plus de la performance de la méthode. Le couplage chromatographie liquide - spectrométrie de masse (LC-MS) est fréquemment utilisé pour les contaminants émergents.

Tableau VIII. Synthèse de méthodes couramment utilisées en chimie analytique environnementale (Comtois-Marotte 2016)

| Composés  | Matrice                                   | Méthode d'extraction     | Limite de détection                              | Méthode analytique | Références                         |
|---|---|--------------------------|--|--------------------|------------------------------------|
| 10 drogues licites et illicites                       | Eau potable                               | SPE                      | 0,03-60 ng L <sup>-1</sup>                       | LC-MS-MS           | (Huerta-Fontela et al., 2008)      |
| 50 contaminants émergents                             | Eaux de surface et usées                  | SPE                      | ≈10-100 ng L <sup>-1</sup>                       | LC-MS-MS           | (Kasprzyk-Hordern et al., 2008)    |
| 13 drogues illicites                                  | Eau usée                                  | SPE                      | Bas ng L <sup>-1</sup>                           | LC-MS-MS           | (Lai et al., 2013)                 |
| 6 antidépresseurs                                     | Eau usée                                  | SPE                      | 0,05-0,1 ng L <sup>-1</sup>                      | LC-MS-MS           | (Lajeunesse et al., 2008)          |
| 22 pharmaceutiques                                    | Eau usée<br>Boue                          | SPE                      | 0,001-0,323 µg L <sup>-1</sup>                   | LC-UV/DAD          | (Martin et al., 2012)              |
| 5 drogues illicites                                   | Eau usée                                  | SPE                      | 1-6 ng L <sup>-1</sup>                           | LC-MS-MS           | (Metcalfé et al., 2010)            |
| 9 contaminants émergents                              | Eau usée                                  | SPE                      | 0,5-115 ng L <sup>-1</sup>                       | LC-MS-MS           | (Morissette et al., 2015)          |
| 17 drogues illicites                                  | Eau usée                                  | SPE                      | 0,5-20 ng L <sup>-1</sup>                        | LC-MS-MS           | (Rodayan et al., 2015)             |
| Lidocaïne, Tramadol, Venlafaxine et leurs métabolites | Eau usée                                  | SPE                      | 15-28 ng L <sup>-1</sup>                         | GC-MS              | (Rúa-Gómez and Püttmann, 2012)     |
| Caféine et Carbamazépine                              | Eau usée                                  | SPE                      | 0,2 ng L <sup>-1</sup>                           | LC-MS-MS           | (Sauvé et al., 2012)               |
| 14 contaminants émergents                             | Biosolides<br>Eau                         | SPE<br>UAE               | 2-6 ng g <sup>-1</sup><br>2-8 ng L <sup>-1</sup> | LC-MS-MS           | (Sabourin et al., 2009)            |
| Phtalates, alkylphénols, BPA, PBDE BPC et HAP         | Eau usée                                  | SPE                      | 0,4-833 ng L <sup>-1</sup>                       | GC-MS              | (Sánchez-Avila et al., 2009)       |
| 43 pharmaceutiques                                    | Eau usée                                  | SPE                      | ≈100 ng L <sup>-1</sup>                          | LC-MS              | (Vergeynst et al., 2015)           |
| 11 PPCP   | Sols                                      | UAE<br>SPE               | 0,2-4 ng g <sup>-1</sup>                         | GC-MS              | (Xu et al., 2008)                  |
| 4 pharmaceutiques                                     | Eau usée                                  | SPE                      | -  | GC-MS-MS           | (Zwiener et al., 2000)             |
| Pharmaceutiques, pesticides et hormones               | Sédiments<br>Matière en suspension totale | UAE-SPE                  | 0,7-121 ng g <sup>-1</sup>                       | LDTD-MS-MS         | (Darwano et al., 2014)             |
| Stéroïdes   | Matière en suspension totale              | UAE-SPE                  | Bas ng L <sup>-1</sup>                           | GC-MS-MS           | (Andrási et al., 2013)             |
| Plus de 40 pesticides                                 | Eau usée<br>Boue                          | QuEChERS<br>d-SPE<br>SPE | Bas ng L <sup>-1</sup><br>Bas ng g <sup>-1</sup> | LC-MS-MS           | (Campo et al., 2013)               |
| 17 PPCP   | Eau usée                                  | SPE                      | 0,5-10,7 pg                                      | LC-MS-MS           | (Gracia-Lor et al., 2012)          |
| 22 pharmaceutiques                                    | Eau usée                                  | SPE                      | Bas ng L <sup>-1</sup>                           | LC-MS-MS           | (Yuan et al., 2013)                |
| 72 PPCP et pharmaceutiques                            | Biosolides                                | UAE-SPE                  | 0,3-54,6 ng g <sup>-1</sup>                      | LC-MS-MS           | (Walters et al., 2010)             |
| Atrazine et ses métabolites                           | Eau souterraine                           | SPE<br>SFE               | 0,28-2,31 ng L <sup>-1</sup>                     | GC-NPD             | (Pucarevic et al., 2002)           |
| 55 pharmaceutiques                                    | Eau usée                                  | SPE                      | < 0,5 ng L <sup>-1</sup>                         | LC-MS-MS           | (Kasprzyk-Hordern et al., 2009)    |
| Pharmaceutiques et drogues illicites                  | Eau usée<br>Eau de surface                | SPE                      | -  | LC-MS-MS           | (Bade et al., 2015)                |
| Pharmaceutiques et drogues illicites                  | Matière en suspension totale              | PLE<br>SPE               | 0,02-1,31 ng g <sup>-1</sup>                     | LC-MS-MS           | (Baker and Kasprzyk-Hordern, 2011) |
| 204 contaminants émergents                            | Matière en suspension totale<br>Eau usée  | PLE<br>SPE               | -  | LC-MS-MS           | (Barco-Bonilla et al., 2013)       |
| 15 contaminants émergents                             | Sédiments                                 | QuEChERS<br>SPE          | 0,15-6 ng g <sup>-1</sup>                        | LC-MS-MS           | (Berlioz-Barbier et al., 2014)     |



| Composés                                 | Matrice   | Méthode d'extraction | Limite de détection            | Méthode analytique | Références                  |
|--|---|----------------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------------|
| <b>Caféine</b>                           | Eaux de surface et usées                            | SPE                  | ≈10 ng L <sup>-1</sup>         | GC-MS<br>GC-MS-MS  | (Buerge et al., 2003)       |
| <b>Atrazine et Métolachlore</b>          | Eau de surface                                      | -                    | 0,3µg L <sup>-1</sup>          | ELISA<br>GC-MS     | (Byer et al., 2011)         |
| <b>Drogues illicites</b>                 | Eau usée  | SPE                  | 7 ng L <sup>-1</sup>           | LC-MS-MS           | (Chen et al., 2013)         |
| <b>Hormones stéroïdiennes</b>            | Eau usée  | SPE en ligne         | 8-60 ng L <sup>-1</sup>        | LC-MS-MS           | (Fayad et al., 2013)        |
| <b>Drogues illicites</b>                 | Eau usée  | SPE                  | 0,14-6 ng L <sup>-1</sup>      | LC-MS-MS<br>LC-MS  | (Fedorova et al., 2013)     |
| <b>1000 drogues licites et illicites</b> | Eau usée<br>Eau de surface                          | SPE                  | -                              | LC-MS-MS           | (Hernández et al., 2015)    |
| <b>45 pesticides</b>                     | Eau potable   | LLE                  | 0,01-148 ng L <sup>-1</sup>    | LC-MS-MS           | (Donald et al., 2007)       |
| <b>25 antibiotiques</b>                  | Eau de surface naturelle                            | SPE                  | -                              | LC-MS              | (ZhaoHongxia et al., 2017)  |
| <b>Pesticides</b>                        | Eau de surface naturelle                            | SPE                  | 0,05-0,5 ng L <sup>-1</sup>    | HRGC-HRMS          | (Woudneh et al., 2007)      |
| <b>3 pesticides</b>                      | Eau de surface naturelle                            | SPE                  | 0,003-0,006 µg L <sup>-1</sup> | LC-UV/DAD          | (Yee Wee et al., 2016)      |
| <b>3 pesticides</b>                      | Eau de surface naturelle                            | LLME                 | -                              | GC-MS              | (Saleh et al., 2016)        |
| <b>2 Pesticides</b>                      | Eau de surface naturelle                            | SPE                  | 0,03-0,34 pg L <sup>-1</sup>   | GC-MS              | (Dickhut et al., 2005)      |
| <b>6 pesticides</b>                      | Eau de surface naturelle                            | SPME                 | 0,95-2,28 ng L <sup>-1</sup>   | GC-MS              | (Gao et al., 2013)          |
| <b>9 pesticides</b>                      | Eau de surface naturelle<br>Eau potable<br>Eau HPLC | SPE en ligne         | 0,1-5 ng L <sup>-1</sup>       | LC-MS-MS           | (Montiel-León et al., 2018) |

UV: Ultraviolet, DAD: Diode array detection, LDTD-MS-MS: Laser Diode thermal desorption–tandem mass spectrometry, PPCP: Pharmaceuticals and personal care products, PLE: Pressurized liquid extraction, QuEChERS: quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe, ELISA: Enzyme-linked immunosorbent assay, HRGC-HRMS: High resolution gas chromatography – high resolution mass spectrometry, LLME: Liquid-liquid microextraction, SPME: Solid-liquid microextraction, PBDE: Polybromodiphényléthers, BPC: Biphényl polychlorés, HAP: Hydrocarbures aromatiques polycycliques

## 2.1 Méthodes de préparation d'échantillons

La SPE est utilisée dans la très grande majorité des analyses environnementales en particulier pour sa simplicité, sa robustesse, sa sélectivité et son haut facteur d'enrichissement (tableau VIII) (Dimpe et al. 2016). Dépendamment du mode utilisé, elle offre la possibilité de purifier et concentrer les analytes :

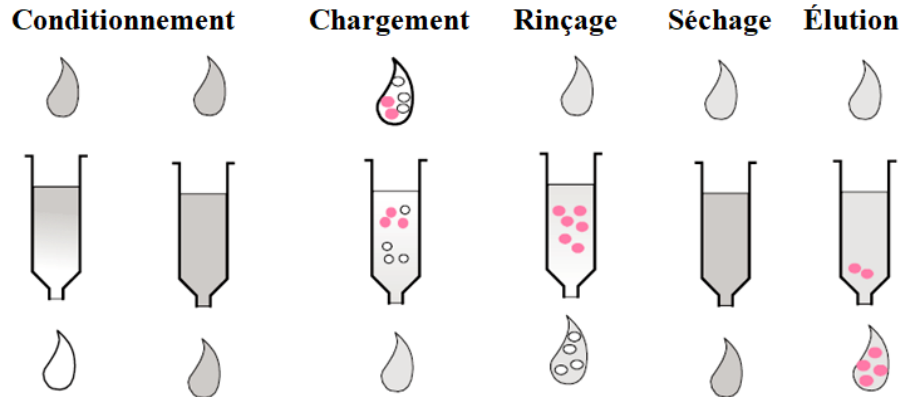


Figure 10. Schéma des étapes d'une extraction solide-liquide (Rouessac et al. 2004)

Dans une première étape, la cartouche qui contient un certain polymère ou une substance dite adsorbante est conditionnée (figure 10). Cela est effectué parfois dans l'objectif de déployer les chaînes de polymères et ainsi de favoriser les interactions moléculaires ou de retirer les contaminations qui pourraient être présentes. Le conditionnement se fait généralement d'abord par le solvant d'éluion puis avec le solvant dans lequel est l'échantillon. Ensuite, ce dernier est passé à travers la cartouche (figure 10). Tandis que les analytes sont retenus dans la cartouche via les interactions avec l'adsorbant, le reste de la matrice s'écoule de la cartouche sans être préservé dans le tube. Ceci étant dit, il faut évidemment que la composition de la cartouche soit préalablement déterminée pour retenir par affinité les composés voulus, sans les impuretés. Par la suite, il y a une étape de rinçage avec un solvant, qui sert à éliminer les composés qui auraient pu demeurer retenus (figure 10), puis l'éluion des analytes de la cartouche avec un petit volume d'un autre solvant fort éluant. Ainsi, si le volume d'éluion est inférieur au volume initial de l'échantillon, les analytes sont concentrés en plus d'être purifiés.< (Rouessac et al. 2004).

Cette technique est robuste puisqu'il y a la possibilité d'utiliser différents types de cartouches. Il existe les cartouches SPE de type mixte (mixed-mode) qui permettent de préconcentrer et purifier des composés multi-classes en même temps. Cette méthode peut être automatisée, en plus de pouvoir être installée directement avant l'appareil de séparation et d'analyse (injection dite *en ligne*), ce qui réduit le temps de manipulations (Comtois-Marotte 2016). En revanche, les cartouches doivent être remplacées fréquemment. De plus, les interactions entre les analytes et les cartouches ne sont pas spécifiques comme dans le cas des méthodes par immunoabsorbant (ELISA) ou polymère à empreinte moléculaire (MIP) et il n'y a donc pas seulement les molécules d'intérêt qui sont concentrées, mais la matrice peut l'être aussi avec des interférents, pouvant conduire à des effets matrice importants lors de l'analyse. Néanmoins, pour toutes ces raisons et caractéristiques, il s'agit de la technique d'extraction qui a été utilisée.

## **2.2 Séparation analytique par chromatographie liquide**

En termes de séparation, c'est majoritairement les chromatographies liquide et gazeuse qui sont utilisées pour l'analyse des contaminants émergents. Chacune d'elles s'applique dans différents cas et possède des avantages par rapport à l'autre. La chromatographie en phase gazeuse est une technique adaptée pour des composés volatils ou semi-volatils thermostables. Pour les analytes non volatils, il faudrait passer par une étape de dérivation préalable avant l'analyse par GC. Dans le cas des 90 CIEs sélectionnés dans ce projet de maîtrise, plutôt hydrosolubles et relativement peu volatils, la technique choisie a été la chromatographie liquide. C'est l'une des techniques de séparation analytique les plus utilisées pour l'analyse de CIEs organiques relativement polaires (figure 11).

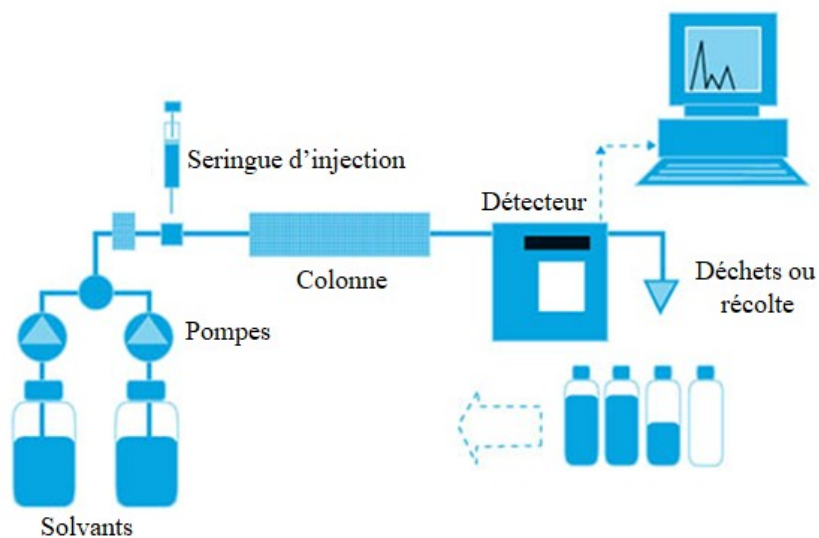


Figure 11. Schéma d'un système HPLC (Ben Sakhria 2017)

En bref, les échantillons circulent dans une colonne chromatographique en métal où la séparation est basée sur la partition des analytes entre la phase stationnaire et la phase mobile (figure 12). La phase stationnaire remplit la colonne, p. ex., garnissage de billes de silice fonctionnalisées, et la phase mobile est la phase liquide du système, soit un mélange de solvants. Ainsi, les échantillons qui sont entraînés dans le système à l'aide de solvants entraînent également les analytes. Ces derniers passent d'une phase à l'autre tout le long de la colonne. Dépendamment des interactions entre les analytes et les phases mobiles et stationnaires plus ou moins importantes, chaque composé dépasse ou est devancé par les autres composés. Ainsi, chaque analyte sort de la colonne chromatographique à un moment distinct des autres. Lorsque, par exemple, la colonne est fonctionnalisée avec des chaînes alkyles apolaires (p. ex.  $C_{18}$ ), les interactions entre les molécules polaires et la phase stationnaire apolaire sont grandement diminuées, conduisant ainsi à une sortie rapide des analytes les plus polaires. Conséquemment, en mode chromatographique en phase inverse (RPLC), les molécules apolaires sont les dernières à éluer de la colonne HPLC. La taille des particules pour les colonnes HPLC est supérieure à  $2\ \mu\text{m}$  et inférieure à  $2\ \mu\text{m}$  pour les colonnes UHPLC. Ces dernières peuvent supporter de très hautes pressions (parfois plus de 1000 bars), ce qui favorise la séparation et la forme des pics.



Figure 12. Colonne analytique HPLC (Genetec 2019)

## 2.3 Analyseurs pour la détection ultra-trace

Suite à la séparation par chromatographie liquide, l'étape suivante est la détection et la détermination de la quantité d'analytes dans l'échantillon. Pour ce faire, un analyseur doit être utilisé, qui servira à corrélérer un signal à la quantité de molécules présentes. La spectrométrie de masse est souvent préférée par rapport à d'autres méthodes, étant plus reproductible, efficace, rapide, sensible et applicable à plus de molécules. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle elle est utilisée dans la grande majorité des études environnementales au niveau ultra-trace (Tableau VIII).

### 2.3.1 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse implique une source d'ionisation des molécules, puis un analyseur (figure 13). La source d'ionisation va avoir pour rôle d'ioniser les analytes, c'est-à-dire de les rendre chargés (Gross 2017). Elle va pouvoir charger de manière positive une molécule en ajoutant un proton quelque part dans la structure moléculaire pour conduire à un ion  $[M+H]^+$  ou arracher un proton pour mener à un ion  $[M-H]^-$ . Dans d'autres cas, la source d'ionisation peut fragmenter la molécule et former un ion  $M^+$  (Gross 2017). Il y a également des adduits qui peuvent se former parfois, notamment  $[M+Na]^+$ ,  $[M+K]^+$  et même des adduits plus complexes, comme  $[M+NH_4]^+$  ou  $[M+C_2H_5]^+$  (Gross 2017).

Dépendamment de la structure des composés, ces derniers peuvent mieux réagir en ionisation positive ou négative. Alors que les amines répondent généralement bien en ionisation positive en acceptant facilement un proton, les acides carboxyliques et les

alcools peuvent perdre facilement un hydrogène et devenir chargés négativement (Gross 2017). Après l'ionisation, chaque molécule a évidemment une masse distincte, mais également une charge, qui peut être différente d'un analyte à l'autre, puisque certains composés peuvent devenir multiplement chargés avec certaine source d'ionisation. Ainsi, chacun des analytes possède un ratio masse sur charge spécifique ( $m/z$ ), qui est le paramètre utilisé par l'analyseur pour différencier chaque ion (figure 13). Il existe plusieurs sources d'ionisation et analyseurs différents, dont certains seront détaillés dans les sections suivantes.

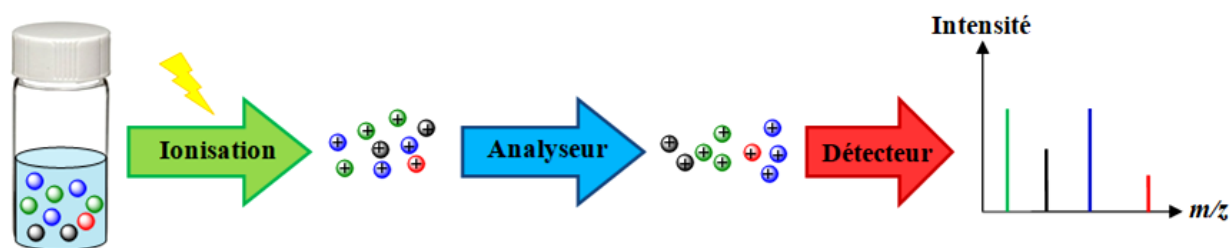


Figure 13. Schéma des étapes de la spectrométrie de masse

Dans cette étude, nous avons utilisé l'électronébulisation (figure 14). C'est une des sources les plus polyvalentes puisqu'elle permet d'analyser des molécules de petites ou hautes masses moléculaires, de moyenne à haute polarité, des analytes inorganiques solubles ou même des complexes d'ions métalliques (Gross 2017). Cette ionisation douce se fait en phase liquide, donc les composés n'ont pas à être volatils. Tout d'abord, l'échantillon liquide est soumis à un potentiel électrostatique, ce qui charge les analytes positivement ou négativement, dépendamment du signe du potentiel appliqué. Le liquide est nébulisé sous la forme d'un cône, nommé cône de Taylor, en gouttelettes remplies de charges. Le système est également légèrement chauffé, ce qui aide à la désolvation. À un certain point, la répulsion électrostatique causée par les charges dans les gouttelettes devient supérieure à la tension de surface (limite de Rayleigh), ce qui fait en sorte que les forces de cohésion ne deviennent plus suffisantes pour maintenir l'intégralité des microgouttelettes. Ainsi, ces dernières se désintègrent en sous-unités et ce phénomène porte le nom d'explosion Coulombique (Gross 2017). Les ions sont donc dirigés vers l'analyseur du spectromètre de masse (Gross 2017). Comme il s'agit d'une source

d'ionisation très polyvalente qui s'applique à une large gamme de composés, c'est cette technique qui fut utilisée.

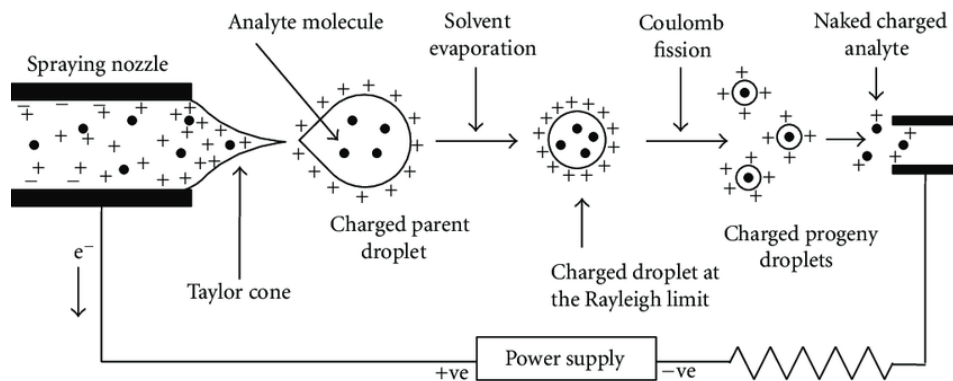


Figure 14. Schéma de l'électronébulisation (Banerjee et al. 2012)

La quantification en tant que telle étant la dernière étape dans le long processus d'analyse, plusieurs analyseurs MS sont disponibles. L'Orbitrap est un type d'analyseur à haute résolution (Gross **2017**). C'est un analyseur très puissant, semblable à la résonance cyclotronique ionique (ICR) à certains niveaux et qui est plutôt récent. Sa conception a été réalisée par Makarov en 1999 et la commercialisation a débuté en 2005 par la compagnie Thermo Fisher (Gross **2017**). C'est un analyseur très équilibré à l'interface des avantages de tous les autres analyseurs. Il possède tout d'abord les coûts plus abordables d'opérations des analyseurs standards comme les quadripôles et les ToF, en plus d'être compact comme ces derniers. De plus, il offre sensiblement les mêmes performances analytiques que l'ICR, qui coûte remarquablement plus cher et qui est plus volumineux. Les ions oscillent périodiquement autour d'une électrode centrale à différentes fréquences, ce qui permet de les identifier. Les deux éléments essentiels à ce type d'analyseur sont le C-trap ainsi que l'Orbitrap en tant que tel (Gross **2017**). Néanmoins, de nombreux autres accessoires peuvent y être ajoutés, par exemple une cellule à collision, un quadripôle ou même une trappe linéaire (figure 15).

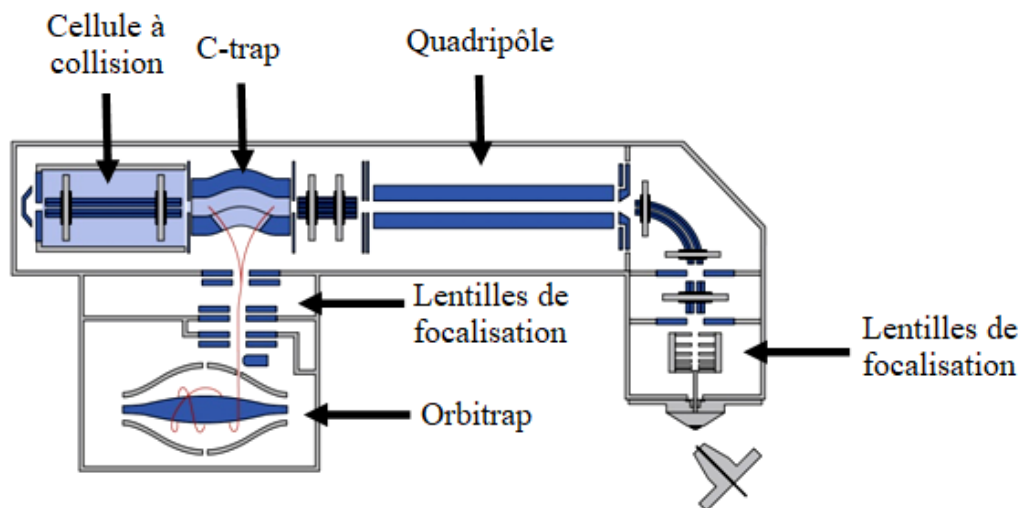


Figure 15. Schéma d'un appareil Q-Exactive (Planet\_Orbitrap 2019)

Concrètement, le C-trap est un quadripôle courbé qui opère en mode RF (figure 15) (Gross 2017). Il est conçu pour condenser les ions au centre de la trappe. Pour se faire, un gaz de collision, généralement du  $N_2$ , est utilisé pour réduire l'énergie cinétique des ions et des potentiels sont appliqués aux extrémités du C-trap pour ramener les ions au centre (figure 15). Après leur condensation, les ions sont éjectés avec un haut potentiel en une centaine de nanosecondes vers la cellule d'analyse. Ces derniers passent par une série de lentilles de focalisation pour réduire la dispersion spatiale en plus d'un déflecteur pour éviter que des molécules neutres atteignent l'Orbitrap, notamment le gaz de collision (Gross 2017).



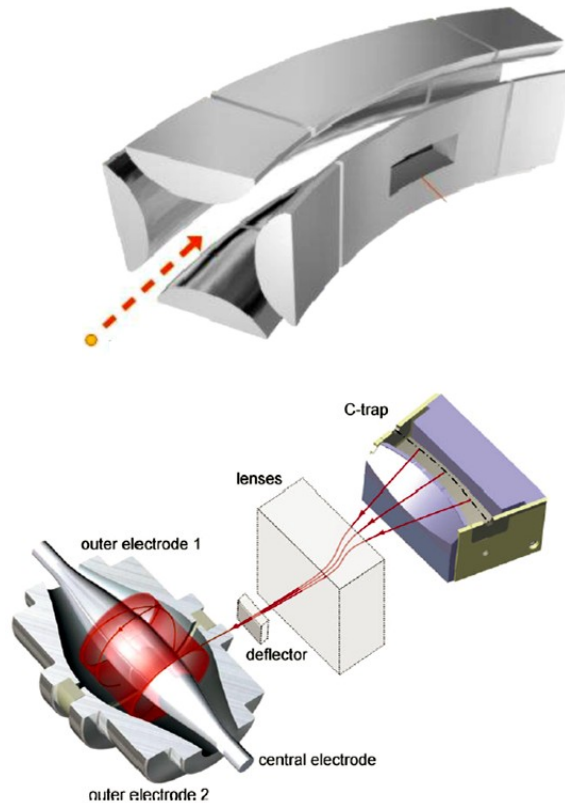


Figure 16. Schéma d'un C-trap (Chromacademy 2019) et de l'injection des ions vers l'Orbitrap (Gross 2017)

Arrivés dans l'Orbitrap, les ions débutent leur oscillation axiale dans un vide extrêmement puissant (il règne généralement un vide d'approximativement  $10^{-13}$  bar dans un Orbitrap) (figure 16) (Gross 2017). Leur fréquence d'oscillation le long de l'axe est proportionnelle au ratio  $m/z$  selon la formule  $\omega_z = \sqrt{\frac{k}{m/z}}$  où  $k$  est la constante de force de rappel du potentiel appliqué (Gross 2017). La détection des ions se fait exactement comme dans le cas de la résonance cyclotronique ionique, soit par courant-image (figure 17). L'oscillation des ions cause aussi une oscillation des électrons des électrodes extérieures, qui sont reliées à un système de mesure du courant. Ainsi, une mesure globale de ce dernier peut être faite comme avec l'ICR (figure 18). Avec le signal global, on peut appliquer une transformée de Fourier pour retrouver la fréquence d'oscillation correspondante à chaque ion et éventuellement le ratio  $m/z$  (figure 17).

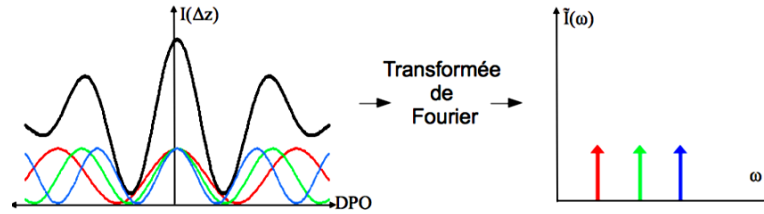


Figure 17. Fonctionnement de la transformée de Fourier (Vohl 2013)

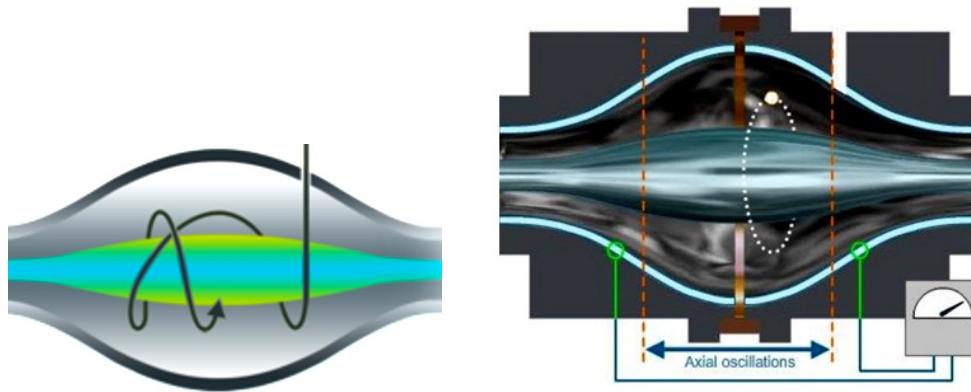


Figure 18. Schéma du mouvement des ions dans l'Orbitrap (Planet\_Orbitrap 2019) et du principe de détection par courant-image (Chromacademy 2019)

La résolution spectrale dans un Orbitrap est proportionnelle à la racine carrée du ratio  $m/z$  par rapport en ICR où la résolution est proportionnelle à  $m/z$  directement. Ceci étant dit, la résolution en ICR est meilleure pour le régime des bas  $m/z$ , mais elle est surpassée par l'Orbitrap à partir d'un certain  $m/z$ . Ainsi, il est favorable d'utiliser l'Orbitrap au niveau de la résolution pour l'analyse des hauts  $m/z$  (figure 19).

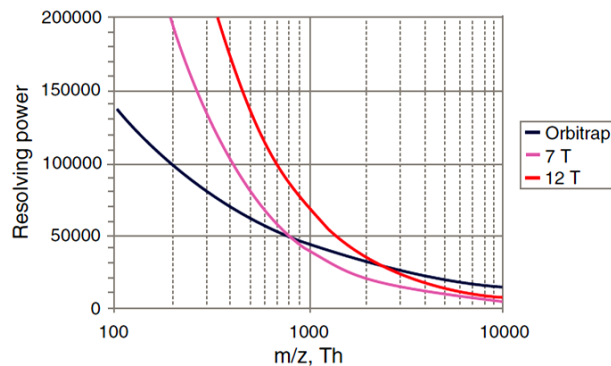


Figure 19. Diminution du pouvoir de résolution pour l'Orbitrap et l'ICR selon le ratio  $m/z$  (Gross 2017)

## Chapitre 3. Partie expérimentale

### 3.1 Expéditions

#### 3.1.1 Préparation des bouteilles d'échantillonnage

Les bouteilles d'échantillonnage en verre ambré de 1L, qui ont été utilisées pour les expéditions, ont subi un nettoyage avant leur utilisation afin de s'assurer que les CIEs mesurés proviennent bien de l'échantillon prélevé et ne soient pas un artefact lié au matériel (des blancs terrains ont également été réalisés dans cette optique). Elles ont été rincées à l'eau distillée, à l'eau milli-Q et finalement au méthanol de grade UHPLC. Par la suite, elles ont été séchées sous une hotte pour environ 12 à 24h. Une solution de 70 g L<sup>-1</sup> de pyriothione de sodium dans l'eau HPLC a été préparée afin d'y ajouter un millilitre aux bouteilles de 1L dans le but de neutraliser l'activité des microorganismes dans l'eau, qui pourraient utiliser les contaminants émergents comme source de carbone, d'azote ou d'oxygène, par exemple, et ainsi conduire à une diminution des concentrations entre le prélèvement sur le terrain et l'analyse au laboratoire. La concentration finale de pyriothione de sodium dans les échantillons était donc de 70 mg L<sup>-1</sup>, basé sur le protocole suivi par l'Agence de protection de l'environnement aux États-Unis (USEPA) (USEPA 2009).

#### 3.1.2 *Mission Océanographique Hivernale 2019*

L'échantillonnage de l'eau de surface du fleuve Saint-Laurent durant l'hiver 2019 s'est fait lors de la *Mission Océanographique Hivernale 2019*, organisée par Odysée Saint-Laurent, le programme de recherche phare du Réseau Québec Maritime. Cette mission, née d'une collaboration entre le Réseau Québec Maritime et Amundsen Science, s'est effectuée entre le 1<sup>er</sup> et le 16 février 2019 à bord du brise-glace *NGCC Amundsen* (figure 20). Il s'agit d'un brise-glace de classe moyenne avec un système de propulsion électrogène au diesel, générant 11 155 kW et lui permettant donc de naviguer à trois nœuds dans des mers couvertes de plus d'un mètre de glace (NGCC/CCGS 2020). D'une longueur et d'une largeur de 98 et 20 m respectivement avec une vitesse maximale de

16,5 nœuds, il peut accueillir jusqu'à 80 personnes (30 à 40 membres d'équipages et 40 scientifiques). Équipé de 4 grues de pont, 5 treuils scientifiques, 3 embarcations auxiliaires, un héliport et de son propre hélicoptère de classe BO 105, il est parfaitement équipé pour les missions de longue durée en Arctique (NGCC/CCGS 2020). Il permet le déploiement rapide d'une CTD-Rosette pour l'échantillonnage d'eaux, de plusieurs filets différents (Agassiz, filet Mésozooplancton-1 (200  $\mu\text{m}$ ), Filet à plancton oblique, Zooplancton-2 (filet 63  $\mu\text{m}$ ), Phytoplancton-1 (filet 20  $\mu\text{m}$ ), etc.), divers types de carottiers (carottiers à gravité et carottier à boîte) ainsi qu'une cage de déploiement de scientifiques (communément appelée « cage à cochons ») (NGCC/CCGS 2020). Finalement, ses 22 laboratoires, ses hottes, réfrigérateurs et congélateurs (-20 et -80 °C), et systèmes d'azote liquide et d'eau milli-Q en font un véritable laboratoire flottant (NGCC/CCGS 2020).



Figure 20. *NGCC Amundsen* (photo d'Élie Dumas-Lefebvre et Jean-Christophe Picard)

La *Mission Océanographique Hivernale 2019* s'est déroulée entre Québec et peu avant l'Île d'Anticosti, où 10 stations d'échantillonnage ont été ciblées (figure 21) : P01 (Québec), P02 (Île d'Orléans), P03 (Baie St-Paul), P04 (Charlevoix/Kamouraska), P05 (Charlevoix/Cacouna), P06 (Tadoussac), P09 (Rimouski), P10 (Matane), P11 (Les Méchins) et P12 (La Martre).

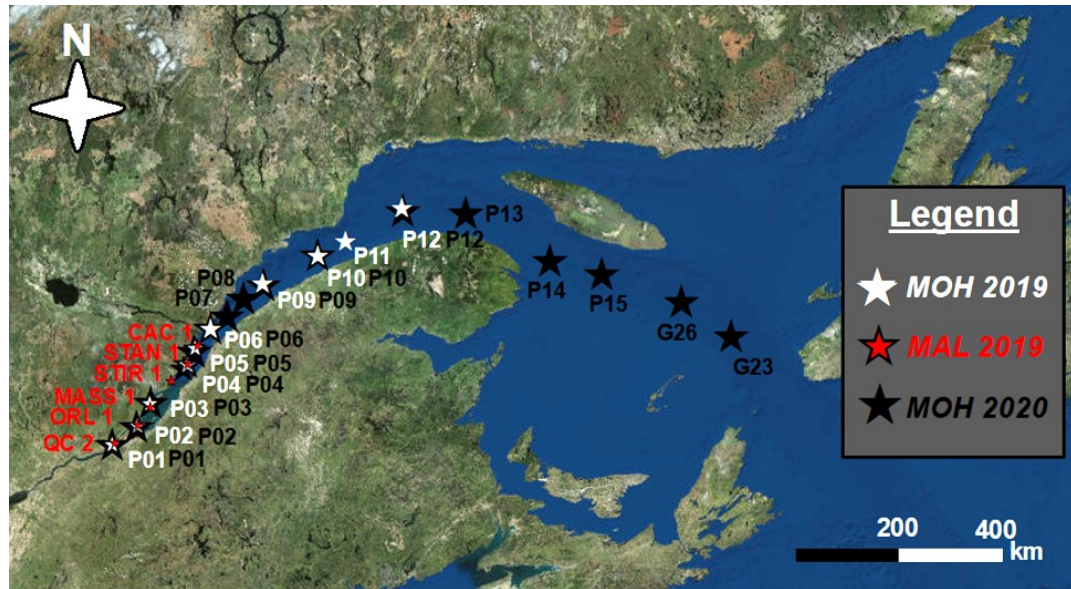


Figure 21. Stations d'échantillonnage des eaux de surface des trois expéditions (MOH : hiverns 2019 et 2020; MAL : été 2019)

En arrivant sur le navire, les bouteilles d'échantillonnage ont été mises dans un laboratoire à température contrôlée à 4 °C pour toute la durée de l'expédition. Quelques paramètres auxiliaires ont été mesurés à chacune des stations (annexe tableau XV). À chaque station, l'eau de surface de fleuve a été prélevée à partir d'une bouteille d'échantillonnage *Niskin* sur un système CTD-Rosette (figure 22). Deux bouteilles en verre ambré d'un litre étaient remplies à chacune des stations.





Figure 22. Photo de la CTD-Rosette utilisée lors de la *MOH 2019* pour le prélèvement d'eau (photo de Jean-Christophe Picard)

À chaque station de prélèvement, toutes les bouteilles de la CTD-Rosette étaient ouvertes, puis plongées au fond du fleuve. Graduellement, la Rosette était remontée à différentes profondeurs et la fermeture des bouteilles était déclenchée électroniquement. Une stabilisation d'une minute approximativement était effectuée à chaque hauteur afin de créer un équilibre dans les bouteilles. Comme ces dernières étaient ouvertes en haut et en bas, la remontée de la CTD-Rosette n'induisait pas de capture d'eau plus profonde. Les bouteilles d'eau de subsurface étaient les dernières à être fermées avant la sortie de la Rosette hors de l'eau. Par la suite, la Rosette était rentrée à l'intérieur du navire dans un garage, où le prélèvement de l'eau des bouteilles pouvait être fait à l'intérieur. Des gants en polyéthylène étaient utilisés pour éviter une contamination des échantillons, notamment en azote pour certaines équipes dosant le méthane dissous. Ensuite, les bouteilles étaient stockées dans le laboratoire à 4 °C jusqu'au débarquement. Le blanc terrain, consistant en une bouteille en verre ambré de 1L a été rempli pour la *MOH 2019* avec de l'eau HPLC, et a subi le même parcours que les échantillons, à l'exception d'être à l'intérieur de la bouteille *Niskin*. Au retour, les bouteilles ont été transportées dans une glacière à environ 4 °C également, puis arrivées au laboratoire, elles ont été filtrées sur un filtre en fibre de verre (GFF) de 0,3 µm préalablement rincé avec une petite quantité d'échantillon, puis elles ont été mises dans un réfrigérateur maintenu à 4 °C jusqu'à leur analyse.

### 3.1.3 Mission Annuelle du *Lampsilis* 2019

La *Mission Annuelle du Lampsilis 2019* s'est déroulée durant l'été 2019 et a aussi ciblé des échantillons d'eau de surface. La mission s'est déroulée du 28 juillet au 8 août à bord du navire de recherches de l'Université du Québec à Trois-Rivières *Lampsilis* (figure 23). Le *Lampsilis* a été construit en 2004 dans le chantier naval de Matane avec comme objectifs d'effectuer de la recherche scientifique et est actuellement régi par l'Université du Québec à Trois-Rivières (Rive 2019) Avec une longueur et une largeur approximative de 24 et 7 m et un tirant d'eau de 0,9 m, il y a environ une dizaine de personnes qui peuvent généralement prendre part à une mission simultanément, comprenant l'équipage. Les deux canaux de sauvetages ainsi que le zodiac permettent l'abandon du navire en cas d'urgence ainsi que des échantillonnages en milieu plus restreint, respectivement (Rive 2019). Concernant les équipements scientifiques, une grue et quatre treuils permettent différents échantillonnages, notamment avec des bouteilles Go-Flow/*Niskin* ou encore des filets et carottiers, puis deux laboratoires intérieurs permettent différentes analyses.(Rive 2019) Un système de bouteille *Niskin* a également été utilisé, mais avec un déploiement manuel. Pendant cette campagne, le but principal était de déterminer la concentration des CIEs afin non seulement d'évaluer la pollution dans l'Estuaire du Saint-Laurent en été, mais aussi d'évaluer d'éventuelles différences été/hiver en comparaison avec les résultats de la *MOH 2019*. Lors de la *MAL 2019*, six échantillons ont été prélevés entre la ville de Québec et Cacouna, soit QC 2, ORL 1, MASS 1, STIR 1, STAN 1 et CAC 1 (figure 21). QC 2, ORL 1, MASS 1, STAN 1 et CAC 1 correspondent respectivement aux stations P01, P02, P03, P04 et P05 de la *MOH 2019*. Exactement comme il avait été fait durant l'hiver, les bouteilles en verre ambré de 1L ont été conservées à bord dans un réfrigérateur à 4 °C et le blanc terrain, constitué d'eau milli-Q, a subi le même processus que les échantillons à l'exception de la bouteille *Niskin*. Un blanc 'go-flow' avait également été réalisé lors des missions précédentes de 2017-2018, qui n'a pas suggéré de contaminations particulières provenant de l'échantillonneur. À leur arrivée au laboratoire, les échantillons ont été filtrés sur fibre de verre et entreposés dans un réfrigérateur à 4 °C, exactement comme pour les échantillons

de l'hiver 2019. Des informations supplémentaires sur les stations sont disponibles dans le tableau XVI.



Figure 23. Navire de recherche Lampsilis (photo de Jean-Christophe Picard)

### ***3.1.4 Mission Océanographique Hivernale 2020***

Finalement, la dernière mission permettant d'obtenir des échantillons pour ce projet fut la *MOH 2020*, conduite une autre fois sur le *NGCC Amundsen* entre le 28 février et le 15 mars 2020. La zone couverte a été cette fois-ci entre Québec et le Déroit de Cabot, où un peu plus de 3000 km ont été parcourus durant l'expédition (figure 21). Comparativement aux deux missions précédentes, celle-ci avait plusieurs objectifs principaux. Tout d'abord, comme pour la *MOH 2019* et la *MAL 2019*, des échantillons de 1L d'eau de subsurface ont été récoltés avec la CTD-Rosette aux stations P01 à P15 (à l'exception de P11), G26 et G23 (figure 21) afin d'analyser la concentration des CIEs et ainsi évaluer une variation saisonnière, puis interannuelle des concentrations entre les hivers 2019 et 2020. En deuxième lieu, l'influence de la profondeur dans la colonne d'eau sur les concentrations mesurées a été étudiée. Pour ce faire, 49 échantillons ont été prélevés à différentes profondeurs à toutes les stations possibles (30, 100, 200 et 300 m) (figure 21). Finalement, des échantillons de 10 L d'eau de surface ont été prélevés en parallèle aux échantillons de surface P01 à P15 (à l'exception de P10 et P11), G26 et G23, puis filtrés directement sur le navire après leur échantillonnage. Ces filtrations de 10 L d'eau sur des filtres en fibre de verre de 0,3  $\mu\text{m}$  ont servi à récolter la matière en



suspension, utilisée pour l'analyse de la phase particulaire des contaminants émergents. Ces filtres, qui avaient été préalablement pesés avant la mission, ont été entreposés à 4 °C sur le navire puis au laboratoire jusqu'à leur analyse. Plus d'informations sont disponibles à propos de chaque station dans le tableau XVII.

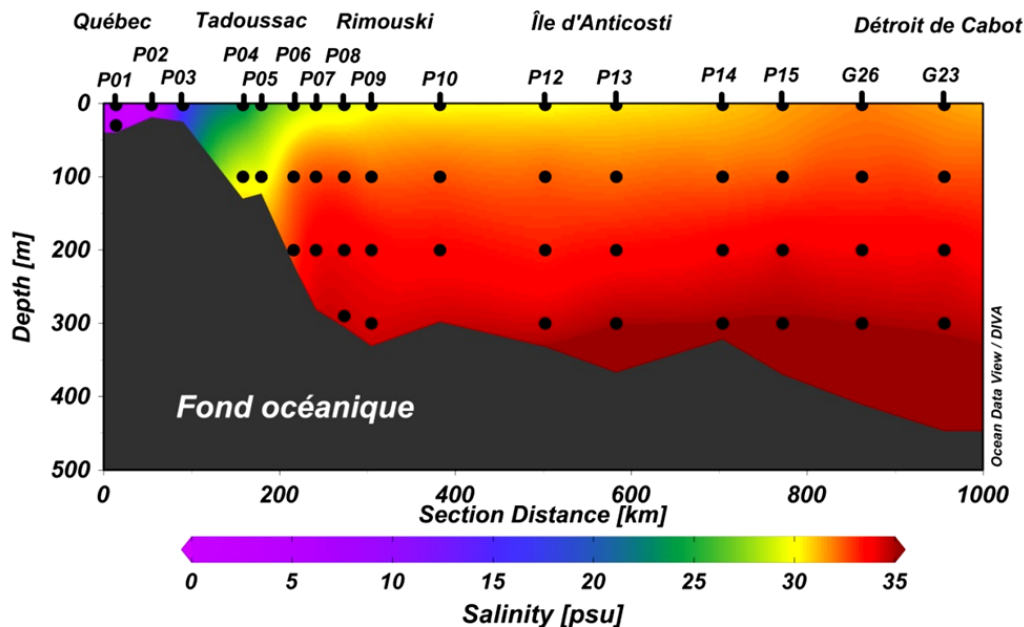


Figure 24. Échantillons d'eau de surface et de profondeur prélevés lors de la *MOH 2020*

Au grand total, 32 échantillons d'eau de surface ont été récoltés sur trois saisons différentes (figure 21), 33 échantillons de profondeur de l'hiver 2020 (figure 24) et 15 filtres pour l'analyse de la phase particulaire de l'hiver 2020.

### 3.2 Développement et validation de la méthode

La grande majorité des solutions de standards utilisées dans la méthode a été préparée à partir de solutions mères individuelles à 1000 mg L<sup>-1</sup> dans le méthanol, elles-mêmes faites en dissolvant 25 mg des natifs dans un ballon jaugé de 25 mL. Dans le cas particulier de l'hydroxyatrazine et de son étalon interne associé (ATZ-OH-d<sub>5</sub>), les solutions concentrées de 1000 mg L<sup>-1</sup> ont été réalisées dans l'eau acidifiée (HCl 1M), et les dilutions à 50 mg L<sup>-1</sup> dans le méthanol. Les solutions de perfluorés ont été obtenues des Laboratoires Wellington (Guelph, ON), à des concentrations de 2 mg L<sup>-1</sup> ou

50 mg L<sup>-1</sup> (concentration du composé ou du sel associé). Les mêmes commentaires s'appliquent aux solutions d'étalons internes. Juste avant l'extraction SPE, les étalons internes surrogate (IS<sub>surro</sub>) ont été dopés dans tous les échantillons, les solutions de calibration, les QCs, blancs, afin de compenser adéquatement les pertes pouvant survenir lors du protocole (étalons internes de recouvrement section; voir aussi la section 4.2.1 de l'article et SI **Table S1**).

### 3.2.1 Modifications des protocoles entre les séquences

Certaines modifications ont été apportées entre les séquences d'analyse de 2019 et 2020 afin d'affiner la méthode analytique. Tout d'abord, la gamme de concentrations dans les échantillons de calibration pour certains composés a été ajustée lors de la deuxième séquence, afin de mieux correspondre aux concentrations relativement élevées mesurées dans certains échantillons de la *MOH 2019* et *MAL 2019* (tableaux IX et X). Par exemple, le niveau de sucralose dans le dernier point de calibration a été augmenté de 100 ng L<sup>-1</sup> à 300 ng L<sup>-1</sup> entre les deux séquences. Les concentrations de pesticides, produits pharmaceutiques, marqueurs anthropiques et hormones (PPPMAH) ont également changé légèrement. Un autre changement notable a concerné la qualité de l'eau utilisée pour réaliser les blancs d'échantillonnage. Le blanc terrain pour la *MOH 2020* fut constitué d'eau embouteillée (eau commerciale purifiée par osmose inverse) plutôt que d'eau HPLC puisqu'après avoir fait quelques tests, une plus petite quantité de certains CIEs était systématiquement trouvée, notamment pour l'atrazine. Par ailleurs, la matrice utilisée pour construire la courbe de calibration ainsi que les QCs a été de l'eau de surface prélevée en face de Cacouna durant l'été 2019, et de l'eau de surface de Matane pour 2020 (site P10 de la *MOH 2020*). Après avoir mesuré des quantités importantes de métolachlore-ESA (M-ESA) dans les échantillons de l'hiver 2019 ainsi que de l'été, il a été décidé d'acquérir l'étalon interne M-ESA-d<sub>6</sub>. Ainsi, l'étalon interne utilisé pour la correction du M-ESA est passé du METOL-d<sub>11</sub> au M-ESA-d<sub>6</sub>. Sinon, tous les autres composés ont conservé le même étalon interne. À l'exception de ces modifications mineures à la méthode, n'affectant pas de façon notable les résultats obtenus, la méthode est demeurée la même pour les séquences de 2019 et 2020.

Tableau IX. Concentrations maximales dans les échantillons de la courbe d'étalonnage et des QCs pour les analyses LC-MS de 2019. Les droites d'étalonnage sont construites dans l'eau de surface de l'estuaire de Saint-Laurent (matrice prélevée au niveau de Cacouna) et ont subi les étapes du protocole (SPE sur l'Autotrace, préconcentration et analyse UHPLC-HRMS).

| Échantillons       | Concentration (ng L <sup>-1</sup> ) |       |           |       |
|--------------------|-------------------------------------|-------|-----------|-------|
|                    | PFASs                               | PPMAH | ATZ / CAF | SUCRA |
| Point de courbe 1  | 0,01                                | 0,02  | 0,1       | 0,2   |
| Point de courbe 2  | 0,05                                | 0,2   | 0,5       | 1,0   |
| Point de courbe 3  | 0,1                                 | 0,4   | 1,0       | 2,0   |
| Point de courbe 4  | 0,2                                 | 0,8   | 2,0       | 4,0   |
| Point de courbe 5  | 0,5                                 | 2,0   | 5,0       | 10    |
| Point de courbe 6  | 1,0                                 | 4,0   | 10        | 20    |
| Point de courbe 7  | 2,3                                 | 8,0   | 20        | 40    |
| Point de courbe 8  | 3,0                                 | 12    | 30        | 60    |
| Point de courbe 9  | 4,0                                 | 16    | 40        | 80    |
| Point de courbe 10 | 5,0                                 | 20    | 50        | 100   |
| QCs                | 2,5                                 | 10    | 25        | 50    |

Tableau X. Concentrations dans les échantillons de la courbe d'étalonnage et des QCs pour les analyses LC-MS de 2020. Les droites d'étalonnage sont construites dans l'eau de surface de l'estuaire de Saint-Laurent (matrice prélevée au niveau de Matane) et ont subi les étapes du protocole (SPE sur l'Autotrace, préconcentration et analyse UHPLC-HRMS).

| Échantillons       | Concentration (ng L <sup>-1</sup> ) |       |      |       |       |       |
|--------------------|-------------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
|                    | PFASs                               | PPMAH | ATZ  | CAF   | SUCRA | M-ESA |
| Point de courbe 1  | 0,01                                | 0,05  | 0,1  | 0,5   | 0,6   | 0,2   |
| Point de courbe 2  | 0,05                                | 0,25  | 0,5  | 2,5   | 3,0   | 1,0   |
| Point de courbe 3  | 0,1                                 | 0,5   | 1,0  | 5,0   | 6,0   | 2,0   |
| Point de courbe 4  | 0,25                                | 1,25  | 2,5  | 12,5  | 15    | 5,0   |
| Point de courbe 5  | 0,5                                 | 2,5   | 5,0  | 25    | 30    | 10    |
| Point de courbe 6  | 1,0                                 | 5,0   | 10   | 50    | 60    | 20    |
| Point de courbe 7  | 1,7                                 | 8,3   | 16,7 | 83,3  | 100   | 33,3  |
| Point de courbe 8  | 2,5                                 | 12,5  | 25   | 125   | 150   | 50    |
| Point de courbe 9  | 3,3                                 | 16,7  | 33,3 | 166,7 | 200   | 66,7  |
| Point de courbe 10 | 4,2                                 | 20,8  | 41,7 | 208,3 | 250   | 83,3  |
| Point de courbe 11 | 5,0                                 | 25,0  | 50   | 250   | 300   | 100   |
| QCs                | 2,0                                 | 10,0  | 20   | 100   | 120   | 40    |

### 3.2.2 Extraction SPE et aliquotage

L'extraction sur phase solide a été effectuée en utilisant un système SPE automatique (Thermo Dionex Autotrace SPE 280) avec des cartouches échangeuses d'anion faibles (Strata X-AW), adaptée de Kaboré et al. (Kaboré et al. 2018a) avec quelques modifications. Les cartouches ont été conditionnées avec du MeOH+0,2% NH<sub>4</sub>OH et avec de l'eau de grade HPLC. Après avoir fait passer les échantillons (1 L), les bouteilles en verre ambré ont été rincées quatre fois avec un 5 mL d'eau minérale, les cartouches ont été rincées avec 4 mL d'eau HPLC et finalement séchées pour 30 min sous flux d'azote. Les analytes ont ensuite été élués avec 2 x 4 mL de MeOH+0,2% NH<sub>4</sub>OH. En dernier, les étalons internes d'injection ont été ajoutés dans les extraits (SI **Table S1**) et ces derniers ont été évaporés jusqu'à 500 µL.

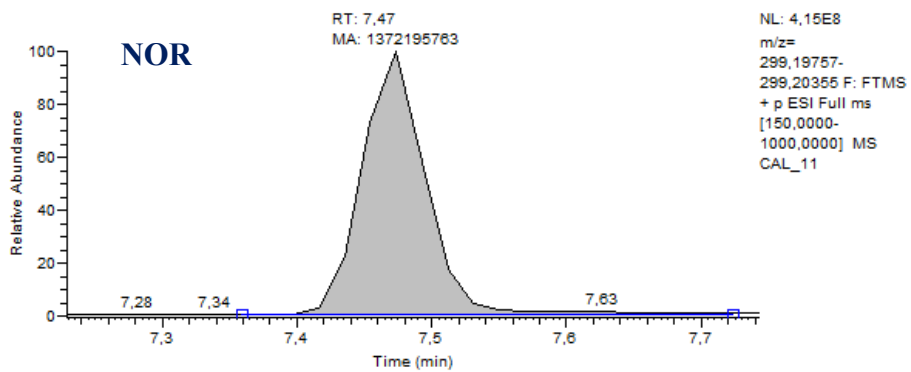
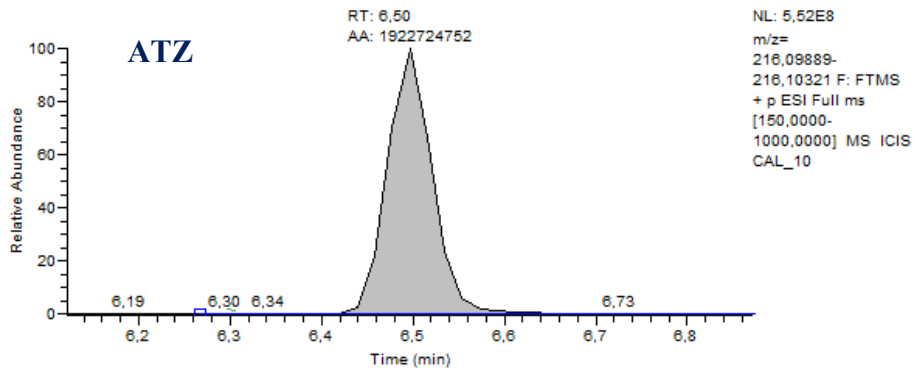
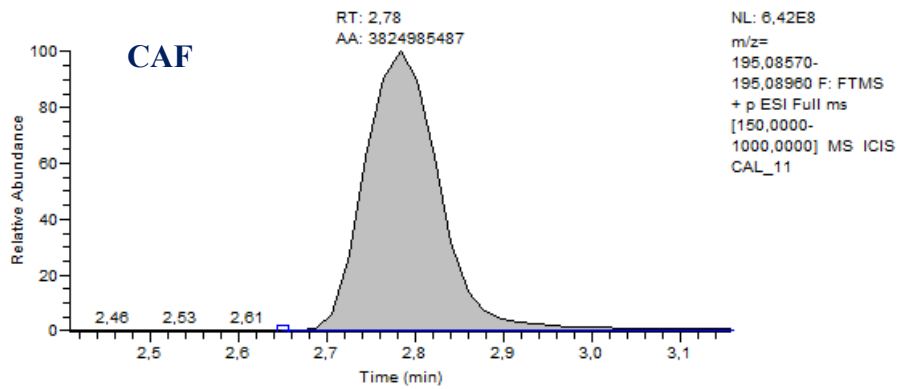
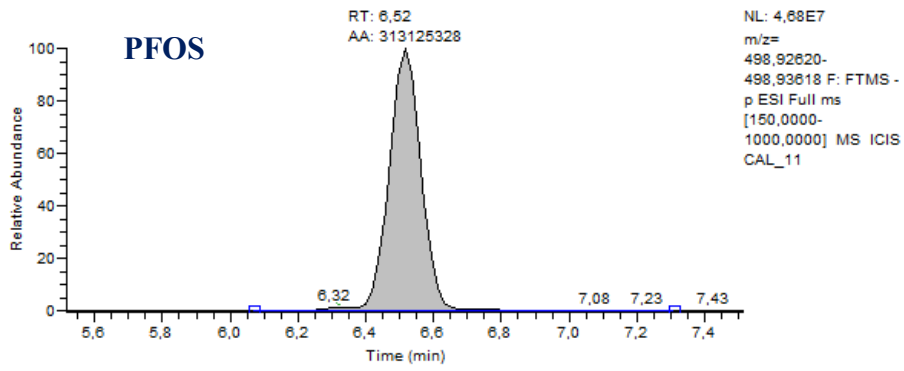
Pour l'analyse des PFASs (méthode 1), 120 µL ont été prélevés et introduits dans un vial d'injection LC-MS de 250 µL en polypropylène, et 30 µL d'eau HPLC ont été ajoutés. À l'inverse des pesticides, produits pharmaceutiques, marqueurs anthropiques et hormones (méthode 2), qui peuvent globalement s'analyser avec un pourcentage d'eau élevé dans l'extrait final, une composition majoritairement organique (80:20 MeOH:Eau HPLC) a été sélectionnée pour l'analyse des PFASs, basée sur des observations de Martin et al. (Martin et al. 2019).

Pour l'analyse des autres contaminants (méthode 2), l'extrait a été évaporé à sec, puis reconstitué dans un 250 µL de mélange 80:20 Eau HPLC:MeOH. Après avoir soniqué tous les échantillons, les avoir passés au vortex (1500 rpm) et centrifugés (6000 rpm, pendant 8 minutes), 200 µL ont été pipetés et introduits dans des vials d'injection LC-MS de 250 µL en polypropylène.

### 3.2.3 Injection dans le système UHPLC-HRMS

L'analyse pour les méthodes 1 et 2 s'est effectuée à l'aide d'un système de chromatographie liquide à ultra-haute performance (UHPLC) couplée à un spectromètre de masse à haute résolution (HRMS) Orbitrap Q-Exactive (Thermo Scientific, Waltham, MA, U.S.A.) avec une source d'ionisation par électroébulisition chauffée (HESI) et un

injecteur automatique PAL RTC (Zwingen, Switzerland). La source d'ionisation par électronébulisation a été utilisée en mode d'inversion rapide de polarité, ce qui a permis l'acquisition simultanée des composés en mode positif et négatif. Pour l'analyse des PFASs (volume d'injection : 20  $\mu\text{L}$ ), la température de la colonne (Thermo Scientific, Hypersil Gold, 100 mm x 2,1 mm, diamètre de particule 1,9  $\mu\text{m}$ ) a été réglée à 40 °C avec un débit de phases mobiles à 0,550  $\text{mL min}^{-1}$ . Les phases mobiles utilisées étaient de l'eau HPLC contenant 0,1 % (v/v) d'acide formique pour la phase aqueuse (voie A) et de l'acétonitrile contenant 0,1 % (v/v) d'acide formique pour la phase organique (voie B). Les conditions initiales au démarrage du gradient chromatographique étaient 90:10 A/B, augmentation progressive du gradient jusqu'à 72.5% de B (0-7.0 min), puis de 72.5% jusqu'à 100 % de B (7.0-8.5 min), maintenu pendant 4 min (8.5-12.5 min) avant retour aux conditions initiales (10% de B) maintenues pendant 2 min pour équilibrer le système en conditions aqueuses élevées avant l'injection suivante (voir SI **Table S6**). Pour la méthode 2 (volume d'injection : 50  $\mu\text{L}$ ), les mêmes conditions analytiques que pour l'analyse des PFASs ont généralement été utilisées, à la différence de la température de colonne (50 °C), du débit (0,450  $\text{mL min}^{-1}$ ), et de la nature des phases mobiles (voie A :  $\text{H}_2\text{O}+0,1 \text{ mM NH}_4\text{F}$ ; voie B :  $\text{MeOH}+0,1 \text{ mM NH}_4\text{F}$ ). Quelques exemples de chromatogrammes obtenus avec les méthodes 1 et 2 sont présentés en figure 25.



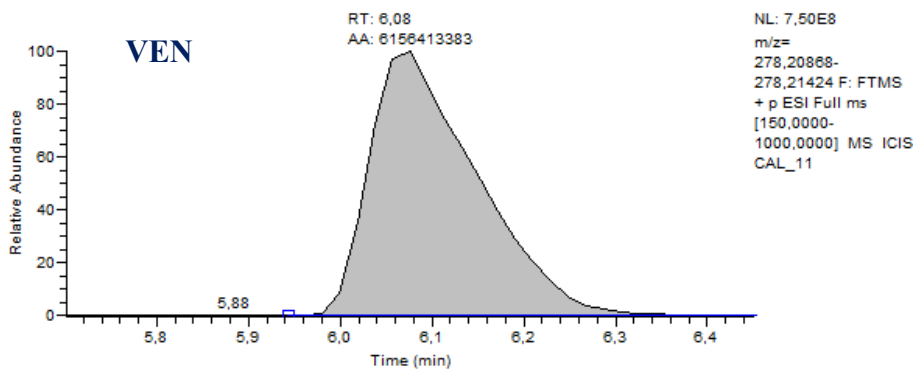


Figure 25. Exemples de chromatogrammes obtenus avec les méthodes 1 et 2

PFOS : Sulfonate de perfluorooctane, CAF : Caféine, ATZ : Atrazine, NOR : Noréthindrone, VEN : Venlafaxine, RT : Retention time, AA : Aire absolue

### 3.2.4 Contrôle qualité (QC)

Tout le long de l'analyse ainsi que de la séquence d'injection, des contrôles qualité ont été mis en place afin de s'assurer de la validité des résultats. Tout d'abord, un blanc protocole a été fait tous les jours d'extraction SPE parallèlement aux échantillons terrain. De plus, des échantillons dopés, nommés contrôles qualités (QCs), ont été également préparés avec la courbe d'étalonnage dans la même matrice. Les QCs ont été exécutés tout le long de la séquence afin d'évaluer la précision et l'exactitude de chaque composé (SI **Tables S11 a, b et c**). Le détail des courbes de calibration utilisées pour la quantification est présenté dans les tableaux IX et X. Tous les coefficients de détermination  $R^2$  obtenus ont été supérieurs à 0,998 à l'exception du PFBA et du DEET, qui n'ont pas été retenus pour la quantification pour des raisons expliquées dans le Chapitre 4 (SI **Tables S11 a, b et c**). Pour les pourcentages de récupération, tous les PFASs avaient été dopés à  $5 \text{ ng L}^{-1}$  et  $10 \text{ ng L}^{-1}$  pour les autres contaminants, excepté pour la caféine et l'atrazine à  $50 \text{ ng L}^{-1}$  et le sucralose et le métolachlore-ESA à  $100 \text{ ng L}^{-1}$ . La précision (répétabilité) et l'exactitude ont été évaluées en injectant les QCs ( $n$  entre 8 et 10) tout le long des séquences LC-MS. La précision et l'exactitude furent respectivement entre 1-20 % et 70-130%, à l'exception de l'INDO (exactitude de 133%), tel qu'accepté par la US EPA (Steven et al. 2015). Des blancs d'injection ont été inclus durant les séquences LC-MS ( $n$  entre 10 et 11), exactement comme les blancs protocoles

( $n$  entre 5 et 6) et les blancs terrains. Les concentrations des analytes dans les blancs protocoles et terrains ont été soustraites à chaque échantillon, toutes inférieures à  $1 \text{ ng L}^{-1}$ . Les résultats présentés ci-dessus sont ceux pour les analyses de 2020 (*MOH 2020*), mais des résultats similaires ont été observés pour les analyses de 2019.

### 3.2.5 Analyse du Glyphosate et de l'AMPA

L'analyse du glyphosate et de l'acide aminométhylphosphonique a dû se faire à part à cause de l'étape préalable de dérivation requise avant l'analyse LC-MS. L'étape clé est une dérivation chimique au chloroformiate de fluorénylméthyle (FMOC-Cl). Les échantillons de la *MOH 2019* et de la *MAL 2019*, les solutions de calibration et les QCs (tous 80 mL) ont été filtrés sur une membrane de cellulose régénérée de  $0,20 \text{ }\mu\text{m}$  (Thermo Scientific, Waltham, MA, U.S.A.) dans une bouteille en verre ambré de 125 mL. Cinq millilitres d'une solution de 150 mM de citrate de sodium dans l'eau HPLC et 5 mL d'une solution de 150 mM de borate dans l'eau HPLC ont été ajoutés aux échantillons. Après 5 minutes, 1000  $\mu\text{L}$  de KOH 1M ont été ajoutés ainsi que 5 mL de FMOC-Cl ( $1,5 \text{ mg mL}^{-1}$  dans l'acétonitrile) et la dérivation s'est faite dans un four à  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  sous agitation pendant une heure. A la fin de cette étape, les échantillons ont été sortis du four et laissés revenir à température de la pièce, puis 1920  $\mu\text{L}$  de HCl 2M ont été ajoutés afin d'arrêter la réaction. Les extraits ont été filtrés sur le même type de filtre que précédemment, puis 50 mL d'eau HPLC ont été ajoutés. Pour l'extraction SPE, des cartouches SPE Hypersep Retain PEP (200 mg / 6 mL, Thermo Scientific) ont été rincées avec deux fois 5 mL de méthanol puis deux fois 5 mL d'eau acidifiée (0,1% acide formique). Les échantillons ont été passés à travers la cartouche, les bouteilles ont été rincées deux fois avec 5 mL d'eau acidifiée et la fraction de rinçage fut transférée aux cartouches. Ces dernières ont été séchées pendant 30 minutes en utilisant la pompe de la cuve SPE, une étape de rinçage a été appliquée (3 mL de dichlorométhane afin d'éliminer le FMOC-Cl ainsi que les sous-produits) suivie par un dernier 20 minutes de séchage des cartouches (pompe de la cuve SPE). L'élution a été conduite par l'ajout de 3 mL de méthanol 3 fois. Les échantillons ont été évaporés à un volume  $<100 \text{ }\mu\text{L}$ , 1,4 mL d'eau acidifiée ont été ajoutés et les échantillons ont été injectés par la méthode de SPE en ligne



couplée au UHPLC-HRMS Q-Exactive (Thermo Scientific, Waltham, MA, U.S.A.). Le volume d'injection était de 1000  $\mu\text{L}$ . La courbe de calibration a été construite par 8 points de calibration dopés entre 0,1 et 100  $\text{ng L}^{-1}$ , les QCs ont été dopés à 50  $\text{ng L}^{-1}$  et finalement les étalons internes ont été ajoutés à 50  $\text{ng L}^{-1}$  avant la dérivation. La SI **Table S9** du Chapitre 4 résume les caractéristiques de la méthode pour le GLY et l'AMPA.

### 3.2.6 Analyse de la phase particulaire

Arrivés au laboratoire, les filtres utilisés pour l'analyse de la phase particulaire de l'hiver 2020 ont été séchés à nouveau à l'étuve pendant quelques jours, puis pesés afin de déterminer la quantité de matière en suspension totale sur chaque filtre. La quantité de SPM à chaque site a varié entre 21,7 mg et 452 mg, avec une moyenne de 92 mg (figure 26). Les filtres ont été introduits dans des tubes de polypropylène de 50 mL et ces derniers furent dopés avec 150  $\mu\text{L}$  d'une solution d'étalon interne surrogate de 10  $\text{ng mL}^{-1}$  pour les PFASs et entre 20 et 50  $\text{ng mL}^{-1}$  pour les autres CIEs. Trois cycles d'extractions ont été effectués successivement. Durant les deux premiers cycles d'extraction, 10 mL de MeOH + 0.1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  ont été ajoutés aux échantillons et les solutions ont été soumises au vortex à haute vitesse pendant 30s, au bain à ultrasons pendant 20 min puis à une centrifugation à 5000 tours par minutes pendant 5 min. Le solvant organique fut transféré dans un nouveau tube. Pour le dernier cycle d'extraction, le 10 mL de MeOH + 0.1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  a été remplacé par 10 mL de MeOH + 50 mM d'acétate d'ammonium. Les extraits organiques ont été évaporés à moins de 500  $\mu\text{L}$  et dilués avec 12 mL d'eau HPLC avant d'être préconcentrés par SPE (cartouches Strata X-AW). Suite au chargement des échantillons et au séchage des cartouches, les analytes furent élués par du méthanol + 0.2% d'hydroxyde d'ammonium (2 x 4 mL). Cent cinquante microlitres d'une solution d'étalons internes d'injection de 10  $\text{ng mL}^{-1}$  en PFASs et 20-50  $\text{ng mL}^{-1}$  en autres CIEs ont été ajoutés aux analytes et les échantillons furent évaporés à 300  $\mu\text{L}$ . Les extraits de SPM pour les PFASs ont été analysés avec un volume d'injection de 20  $\mu\text{L}$  (80:20 MeOH:Eau HPLC) avec la méthode 1 HPLC-HRMS (SI **Table S8**) tandis que les extraits de SPM pour l'analyse des pesticides, produits

pharmaceutiques, marqueurs anthropiques et hormones ont été analysés en injectant 30  $\mu$ L (20:80 MeOH:Eau HPLC) en utilisant la méthode 2 HPLC-HRMS (SI Table S7).



Figure 26. Phase particulaire obtenue par filtration (GFF 0,3 $\mu$ m) d'eau de surface de l'estuaire et du golfe du Saint-Laurent lors la mission *MOH 2020*.

# **Chapitre 4. Variations longitudinales et verticales de Contaminants Émergents d'origine hydrique dans l'Estuaire et le Golfe du Saint-Laurent durant des conditions hivernales**

**Avant-propos :** L'article ci-dessous présente les résultats obtenus lors de l'analyse des contaminants émergents dans les échantillons des missions *MOH 2019* et *MOH 2020*. L'article résume également la validation de la méthode analytique utilisée pour la quantification des 90 pesticides, produits pharmaceutiques, contaminants anthropiques, hormones et substances per- et polyfluorées dans les phases dissoute et particulaire.

La recherche bibliographique, la collecte des échantillons provenant des *Missions Océanographiques Hivernales 2019* et *2020*, les manipulations au laboratoire, les analyses, l'interprétation des résultats et la rédaction de l'article ont majoritairement été effectuées par l'auteur de ce mémoire. Les coauteurs Gabriel Munoz et Sung Vo Duy ont participé à la conceptualisation du projet, à la méthodologie, aux analyses de laboratoire ainsi qu'à la rédaction et la révision de l'article. Mon directeur de recherche Sébastien Sauvé a également contribué à la conceptualisation du projet, à la méthodologie, à la rédaction et à la révision de l'article.

Soumis à: *Science of the Total Environment*

État: Accepté

Picard, J-C; Munoz, G.; Vo Duy, S.; Sauvé, S. 2021. 'Longitudinal and vertical variations of waterborne emerging contaminants in the St. Lawrence Estuary and Gulf during winter conditions', *Science of the Total Environment*, 777.

# **Longitudinal and vertical variations of waterborne emerging contaminants in the St. Lawrence Estuary and Gulf during winter conditions**

Jean-Christophe Picard<sup>1</sup>, Gabriel Munoz<sup>1</sup>, Sung Vo Duy<sup>1</sup>, Sébastien Sauvé<sup>1\*</sup>

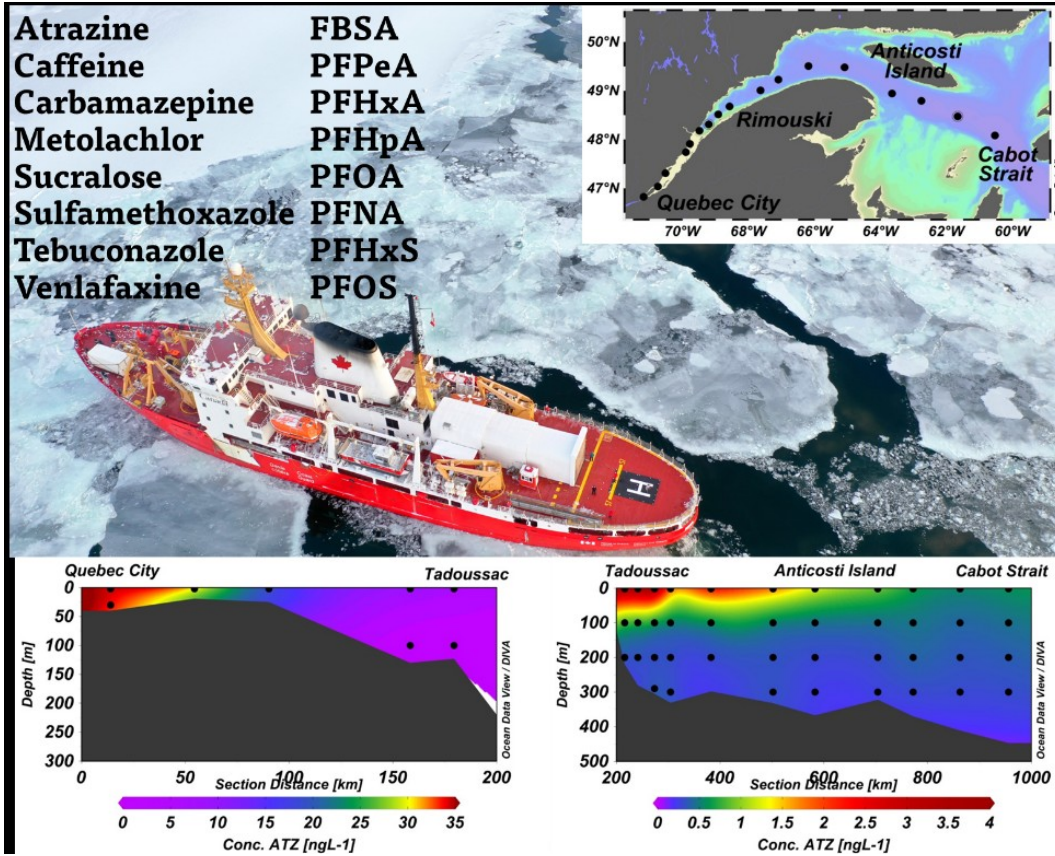
<sup>1</sup> Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Quebec, Canada

\*Corresponding author. Contact: [sebastien.sauve@umontreal.ca](mailto:sebastien.sauve@umontreal.ca)

## Highlights

- First study of emerging contaminants in waters of the St. Lawrence Estuary & Gulf.
- 3 herbicides & 10 PFASs were detected in 100% of surface water samples in winter.
- Max levels of atrazine, caffeine, sucralose and PFOS were 34, 230, 300 and 2 ng L<sup>-1</sup>.
- Multiple depth profiles confirmed the stratification of distinct water masses.
- The mean Log  $K_D$  was in the range of 2.0-4.4 for pesticides and 2.0-4.5 for PFASs.

# Graphical abstract



## Abstract

The occurrence of Contaminants of Emerging Concern (CECs) warrants further research in relation to land-sea transport and distribution in the water column. With its large physical scale and depths of up to 400 m, the estuarine system formed at the outlet of the St. Lawrence River offers a case-study to evaluate the longitudinal and vertical distribution of waterborne pollutants. This study reports for the first time the concentrations of 90 CECs in the St. Lawrence Estuary and Gulf (SLEG), including pesticides, pharmaceuticals and anthropogenic markers, steroid hormones, and perfluoroalkyl substances (PFASs). A total of 59 water samples were collected along a 1000-km reach of the SLEG during two winter expeditions (2019 and 2020) on board the *CCGS Amundsen* icebreaker. Micropollutants detected in >90% of surface water samples included, for instance, caffeine (1.4-231 ng L<sup>-1</sup>), sucralose (0.6-304 ng L<sup>-1</sup>), atrazine (0.5-34 ng L<sup>-1</sup>), hydroxyatrazine (0.2-12 ng L<sup>-1</sup>), metolachlor-ESA (0.5-80 ng L<sup>-1</sup>), perfluorooctanoate (PFOA; 0.1-1.7 ng L<sup>-1</sup>), and perfluorooctane sulfonate (PFOS; 0.03-1.9 ng L<sup>-1</sup>). The fraction attached to suspended solids was low, except in the turbidity maximum. Salinity and suspended solids influenced the  $K_D$  distribution coefficients of contaminants. Surface concentrations decreased following a conservative behavior per the estuarine mixing salinity plots from Ile d'Orléans to the Cabot Strait. Samples collected at variable depths (30-100-200-300 m) showed much lower pollutant concentrations (on average, by 10 times) than corresponding surface concentrations, confirming that most of the contamination originates from upstream riverine sources and that vertical transfer to the deep water layer is limited.

## Keywords

Surface water; St. Lawrence Estuary and Gulf; Pesticides; Pharmaceuticals; Perfluoroalkyl acids; Vertical distribution

## 4.1 Introduction

Contaminants of emerging concern (CECs) are under continued surveillance due to the potential risks they present for environmental and human health. Vast amounts of CECs are continuously introduced in aquatic ecosystems by agricultural activities, industries, and urban centers worldwide. Some of them are recalcitrant to natural and engineered degradation (Ahmed et al. 2017; Teodosiu et al. 2018). Concerns have arisen regarding chronic exposure to CECs, due to their occurrence in freshwater sources (Richardson et al. 2020; Loos et al. 2017).

Pesticides represent a broad spectrum of substances with applications in different sectors including agricultural, domestic, industrial and municipal uses. The herbicide atrazine is widely used in Canada and the United States, despite suspected chronic toxicity and widespread detection in raw drinking water sources (Stayner et al. 2017; Menchen 2017). Multiple other pesticides can be detected in surface waters from the Great Lakes watershed (Hladik et al. 2018) and sometimes in finished drinking water (Sultana et al. 2018). Other notable classes of CECs include pharmaceuticals, natural and synthetic hormones, and other organic markers of human presence such as caffeine or artificial sweeteners. These compounds are excreted as free or conjugated forms from partial metabolization in humans (Brosché 2010) and may persist through conventional treatment trains (Comber et al. 2019). Certain industrial chemicals such as per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs), used in multiple applications and consumer products (Mueller 2017; Webster 2010; Place et al. 2012), have become globally distributed (Benskin et al. 2012).

CECs were recently measured in estuarine systems, gulfs, coastal waters and seawaters worldwide. In northern geographical areas subject to arctic, subarctic, or cold continental climates, such as Canada, environmental monitoring activities are traditionally carried out during the summer-fall season (Wilkinson et al. 2017; Hwang 1987). The St. Lawrence River is the most important hydrographic system in the Quebec province. It is a complex ecosystem (Jobin et al. 2002), highly influenced by tides, salinity, currents and seasons. To date, the vast majority of water monitoring activities covered the freshwater area between Montreal and Quebec City (Montiel-León, Munoz,



et al. 2019; Giroux et al. 2016). To the best of our knowledge, no previous study has evaluated the occurrence and fate of contaminants of emerging concern in the St. Lawrence during winter conditions, though concentrations may differ from the summer-fall seasons. Bacterial metabolism is decreased under low temperature conditions, which may result in different concentrations of CECs and their metabolites (Musolff et al. 2009; Wilkinson et al. 2017); photolysis is also decreased under shorter sun irradiation periods and presence of sea ice cover compared to summer months (Dąbrowska et al. 2004).

Previous monitoring studies of contaminants of emerging concern conducted in the St. Lawrence waters have also essentially focused on the dissolved phase. While the suspended particulate materials are extremely low in the fluvial section for the water mass originating from the Great Lakes (Hudon et al. 2017), the middle St. Lawrence estuary presents a well-developed turbidity maximum extending over 100 km (D'Anglejan et al. 1973; Lebeuf-Taylor et al. 2019). To the best of our knowledge, the suspended sediment-water distribution of organic CECs has never been investigated in the St. Lawrence estuary.

The present study set out to monitor 90 organic contaminants of emerging concern in waters of the St. Lawrence Estuary and Gulf (SLEG) during the winters of 2019 and 2020. Based on the hydrological features of the St. Lawrence (Gilbert et al. 2005), including dilution effects and winter water column stratification (Galbraith 2006), surface contaminant concentrations were hypothesized to follow an approximate inverse decrease with increasing distance from fluvial sources. Lower concentrations were also expected in deep waters considering oceanic inputs. Select pesticides, pharmaceuticals, steroid hormones, PFASs, and other anthropogenic markers were investigated along a 1000-km reach of the St. Lawrence from Québec City to the Cabot Strait. Both dissolved and suspended particulate matter (SPM) concentrations were evaluated and the influence of potential parameters on the SPM-water distribution coefficient ( $K_D$ ) was examined. Water samples were also collected at multiple depths to document vertical profiles. To the best of our knowledge, this is the first study to report on the occurrence of contaminants of emerging concern in the St. Lawrence Estuary and Gulf.

## 4.2 Materials and Methods

### 4.2.1 *Certified standards*

The selection of CECs was based on their widespread use during recent years in Quebec and Ontario (pesticides) (MDDELCC 2017; Pereira et al. 1990; Van Eerd 2016), frequent detections in Canadian surface waters (pharmaceuticals, anthropic markers and hormones) (Kümmerer et al. 2010; Boyd et al. 2003; Daneshvar 2012; Comeau et al. 2008; INSPQ 2017), and according to previous monitoring surveys conducted in the St. Lawrence River (pesticides and pharmaceuticals) (Giroux et al. 2016; Berryman D. et al. 2014).

Certified standards of 30 pesticides, 9 pharmaceuticals, 9 steroid hormones, 2 anthropogenic markers, and 42 PFASs were acquired from Wellington Laboratories, Inc. (Guelph, ON, Canada), Santa Cruz Biotechnology (Dallas, TX, USA), Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) or Toronto Research Chemicals (North York, ON, Canada). Details on isotope labelled internal standards are presented in the Supporting Information (SI **Table S1**). Further details on chemical standards, solvents, and other materials are provided in SI (**Table S2** and **Texts S1** and **S2**).

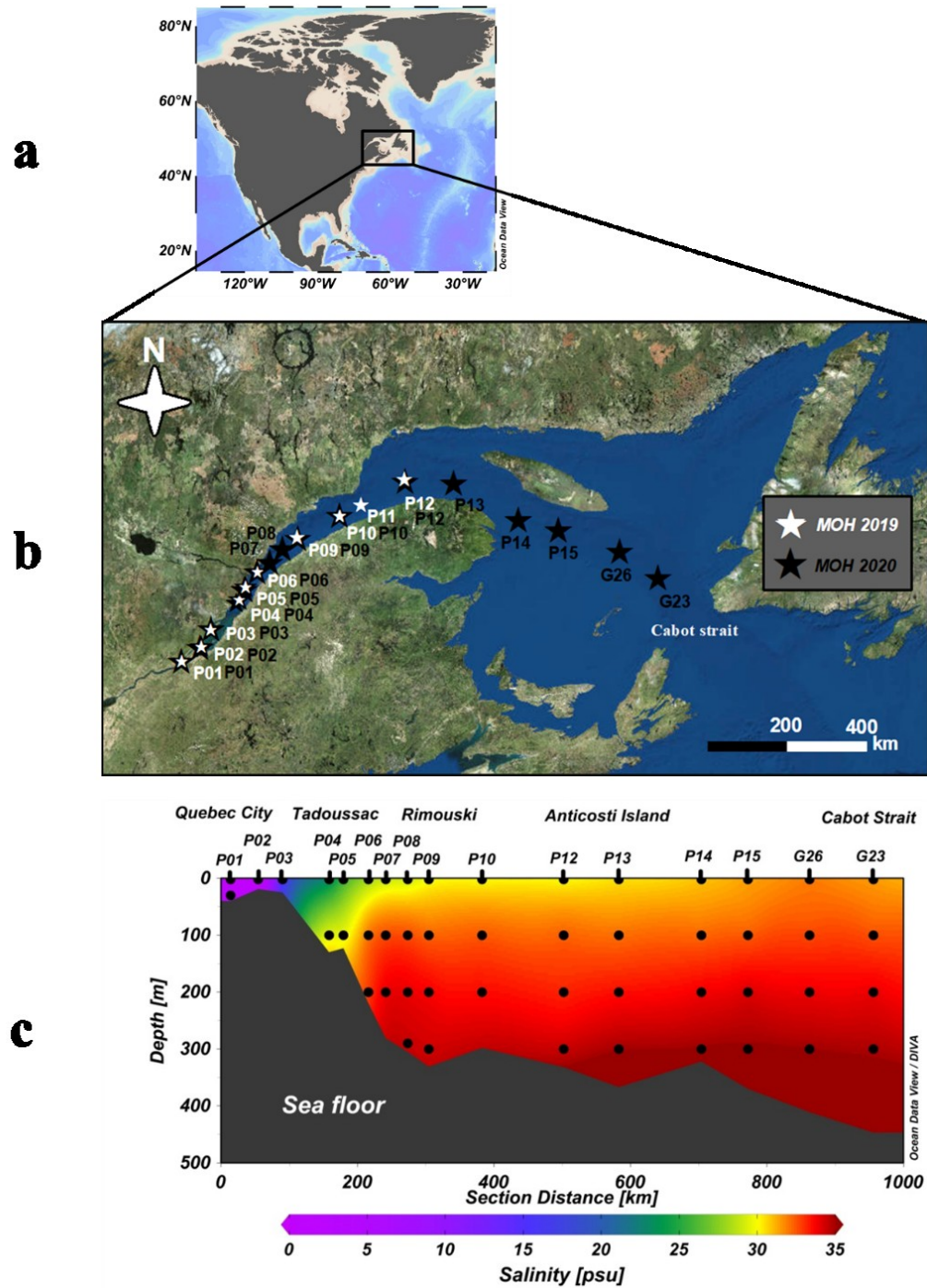
### 4.2.2 *Study site description*

The St. Lawrence is a major hydrographic system in Canada and the second in North America in terms of annual discharge (Lepage 1996; Dinauer et al. 2017). The St. Lawrence estuary is generally subdivided into three sections (SI **Fig. S1** and **S2**). The fluvial estuary extends from Trois-Rivières, Quebec, to the eastern tip of Orléans Island (downstream Québec City). The middle estuary (from Orléans Island to Tadoussac) is characterized by a sharp gradient of physicochemical parameters, including a well-developed turbidity maximum extending *circa* 100 km between Orléans Island and Ile aux Coudres (Conseil du Saint-Laurent 2017). The maritime estuary begins at the confluence with the Saguenay Fjord (Tadoussac) and extends down to Pointe-des-Monts, where the estuary opens into the gulf. There, the main seawater inflows include cold, dense and oxygen-rich waters from the Labrador Current entering by the Belle-Iles Strait,

and warm, oxygen-poor waters from the Atlantic Ocean entering by the Cabot Strait (Gilbert et al. 2005).

### ***4.2.3 Sample collections***

The study area covers a 1000-km reach of the St. Lawrence Estuary and Gulf between Quebec City and the Cabot Strait. Two sampling expeditions were conducted in the winters of 2019 and 2020 onboard the *CCGS Amundsen* icebreaker (*Réseau Québec Maritime, Mission Océanographique Hivernale 2019 and 2020 (MOH 2019 and 2020)*) (**Fig. 1**). Overall, about 50 water samples were collected and analyzed for CECs in the framework of these two missions. Additionally, large sample volumes (10L) of subsurface water were collected at 15 sites along the St. Lawrence Estuary and Gulf and filtered onboard for SPM analysis. Additional information on sampling protocols and sampling campaign are provided in SI (**Text S3, Tables S3-S6 and Fig. S3**).



**Figure 1.** Geographical location of sampling sites: overview of the study area (a), surface water sampling sites in the St. Lawrence Estuary and Gulf during the winters 2019 and 2020 (*MOH 2019* and *MOH 2020* expeditions) (b), and water samples collected at multiple depths during the *MOH 2020* expedition (c). Maps (a) and (c) were designed with Ocean Data View (Schlitzer 2016).

#### ***4.2.4 Analysis of water and SPM samples***

Extraction of water samples was conducted using automated off-line solid-phase extraction (Thermo Dionex Autotrace SPE 280) using weak-anion exchange cartridges (Strata X-AW) (Kaboré et al. 2018b). Surrogate internal standards were spiked before SPE, while performance internal standards were added before injection. Glyphosate and AMPA required a derivatization before SPE extraction and UHPLC-HRMS analysis, adapted from a previous study (Montiel-León, Munoz, et al. 2019).

The SPM amount available for analysis was between 21.7 mg and 452 mg for each sampling location (average: 92 mg). Following the addition of surrogate internal standards, SPM samples were submitted to ultrasound-assisted solvent extraction (Munoz et al. 2018) and concentrated extracts were diluted in HPLC-water prior SPE on a manifold (Strata X-AW cartridges). Clean extracts were spiked with performance internal standards prior injection.

Analyses were performed by ultra-high-performance liquid chromatography (UHPLC) coupled to a Q-Exactive Orbitrap mass spectrometer (Thermo Scientific, Waltham, MA, U.S.A.) operated in Full Scan mode. The heated electrospray ionization source (HESI) was operated in fast polarity-switching mode. MS/MS spectra were also acquired using the PRM mode of Q-Exactive Orbitrap for increased identification confidence (SI Fig. S4). Detailed sample preparation procedures presented in SI (Text S4) along with LC-MS settings (SI Tables S7-S9).

#### ***4.2.5 Quality assurance/quality control***

Field blanks for water samples were performed on board the *CCGS Amundsen* for each sampling campaign, by adding reverse-osmosis purified commercial mineral water to dedicated sample collection bottles. Method blanks for water samples were also performed using reverse-osmosis purified commercial mineral water but prepared in the laboratory. The field blank for SPM samples corresponded to large volume of ultrapure water filtered onboard through a GFF filter, the blank filter being later processed in parallel to SPM samples.

Method detection limits were within 0.002-0.5 ng L<sup>-1</sup> for pesticides (SI Table S10-a), 0.005-0.5 ng L<sup>-1</sup> for pharmaceuticals and urban markers (S10-b), and 0.001-0.2 ng L<sup>-1</sup> for PFASs (S10-c). Matrix-matched extracted calibration curves were used for the quantification of targeted analytes, as per the procedures described in SI (Text S5). Linear regressions had determination coefficients (R<sup>2</sup>) typically higher than 0.9950 (SI Tables S11-S12). The instrumental accuracy of continued verification standards was typically within 70-130% (quality control charts, Fig. S5). Sample-to-sample variations of surrogate internal standard recoveries were also within acceptance ranges (quality control charts, Fig. S6-S7).

Whole-method accuracy and precision were verified through matrix spikes to surface seawater and sediment (SPM surrogate) samples (SI Tables S11-S12), and generally remained within acceptance ranges set by EPA methods. Separate sets of experiments were conducted to determine absolute recoveries (SI **Text S6**), with values in the typical range of 40-120% for water and 80-120% for SPM samples (SI **Tables S11-S12**).

Artefactual sorption to sampling bottles and to GFF filters was investigated in river freshwater amended or not with sodium chloride (0-30 ‰ NaCl). Losses to bottles were negligible (<1%) for all compounds except for some long-chain hydrophobic PFASs (C11-C14 PFCAs, PFDS, and 8:2 Cl-PFESA: sorption artefacts between 3% and 5%). Filtration recoveries were higher than 80-90% for most compounds and were little affected by salinity within the tested NaCl range (e.g., atrazine: 92-97%, (S)-metolachlor: 97%, caffeine: 89-91%, carbamazepine: 90-97%, venlafaxine: 92-98%, PFOA: 92-94%, PFOS: 84-88%).

#### ***4.2.6 Statistics and GIS***

Statistical analyses were performed with the R statistical software (R\_Core\_Team 2020). Statistical significance was set at a cut-off p-value of 0.05. Principal Component Analysis (PCA) and data visualization were performed using the FactoMineR and

factoextra (based on ggplot2) R packages, respectively. Kriging interpolation maps were designed with Ocean Data View (Schlitzer 2016).

## 4.3 Results and Discussion

### 4.3.1 Occurrence of contaminants of emerging concern in surface water

Overall, 48 of the 90 selected CECs were detected at least at one site in surface waters collected during the two *Amundsen* expeditions. Descriptive statistics are summarized in **Table 1** for those contaminants detected in more than 30% of surface water samples (see also the Supporting Excel database). Several of the contaminants considered in this study may not be considered as truly ‘emerging’ because their environmental occurrence and impact are well-documented (e.g., atrazine, PFOS), which has led to restrictions in their use or even phase-outs in some countries.

**Table 1.** Descriptive statistics of contaminants of emerging concern frequently detected (overall >30%) in surface waters collected during the *MOH 2019* ( $n = 10$ ) and *MOH 2020* ( $n = 16$ ) winter expeditions including detection frequencies (percentage of samples above the MDL) and concentration ranges in positive samples (Min-Max,  $\text{ng L}^{-1}$ ). Method detection limits reported (MDL,  $\text{ng L}^{-1}$ ) are also specified in this table (see also SI **Table S8**).

|                        | Winter 2019                   |                            |                                   | Winter 2020                |                                   |
|------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
|                        | MDL<br>( $\text{ng L}^{-1}$ ) | Detection frequency<br>(%) | Min-Max<br>( $\text{ng L}^{-1}$ ) | Detection frequency<br>(%) | Min-Max<br>( $\text{ng L}^{-1}$ ) |
| <b>AMPA *</b>          | 0.2                           | 100*                       | 0.76-9.2 *                        | NA*                        | NA*                               |
| <b>Atrazine</b>        | 0.02                          | 100                        | 0.54-33                           | 100                        | 0.54-34                           |
| <b>DIA</b>             | 0.02                          | 10                         | 15 (P01)                          | 94                         | 0.046-11                          |
| <b>Dimethenamid</b>    | 0.008                         | ND                         | ND                                | 50                         | 0.010-0.10                        |
| <b>Fomesafen</b>       | 0.002                         | 100                        | 0.004-3.7                         | 63                         | 0.17-1.9                          |
| <b>Glyphosate *</b>    | 0.07                          | 60*                        | 0.07-0.60 *                       | NA*                        | NA*                               |
| <b>Hexazinone</b>      | 0.002                         | ND                         | ND                                | 75                         | 0.002-0.058                       |
| <b>Hydroxyatrazine</b> | 0.015                         | 100                        | 0.29-11                           | 100                        | 0.21-12                           |
| <b>(S)-metolachlor</b> | 0.019                         | 80                         | 0.06-1.8                          | 100                        | 0.034-5.3                         |

|                 | Winter 2019                  |                            |                                  | Winter 2020                |                                  |
|-----------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
|                 | MDL<br>(ng L <sup>-1</sup> ) | Detection frequency<br>(%) | Min-Max<br>(ng L <sup>-1</sup> ) | Detection frequency<br>(%) | Min-Max<br>(ng L <sup>-1</sup> ) |
| Metolachlor-ESA | 0.01                         | 70                         | 2.6-31                           | 100                        | 0.48-80                          |
| Simazine        | 0.015                        | 50                         | 1.1-15                           | 100                        | 0.35-7.7                         |
| Tebuconazole    | 0.007                        | 40                         | 0.06-0.30                        | 81                         | 0.009-0.38                       |
| Caffeine        | 0.4                          | 90                         | 7.7-231                          | 100                        | 1.4-143                          |
| Carbamazepine   | 0.01                         | 80                         | 0.55-22                          | 100                        | 0.03-1.2                         |
| Sucralose       | 0.1                          | 80                         | 4.9-304                          | 100                        | 0.56-226                         |
| Venlafaxine     | 0.025                        | 90                         | 0.13-4.2                         | 88                         | 0.027-4.1                        |
| PFPeA           | 0.016                        | 100                        | 0.11-1.0                         | 100                        | 0.045-1.1                        |
| PFHxA           | 0.023                        | 100                        | 0.083-1.2                        | 100                        | 0.037-1.3                        |
| PFHpA           | 0.006                        | 100                        | 0.086-0.73                       | 100                        | 0.053-0.81                       |
| PFOA            | 0.009                        | 100                        | 0.17-1.2                         | 100                        | 0.14-1.7                         |
| PFDA            | 0.009                        | 90                         | 0.019-0.062                      | 50                         | 0.009-0.051                      |
| PFPrS           | 0.002                        | 50                         | 0.008-0.064                      | 56                         | 0.002-0.060                      |
| PFBS            | 0.004                        | 100                        | 0.015-0.41                       | 100                        | 0.007-0.49                       |
| PFPeS           | 0.001                        | 80                         | 0.01-0.94                        | 100                        | 0.002-0.10                       |
| PFHxS           | 0.002                        | 100                        | 0.012-0.56                       | 100                        | 0.014-0.69                       |
| PFHpS           | 0.001                        | 40                         | 0.003-0.023                      | 94                         | 0.001-0.037                      |
| PFOS **         | 0.002                        | 100                        | 0.027-1.5                        | 100                        | 0.03-1.9                         |
| FBSA            | 0.002                        | 100                        | 0.011-0.12                       | 100                        | 0.005-0.084                      |
| FHxSA           | 0.001                        | 50                         | 0.011-0.031                      | 75                         | 0.001-0.025                      |
| FOSA            | 0.021                        | 80                         | 0.023-0.079                      | 19                         | 0.023-0.029                      |
| EtFOSAA         | 0.018                        | 90                         | 0.022-0.065                      | ND                         | ND                               |
| PFECHS ***      | 0.001                        | 90                         | 0.012-0.39                       | 100                        | 0.003-0.43                       |

\* Data for glyphosate and AMPA based on the winter 2019 sampling campaign only. \*\*Sum of linear and branched PFOS isomers. \*\*\*PFECHS and isomers (Stefanac et al. 2018)

#### 4.3.1.1 Pesticides

Of 29 quantitatively targeted pesticides, 19 compounds were detected in surface water samples, some as far as the Cabot Strait. Atrazine (maximum concentration of 34 ng L<sup>-1</sup>) and hydroxyatrazine (max. 12 ng L<sup>-1</sup>) were detected in 100% of the surface water samples, while simazine (max. 15 ng L<sup>-1</sup>), metolachlor-ESA (80 ng L<sup>-1</sup>), (S)-metolachlor (max. 5.3 ng L<sup>-1</sup>), and fomesafen (max. 3.7 ng L<sup>-1</sup>) were detected in more than 75% of samples (**Table 1**). The herbicide hexazinone was only detected in samples from the winter 2020, at low concentrations (0.002–0.06 ng L<sup>-1</sup>). AMPA concentrations averaged



5.0 ng L<sup>-1</sup> in surface samples from the middle estuary, while glyphosate was detected at sub ng L<sup>-1</sup> concentrations (0.07-0.6 ng L<sup>-1</sup>). The antifungal compound tebuconazole was detected in 65% of samples (range: 0.009-0.38 ng L<sup>-1</sup>). The anthranilic diamide insecticide chlorantraniliprole, a current-use substitute to neonicotinoids, was only detected in surface water samples from the middle estuary (0.06-0.1 ng L<sup>-1</sup>), as was the neonicotinoid imidacloprid (0.1 ng L<sup>-1</sup> at P01).

Atrazine, glyphosate and neonicotinoids were previously measured in the fluvial corridor of the St. Lawrence, as well as in some of its tributary rivers (Giroux et al. 2016; Montiel-León, Munoz, et al. 2019). To the best of our knowledge, this is the first report of these current-use pesticides in aquatic environments of the St. Lawrence Estuary and Gulf. The concentrations reported here for the maritime estuary and gulf in winter are generally two to three orders of magnitude lower than pesticide levels encountered in the fluvial St. Lawrence in the spring-summer season (Giroux et al. 2016). Contamination was also much lower than the Québec criteria for the protection of aquatic life during chronic exposure (MELCC 2021)

Comparatively, Gao et al. (2019) detected atrazine in the North Pacific Ocean with concentrations up to 6.35 ng L<sup>-1</sup> and an overall mean of 0.73 ng L<sup>-1</sup>, similar to surface concentrations measured in the gulf of St. Lawrence. Nödler et al. (2014) determined median atrazine concentrations of 7.7 ng L<sup>-1</sup> and 1.5 ng L<sup>-1</sup> in the Aegean and Adriatic Seas, respectively. Ouyang et al. (2019) measured coastal concentrations of atrazine up to 50 ng L<sup>-1</sup> in the Jiaozhou Bay (Ouyang et al. 2019), similar to the ATZ levels determined at P01 in the present survey (~34 ng L<sup>-1</sup> near Québec City).

#### ***4.3.1.2 Pharmaceuticals, steroid hormones, and anthropogenic markers***

Carbamazepine and venlafaxine were near-systematically detected in surface water samples (detection rates of 92% and 88%, respectively), with concentrations in positive samples ranging between 0.03-22 ng L<sup>-1</sup> (median: 0.57 ng L<sup>-1</sup>) for carbamazepine and 0.027-4.2 ng L<sup>-1</sup> (median: 0.38 ng L<sup>-1</sup>) for venlafaxine. The antibiotic

sulfamethoxazole was detected in a few surface water samples (detection rate: 23%; range: 0.12-1.5 ng L<sup>-1</sup>) while other pharmaceuticals were not detected.

We report on the widespread occurrence of two anthropogenic markers, caffeine and sucralose, in the estuary and gulf of St. Lawrence. Caffeine was detected in 96% of samples with a median of 17 ng L<sup>-1</sup> (range: 1.4-231 ng L<sup>-1</sup>), while sucralose was detected in 92 % of samples (median: 23 ng L<sup>-1</sup>; range: 0.56-304 ng L<sup>-1</sup>). The presence of caffeine in the St. Lawrence and tributary rivers has been documented in past studies (Daneshvar 2012; Giroux et al. 2016).

In other geographical areas, Nödler et al. (2014) detected carbamazepine in the Aegean Sea with a maximum of 22 ng L<sup>-1</sup> and a median of 2.9 ng L<sup>-1</sup>, similar to the SLEG (22 ng L<sup>-1</sup>, 2.1 ng L<sup>-1</sup>). In the Saronic Gulf, Greece, caffeine was found in all samples (range: 5.2-78.2 ng L<sup>-1</sup>) and carbamazepine was also frequently detected (17 of 22 samples, maximum of 1.4 ng L<sup>-1</sup>) (Alygizakis et al. 2016). Similar to our study, caffeine and sucralose were found at the highest concentrations (8.1-140 ng L<sup>-1</sup> and 120-670 ng L<sup>-1</sup>, respectively) in surface waters of the Long Island Sound, New-York, USA (Cantwell et al. 2019). Caffeine was also detected at relatively high levels in the Baltic Sea (maximum 677 ng L<sup>-1</sup>, median 55 ng L<sup>-1</sup>) and the Adriatic Sea (maximum 58 ng L<sup>-1</sup>, median 20 ng L<sup>-1</sup>) (Nödler et al. 2014). Compared to the St. Lawrence and other large-scale estuaries, pharmaceuticals were detected at much higher levels in some smaller estuarine systems heavily influenced by anthropogenic activities. For instance, carbamazepine was found at an average concentration of 154 ng L<sup>-1</sup> in surface water samples collected from the Thames Estuary, UK, influenced by combined sewer overflows (Munro et al., 2019).

#### ***4.3.1.3 Per- and polyfluoroalkyl substances***

Of 41 quantitatively targeted PFASs, 25 compounds were detected in surface water samples from the 2019 and 2020 winter surveys (**Table 1**). Eight perfluoroalkyl acids (PFAAs) were systematically detected (100 %) in surface water samples, including short-chain perfluorocarboxylates (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> PFCAs), PFOA (C<sub>8</sub>), PFNA (C<sub>9</sub>), and both

short-chain (PFBS, C<sub>4</sub>) and long-chain (PFHxS, C<sub>6</sub>; PFOS, C<sub>8</sub>) perfluoroalkane sulfonates (PFSAs).

The median summed PFAS was 4.2 ng L<sup>-1</sup>. PFOS (sum of linear and branched isomers) ranged between 0.03-1.9 ng L<sup>-1</sup> (median: 0.2 ng L<sup>-1</sup>), PFHxS between 0.01-0.7 ng L<sup>-1</sup> (median: 0.06 ng L<sup>-1</sup>), and PFBS between 0.007-0.5 ng L<sup>-1</sup> (median: 0.05 ng L<sup>-1</sup>). The chromatographic peak shape of PFOS (SI **Fig. S8**) indicated the presence of several branched PFOS isomers (Br-PFOS) in addition to linear PFOS (L-PFOS). Compared to PFOS technical product and ECF-based AFFFs which typically contain ~30-35 % of branched PFOS isomers (Chu et al. 2009), the proportion of Br-PFOS tends to be slightly enriched in environmental waters to ~44-57 % (Houde et al. 2008). This is consistent with the fractionation patterns reported here for the St. Lawrence Estuary and Gulf, as Br-PFOS ranged between 41% and 65% of ΣPFOS.

Perfluoroethylcyclohexane sulfonate (PFECHS) and related isomers were detected in 96% of surface water samples from the present survey (**Table 1**). PFECHS is believed to originate from erosion inhibitors used in hydraulic fluids, for instance in aircrafts (Brice et al. 1956; Wang et al. 2016). Based on characterization of PFECHS technical product by LC-MS/MS and <sup>19</sup>F NMR (Stefanac et al. 2018), the second highest intensity peak (SI **Fig. S9**) could correspond to the dimethyl isomer PF44diMeCHS (perfluoro-4,4-dimethylcyclohexane sulfonate) and the lower intensity peak to PF3Et3MeCPS (perfluoro-3-ethyl-3-methylcyclopentane sulfonate). Another isomer of PFECHS is pentadecafluorooct-6-ene-1-sulfonate, an unsaturated linear PFSA recently reported in AFFF-impacted groundwater (Barzen-Hanson et al. 2017). It is unknown whether this compound could have contributed to the observed patterns.

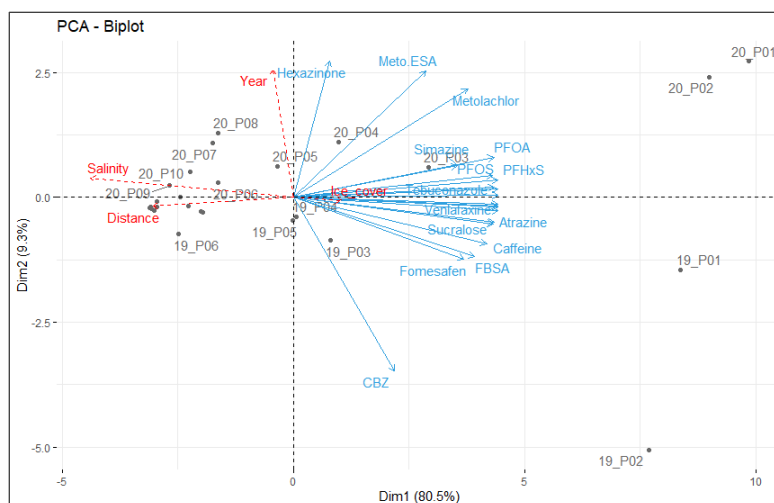
The ECF-based precursors perfluorooctane sulfonamide (FOSA, C<sub>8</sub>) and perfluorobutane sulfonamide (FBSA, C<sub>4</sub>) were found in 89% and 100% of surface water samples, respectively. FBSA was previously identified in fish from the Great Lakes and remote lakes in Yukon Territory, Canada, and more recently in beluga whales from the St. Lawrence estuary, signalling potential for ubiquitous distribution of this newly identified contaminant. The zwitterion 6:2 fluorotelomer sulfonamide alkylbetaine (6:2 FTAB) was detected for the first time in the St. Lawrence estuary. The 6:2 FTAB was

only detectable in samples from the middle estuary (range in positive samples: 0.03-0.1 ng L<sup>-1</sup>). It was previously identified in alcohol resistant AFFFs (Dubocq et al. 2020), certain surfactants for use in fire-fighting foams (Moe et al. 2012), and environmental samples impacted by fluorotelomer-based AFFFs (D'Agostino et al. 2017; Mejia-Avendaño, Munoz, Vo Duy, Desrosiers, Benoît, et al. 2017; Chen et al. 2020).

Perfluoroalkyl acids have been the subject of numerous monitoring studies of estuarine, coastal, and marine ecosystems, as reviewed by Ahrens (2011). PFOS was typically encountered in the range of 0.1-10 ng L<sup>-1</sup> in seawater samples collected from coastal areas, while concentrations in open ocean waters were about two orders of magnitude lower (typical range: 0.001-0.1 ng L<sup>-1</sup>) (Ahrens, 2011). The PFOS concentrations reported here in surface waters of the St. Lawrence (0.027-1.9 ng L<sup>-1</sup>) are similar to coastal areas, and about one order of magnitude higher than data for the North Atlantic and Arctic oceans (Benskin et al. 2012; González-Gaya et al. 2014).

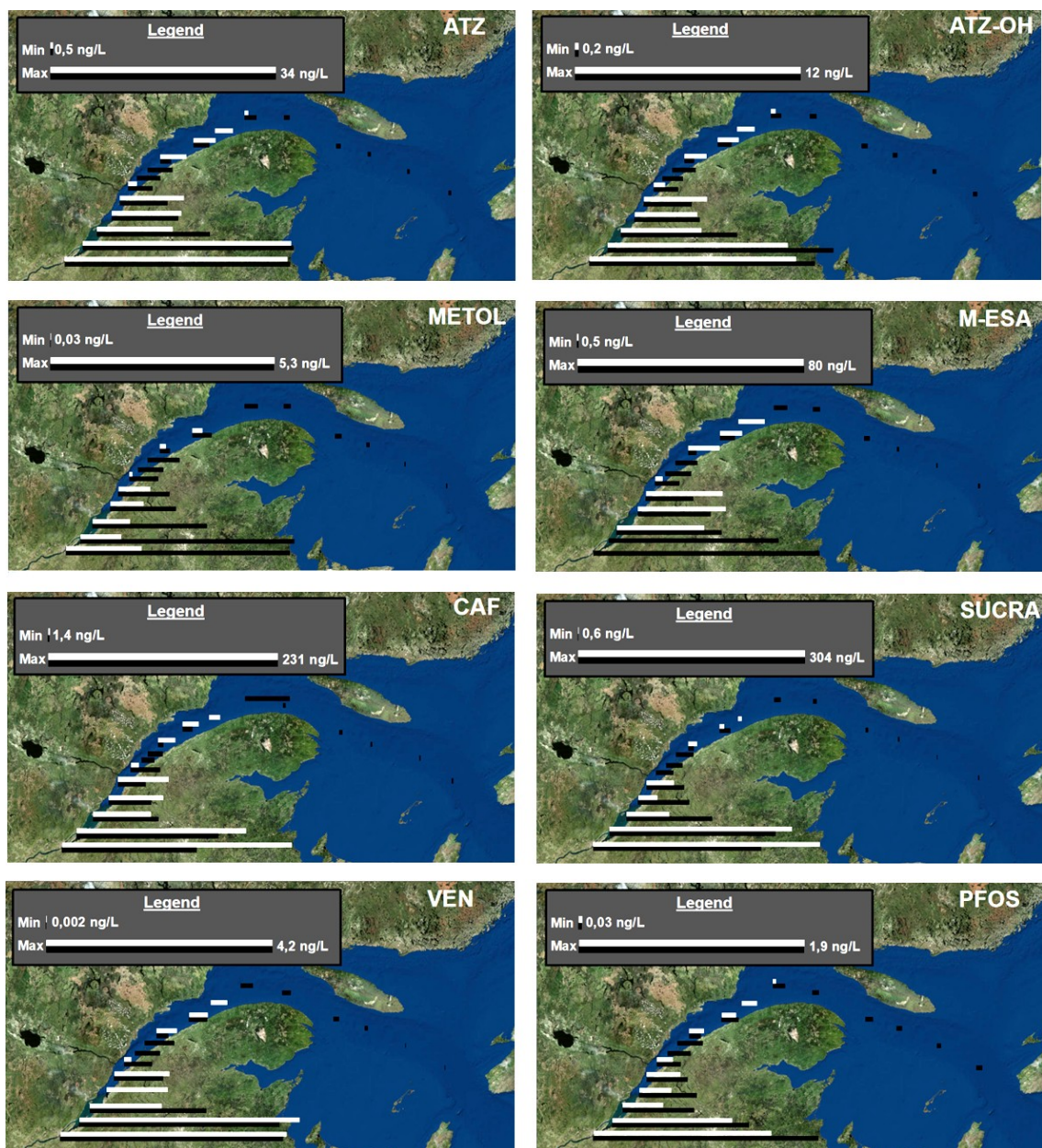
#### ***4.3.2 Longitudinal variations of contaminants in surface water***

Principal component analysis (PCA) was performed considering surface water samples from the 2019 and 2020 winter seasons, allowing simultaneous assessment of the covariation between active variables (pollutant concentrations). The two principal components together explained 89% of variance (scree plot, SI **Fig. S10**). Variables were mostly explained by PC1 (80%), and to a lower extent by PC2 (9%). Additional variables were superimposed on the PCA biplot (**Fig. 2**). Salinity and distance from Quebec City coincided with PC1, and were strongly inversely related to contaminants, as anticipated. The second dimension explained 9% of variance and was partly related to the sampling year (**Fig. 2**). Most contaminants showed a higher loading on PC1 and remained orthogonal to PC2, suggesting limited influence of the sampling year. Most of the CEC concentrations were thus in the same order of magnitude between the two sampling years considering the common surveyed sites (P01 to P12), and not significantly different (paired t-test;  $p > 0.05$ ) (e.g., ATZ, ATZ-OH, venlafaxine, caffeine, sucralose). Further discussion of longitudinal patterns will be mainly focused on the winter 2020 *Amundsen* expedition, but similar comments would apply to the 2019 expedition.



**Figure 2.** PCA biplot of surface water concentrations and samples for the two winter seasons. The plot combines individuals (dots: sampling sites with indication of the sampling year, 19\_(2019) or 20\_(2020)), active variables (blue arrows: select contaminants among each chemical class), and additional explanatory variables (dotted arrows: salinity, distance from Quebec City, sampling year, and ice cover).

The spatial variations of select contaminants along the longitudinal gradient are shown in **Fig. 3**. Mean, minimum and maximum contaminant concentrations are also summarized in SI for the middle estuary (P01-P05), marine estuary (P06-P12), and gulf (P13-G23) (**Table S13**). A summary of CEC concentrations reported in previous studies is presented in SI (**Table S14**). The conservative behavior of contaminants can also be assessed by plotting estuarine mixing curves. Chapman et al. (2013) stated that if a compound behaves conservatively in a freshwater-seawater mixing area, its concentration would be expected to vary linearly with salinity, implying that dilution rather than degradation modulates the decrease of concentration. Deviations to linearity can imply contaminant removal or addition (Chapman et al. 2013). Estuarine mixing curves in the present study (SI **Fig. S11**) showed linear regressions with high correlation coefficients (e.g., atrazine:  $R = 0.998$ ).



**Figure 3.** Longitudinal variations of select CECs, including atrazine (ATZ) and hydroxyatrazine (ATZ-OH), (S)-metolachlor (METOL) and metolachlor-ESA (M-ESA), caffeine (CAF), sucralose (SUCRA), venlafaxine (VEN) and PFOS, in surface water samples from the St. Lawrence Estuary and Gulf collected during the winters 2019 and 2020 (white and black bars, respectively).

Dissolved concentrations of contaminants approximately followed an inverse relationship as a function of distance from Quebec City ( $aDIST^b$ , where  $a$  and  $b$  are numerical constants  $>0$  and  $<0$ , respectively). The magnitude of  $b$  was typically within

the range of [-1.70; -0.70], as illustrated in SI (**Fig. S12**). Most contaminants followed the same trend as atrazine (**Fig. 3**), with limited variations in the Quebec City - Orléans Island area (P01-P02), a sharp decrease along the estuarine transition zone and maritime estuary (P02-P12: ~20 times decrease for ATZ), and a much smaller decrease thereafter (P12-G26: ~3 times decrease for ATZ). The sharp decrease in contaminant concentrations in the maritime estuary is due to a combination of factors. In addition to potential dilution from the lateral contribution of the Saguenay River at P06 (flow rate ~ 1700 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), another factor at play is the ascending depth waters from the marine estuary, the gulf, the Labrador Sea and the Atlantic Ocean near P06, providing important dilution of surface contaminants.

A few contaminants were highlighted in the PCA (**Fig. 2**), either due to punctually higher values in 2020 (CBZ) or 2019 ((S)-metolachlor, metolachlor-ESA), or due to spatial trends not entirely consistent with other contaminants (hexazinone). For instance, while the surface concentrations of hexazinone decreased between P02-P06, maximum values were in fact observed in the P07-P08 area, i.e., downstream the point where the Saguenay River feeds onto the St. Lawrence. Lac St. Jean, located ~ 200 km upstream the Saguenay Fjord, is influenced by agricultural activities including blueberries fields where hexazinone is used to control competing vegetation, especially in the spring season (Giroux 2008; White 2019). Giroux et al. (2008) previously reported hexazinone (50-1000 ng L<sup>-1</sup>) in the Petite Péribonka, Mistassini, and other rivers around the Lac St. Jean area. Though much lower levels would be expected for the winter season, continued transport of hexazinone from Lac St. Jean into the Saguenay River and discharge of the fjord into the St. Lawrence is thus a possible explanation for this peculiar profile. PFAS abundance profiles in surface water were relatively consistent along the longitudinal gradient, but slight enrichment of dissolved short-chain PFCAs and PFOA was noted seaward (SI **Fig. S13**), which could reflect the gradual sequestration of long-chain analogs by suspended sediments. PFAS characteristic ratios, including PFOA/PFOS and PFHpA/PFOA, were examined. PFOA/PFOS ratios were systematically above unity in surface water samples except at P01 (0.87). The median PFOA/PFOS of 1.44 in this study agrees with observations by (Benskin et al. 2012) for the North Atlantic basin (PFOA/PFOS >1), explained by continued large-scale emissions of PFOA precursors



while PFOS and its precursors were phased-out from production by major U.S. manufacturers since 2002. The PFHpA/PFOA ratio remained within a remarkably narrow range of values between P01 and G23, averaging  $0.46 \pm 0.04$  (overall range: 0.37-0.51); this likely reflects the predominance of urban aquatic inputs compared to aerial deposition (Simcik & Dorweiler 2005).

### ***4.3.3 Potential influence of degradation***

Atrazine and hydroxyatrazine were highly correlated ( $R = 0.995$ ) and on average, surface concentrations of atrazine along the longitudinal gradient were  $2.5 \pm 0.3$  times higher than those of ATZ-OH. Different trends were observed for (S)-metolachlor and its ethane sulfonic acid metabolite (metolachlor-ESA). Interestingly, the concentrations were higher for the degradation product by about 16 times, which could reflect higher environmental persistence of metolachlor-ESA compared to the parent compound (Kolpin et al. 1998). (S)-metolachlor was also one of the only compounds with large differences in concentrations measured between the winters of 2019 and 2020 (t-test for the 8 paired samples,  $p$  value  $< 0.05$ ; see also **Fig .2**). For instance, the concentration difference between P01 (2019) and P01 (2020) was only 1 % for atrazine but amounted to 66 % for (S)-metolachlor. This could be explained by variable degradation processes affecting (S)-metolachlor, presumably more than atrazine (Kolpin et al. 1998).

AMPA is a major glyphosate degradation product, but it may also be generated from the degradation of aminophosphonate-containing detergents (Kolpin et al. 2006). In addition to higher environmental persistence (Domínguez et al. 2015), some industrial/urban sources may thus partly explain the higher AMPA levels compared to glyphosate (**Table 1**).

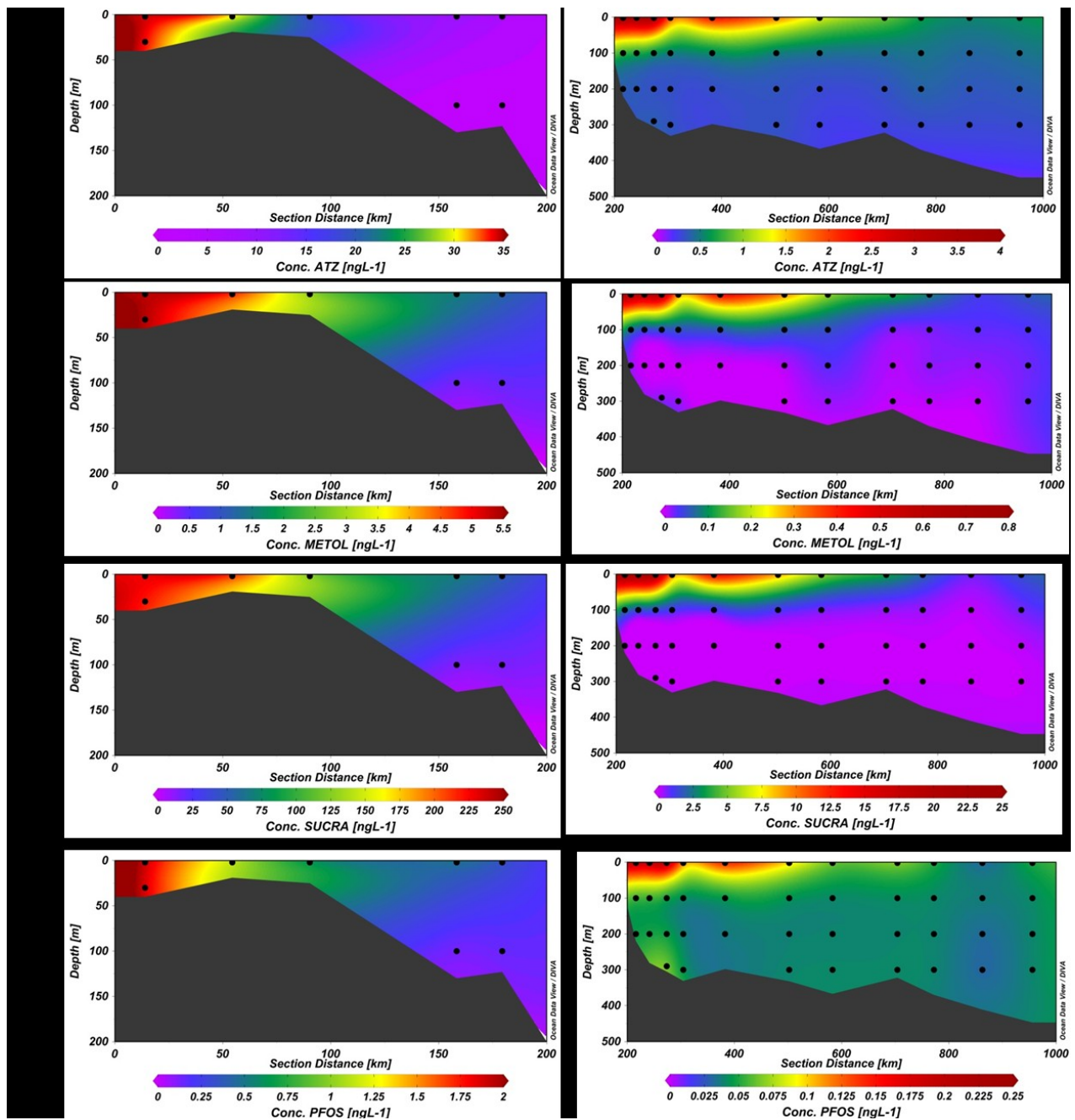
The overall extent of decrease of surface water contaminants between Quebec City and the Cabot Strait was compound-specific, with smaller values for recalcitrant compounds such as atrazine ( $60 \times$ ) and carbamazepine ( $37 \times$ ) vs. higher values ( $>100 \times$ ) for less persistent compounds. Interestingly, the extent of decrease of PFOA between Quebec City and the Cabot Strait was much smaller than that of PFOS ( $10 \times$  vs.  $37 \times$ ).



The smaller PFOA decrease may reflect contributions from the degradation of PFOA precursors, such as long-chain fluorotelomer alcohols (not targeted here), while the higher affinity of PFOS to suspended particulate matter could also have played a role.

#### ***4.3.4 Vertical profiles along the St. Lawrence during the winter of 2020***

Water stratification in the lower estuary and gulf is well characterized (Galbraith 2006; Galbraith et al. 2017; Gilbert et al. 2005). The system is moderately stratified in winter, with a bidirectional baroclinic estuarine circulation, mainly lead by oceanic circulation, bathymetry, and meteorological conditions. Water ancillary parameters placed the interface between the mixed surface layer and deeper layer between 50 and 100 m in the maritime estuary and gulf (SI Text S7 and SI Fig. S14). Kriging-based interpolation heatmaps (Schlitzer 2016) were generated to illustrate the variations of contaminant levels at different depths across the longitudinal gradient (Fig. 4). Due to the large concentration gradient and depth variations of the seafloor, maps were divided into two sections (0-200 km and 200-1000 km).



**Figure 4.** Vertical variations of atrazine (a), (S)-metolachlor (b), sucralose (c), and PFOS (d) in water samples from the St. Lawrence Estuary and Gulf collected during the winter 2020 (MOH 2020). For each compound, the left panel refers to the area between Québec and Tadoussac (section distance of 0-200 km: middle estuary), while the right panel refers to the area between Tadoussac and the Cabot Strait (section distance of 200-1000 km: maritime estuary and gulf). Kriging interpolation maps were designed with Ocean Data View (Schlitzer 2016).

In the shallow areas of the middle estuary, limited variations were observed between surface and bottom water. Near Québec City, for instance, differences between surface (P01-S) and bottom (P01-30 m) waters were < 10% for nearly all contaminants (median ratio of 1.0 across all detected CECs). Advancing seaward with the deeper seafloor and marine intrusion in depth, more substantial variations were observed between surface and bottom water samples (**Fig. 4**). For instance, the median ratio of CECs between subsurface and deep (100 m) waters was 4.4 at P04 (Kamouraska).

In the marine estuary (P06-P12) and gulf (P13-G23), water samples also presented higher subsurface to depth concentration ratios, as expected with the deeper seafloor, estuarine circulation, and CECs mainly originating from riverine inputs (**Fig. 4**). Concentration levels of CECs in deep water samples (200 m) were 5.3 times lower than subsurface (1-3 m) water samples on average (P06 to G23). Subsurface to deep (200 m) concentration ratios generally decreased along the longitudinal gradient, e.g., for atrazine (ratios of 4.4-10.4 for P06-P12 and 1.5-3.9 for P13-G23). Current-use PFASs exhibited typically higher subsurface to deep water (200 m) ratios than those with reduced/restricted uses or phase outs (e.g., PFBS (C4; ratio of 6.1) vs. PFOS (C8; 2.5); PFHxA (C6; 3.4) vs. PFOA (C8; 1.8)). Production of PFOS and PFOA over nearly fifty years (before restrictions came into effect) and global oceanic distribution can also explain their lower ratios relative to short-chain analogs.

Atrazine, hydroxyatrazine, simazine, PFHpA, PFOA, PFHxS, PFOS, and PFECHS were detected in 100% of depth samples (100 to 300 m) of the maritime estuary and gulf (**Fig. 4**). The mean concentration of atrazine at 200 m (P06-G23) was  $0.37 \pm 0.05 \text{ ng L}^{-1}$  ( $0.16 \pm 0.01 \text{ ng L}^{-1}$  for ATZ-OH), and the values were similar at 300 m ( $0.31 \pm 0.05 \text{ ng L}^{-1}$  and  $0.13 \pm 0.01 \text{ ng L}^{-1}$  for ATZ and ATZ-OH, respectively). Comparable trends were noted for PFASs (e.g., PFOS:  $0.042 \pm 0.005 \text{ ng L}^{-1}$  and  $0.042 \pm 0.01 \text{ ng L}^{-1}$  at 200 and 300 m, respectively). Persistent CECs thus presented a remarkably homogeneous distribution in the deep-water layer. PFOS occurrence in depth likely originates not only from surface riverine inputs diffusing over time to deeper waters, but also from the Labrador Sea (via the Belle Ile Strait) and the Atlantic Ocean (via the Cabot Strait).

Some past studies evaluated CECs at different depths in the water column. Alygizakis et al. (2016) observed similar concentration levels between surface and deep-water samples in Elefsis Bay, while slightly higher surface concentrations compared to deep waters were noted for the Saronic Gulf. At one sampling station, higher concentrations were observed in deep waters influenced by the plume dispersion of a WWTP outfall (Alygizakis et al. 2016). Biel-Maeso et al. (2018) evaluated the distribution of 78 pharmaceuticals in seawaters of the Gulf of Cadiz, Spain. Two transects had similar concentrations in surface and bottom waters, but a transect over a partially stratified water column indicated higher (+59 %) pharmaceutical levels in surface vs. bottom waters (Biel-Maeso et al. 2018). In another study, conducted in the urbanized Long Island Sound Estuary (NY, USA), Lara-Martín et al. (2014) also noted systematically higher concentrations (+22% on average) of pharmaceuticals in surface compared to deep waters.

In previous PFAS monitoring studies conducted in estuaries and shallow coastal seawaters, limited or no differences were observed between surface and bottom water samples, both in terms of PFAS profiles and concentration levels (Wang et al. 2019; Zhou et al. 2018). This generally does not hold true for deeper seabed marine systems, except at particular locations where intense vertical mixing would occur. In the Japan Sea, PFOS concentrations decreased with depth:  $\sim 0.015 \text{ ng L}^{-1}$  in surface,  $0.002 \text{ ng L}^{-1}$  at 1000 m and  $<\text{LOD}$  after 1500 m (Yamashita et al. 2008). In contrast, the Labrador Sea data showed remarkably constant concentrations in the water column for PFOS and PFOA, presumably because of the multiple converging currents at this critical location for the global ocean circulation theory (Yamashita et al. 2008). *3.4 Occurrence of contaminants in SPM samples*

Overall, 36 compounds were detected in SPM samples from the St. Lawrence. Their concentration ranges are reported in **Table 2** (see also SI **Table S15** for comparative data from literature). Atrazine (detection rate: 27%), hydroxyatrazine (53%), propiconazole (33%), and tebuconazole (13%) were only detected in SPM samples from the estuarine section, while (S)-metolachlor (100%) was found both in samples from the estuary and the gulf. Atrazine concentrations in positive samples ranged from  $14 \text{ ng g}^{-1}$

(P01) to 0.54 ng g<sup>-1</sup> (P04). Hydroxyatrazine was detected in the overall range of 0.06-3.6 ng g<sup>-1</sup>. Concentrations of (S)-metolachlor varied between 0.09 and 5.2 ng g<sup>-1</sup>.

**Table 2.** Detection frequencies, concentration ranges in positive samples (Min-Max of positives samples, ng g<sup>-1</sup> dry weight), average particle-related fraction ( $\phi$ , %) and suspended sediment-water distribution coefficients (Log  $K_D$ ) of contaminants of emerging concern in the present study (winter 2020).  $n$  represents the number of matching pairs of SPM and water concentration data used for calculations. Literature data are also collated when available.

|                 | Detection frequency (%) | Min-Max (ng g <sup>-1</sup> ) | $\phi$ (%) | Log ( $K_D$ ) | $n$ | Log ( $K_D$ ) ( <i>literature data</i> )   |
|-----------------|-------------------------|-------------------------------|------------|---------------|-----|--|
| Atrazine        | 27                      | 0.54-14                       | 0.7        | 2.2 ± 0.4     | 4   | 0.6 <sup>a</sup>   |
| Hydroxyatrazine | 53                      | 0.059-3.6                     | 0.4        | 2.0 ± 0.3     | 8   |  |
| (S)-metolachlor | 100                     | 0.091-5.2                     | 0.9        | 2.9 ± 0.4     | 15  |  |
| Propiconazole   | 33                      | 0.88-13                       | 43         | 4.4 ± 0.3     | 3   | 2.7-3.4 <sup>b</sup>   |
| Tebuconazole    | 13                      | 0.45-3.9                      | 5.0        | 3.8 ± 0.3     | 2   |  |
| Carbamazepine   | 13                      | 0.34-0.67                     | 1.7        | 2.6 ± 0.2     | 2   | -0.2 <sup>a</sup> ; 0.23-1.1 <sup>c</sup> ; 1.2 <sup>d</sup> ; 2.44 <sup>e</sup> |
| Caffeine        | 20                      | 2.3-38                        | 0.7        | 2.3 ± 0.2     | 8   | 1.3 <sup>a</sup> ; 2.4 <sup>f</sup>  |
| Progesterone    | 53                      | 6.3-22                        | NA*        | NA*           | 0   |  |
| Sucralose       | 33                      | 0.25-47                       | 0.2        | 1.5 ± 0.7     | 5   |  |
| PFPeA           | 40                      | 0.78-1.1                      | 1.1        | 2.7 ± 0.2     | 6   | 2.4 <sup>g</sup>   |
| PFHxA           | 53                      | 0.58-6.9                      | 5.4        | 3.4 ± 0.2     | 8   | 2.4 <sup>g</sup>   |
| PFHpA           | 53                      | 0.093-1.0                     | 1.4        | 2.8 ± 0.2     | 8   | 2.6 <sup>g</sup> ; 1.9 <sup>h</sup>  |
| PFOA            | 73                      | 0.26-9.7                      | 3.5        | 3.4 ± 0.2     | 11  | 3.1 <sup>g</sup> ; 2.4 <sup>h</sup>  |
| PFNA            | 100                     | 0.21-3.1                      | 7.9        | 3.8 ± 0.2     | 15  | 3.5 <sup>g</sup> ; 2.9 <sup>h</sup>  |
| PFDA            | 100                     | 0.17-2.9                      | 29         | 4.5 ± 0.3     | 15  | 3.7 <sup>g</sup> ; 3.5 <sup>h</sup>  |
| PFUnA           | 100                     | 0.18-1.6                      | 25         | 4.5 ± 0.3     | 11  | 3.8 <sup>g</sup> ; 4.2 <sup>h</sup>  |
| PFTeDA          | 60                      | 0.034-0.53                    | 23         | 4.2 ± 0.2     | 8   |  |
| PFPrS           | 27                      | 0.008-0.033                   | 1.6        | 2.6 ± 0.2     | 4   |  |
| PFBS            | 13                      | 0.17-0.22                     | 3.3        | 3.0 ± 0.1     | 2   | 1.3 <sup>g</sup>   |
| PFPeS           | 7                       | 0.005 (P03)                   | 0.5        | 2.0           | 1   |  |
| PFHxS           | 40                      | 0.041-0.58                    | 1.0        | 2.6 ± 0.4     | 6   | 2.2 <sup>g</sup> ; 2.6 <sup>h</sup> ; 2.1 <sup>i</sup>                           |
| PFHpS           | 40                      | 0.011-0.11                    | 4.4        | 3.3 ± 0.3     | 6   | 2.6 <sup>g</sup>   |
| Br-PFOS         | 100                     | 0.18-10                       | 8.7        | 3.9 ± 0.2     | 15  | 3.3 <sup>g</sup> ; 2.9 <sup>i</sup>  |
| L-PFOS          | 100                     | 0.3-23                        | 17         | 4.2 ± 0.2     | 15  | 3.7 <sup>g</sup> ; 3.1 <sup>i</sup>  |
| Σ PFOS          | 100                     | 0.5-33                        | 13         | 4.1 ± 0.3     | 15  | 3.7 <sup>h</sup>   |
| PFECHS          | 53                      | 0.036-0.57                    | 1.7        | 2.9 ± 0.2     | 8   |  |
| FBSA            | 20                      | 0.007-0.11                    | 1.7        | 2.6 ± 0.5     | 3   |  |

|              | Detection frequency (%) | Min-Max (ng g <sup>-1</sup> ) | φ (%) | Log (K <sub>D</sub> ) | n | Log (K <sub>D</sub> ) ( <i>literature data</i> ) |
|--------------|-------------------------|-------------------------------|-------|-----------------------|---|--|
| <b>FOSA</b>  | 47                      | 0.029-0.60                    | 21    | 3.7 ± 0.4             | 7 | 3.4 <sup>g</sup> ; 3.4 <sup>h</sup>              |
| <b>FOSAA</b> | 20                      | 0.019-0.20                    | 2.9   | 2.9 ± 0.7             | 3 |  |

NA\*: No matching pairs of SPM and water concentration. Literature data from <sup>a</sup> (Fairbairn et al. 2015) (field study, sediments); <sup>b</sup> (SANCO/3049/99 2003) (soil sorption data); <sup>c</sup> (Stein et al. 2008) (batch study, sediments); <sup>d</sup> (Aminot et al. 2018) (batch study, suspended solids); <sup>e</sup> (Zhou et al. 2014) (field study, suspended solids); <sup>f</sup> (Lin et al. 2010) (batch study, soils and sediments); <sup>g</sup> (Munoz et al. 2017) (field study, suspended solids); <sup>h</sup> (Ahrens et al. 2010) (field study, suspended solids); <sup>i</sup> (Labadie et al. 2011) (field study, suspended solids).

Carbamazepine, progesterone, caffeine, and sucralose were also detected in SPM samples from the St. Lawrence (**Table 2**). Along the middle estuary, caffeine concentrations decreased from ~38 ng g<sup>-1</sup> at P01 (Québec City) to ~6 ng g<sup>-1</sup> at P05 (Charlevoix-Cacouna), or a 6-fold decrease. The decrease of sucralose in the same area was much more pronounced (an almost 60-fold decrease), which may be related to its lower hydrophobicity (Log *K*<sub>OW</sub> of -0.49 cited by Tollefsen et al. 2012). Progesterone was not found in the dissolved fraction but was detected at three sites in the SPM fraction (P09, 6.3 ng L<sup>-1</sup>; P13, 21.6 ng L<sup>-1</sup> and P14, 13.1 ng L<sup>-1</sup>).

Five PFASs were present in 100% of the samples: long-chain (C9-C11) PFCAs (PFNA, PFDA, PFUnA) and both branched and linear PFOS. PFOA was detected in 73% of the samples and PFECHS in 53%. Along the SLEG, PFOS (L+Br) ranged from 0.8 to 33 ng g<sup>-1</sup>. PFOS was reported at overall similar ranges in SPM samples from some fluvial (Danube and Seine rivers) and coastal (Tokyo Bay) waters (Ahrens et al. 2010; Labadie et al. 2011; Loos et al. 2017). The contribution of PFOS to ΣPFASs in the SPM was 51±10 %. This also agrees with trends reported for estuarine and coastal systems (Ahrens et al. 2010; Munoz et al. 2019).

#### 4.3.5 SPM-water distribution

The particle-bound fraction (φ) translates the proportion of contaminants present in the SPM phase in relation to the total in water (dissolved + SPM). φ was generally low, as expected for contaminants of emerging concern predominately present in the dissolved phase. On average, φ was less than 1% for atrazine, (S)-metolachlor,

caffeine, and sucralose, ~ 2% for carbamazepine, and less than 5% for short-chain PFASs (**Table 2**). Higher values were recorded for long-chain PFASs in agreement with literature (Ahrens et al. 2010). The  $\phi$  coefficient exhibited a characteristic peak-shaped curve along the longitudinal gradient (SI **Fig. S15**), with maximum values coinciding with the turbidity maximum (Munoz et al. 2017). At P02 (Ile d'Orléans), where particle concentrations were recorded at  $\sim 100 \text{ mg L}^{-1}$ , the particle-attached fraction was as high as  $\sim 60\text{-}70\%$  for C10-C11 PFCAs and  $\sim 45\%$  for L-PFOS (see also SI **Table S16**).

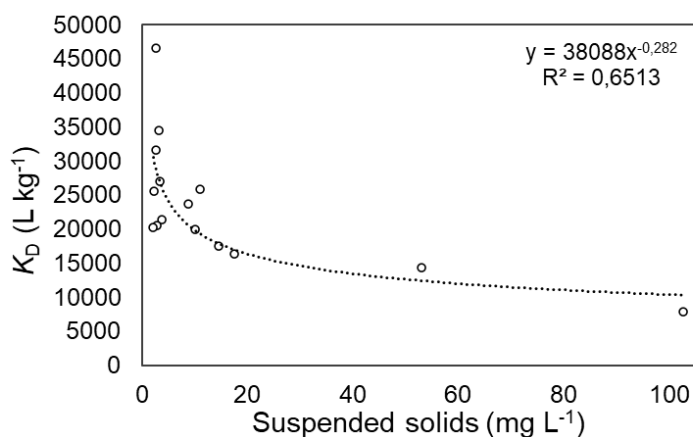
The mean SPM-water distribution coefficients ( $\text{Log } K_D$ ) of pesticides was 2.0 for ATZ-OH, 2.2 for atrazine, 2.9 for (S)-metolachlor, and 3.8-4.4 for triazole fungicides (**Table 2**).  $\text{Log } K_D$  approximately followed the same trend as their corresponding octanol-water partition coefficients, with  $\text{Log } K_{OW}$  values of 2.09, 2.6-2.7, 3.13, and 3.7 for ATZ-OH, atrazine, (S)-metolachlor, and propiconazole/tebuconazole, respectively (EPISuite Experimental Database; (Fairbairn et al. 2015; Kahle et al. 2008)). The  $\text{Log } K_D$  was  $\sim 2.5$  for carbamazepine at P02 (SPM  $\sim 100 \text{ mg L}^{-1}$ ), similar to the value of  $\sim 2.45$  observed for the River Medway, UK, considering similar SPM conditions ( $\sim 150 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Zhou et al. 2014). The  $\text{Log } K_D$  of linear PFOS was slightly higher than that of Br-PFOS (4.2 vs. 3.9, respectively), consistent with trends reported in the SPM of Taihu Lake, China, and the Seine River, France (Chen et al. 2015; Labadie et al. 2011).

The suspended sediment-water partitioning coefficients presented longitudinal variations, with some systematic trends noted as follows. The  $K_D$  values of some long-chain PFASs were substantially higher in the gulf compared to the estuary transition zone (e.g., PFOS: 29000 vs. 16000) which could be due to salting out effects. The salting out phenomenon has been observed under field and simulated estuarine conditions for neutral hydrophobic organic compounds including polychlorinated biphenyls and phthalates (Turner et al. 2000, 2001), and more recently for contaminants of emerging concern (Wang et al. 2013; Zhou et al. 2014).

Salinity was converted to a molar basis (Turner et al. 2001) and the salting-out constant derived by plotting the logarithm of  $K_D^{SW}/K_D^{FW}$  (SW: saline waters; FW: freshwater (P01)) as a function of the molar concentration of seawater (Bowman et al. 2002). Long-chain PFASs displayed positive associations with increasing salinity (SI

**Table S17).** Setschenow constants of  $0.63 \text{ L mol}^{-1}$ ,  $1.35 \text{ L mol}^{-1}$ , and  $0.71 \text{ L mol}^{-1}$  were derived for PFNA, PFTeDA, and L-PFOS, respectively ( $R^2 = 0.40\text{-}0.71$ ). The modest correlation coefficients suggest that salinity was unlikely the sole factor explaining  $K_D$  variations along the longitudinal gradient.

A sharp decrease of  $K_D$  was noted between P01 and P02: on average, 2.5 times for pesticides, 2.7 times for pharmaceuticals, and 4.7 times for PFASs. While the salinity difference between the two sites was negligible (0.3 psu), SPM concentrations increased drastically (from 3.9 to  $103 \text{ mg L}^{-1}$ ). The decrease of  $K_D$  with increasing suspended solids, also referred as ‘particle concentration effect’, was previously observed for a variety of organic contaminants in field studies in the Humber Estuary (Zhou et al. 1998) and the River Medway, UK (Zhou et al. 2014), and confirmed in laboratory sorption experiments under simulated estuarine conditions (Aminot et al. 2018; Bowman et al. 2002; Turner et al. 2001). SPM-water distribution coefficients approximately followed a power law ( $K_D = a\text{SPM}^b$  with  $a > 0$  and  $b < 0$ ) (Bowman et al. 2002), as illustrated in **Fig. 5** for PFOS (see also SI **Table S18**). The magnitude of  $b$  was within  $[-0.55; -0.22]$ . Similar trends were observed in previous studies conducted under estuarine conditions, with  $b$  constants in the range of  $[-0.26; -0.15]$  and  $[-1.08; -0.31]$  for oestrogens and PFASs, respectively (Bowman et al. 2002; Munoz et al. 2017).



**Figure 5.** Suspended sediment-water distribution coefficient ( $K_D$ ) plotted as a function of suspended solid concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ ), illustrating the particle concentration effect for L-PFOS.



Other factors not investigated in the present study could have potentially influenced the variability of  $K_D$  distribution coefficients, including particulate organic carbon (Higgins et al. 2007). In addition to geochemical composition, variations in the SPM size distribution could also have played a role (Gobeil et al. 1981b; Poulet et al. 1986b).

#### 4.4 Conclusion

The present study evaluated for the first time the occurrence of 90 contaminants of emerging concern in the St. Lawrence Estuary and Gulf. This is also one of the first studies to report on the occurrence of waterborne organic pollutants of the St. Lawrence during the winter season. A total of 48 CECs were detected in dissolved phase water samples with the highest concentrations for atrazine, metolachlor-ESA, carbamazepine, caffeine, and sucralose. Eight PFASs were detected in all surface water samples along a 1000-km reach of the St. Lawrence between Québec City and the Cabot Strait. PFOS and PFOA were present at the highest concentrations while short-chain compounds (e.g., C5-C7 PFCAs, PFBS, FBSA) were also widely detected. Contaminant concentrations in surface waters rapidly decreased seaward following an inverse relationship with increasing distance from station P01. Concentrations of contaminants between subsurface and deep waters indicate a bi-layer stratification of the water column, as expected under winter conditions. Overall, the CEC concentrations in the estuary and gulf of St. Lawrence seem more comparable to coastal areas, gulfs or even oceans instead of other estuaries, due to the deep seafloor (down to 400 m), large physical scale, and inputs of different water masses (the St. Lawrence River, the Saguenay Fjord, the Atlantic Ocean, and the Labrador Current). This study also provided the suspended particulates-water distribution coefficients ( $K_D$ ) of a wide range of chemicals and evaluated the influence of potential *in situ* parameters. Salinity and SPM were significant factors controlling the  $K_D$  of emerging contaminants across the longitudinal gradient. Calculation of the particle-attached fraction ( $\phi$ ) confirmed that both filtrate and filter phases should be considered for a better assessment of the total CEC concentration present in water, especially in the turbidity maximum of estuaries. Continued research efforts could focus on suspect- and

nontargeted screening of other anthropogenic contaminants, building upon increasingly available suspect lists (Lara-Martín et al. 2020).

## **Acknowledgements**

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for their financial support. The authors would like to thank the Réseau Québec Maritime (RQM), Amundsen Science, and the Canadian Coast Guard for this opportunity to participate to expeditions. The authors are grateful to the crews of the *CCGS Amundsen* and all those onboard during the expeditions for their help and scientific support. We also thank Élie Dumas-Lefebvre for the picture used in the graphical abstract. We acknowledge technical support from Thermo Fisher Scientific and Phytronix Technologies.

## **Supporting Information**

### **Longitudinal and vertical variations of waterborne emerging contaminants in the St. Lawrence Estuary and Gulf during winter conditions**

Jean-Christophe Picard<sup>1</sup>, Gabriel Munoz<sup>1</sup>, Sung Vo Duy<sup>1</sup>, Sébastien Sauvé<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Département de Chimie, Université de Montréal, Montreal, Quebec, Canada

\*Corresponding author. Contact: [sebastien.sauve@umontreal.ca](mailto:sebastien.sauve@umontreal.ca)

# Contents

**Text S1.** Chemical standards for target micropollutants.

**Text S2.** Solvents and materials.

**Text S3.** Study site and sampling details.

**Text S4.** Analysis methods and quality control.

**Text S5.** Construction of matrix-matched calibration curves and other matrix spikes.

**Text S6.** Assessment of extraction efficiency.

**Text S7.** Environmental parameters of the *MOH 2019* and *2020*.

## TABLES

**Table S1.** Details on surrogate and injection internal standards.

**Table S2.** Details on target analyte names, abbreviation, analyzed ion formula and  $m/z$ , and error ( $\delta$  ppm, absolute value) of experimentally measured  $m/z$ .

**Table S3.** Geographical location, sampling date and time, and physicochemical characteristics of subsurface water samples collected during the *MOH 2019*.

**Table S4.** Geographical location, sampling date and time, and physicochemical characteristics of water samples collected during the *MOH 2020*.

**Table S5.** Air temperatures during the *MOH 2019* and *2020*.

**Table S6.** Ice cover ratings assigned during the *MOH 2019* and *2020*.

**Table S7.** LC-HRMS method summary for the analysis of pesticides, pharmaceuticals, anthropogenic markers and steroid hormones.

**Table S8.** LC-HRMS method summary for the analysis of PFASs.

**Table S9.** LC-HRMS method summary for the analysis of glyphosate and AMPA.

**Table S10.** Method detection limits reported (MDL,  $\text{ng L}^{-1}$ ) in the present survey and corresponding MDL estimation method.

**Table S11.** Method validation in matrix-matched surface water, including determination coefficients ( $R^2$ ) of extracted matrix-matched calibrants, whole-method accuracy of matrix spikes with surrogate internal standard correction ( $n = 3$ ), and absolute extraction efficiencies ( $n = 3$ ) without IS corrective measures.

**Table S12.** Method validation in sediment (surrogate for SPM matrix), including determination coefficients ( $R^2$ ) of extracted matrix-matched calibrants, whole-method accuracy of matrix spikes with surrogate internal standard correction ( $n = 3$ ), and absolute extraction efficiencies ( $n = 3$ ) without IS corrective measures.

**Table S13.** Concentration ranges ( $\text{ng L}^{-1}$ ) of emerging contaminants in surface waters (Min-Max of positive samples), arranged per sampling year (2019 or 2020) and sections within the St. Lawrence (middle estuary, marine estuary, and gulf). Site location for compounds with single detections is parenthetically included.

**Table S14.** Summary of CEC concentrations reported in some estuaries, gulf, seas, and oceans waters.

**Table S15.** Summary of CEC concentrations reported in the SPM of some estuaries, gulf, seas, and oceans.

**Table S16.** Site-specific particle-bound fraction ( $\phi$ , %) of emerging contaminants along the longitudinal gradient.

**Table S17.** Setschenow salinity constants ( $\delta$ ,  $\text{L mol}^{-1}$ ) determined for long-chain PFASs along the longitudinal gradient (P01-G23).

**Table S18.** Particle concentration effect tested for emerging contaminants with at least eight  $K_D$  datapoints ( $n = 8-15$ ), including the regression determination coefficient ( $R^2$ ) and magnitude of b exponent ( $K_D = a\text{SPM}^b$ ).

## FIGURES

**Figure S1.** Overview of the St. Lawrence hydrosystem from the Great Lakes to the Gulf.

**Figure S2.** Characteristics of the different water layers in the St. Lawrence Estuary and Gulf during winter conditions. The map was designed using Ocean Data View (Schlitzer 2016).

**Figure S3.** Satellite images of February 22, 2019 and March 23, 2020, illustrating the extensive ice cover in the Gulf of St. Lawrence.

**Figure S4.** Illustration of high-resolution MS/MS spectra acquired using the PRM mode of Q-Exactive Orbitrap for increased identification confidence.

**Figure S5.** Accuracy % of matrix-matched continued calibration verification (CCV) standards run along the LC-MS batch sequence, illustrated for select contaminants from each class (atrazine, (S)-metolachlor, carbamazepine, caffeine, PFOA, and PFOS).

**Figure S6.** Quality control chart of surrogate IS recoveries for water samples (*MOH 2020*), illustrated for ATZ-<sup>13</sup>C<sub>3</sub> (**a**), (S)-metolachlor-d<sub>6</sub> (**b**), <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOA (**c**), and <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOS (**d**).

**Figure S7.** Quality control chart of surrogate IS recoveries for SPM samples (*MOH 2020*), illustrated for ATZ-<sup>13</sup>C<sub>3</sub> (**a**), (S)-metolachlor-d<sub>6</sub> (**b**), <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOA (**c**), and <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOS (**d**).

**Figure S8.** High-resolution LC-MS extracted chromatogram of *m/z* 498.93126 in surface water from the St. Lawrence estuary (P01/winter 2020), showing the peaks of linear PFOS (L-PFOS; 6.52 min) and those of branched PFOS isomers (Br-PFOS) at 6.36 min, 6.29 min, and 6.09-6.21 min.

**Figure S9.** High-resolution LC-MS extracted chromatogram of *m/z* 460.93286 in (**a**) surface water from the St. Lawrence estuary (P01-S/winter 2020) and (**b**) perfluoro-4-ethylcyclohexane sulfonate (PFECHS) native standard from Wellington Laboratories, Inc. (Guelph, ON, Canada). Isomers annotated in panel (a) were tentatively assigned based on Stefanac et al.

**Figure S10.** PCA scree plot, showing the eigenvalues (variances) of principal components. PC1 (80.5%) and PC2 (9.3%) represented together a large proportion of the total variance.

**Figure S11.** Estuarine mixing curves of select contaminants detected along the full longitudinal transect, showing the concentration (ng/L) as a function of salinity (psu). Regression line parameters were as follows for atrazine ( $y = -1.0298x + 33.101$ ,  $R^2 = 0.9975$ ), venlafaxine ( $y = -0.1240x + 4.007$ ,  $R^2 = 0.9933$ ), sucralose ( $y = -7.1356x + 227.02$ ,  $R^2 = 0.9976$ ), and PFOS ( $y = -0.0358x + 1.2022$ ,  $R^2 = 0.9794$ ).

**Figure S12.** Surface water concentrations of contaminants (*MOH 2020*) plotted against distance from Québec City between P02 (Orléans Island) and G23 (Cabot Strait). A power law regression with negative exponent ( $aDIST^b$ , where  $b$  is  $< 0$ ) was fitted to the data, illustrated here for atrazine **(a)**, hydroxyatrazine **(b)**, (S)-metolachlor **(c)**, metolachlor-ESA **(d)**, sucralose **(e)**, PFOA **(f)**, PFHxS **(g)**, and PFOS **(h)**.

**Figure S13.** Relative abundance profile (% of summed PFAS) of the major PFASs detected in surface water samples from the winter 2020 *Amundsen* expedition.

**Figure S14.** Vertical profile of some ancillary parameters of the winter 2019 expedition P10 site (Matane).

**Figure S15.** Variation of **(a)** concentrations of suspended solids ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and **(b,c)** particle-related fraction coefficients ( $\phi$ , %) of (S)-metolachlor and L-PFOS along the longitudinal gradient.



## Text S1. Chemical standards for target micropollutants

### ▪ *Pesticides*

4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (purity  $\geq 99.8\%$ ), acetamiprid ( $\geq 99.9\%$ ), aminomethylphosphonic acid ( $\geq 99\%$ ), atrazine ( $\geq 98.8\%$ ), bentazone ( $\geq 99.9\%$ ), chlorantraniliprole ( $\geq 98\%$ ), cyanazine ( $\geq 99.8\%$ ), deisopropylatrazine ( $\geq 96.3\%$ ), diethyltoluamide ( $\geq 98.1\%$ ), dimethenamid ( $\geq 98\%$ ), fluxapyroxad ( $\geq 99.9\%$ ), glyphosate ( $\geq 99.7\%$ ), hexazinone ( $\geq 99\%$ ), hydroxyatrazine ( $\geq 99\%$ ), imidacloprid ( $\geq 99.9\%$ ), linuron ( $\geq 99.7\%$ ), metconazole ( $\geq 98.9\%$ ), metolachlor-ESA ( $\geq 98\%$ ), metribuzin ( $\geq 99.7\%$ ), prometryn ( $\geq 99.4\%$ ), propiconazole ( $\geq 99\%$ ), pyrimethanil ( $\geq 99.2\%$ ), simazine ( $\geq 99.9\%$ ), (S)-metolachlor ( $\geq 98.4\%$ ) and tebuconazole ( $\geq 98\%$ ) were purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). Flumetsulam ( $\geq 98\%$ ), fomesafen ( $\geq 98\%$ ) and imazethapyr ( $\geq 98\%$ ) were purchased from Toronto Research Chemicals Inc. (North York, ON, Canada). Isotope-labeled internal standards (IS) acetamiprid-d<sub>3</sub> ( $\geq 98\%$ ), aminomethylphosphonic acid-<sup>13</sup>C<sup>15</sup>Nd<sub>2</sub> ( $\geq 98\%$ ), clothianidin-d<sub>3</sub> ( $\geq 99.9\%$ ) and glyphosate-<sup>13</sup>C<sub>2</sub><sup>15</sup>N ( $\geq 98\%$ ) were obtained from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA), while diethyltoluamide-d<sub>10</sub> ( $\geq 98\%$ ), dimethenamid-d<sub>3</sub> ( $\geq 98\%$ ), hydroxyatrazine-d<sub>5</sub> ( $\geq 98\%$ ), metolachlor-ESA-d<sub>6</sub> ( $\geq 98\%$ ), propiconazole-d<sub>7</sub> ( $\geq 98\%$ ), (S)-metolachlor-d<sub>6</sub> ( $\geq 98\%$ ) and (S)-metolachlor-d<sub>11</sub> ( $\geq 98\%$ ) were purchased from Toronto Research Chemicals Inc. (North York, ON, Canada). Fipronil-<sup>13</sup>C<sub>2</sub><sup>15</sup>N<sub>2</sub> ( $\geq 98\%$ ) and linuron-d<sub>6</sub> ( $\geq 98\%$ ) were obtained from Santa Cruz Biotechnology (Dallas, TX, USA). Atrazine-<sup>13</sup>C<sub>3</sub> ( $\geq 99\%$ ) and atrazine-d<sub>5</sub> ( $\geq 98\%$ ) were purchased from Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Andover, MA, U.S.A.). More details on surrogate and injection internal standards and analytical details are available in SI Tables S1 and S2a.

### ▪ *Pharmaceuticals and anthropogenic markers*

Bezafibrate (purity  $\geq 98\%$ ), caffeine ( $\geq 98\%$ ), carbamazepine ( $\geq 99\%$ ), cyclophosphamide ( $\geq 97\%$ ), fluoxetine ( $\geq 98\%$ ), gemfibrozil ( $\geq 98\%$ ), indomethacin ( $\geq 99.9\%$ ), sucralose ( $\geq 98\%$ ), sulfamethoxazole ( $\geq 99.9\%$ ), trimethoprim ( $\geq 99.5\%$ ) and venlafaxine ( $\geq 98\%$ ) were purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Isotope-labeled internal standards (IS) venlafaxine-d<sub>6</sub> (≥ 98%) was obtained from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). Fluoxetine-d<sub>5</sub> (≥ 98%) and sucralose-d<sub>6</sub> (≥ 95.2%) were purchased from Toronto Research Chemicals Inc. (North York, ON, Canada). Caffeine-<sup>13</sup>C<sub>3</sub> (≥ 99%) was purchased from Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Andover, MA, U.S.A.). Additional details on surrogate and injection internal standards and analytical details are available in SI Tables S1 and S2b.

- ***Hormones***

Androstene-dione (purity ≥ 98%), estradiol (≥ 97%) levonorgestrel (≥ 98%), medroxyprogesterone (≥ 98.4%), mestranol (≥ 98%), norethindrone (≥ 99.5%), progesterone (≥ 99.9%) and testosterone (≥ 98%) were purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA), while altrenogest (≥ 98%) was purchased from Santa Cruz Biotechnology (Dallas, TX, USA). Isotope-labeled internal standards (IS) androxtene-dione-d<sub>3</sub> (≥ 98%) was purchased from Toronto Research Chemicals Inc. (North York, ON, Canada). Estradiol-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (≥ 98%) and progesterone-d<sub>9</sub> (≥ 98%) were purchased from Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Andover, MA, U.S.A.). More details on surrogate and injection internal standards and analytical details are available in SI Tables S1 and S2b.

- ***PFASs***

Native standards of perfluoroalkyl acids, including perfluorobutanoic acid (PFBA), perfluoropentanoic acid (PFPeA), perfluorohexanoic acid (PFHxA), perfluoroheptanoic acid (PFHpA), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluoroundecanoic acid (PFUnA), perfluorododecanoic acid (PFDoA), perfluorotridecanoic acid (PFTrDA), perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA), perfluorohexadecanoic acid (PFHxDA), potassium perfluorobutane sulfonate (PFBS), sodium perfluoropentane sulfonate (PFPeS), sodium perfluorohexane sulfonate (PFHxS), sodium perfluoroheptane sulfonate (PFHpS), sodium perfluorooctane sulfonate (PFOS), sodium perfluorononane sulfonate

(PFNS), sodium perfluorodecane sulfonate (PFDS), and sodium perfluorododecane sulfonate (PFDoS), were acquired from Wellington Laboratories, Inc. (Guelph, ON, Canada) as PFAC-MXC mixture (2000 ng mL<sup>-1</sup> in methanol as compound or salt) with chemical purities >98%. Other native PFASs including sodium perfluoropropane sulfonate (PFPrS), potassium perfluoro-4-ethylcyclohexane sulfonate (PFECHS), perfluorobutane sulfonamide (FBSA), perfluorohexane sulfonamide (FHxSA), perfluorooctane sulfonamide (FOSA) and N-alkylated derivatives (MeFOSA, EtFOSA), perfluorooctane sulfonamido acetic acid (FOSAA) and N-alkylated derivatives (MeFOSAA, EtFOSAA), sodium n:2 fluorotelomer sulfonates (4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS, and 10:2 FTS), 3-perfluoropentyl propanoic acid (5:3 acid), 3-perfluoroheptyl propanoic acid (7:3 acid), potassium 9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane sulfonate (6:2 Cl-PFESA), potassium 11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane sulfonate (8:2 Cl-PFESA), sodium dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate (ADONA), perfluorohexane sulfonamidoalkyl amine (N-AP-FHxSA), perfluorohexane sulfonamidoalkyl ammonium (N-TAmP-FHxSA), and 6:2 fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaine (6:2 FTAB), were also acquired from Wellington Laboratories, Inc. (Guelph, ON, Canada) as individual solutions in methanol or isopropanol (50000 ng mL<sup>-1</sup> as compound or salt). Isotope labelled internal standards (<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFBA, <sup>13</sup>C<sub>5</sub>-PFPeA, <sup>13</sup>C<sub>5</sub>-PFHxA, <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFHpA, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFOA, <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOA, <sup>13</sup>C<sub>9</sub>-PFNA, <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PFDA, <sup>13</sup>C<sub>7</sub>-PFUnA, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFDoA, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFTeDA, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFHxDA, <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-PFBS, <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-PFHxS, <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS, <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOS, <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-FOSA, d<sub>3</sub>-MeFOSA, d<sub>5</sub>-EtFOSA, d<sub>3</sub>-MeFOSAA, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-6:2-FtS, and <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-8:2-FtS) were acquired from Wellington Laboratories, Inc. (Guelph, ON, Canada) with chemical purities >98% and isotopic purities ≥98% per <sup>2</sup>H or ≥99% per <sup>13</sup>C. Perfluorooctane amidoalkyl ammonium salt (PFOAAmS), obtained from the Beijing Surfactant Institute (Peking, China) was used for internal standard correction of AFFF-derived PFASs analyzed in positive mode. More details on surrogate and injection internal standards and other chemicals, solvents and materials are detailed in Supporting Information (SI Tables S1 and S2c).

## **Text S2. Solvents and materials**

LC-MS grade solvents, including HPLC-water, HPLC-water containing 0.1% formic acid (FA), methanol (MeOH), dichloromethane (DCM) and acetonitrile (ACN) were obtained from Fisher Scientific (Whitby, ON, Canada). Potassium hydroxide (purity  $\geq 85\%$ ), hydrochloric acid (purity 37%), pyriothione sodium salt (purity  $\geq 96\%$ ), ammonium acetate for HPLC ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ; purity  $\geq 98\%$ ), ammonium fluoride ( $\text{NH}_4\text{F}$ , purity  $\geq 98\%$ ), ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25–30% in water), and formic acid ( $\text{HCOOH}$ , purity  $\geq 95\%$ ) were from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, U.S.A.). The 9-fluorenylmethyl chloroformate (FMOC-Cl; purity  $\geq 98.0\%$ ) was from Fisher Scientific (Alfa Aesar). Sodium citrate dibasic sesquihydrate (citrate; purity  $\geq 99.0\%$ ) and sodium tetraborate decahydrate (borate; purity  $\geq 99.5\%$ ) were acquired from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, U.S.A.). Nitrogen ( $\text{N}_2$ ) (purity 99.998%) was from MEGS Inc. (St-Laurent, Quebec, Canada). HyperSep Retain PEP cartridges (200 mg/6 mL) for solid-phase extraction of derivatized glyphosate and AMPA were obtained from Thermo Scientific (Waltham, MA, U.S.A.). Advantec glass fiber filters (GF-75, 0.3  $\mu\text{m}$ , 47 mm diameter) were from the Sterlitech Corporation (Kent, WA, U.S.A.). Strata-X-AW cartridges (200 mg/6 mL) for solid-phase extraction of other compounds were obtained from Phenomenex (Torrance, CA, U.S.A.).

## **Text S3. Study site and sampling details**

The St. Lawrence is one of the major rivers in North America, with a drainage area of 1.3 million  $\text{km}^2$ . It flows northeastward over 1200 km from its source at the outflow of Lake Ontario to the estuary mouth near Pointe-des-Monts, Quebec. On its course toward its mouth it is joined by some major tributaries including the Ottawa and St. Maurice rivers in the fluvial section, and the Saguenay River in the estuarine section. The fluvial corridor precedes the middle estuary—the latter starting at the tip of l'Île d'Orléans. The middle estuary is characterized by a sharp gradient of physicochemical parameters, including a well-developed turbidity maximum extending *circa* 100 km between Orléans Island and Ile aux Coudres (Conseil du Saint-Laurent 2017). In the

maximum turbidity zone, salinity increases from 0 psu to 18 psu while suspended particulate matter can reach up to 200-400 mg L<sup>-1</sup> in the Cap Tourmente sector. In the polyhaline area (Baie-Saint-Paul - Tadoussac), surface salinity varies between 18 psu and 25 psu, while inflows from the maritime estuary lead to higher salinities near the bottom (Conseil du Saint-Laurent, 2017). After the Saguenay Fjord inflows, surface salinity increases gradually to 32 psu to the gulf, starting at Pointe-des-Monts.

The two sampling campaigns were organized by the *Réseau Québec Maritime* (RQM) with their flagship project *Odyssée Saint-Laurent* (OSL). The *Mission Océanographique Hivernale 2019* (MOH 2019) and *2020* (MOH 2020) were conducted during the winters of 2019 (February 1-16) and 2020 (February 28 - March 15), respectively. Both missions were conducted onboard the research vessel *CCGS Amundsen*, the Canadian Coast Guard research icebreaker. The *MOH 2019* investigated subsurface water samples between Québec City and La Martre (P01 to P06 and P09 to P12, **Fig. 1**) for a preliminary survey of emerging contaminants. The *MOH 2020* investigated a more extensive area from Québec City to the Cabot Strait (P01 to P15 except P11, G26, and G23, **Fig. 1**). In addition to subsurface samples, water samples were collected at multiple depths at almost each site of the *MOH 2020* (**Fig. 1**).

Sampling bottles were previously washed at the analytical laboratory facilities twice with distilled water, a 50:50 methanol:HPLC-water mixture, and HPLC-water and left to dry overnight under a fume hood. Amber glass bottles were added with 70 mg of sodium pyriithione (omadine sodium salt) as an antimicrobial preservation agent, following US EPA procedures (Steven et al. 2015). At each station, amber glass bottles (1 L each) and high-density polyethylene bottles (HDPE, 0.5 L) were filled with the CTD-Rosette (a set of 24 *Niskin-GoFlow* bottles of 12 L each, hung up on a metallic structure with conductivity, temperature, depth, dissolved oxygen and fluorescence sensors). Pressure, pH, irradiance, nitrate and turbidity were also monitored. Upon sample collection on the icebreaker vessel, bottles were kept onboard at 4 °C in a cold room. Additional information on sampling locations and water ancillary parameters is provided in SI (SI **Tables S3** and **S4**).

#### Text S4. Analysis methods and quality control

Surrogate internal standards (IS<sub>surrog</sub>) were spiked to pre-filtered water samples (1L) prior the start of SPE extraction at concentrations of 5 ng L<sup>-1</sup> for MPFAS, 30 ng L<sup>-1</sup> for atrazine-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>, 100 ng L<sup>-1</sup> for caffeine-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>, metolachlor-ESA-d<sub>6</sub>, and sucralose-d<sub>6</sub>, and 20 ng L<sup>-1</sup> for other surrogate internal standards (see also SI **Table S1** for details). Sample concentration was performed by automated off-line solid-phase extraction (Dionex Autotrace 280, Thermo Scientific), using Strata X-AW SPE cartridges (200 mg/6 mL). The cartridges were conditioned with 0.2% NH<sub>4</sub>OH in MeOH (2 x 4 mL) and HPLC water (2 x 4 mL). After sample loading, bottles were rinsed with 4 x 5 mL of mineral water and the rinse fraction was loaded onto the SPE cartridges. Cartridges were rinsed with 4 mL of HPLC water and dried for 30 minutes (Autotrace, N<sub>2</sub> stream). Analytes were eluted with 0.2% NH<sub>4</sub>OH in MeOH (2 x 4 mL). Injection internal standards (IS<sub>inj</sub>) were spiked to the organic eluates and samples were evaporated to 500 µL.

For the analysis of PFASs (method #1), 120 µL of the organic extract was introduced in a 250 µL polypropylene LC-MS vial along with 30 µL of HPLC water; the injection volume was 20 µL. For the analysis of other contaminants (method #2), the organic extracts were evaporated to dryness and then reconstituted in 250 µL of 80:20 (v/v) HPLC water:MeOH. Following ultrasonication, brief vortexing and centrifugation, 200 µL of the extracts were transferred in a 250 µL polypropylene LC-MS vial; the injection volume was 50 µL.

The chromatographic column was a Thermo Hypersil Gold C18 (100 x 2.1 mm, particle size 1.9 µm), thermostated at either 40 °C (method #1) or 50 °C (method #2). UHPLC mobile phases were 0.1% formic acid in HPLC water and 0.1% formic acid in acetonitrile for method #1, and 0.1 mM ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F) in HPLC water and 0.1 mM NH<sub>4</sub>F in methanol for method #2. Further details on the LC-MS methods are provided in SI (**Tables S7 and S8**).

The analytical method for glyphosate and AMPA was adapted from a previous study (Montiel-León et al. 2019). An 80-mL aliquot of the water samples, calibration curve levels, and quality controls was filtered on a 0.20 µm regenerated cellulose membrane (Thermo Scientific, Waltham, MA, U.S.A.) and the filtrate was retrieved in

125-mL bottles. 5 mL of a 150 mM solution of sodium citrate in HPLC water and 5 mL of a 150 mM solution of borate buffer in HPLC water were added to the filtrates. After a 5-min wait time, 1 mL of KOH 1M was added along with 5 mL of 9-fluorenylmethyl chloroformate (FMOC-Cl, 3 mg mL<sup>-1</sup> in acetonitrile). Samples were placed at 65 °C in an oven with stirring system (200 rpm) for an hour. The samples were left to cool at room temperature, and 1920 µL of HCl 2M were added to quench the derivatization reaction. Samples were filtered onto a 0.20 µm RC membrane and 50 mL of HPLC water were added prior off-line SPE on a manifold. Thermo HyperSep Retain PEP cartridges (hydrophilic-lipophilic balance selectivity) were rinsed with 5 mL of methanol twice and then with 5 mL of 0.1% FA in H<sub>2</sub>O + twice. Samples were passed through the cartridges and bottles were rinsed twice with 5 mL of 0.1% FA in H<sub>2</sub>O and the rinse fraction was transferred to the cartridges. The cartridges were first dried and 3 mL of dichloromethane were then added to wash unreacted FMOC residue. Following a second drying step, the derivatized analytes were eluted using 3 x 3 mL of methanol. Samples were evaporated to 100 µL and 1.4 mL of 0.1% FA in H<sub>2</sub>O were added. Samples were then submitted to UHPLC-HRMS analysis (Q-Exactive Orbitrap, Thermo Scientific, Waltham, MA, U.S.A.). A Thermo HyperSep Retain PEP on-line SPE column (20 x 2.1 mm) was used for large volume pre-concentration (1 mL injection volume), and analyte separation was performed using a Thermo Hypersil Gold C18 column (50 × 2.1 mm; 1.9 µm).

For the SPM analysis, the filters were introduced in 50-mL PP tubes and spiked with 150 µL of an IS<sub>surrog</sub> mixture solution (10 ng mL<sup>-1</sup> for PFAS internal standards and 20-50 ng mL<sup>-1</sup> for those of other compounds). In the first extraction cycle, 10 mL of 0.1% NH<sub>4</sub>OH in MeOH were added and the samples were submitted to high-speed vortexing (0.5 min), ultrasonication (20 min), centrifugation (5000 rpm, 5 min), and transfer of the organic solvent into a clean tube. The second extraction cycle proceeded likewise, while the third extraction cycle introduced 10 mL of 50 mM ammonium acetate in methanol (Munoz et al. 2018). The combined organic extracts were evaporated to <500 µL and diluted with 12 mL of HPLC-water before SPE loading onto Strata X-AW cartridges mounted on a manifold. Following sample loading and drying of the cartridges, analytes were eluted with 0.2% NH<sub>4</sub>OH in MeOH (2 x 4 mL). Performance internal standards were spiked to the organic eluates (150 µL of an IS<sub>inj</sub> mix containing MPFAC-C-IS at 10

ng mL<sup>-1</sup> and other injection internal standards at 20-50 ng mL<sup>-1</sup>), and samples were evaporated to 300 µL. SPM extracts for PFAS analysis were analyzed with a final medium of 80:20 MeOH:water (20 µL injection volume) using LC-HRMS method #1 (SI **Table S7**), while SPM extracts for other compounds were analyzed with a final medium of 20:80 MeOH:water (30 µL injection volume) using LC-HRMS method #2. Analysis of PFASs separately from other contaminants is based on the fact that a high organic solvent percentage is necessary to ensure the stability of long-chain PFASs that would otherwise be gradually lost through sorption onto the LC-MS vial (Martin et al. 2019)

In addition to field blanks, other quality controls were performed along the analysis. Blanks for water and SPM samples were spiked with surrogate internal standards and prepared in the same way as field samples. Most targeted analytes were not detected in blanks. Apart from caffeine ( $0.9 \pm 0.2$  ng L<sup>-1</sup>, mean blank of water samples ( $n=10$ )), other detected compounds were present at much lower concentrations in blanks, such as atrazine (0.014 ng L<sup>-1</sup>), ATZ-OH (0.013 ng L<sup>-1</sup>), (S)-metolachlor (0.010 ng L<sup>-1</sup>), and PFASs (blank range: 0.002(FBSA) - 0.13(PFNA) ng L<sup>-1</sup>). DEET was excluded from the quantitative method due to variable presence in procedural blanks ( $1.7 \pm 1.2$  ng L<sup>-1</sup>) which may also reflect isomer interferences (Merel et al. 2015). PFBA was present at relatively higher levels than other PFASs in method blanks ( $0.20 \pm 0.19$  ng L<sup>-1</sup>); it was not retained in the final quantitative method due to low recoveries (Chen et al. 2020).

Criteria for the identification of targeted analytes in field samples were adapted from the literature for high-resolution mass spectrometry (Kaboré et al. 2018; Schymanski et al. 2014). Ion chromatograms of Full Scan UHPLC-HRMS data were extracted using Xcalibur 3.0 software with an exact mass accuracy window set at  $\pm 10$  ppm, and retention times were compared to authentic standards. For higher identification confidence, MS/MS spectra were also generated using the parallel reaction monitoring (PRM) mode of the Q-Exactive Orbitrap (SI **Fig. S4**).

Linear regressions had determination coefficients typically higher than 0.9950 (see also SI **Tables S11-S12** for compound-specific R<sup>2</sup>). Continued calibration verification (CCV) standards were run after every 10-15 injections along the LC-MS



batch sequences. The accuracy of CCV standards was within the set acceptance range (70-130%); an illustration is provided in the SI (quality control charts, **Fig. S5**).

Method limits of detection (MDL) were determined according to the following procedure. When analytes were detected in procedural blanks, the MDL was derived from the standard deviation of the calculated concentration of (n) blanks, multiplied by the student's t value corresponding to (n-1) degrees of freedom (Muir et al. 2006)(Muir & Sverko 2006). Otherwise, the MDL was assigned based on the signal height of the lowest possible calibration level (MDL extrapolated for a signal height set at 1E4; Kaboré et al. 2018) or set at the concentration value of the first calibration level yielding a detectable signal.

Whole-method accuracy for the water and SPM procedures was evaluated using matrix spikes ( $n = 3$  per matrix type), which involved addition of certified standards and  $IS_{\text{surrog}}$  to surface seawater and sediment (surrogate for SPM matrix) prior extraction and analysis. Indomethacin was flagged with a slightly biased-high accuracy in surface water matrix ( $133 \pm 7$  %), while all other targeted compounds were within the 70-130% acceptance range set by EPA methods (Steven et al. 2015). Whole-method accuracy in spiked surface water was in the range of 85-130% for pesticides, 75-133% for pharmaceuticals, steroid hormones, and other anthropogenic markers, and 89-129% for PFASs (SI **Table S11**). Whole-method precision (RSD%) averaged 4.3% for pesticides (range: 1-9%), 5.3% for pharmaceuticals, steroid hormones, and other anthropogenic markers (range: 1-11%), and 4.8% for PFASs (range: 1-17%) (SI **Table S11**). In sediment, whole-method accuracy ranged between 78.6% and 117% across all compounds and whole-method precision between 0.2% and 12.9% (SI **Table S12**). Quality control charts of  $IS_{\text{surrog}}$  recoveries are illustrated in SI for ATZ- $^{13}\text{C}_3$ , (S)-metolachlor- $\text{d}_6$ ,  $^{13}\text{C}_8$ -PFOA, and  $^{13}\text{C}_8$ -PFOS in field-collected surface waters and SPM samples (SI **Fig. S6-S7**).

Separate sets of experiments were conducted to evaluate the absolute extraction efficiency of the method without IS corrective measures. The absolute extraction efficiency was evaluated based on matrix samples spiked before extraction with certified standards vs. reference samples spiked before LC-MS analysis (Mejia-Avendaño et al.

2017). In fortified surface water (SI **Table S11**), absolute extraction efficiencies were between 50–130% with some exceptions (indomethacin: 131%; sucralose: 38%; C13-C14 PFCA: 45-49%; EtFOSA: 43%). These compounds still generally displayed suitable whole-method accuracies with efficient compensation of surrogate internal standards, as discussed earlier. In fortified sediment (SI **Table S12**), absolute extraction efficiencies were between 50-130% without exceptions (range: 73-101% for pesticides, 56-107% for pharmaceuticals, steroid hormones, and other anthropogenic markers, and 55-103% for PFASs).

### **Text S5. Construction of matrix-matched calibration curves and other matrix spikes**

Matrix-matched calibration curves for water samples were constructed by spiking a St. Lawrence surface water matrix from the Matane area (P10) with increasing levels of certified analytes (surrogate internal standards spiked at the same concentration as field samples). Inverse-weighted linear regression lines were constructed on up to 11 calibration levels, adjusted according to expected concentration level between different classes of analytes. PFAS were spiked at levels between 0.01-5 ng L<sup>-1</sup>, while most pesticides, pharmaceuticals, and other anthropogenic markers were spiked between 0.05 and 25 ng L<sup>-1</sup>. Calibration curves for atrazine, metolachlor-ESA, caffeine, and sucralose were extended to higher concentration levels (up to 50 ng L<sup>-1</sup>, 100 ng L<sup>-1</sup>, 250 ng L<sup>-1</sup>, and 300 ng L<sup>-1</sup>, respectively). Calibration curve levels were extracted using the same procedure as field samples (automated off-line SPE).

Accuracy controls were prepared in surface seawater by adding native analytes at an intermediate level (PFAS: 2 ng L<sup>-1</sup>; other contaminants: 10 ng L<sup>-1</sup> except ATZ, METO-ESA, CAF, and SUCRA: 20, 40, 100, and 120 ng L<sup>-1</sup>, respectively); surrogates IS were spiked at the same level as the field samples. Accuracy was evaluated as per the quantified concentration in these samples, compared to the expected (theoretical) concentration.

For glyphosate and AMPA (analysed separately using a derivatization procedure), an 8-point based calibration curve was constructed in surface water from the St.

Lawrence marine Estuary. Matrix-matched calibration levels spanned between 0.1 and 100 ng L<sup>-1</sup> (IS added at 50 ng L<sup>-1</sup>).

Calibration curves for SPM samples were constructed by spikes to a sediment matrix (collected in the St. Lawrence at Saint-Romuald, Lévis). Calibration levels were added with 100 mg of sediment and spiked with certified analytes and surrogate internal standards. After a 1h wait time, the calibration curve and accuracy samples were submitted to solvent extractions in the same way as field samples.

### **Text S6. Assessment of extraction efficiency**

The sample preparation procedure for water and SPM samples was evaluated for its absolute extraction efficiency, adapted from a previously described procedure.<sup>1</sup>

Surface water or sediment (surrogate for SPM) samples from the St. Lawrence were spiked with certified analytes either before ( $n = 3$ ) or after sample preparation, and the extraction efficiency was calculated as follows:

$$\text{Extraction efficiency (\%)} = 100 * \frac{\textit{Before} - \textit{Blank}}{\textit{After} - \textit{Blank}}$$

Where *Before* refers to the certified analyte response in the sample spiked before extraction, *After* is the certified analyte response in the sample spiked after sample preparation, and *Blank* is the certified analyte response in the non-spiked matrix-matched sample.

---

<sup>1</sup> Mejia-Avenidaño, S., Munoz, G., Sauv e, S., & Liu, J. (2017). Assessment of the influence of soil characteristics and hydrocarbon fuel cocontamination on the solvent extraction of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. *Analytical Chemistry*, 89(4), 2539-2546.

### **Text S7. Environmental parameters of the *MOH 2019* and *2020*.**

Surface water temperatures ranged between -0.94 and 0.66 °C for the *MOH 2019*, while milder temperatures were reported for the *MOH 2020* (between 0.09 and 0.90 °C) (SI Tables S3-S4). Air temperatures for winter 2019 and 2020 averaged -8.7 and -6.5 °C, respectively (SI Table S5). During the *Amundsen* expeditions, the ice cover was evaluated at each site and rated between 0-10 (SI Table S6); ice cover was typically more developed for the winter 2019 expedition (see also SI Fig. S3). Surface water salinity varied between 0 and 28 psu in the middle estuary, with limited variations in the downstream sections (28-30 psu and 30-32 psu in the maritime estuary and gulf, respectively).

The presence of stratified water layers in the St. Lawrence estuary and gulf was confirmed by the CTD-Rosette sensor suite (SI Fig. S14). The temperature, which was stable around -1 °C until 50 m, increased fast afterwards to reach *ca.* 5 °C at 150 m. Salinity followed a similar pattern: a noticeable rise from 29 psu to 34 psu between 0 and 150 m and negligible variations at further depths (34-34.5 psu, reflecting the marine seawater layer). Oxygen was higher near the surface (~350 µmol/kg) and decreased linearly between 50-150 m with limited variations at greater depths (~50-100 µmol/kg). The photosynthetically active radiation (PSAR, i.e., the proportion of light available for photosynthesis) and colored dissolved organic matter (CDOM) decreased on par between 0 and 50 m and then showed stable values down to 300 m. Overall, this places the interface between the mixed surface layer and deep seawater layer at around 50-100 m as would be expected for the SLEG during winter conditions (Galbraith 2006; Galbraith et al. 2017; Gilbert et al. 2005).

# TABLES

**Table S1.** Details on surrogate and injection internal standards.

| Class   | Internal standards   | Exact $m/z$                        |           |
|---|--|------------------------------------|-----------|
| <b>Pesticides</b>   |  |                                    |           |
| Surrogate internal standards  | ATZ- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                                | 219.11167                          |           |
|   | ATZ-OH-d <sub>3</sub>  | 203.16688                          |           |
|   | CLOT-d <sub>3</sub>  | 253.01918                          |           |
|   | DEET-d <sub>10</sub>   | 202.20161                          |           |
|   | DIM-d <sub>3</sub>   | 279.10134                          |           |
|   | FIPRO- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> <sup>15</sup> N <sub>2</sub> | 438.93166                          |           |
|   | LIN-d <sub>6</sub>   | 255.05744                          |           |
|   | M-ESA-d <sub>6</sub>   | 336.17463                          |           |
| METOL-d <sub>6</sub>  | 290.17940  |                                    |           |
| Injection internal standards  | APRID-d <sub>3</sub>   | 226.09333                          |           |
|   | ATZ-d <sub>5</sub>   | 221.11167                          |           |
|   | METOL-d <sub>11</sub>  | 295.21023                          |           |
|   | PROPI-d <sub>7</sub>   | 349.12100                          |           |
| Glyphosate and AMPA analysis  | AMPA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> <sup>15</sup> N <sub>2</sub>  | 338.09574                          |           |
|   | GLY- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> <sup>15</sup> N                | 395.09147                          |           |
| <b>Pharmaceuticals, steroid hormones, and other anthropogenic markers</b> |  |                                    |           |
| Surrogate internal standards  | AND-d <sub>3</sub>   | 290.21117                          |           |
|   | CAF- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                                | 198.09827                          |           |
|   | CBZ-d <sub>10</sub>  | 247.16501                          |           |
|   | E2- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>                                 | 277.20692                          |           |
|   | SUCRA-d <sub>6</sub>   | 401.04384                          |           |
| VEN-d <sub>6</sub>  | 284.24912  |                                    |           |
| Injection internal standards  | FLUOX-d <sub>5</sub>   | 315.17271                          |           |
|   | PROG-d <sub>9</sub>  | 324.28889                          |           |
| <b>PFASs</b>  |  |                                    |           |
| Surrogate internal standards  | PFBA- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>                               | 216.99177                          |           |
|   | PFPeA- <sup>13</sup> C <sub>5</sub>                              | 267.99345                          |           |
|   | PFHxA- <sup>13</sup> C <sub>5</sub>                              | 317.99046                          |           |
|   | PFHpA- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>                              | 366.98249                          |           |
|   | PFOA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>                               | 420.99272                          |           |
|   | PFNA- <sup>13</sup> C <sub>9</sub>                               | 471.99288                          |           |
|   | PFDA- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>                               | 518.97962                          |           |
|   | PFUnA- <sup>13</sup> C <sub>7</sub>                              | 569.97978                          |           |
|   | PFDoA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>                              | 614.95981                          |           |
|   | PFTeDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>                             | 714.95342                          |           |
|   | PFHxDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>                             | 814.94703                          |           |
|   | PFBS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                               | 301.95251                          |           |
|   | PFHxS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                              | 401.94612                          |           |
|   | PFOS- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>                               | 506.95641                          |           |
|   | FOSA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>                               | 505.97249                          |           |
|   | MeFOSA-d <sub>3</sub>  | 514.98013                          |           |
|   | EtFOSA-d <sub>5</sub>  | 531.00830                          |           |
|   | MeFOSAA-d <sub>3</sub>   | 572.98561                          |           |
|   | 6:2-FTS- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>                            | 428.97537                          |           |
|   | 8:2-FTS- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>                            | 528.96898                          |           |
|   | PFOAmS   | 513.10176                          |           |
|   | Injection internal standards                                     | PFOA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> | 414.97258 |
|   |  | PFOS- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> | 502.94308 |

**Table S2.** Details on target analyte names, abbreviation, analyzed ion formula and  $m/z$ , and error ( $\delta$  ppm, absolute value) of experimentally measured  $m/z$ .

**(S2a) Pesticides.**

| Compound                                   | Abbreviation | Ion formula   | Theoretical $m/z$      | $ m/z \delta_{\text{ppm}} $<br>( $n = 5$ ) <sup>a</sup> |
|--|--------------|---|------------------------|---|
| <b>4-CHLORO-2-METHYLPHENOXYACETIC ACID</b> | MCPA         | $[\text{C}_9\text{H}_8\text{ClO}_3]^-$                            | 199.01565              | 4.97  |
| <b>ACETAMIPRID</b>                         | APRID        | $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClN}_4]^+$                      | 223.07450              | NA  |
| <b>AMINOMETHYLPHOSPHONIC ACID</b>          | AMPA         | $[\text{CH}_7\text{PNO}_3\text{-FMOC}]^+$                         | 334.08389              | 0.75  |
| <b>ATRAZINE</b> <sup>a</sup>               | ATZ          | $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_5]^+$                         | 216.10105              | 0.13 <sup>a</sup>                                       |
| <b>BENTAZONE</b>                           | BEN          | $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SN}_2\text{O}_3]^-$             | 239.04849              | 4.68  |
| <b>CHLORANTRANILIPROLE</b>                 | CHLORAN      | $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrCl}_2\text{N}_5\text{O}_2]^+$ | 481.97807              | 0.14  |
| <b>CYANAZINE</b>                           | CYA          | $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ClN}_6]^+$                         | 241.09630              | 0.15  |
| <b>DEISOPROPYLATRAZINE</b>                 | DIA          | $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_5\text{Cl}]^+$                     | 174.05410              | 0.56  |
| <b>DIETHYLTOLUAMIDE</b>                    | DEET         | $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NO}]^+$                         | 192.13829              | 0.74  |
| <b>DIMETHENAMID</b>                        | DIM          | $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{SNO}_2\text{Cl}]^+$             | 276.08195              | 0.06  |
| <b>FLUMETSULAM</b>                         | FLUM         | $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{SN}_5\text{O}_2]^+$   | 326.05178              | 0.58  |
| <b>FLUXAPYROXAD</b>                        | FXPX         | $[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{N}_3\text{O}]^+$      | 382.09733              | 0.04  |
| <b>FOMESAFEN</b>                           | FOM          | $[\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{SN}_2\text{O}_6]^-$    | 436.98165              | 4.11  |
| <b>GLYPHOSATE</b>                          | GLY          | $[\text{C}_3\text{H}_9\text{PNO}_3\text{-FMOC}]^+$                | 392.08936              | 0.08  |
| <b>HEXAZINONE</b>                          | HEX          | $[\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2]^+$              | 253.16590              | 0.22  |
| <b>HYDROXYATRAZINE</b>                     | ATZ-OH       | $[\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}]^+$                   | 198.13494              | 0.07  |
| <b>IMAZETHAPYR</b>                         | IMA          | $[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3]^+$              | 290.14992              | 0.11  |
| <b>IMIDACLOPRID</b>                        | IMI          | $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClN}_5\text{O}_2]^+$               | 256.05958              | 0.52  |
| <b>LINURON</b>                             | LIN          | $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]^+$      | 249.01921              | 0.10  |
| <b>METCONAZOLE</b>                         | METCO        | $[\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OCl}]^+$              | 320.15242              | 0.94  |
| <b>METOLACHLOR</b>                         | METOL        | $[\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ClNO}_2]^+$                     | 284.14118              | 1.52  |
| <b>METOLACHLOR ESA</b> <sup>b</sup>        | M-ESA        | $[\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{SNO}_5]^+$ <sup>b</sup>         | 330.13697 <sup>b</sup> | 0.42  |
| <b>METRIBUZIN</b>                          | METRI        | $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{SN}_4\text{O}]^+$                  | 215.09611              | 0.50  |
| <b>PROMETRYN</b>                           | PRO          | $[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{SN}_5]^+$                       | 242.14339              | 1.61  |
| <b>PROPICONAZOLE</b>                       | PROPI        | $[\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2]^+$   | 342.07706              | 0.56  |
| <b>PYRIMETHANIL</b>                        | PYR          | $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$                        | 200.11822              | 0.64  |
| <b>SIMAZINE</b>                            | SIM          | $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5\text{Cl}]^+$                  | 202.08540              | 0.25  |
| <b>TEBUCONAZOLE</b>                        | TEB          | $[\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OCl}]^+$              | 308.15242              | 0.21  |
| <b>THIAMETHOXAM</b>                        | THIAM        | $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClN}_5\text{O}_3\text{S}]^+$       | 292.02656              | 1.50  |

<sup>a</sup>  $n = 75$  for ATZ to evaluate the exact mass accuracy for a large number of samples.

<sup>b</sup> Metolachlor-ESA was also detectable in negative ionization mode ( $[\text{M-H}]^-$ );  $m/z$  328.12187).

**Table S2.** Details on target analyte names, abbreviation, analyzed ion formula and  $m/z$ , and error ( $\delta$  ppm, absolute value) of experimentally measured  $m/z$ .

**(S2b) Pharmaceuticals, hormones and other anthropogenic markers.**

| Compound            | Abbreviation | Ion formula  | Theoretical $m/z$ | $ m/z \delta_{\text{ppm}} $<br>( $n = 5$ ) <sup>a</sup> |
|---------------------|--------------|--|-------------------|---|
| ALTRENOGEST         | ALT          | $[\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2]^+$                 | 311.20056         | 0.33  |
| ANDROSTENE-DIONE    | AND          | $[\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_2]^+$                 | 287.20056         | 1.05  |
| BEZAFIBRATE         | BEZ          | $[\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ClNO}_4]^+$              | 362.11536         | 0.38  |
| CAFFEINE            | CAF          | $[\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2]^+$             | 195.08765         | 0.01 <sup>a</sup>                                       |
| CARBAMAZEPINE       | CBZ          | $[\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}]^+$         | 237.10224         | 0.56  |
| CYCLOPHOSPHAMIDE    | CYCLO        | $[\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{PN}_2\text{O}_2]^+$ | 261.03210         | 0.59  |
| ESTRADIOL           | E2           | $[\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2]^-$                 | 271.16926         | 0.66  |
| FLUOXETINE          | FLUOX        | $[\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NOF}_3]^+$               | 310.14133         | 0.08  |
| GEMFIBROZIL         | GEM          | $[\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3]^-$                 | 249.14852         | 5.16  |
| INDOMETHACIN        | INDO         | $[\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Cl}]^+$       | 358.08406         | 0.74  |
| LEVONORGESTREL      | LEVO         | $[\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_2]^+$                 | 313.21621         | 0.23  |
| MEDROXYPROGESTERONE | MPROG        | $[\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{O}_3]^+$                 | 345.24242         | 0.71  |
| MESTRANOL           | MEST         | $[\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2]^+$                 | 311.20056         | 0.33  |
| NORETHINDRONE       | NOR          | $[\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_2]^+$                 | 299.20056         | 0.14  |
| PROGESTERONE        | PROG         | $[\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_2]^+$                 | 315.23186         | 0.22  |
| SUCRALOSE           | SUCRA        | $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{O}_8]^-$      | 395.00618         | 4.72  |
| SULFAMETHOXAZOLE    | SULFA        | $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{SN}_3\text{O}_3]^+$      | 254.05939         | 0.31  |
| TESTOSTERONE        | TES          | $[\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_2]^+$                 | 289.21621         | 0.23  |
| TRIMETHOPRIM        | TRIM         | $[\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2]^+$       | 291.14517         | 0.45  |
| VENLAFAXINE         | VEN          | $[\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{NO}_2]^+$                | 278.21146         | 0.04  |

<sup>a</sup>  $n = 75$  for CAF to evaluate the exact mass accuracy for a large number of samples

**Table S2.** Details on target analyte names, abbreviation, analyzed ion formula and  $m/z$ , and error ( $\delta$  ppm, absolute value) of experimentally measured  $m/z$ .

**(S2c) PFASs.**

| Class          | Compound  | Ion formula  | Theoretical $m/z$ | $ m/z \delta_{\text{ppm}} $ ( $n = 5$ ) <sup>a</sup> |
|----------------|---|--|-------------------|--|
| PFCAs          | PFBA  | [C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                   | 212.97810         | 6.16   |
|                | PFPeA   | [C <sub>5</sub> F <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                   | 262.97491         | 6.95   |
|                | PFHxA   | [C <sub>6</sub> F <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                  | 312.97172         | 5.99   |
|                | PFHpA   | [C <sub>7</sub> F <sub>13</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                  | 362.96852         | 5.23   |
|                | PFOA  | [C <sub>8</sub> F <sub>13</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                  | 412.96533         | 4.48   |
|                | PFNA  | [C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                  | 462.96214         | 4.06   |
|                | PFDA  | [C <sub>10</sub> F <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 512.95894         | 2.54   |
|                | PFUnA   | [C <sub>11</sub> F <sub>21</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 562.95575         | 2.34   |
|                | PFDoA   | [C <sub>12</sub> F <sub>23</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 612.95255         | 2.71   |
|                | PFTTrDA   | [C <sub>13</sub> F <sub>25</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 662.94936         | 2.97   |
|                | PFTeDA  | [C <sub>14</sub> F <sub>27</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 712.94617         | 3.18   |
|                | PFHxDA  | [C <sub>16</sub> F <sub>31</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 812.93978         | 3.28   |
| PFASs          | PFPrS   | [C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                  | 248.94509         | 6.78   |
|                | PFBS  | [C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                  | 298.94189         | 6.17   |
|                | PFPeS   | [C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 348.93870         | 4.98   |
|                | PFHxS   | [C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 398.93551         | 3.99   |
|                | PFHpS   | [C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 448.93231         | 3.31   |
|                | PFOS  | [C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 498.92912         | 0.45 <sup>a</sup>                                    |
|                | PFNS  | [C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 548.92593         | 3.02   |
|                | PFDS  | [C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                | 598.92273         | 3.24   |
| PFDoS          | [C <sub>12</sub> F <sub>25</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> | 698.91635  | 2.89              |  |
| ECF precursors | FBSA  | [C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> NH] <sup>-</sup>                                | 297.95788         | 5.93   |
|                | FHxSA   | [C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>2</sub> NH] <sup>-</sup>                               | 397.95149         | 3.27   |
|                | FOSA  | [C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH] <sup>-</sup>                               | 497.94510         | 3.74   |
|                | MeFOSA  | [C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                 | 511.96075         | 3.56   |
|                | EtFOSA  | [C <sub>10</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>                | 525.97641         | 3.70   |
|                | FOSAA   | [C <sub>10</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                | 555.95113         | 2.27   |
|                | MeFOSAA   | [C <sub>11</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>4</sub> NH <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>                | 569.96790         | 0.85   |
|                | EtFOSAA   | [C <sub>12</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>4</sub> NH <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>                | 583.98243         | 2.69   |
|                | N-AP-FHxSA  | [C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> F <sub>13</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 485.05629         | 0.12   |
|                | N-TAmP-FHxSA  | [C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> F <sub>13</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 499.07194         | 0.26   |
| Fluorotelomers | 5:3 acid  | [C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                   | 341.00302         | 3.71   |
|                | 7:3 acid  | [C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> F <sub>15</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                  | 440.99663         | 2.93   |
|                | 4:2 FTSA  | [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                   | 326.97320         | 5.99   |
|                | 6:2 FTSA  | [C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                  | 426.96681         | 4.40   |
|                | 8:2 FTSA  | [C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                 | 526.96042         | 3.18   |
|                | 10:2 FTSA   | [C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                 | 626.95403         | 3.05   |
|                | 6:2 FTAB  | [C <sub>15</sub> F <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> | 571.09307         | 0.18   |
| Other PFASs    | PFECHS  | [C <sub>8</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 460.93231         | 3.92   |
|                | ADONA   | [C <sub>7</sub> HF <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 376.96777         | 4.99   |
|                | 6:2 Cl-PFESA  | [C <sub>8</sub> F <sub>16</sub> SO <sub>4</sub> Cl] <sup>-</sup>                               | 530.89448         | 2.54   |
|                | 8:2 Cl-PFESA  | [C <sub>10</sub> F <sub>20</sub> SO <sub>4</sub> Cl] <sup>-</sup>                              | 630.88810         | 3.01   |

<sup>a</sup>  $n = 75$  for PFOS to evaluate the exact mass accuracy for a large number of samples.



**Table S3.** Geographical location, sampling date and time, and physicochemical characteristics of subsurface water samples collected during the *MOH 2019*.

| Station code | Station name             | Date          | Time (EST) | Latitude    | Longitude   | Sample depth (m) | Surface water temperature (°C) | Surface water salinity (psu) |
|--------------|--------------------------|---------------|------------|-------------|-------------|------------------|--------------------------------|------------------------------|
| P01          | Québec City              | 03-feb-2019   | 06:54      | 46°49.870 N | 71°10.967 W | Surface*         | 0.69                           | 0                            |
| P02          | Ile d'Orléans            | 03-feb-2019   | 10:31      | 47°02.667 N | 70°45.223 W | Surface          | 0.66                           | 0                            |
| P03          | Baie St-Paul             | 03-feb-2019   | 15:36      | 47°18.125 N | 70°31.992 W | Surface          | 0.08                           | 21.5                         |
| P04          | Charlevoix<br>Kamouraska | / 04-feb-2019 | 05:59      | 47°44.964 N | 69°53.253 W | Surface          | -0.27                          | 22.9                         |
| P05          | Charlevoix<br>Cacouna    | / 04-feb-2019 | 08:49      | 47°56.770 N | 69°45.639 W | Surface          | -0.09                          | 23.3                         |
| P06          | Tadoussac                | 04-feb-2019   | 14:44      | 48°09.812 N | 69°29.424 W | Surface          | -0.94                          | 31.0                         |
| P09          | Rimouski                 | 12-feb-2019   | 19:13      | 48°40.626 N | 68°35.504 W | Surface          | -0.71                          | 28.7                         |
| P10          | Matane                   | 05-feb-2019   | 11:42      | 48°59.552 N | 67°38.313 W | Surface          | -0.71                          | 29.3                         |
| P11          | Les Méchins              | 06-feb-2019   | 16:42      | 49°09.467 N | 67°10.182 W | Surface          | -0.86                          | 31.7                         |
| P12          | La Martre                | 07-feb-2019   | 06:49      | 49°31.843 N | 66°11.538 W | Surface          | -0.61                          | 28.9                         |

\*Surface: Subsurface water sample, collected at a depth of between 2-3 m.

**Table S4.** Geographical location, sampling date and time, and physicochemical characteristics of water samples collected during the *MOH 2020*.

| Station code | Station name            | Date        | Time (EST) | Latitude   | Longitude  | Sample depth (m)           | Surface water temperature (°C) | Surface water salinity (psu) |
|--------------|-------------------------|-------------|------------|------------|------------|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| P01          | Québec City             | 28-feb-2020 | 12:36      | 46°49.64 N | 71°10.80 W | Surface* / 30              | 0.90                           | 0                            |
| P02          | Ile d'Orléans           | 28-feb-2020 | 17:57      | 47°02.21 N | 70°45.70 W | Surface*                   | 0.63                           | 0.3                          |
| P03          | Baie-Saint-Paul         | 29-feb-2020 | 11:14      | 47°18.68 N | 70°31.28 W | Surface*                   | 0.00                           | 16.0                         |
| P04          | Charlevoix / Kamouraska | 29-feb-2020 | 17:31      | 47°44.45 N | 69°53.77 W | Surface* / 100             | 0.18                           | 22.5                         |
| P05          | Charlevoix / Cacouna    | 01-mar-2020 | 11:38      | 47°54.73 N | 69°46.96 W | Surface* / 100             | 0.08                           | 26.0                         |
| P06          | Tadoussac               | 01-mar-2020 | 16:09      | 48°10.58 N | 69°29.29 W | Surface* / 100 / 200       | 0.11                           | 28.0                         |
| P07          | Les Escoumins           | 03-mar-2020 | 12:45      | 48°18.62 N | 69°12.66 W | Surface* / 100 / 200       | 0.10                           | 29.0                         |
| P08          | Portneuf-sur-mer        | 03-mar-2020 | 21:05      | 48°30.94 N | 68°55.14 W | Surface* / 100 / 200 / 290 | 0.09                           | 29.0                         |
| P09          | Rimouski                | 05-mar-2020 | 12:22      | 48°40.07 N | 68°34.75 W | Surface* / 100 / 200 / 300 | 0.24                           | 30.0                         |
| P10          | Matane                  | 13-mar-2020 | 20:22      | 49°00.48 N | 67°38.45 W | Surface* / 100 / 200       | 0.43                           | 30.0                         |
| P12          | La Martre               | 07-mar-2020 | 13:39      | 49°30.33 N | 66°11.38 W | Surface* / 100 / 200 / 300 | 0.11                           | 30.0                         |
| P13          | Grande Vallée           | 12-mar-2020 | 10:49      | 49°28.78 N | 65°05.53 W | Surface* / 100 / 200 / 300 | 0.24                           | 30.5                         |
| P14          | Rivière-au-Renard       | 11-mar-2020 | 18:27      | 48°56.62 N | 63°39.36 W | Surface* / 100 / 200 / 300 | 0.19                           | 31.0                         |
| P15          | South of Anticosti      | 08-mar-2020 | 13:15      | 48°47.53 N | 62°46.01 W | Surface* / 100 / 200 / 300 | 0.16                           | 31.5                         |
| G26          | South-East of Anticosti | 09-mar-2020 | 19:38      | 48°28.33 N | 61°23.80 W | Surface* / 100 / 200 / 300 | 0.21                           | 32.0                         |
| G23          | Cabot Strait            | 09-mar-2020 | 10:55      | 48°04.97 N | 60°32.41 W | Surface* / 100 / 200 / 300 | 0.60                           | 31.6                         |

\*Surface: Subsurface water sample, collected at a depth of between 2-3 m.

**Table S5.** Air temperatures during the *MOH 2019* and *2020*.

| <b>Stations</b> | <b>Air temperature of<br/>winter 2019<br/>(°C)</b> | <b>Air temperature of<br/>winter 2020<br/>(°C)</b> |
|-----------------|--|--|
| <b>P01</b>      | -16.1  | -8.8   |
| <b>P02</b>      | -14.4  | -8.2   |
| <b>P03</b>      | -10.0  | -9.8   |
| <b>P04</b>      | -5.3   | -7.5   |
| <b>P05</b>      | -3.8   | -6.8   |
| <b>P06</b>      | -5.2   | -5.3   |
| <b>P07</b>      | n/a*   | -1.8   |
| <b>P08</b>      | n/a*   | -1.6   |
| <b>P09</b>      | -9.7   | -3.3   |
| <b>P10</b>      | -4.5   | -2.6   |
| <b>P11</b>      | -10.9  | -  |
| <b>P12</b>      | -7.4   | -9.7   |
| <b>P13</b>      | n/a*   | -7.5   |
| <b>P14</b>      | n/a*   | -6.2   |
| <b>P15</b>      | n/a*   | -3.9   |
| <b>G26</b>      | n/a*   | -10.0  |
| <b>G23</b>      | n/a*   | -11.5  |

\* Sampling sites not included in the *MOH 2019*.

**Table S6.** Ice cover ratings assigned during the *MOH 2019* and *2020*.

| <b>Stations</b> | <b>Ice cover of winter 2019<br/>(0-10)</b> | <b>Ice cover of winter 2020<br/>(0-10)</b> | <b>Rating<br/>(0-10)</b> |
|-----------------|--|--|--------------------------|
| <b>P01</b>      | 9  | 9  |                          |
| <b>P02</b>      | 4  | 8  |                          |
| <b>P03</b>      | 6  | -  | <1: Open water           |
| <b>P04</b>      | 5  | 1  |                          |
| <b>P05</b>      | 3  | 1  | 1-3: Very open drift     |
| <b>P06</b>      | 0  | -  |                          |
| <b>P07</b>      | n/a*                                       | 2  | 4-6: Open drift          |
| <b>P08</b>      | n/a*                                       | 1  |                          |
| <b>P09</b>      | 2  | 0  | 4-8: Close pack          |
| <b>P10</b>      | 9  | 5  |                          |
| <b>P11</b>      | 9  | -  | 9: Very close pack       |
| <b>P12</b>      | 8  | 6  |                          |
| <b>P13</b>      | n/a*                                       | 9  | 10: Consolidated ice     |
| <b>P14</b>      | n/a*                                       | 9  |                          |
| <b>P15</b>      | n/a*                                       | 9  |                          |
| <b>G26</b>      | n/a*                                       | 2  |                          |
| <b>G23</b>      | n/a*                                       | 0  |                          |

\* Sampling sites not included in the *MOH 2019*.

**Table S7.** LC-HRMS method summary for the analysis of pesticides, pharmaceuticals, anthropogenic markers and steroid hormones.

| <b>Instrument</b>          | Thermo Q-Exactive Orbitrap mass spectrometer<br>Dionex Ultimate 3000 UHPLC chain   |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
|----------------------------|--|------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|----|------|----|
| <b>Ionization</b>          | Heated electrospray ionization source, operated in fast polarity-switching mode  |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| <b>Acquisition mode</b>    | Full Scan MS   |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| <b>Analytical column</b>   | Thermo Hypersil Gold C18 column (100 mm × 2.1 mm; 1.9 μm particle size)  |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| <b>Column Temperature</b>  | 50°C   |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| <b>Mobile Phases</b>       | A: 0.1mM ammonium fluoride in HPLC-water<br>B: 0.1mM ammonium fluoride in HPLC-methanol<br>Flow rate (mL/min) 0.45   |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| <b>Gradient Profile</b>    | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Time (min)</th> <th>% B</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>7.0</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>9.0</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>9.1</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>11.0</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table> | Time (min) | % B | 0.0 | 10 | 7.0 | 100 | 9.0 | 100 | 9.1 | 10 | 11.0 | 10 |
| Time (min)                 | % B  |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| 0.0                        | 10   |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| 7.0                        | 100  |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| 9.0                        | 100  |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| 9.1                        | 10   |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| 11.0                       | 10   |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| <b>Injection Volume</b>    | 50 μL (surface water); 30 μL (SPM)   |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| <b>Source/gas</b>          | Sheath gas flow rate 50 a.u. (arbitrary units)<br>Aux gas flow rate 15 a.u.<br>Sweep gas flow rate 0 a.u.<br>Positive spray voltage ( V ) 3500<br>Negative spray voltage ( V ) 3000<br>Capillary temperature (°C) 320<br>Vaporizer temperature (°C) 350<br>S-lens RF level 55                    |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |
| <b>Orbitrap parameters</b> | Resolution 70,000 at <i>m/z</i> 200<br>AGC target 3e6<br>Maximum Inject Time (ms) 50<br>Scan range ( <i>m/z</i> ) 150-1000   |            |     |     |    |     |     |     |     |     |    |      |    |

**Table S8.** LC-HRMS method summary for the analysis of PFASs.

|                            |   |      |
|----------------------------|---|------|
| <b>Instrument</b>          | Thermo Q-Exactive Orbitrap mass spectrometer<br>Dionex Ultimate 3000 UHPLC chain  |      |
| <b>Ionization</b>          | Heated electrospray ionization source, operated in fast polarity-switching mode   |      |
| <b>Acquisition mode</b>    | Full Scan MS  |      |
| <b>Analytical column</b>   | Thermo Hypersil Gold C18 column (100 mm × 2.1 mm; 1.9 μm particle size)   |      |
| <b>Delay column</b>        | Thermo Hypercarb column (20 mm × 2.1 mm; 7 μm particle size)  |      |
| <b>Column Temperature</b>  | 40°C  |      |
| <b>Mobile Phases</b>       | A: 0.1% formic acid in HPLC-water<br>B: 0.1% formic acid in acetonitrile<br>Flow rate (mL/min) 0.55   |      |
| <b>Gradient Profile</b>    | Time (min)  | % B  |
|                            | 0.0   | 10   |
|                            | 7.0   | 72.5 |
|                            | 8.5   | 100  |
|                            | 12.5  | 100  |
|                            | 12.6  | 10   |
|                            | 14.6  | 10   |
| <b>Injection Volume</b>    | 20 μL   |      |
| <b>Source/gas</b>          | Sheath gas flow rate 50 a.u. (arbitrary units)<br>Aux gas flow rate 15 a.u.<br>Sweep gas flow rate 0 a.u.<br>Positive spray voltage ( V ) 3500<br>Negative spray voltage ( V ) 3000<br>Capillary temperature (°C) 320<br>Vaporizer temperature (°C) 350<br>S-lens RF level 55 |      |
| <b>Orbitrap parameters</b> | Resolution 70,000 at <i>m/z</i> 200<br>AGC target 3e6<br>Maximum Inject Time (ms) 50<br>Scan range ( <i>m/z</i> ) 150-1000  |      |

**Table S9.** LC-HRMS method summary for the analysis of glyphosate and AMPA.

|   |  |     |
|---|--|-----|
| <b>Instrument</b>                           | Thermo Q-Exactive Orbitrap mass spectrometer<br>Dionex Ultimate 3000 UHPLC chain   |     |
| <b>Ionization</b>                           | Electrospray ionization source (Positive Ionization mode)  |     |
| <b>Acquisition mode</b>                     | Full Scan MS mode  |     |
| <b>Analytical column</b>                    | Thermo Hypersil Gold C18 column (50 × 2.1 mm; 1.9 μm)  |     |
| <b>Column Temperature</b>                   | 35°C   |     |
| <b>Analytical Mobile Phases</b>             | A: 5 mM ammonium acetate in HPLC-water<br>B: Acetonitrile<br>Flow rate (mL/min) 0.45   |     |
| <b>Gradient Profile (analytical column)</b> | Time (min)   | % B |
|   | 0.0  | 25  |
|   | 2.0  | 25  |
|   | 8.0  | 100 |
|   | 9.5  | 100 |
|   | 9.6  | 25  |
|   | 10.0   | 25  |
| <b>Injection Volume</b>                     | 1 mL (on-line SPE)   |     |
| <b>On-line SPE column</b>                   | Thermo Hypersep Retain PEP column (20 mm × 2.1 mm, 40–60 μm)   |     |
| <b>On-line SPE Mobile Phases</b>            | A: HPLC-water<br>B: Acetonitrile<br>Flow rate (mL/min) 1.5   |     |
| <b>Gradient Profile (on-line SPE)</b>       | Time (min)   | % B |
|   | 0.0  | 0   |
|   | 2.0  | 0   |
|   | 2.1  | 100 |
|   | 6.9  | 100 |
|   | 7.0  | 0   |
|   | 10.0   | 0   |
| <b>Source/gas</b>                           | Sheath gas flow rate 55<br>Aux gas flow rate 10<br>Sweep gas flow rate 0<br>Spray voltage ( V ) 3500<br>Capillary temperature (°C) 320<br>Vaporizer temperature (°C) 350<br>S-lens RF level 60 |     |
| <b>Orbitrap parameters</b>                  | Resolution 70,000 at <i>m/z</i> 200<br>AGC target 3e6<br>Maximum Inject Time (ms) 100<br>Scan range ( <i>m/z</i> ) 200-450   |     |

**Table S10.** Method detection limits (MDL, ng L<sup>-1</sup>) in the present survey and corresponding MDL estimation method.

**(S10-a). Pesticides.**

|                            | <b>MDL (ng L<sup>-1</sup>)</b> | <b>Estimation method</b>                     |
|----------------------------|--------------------------------|--|
| <b>MCPA</b>                | 0.025                          | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>ACETAMIPRID</b>         | 0.05                           | Set at first calibration level               |
| <b>AMPA</b>                | 0.2                            | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>ATRAZINE</b>            | 0.02                           | Blank variation                              |
| <b>BENTAZONE</b>           | 0.05                           | Set at first calibration level               |
| <b>CHLORANTRANILIPROLE</b> | 0.005                          | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>CLOTHIANIDIN</b>        | 0.011                          | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>CYANAZINE</b>           | 0.25                           | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>DEISOPROPYLATRAZINE</b> | 0.02                           | Blank variation                              |
| <b>DEET *</b>              | 2.8 *                          | Blank variation                              |
| <b>DIMETHENAMID</b>        | 0.008                          | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>FLUMETSULAM</b>         | 0.05                           | Set at first calibration level               |
| <b>FLUXAPYROXAD</b>        | 0.004                          | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>FOMESAFEN</b>           | 0.002                          | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>GLYPHOSATE</b>          | 0.07                           | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>HEXAZINONE</b>          | 0.002                          | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>HYDROXYATRAZINE</b>     | 0.015                          | Blank variation                              |
| <b>IMAZETHAPYR</b>         | 0.05                           | Set at first calibration level               |
| <b>IMIDACLOPRID</b>        | 0.05                           | Set at first calibration level               |
| <b>LINURON</b>             | 0.013                          | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>METCONAZOLE</b>         | 0.05                           | Set at first calibration level               |
| <b>METOLACHLOR</b>         | 0.019                          | Blank variation                              |
| <b>METOLACHLOR ESA</b>     | 0.01                           | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>METRIBUZIN</b>          | 0.005                          | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>PROMETRYN</b>           | 0.025                          | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>PROPICONAZOLE</b>       | 0.5                            | Blank variation                              |
| <b>PYRIMETHANIL</b>        | 0.05                           | Set at first calibration level               |
| <b>SIMAZINE</b>            | 0.015                          | Blank variation                              |
| <b>TEBUCONAZOLE</b>        | 0.007                          | Signal height of low-level calibration curve |
| <b>THIAMETHOXAM</b>        | 0.007                          | Signal height of low-level calibration curve |

\* DEET was not considered in the final quantitative method due to the relatively high blank levels.



**Table S10.** Method detection limits (MDL, ng L<sup>-1</sup>) in the present survey and corresponding MDL estimation method.

**(S10-b). Pharmaceuticals, steroid hormones, and other anthropogenic markers.**

|                     | MDL (ng L <sup>-1</sup> ) | Estimation method                            |
|---------------------|---------------------------|--|
| ALTRENOGEST         | 0.25                      | Set at second calibration level              |
| ANDROSTENE-DIONE    | 0.5                       | Set at third calibration level               |
| BEZAFIBRATE         | 0.1                       | Signal height of low-level calibration curve |
| CAFFEINE            | 0.4                       | Blank variation                              |
| CARBAMAZEPINE       | 0.01                      | Signal height of low-level calibration curve |
| CYCLOPHOSPHAMIDE    | 0.005                     | Signal height of low-level calibration curve |
| ESTRADIOL           | 0.5                       | Set at third calibration level               |
| FLUOXETINE          | 0.25                      | Set at second calibration level              |
| GEMFIBROZIL         | 0.5                       | Set at third calibration level               |
| INDOMETHACIN        | 0.09                      | Signal height of low-level calibration curve |
| LEVONORGESTREL      | 0.25                      | Set at second calibration level              |
| MEDROXYPROGESTERONE | 0.5                       | Set at third calibration level               |
| MESTRANOL           | 0.25                      | Set at second calibration level              |
| NORETHINDRONE       | 0.25                      | Set at second calibration level              |
| PROGESTERONE        | 0.25                      | Set at second calibration level              |
| SUCRALOSE           | 0.1                       | Signal height of low-level calibration curve |
| SULFAMETHOXAZOLE    | 0.08                      | Blank variation                              |
| TESTOSTERONE        | 0.25                      | Set at second calibration level              |
| TRIMETHOPRIM        | 0.25                      | Set at second calibration level              |
| VENLAFAXINE         | 0.025                     | Signal height of low-level calibration curve |

**Table S10.** Method detection limits (MDL, ng L<sup>-1</sup>) in the present survey and corresponding MDL estimation method.

**(S10-c). PFASs.**

|              | MDL (ng L <sup>-1</sup> ) | Estimation method                            |
|--------------|---------------------------|--|
| PFBA *       | 0.4 *                     | Blank variation                              |
| PFPeA        | 0.016                     | Blank variation                              |
| PFHxA        | 0.023                     | Blank variation                              |
| PFHpA        | 0.006                     | Blank variation                              |
| PFOA         | 0.009                     | Blank variation                              |
| PFNA         | 0.2                       | Blank variation                              |
| PFDA         | 0.009                     | Blank variation                              |
| PFUnA        | 0.018                     | Blank variation                              |
| PFDoA        | 0.014                     | Blank variation                              |
| PFTrDA       | 0.011                     | Blank variation                              |
| PFTeDA       | 0.004                     | Blank variation                              |
| PFHxDA       | 0.028                     | Blank variation                              |
| PFPrS        | 0.002                     | Signal height of low-level calibration curve |
| PFBS         | 0.004                     | Blank variation                              |
| PFPeS        | 0.001                     | Signal height of low-level calibration curve |
| PFHxS        | 0.002                     | Blank variation                              |
| PFHpS        | 0.001                     | Signal height of low-level calibration curve |
| PFOS         | 0.002                     | Blank variation                              |
| PFNS         | 0.001                     | Signal height of low-level calibration curve |
| PFDS         | 0.002                     | Signal height of low-level calibration curve |
| PFDoS        | 0.02                      | Blank variation                              |
| FBSA         | 0.002                     | Blank variation                              |
| FHxSA        | 0.001                     | Signal height of low-level calibration curve |
| FOSA         | 0.021                     | Blank variation                              |
| MeFOSA       | 0.01                      | Set at first calibration level               |
| EtFOSA       | 0.01                      | Set at first calibration level               |
| FOSAA        | 0.004                     | Signal height of low-level calibration curve |
| MeFOSAA      | 0.05                      | Set at second calibration level              |
| EtFOSAA      | 0.018                     | Blank variation                              |
| N-AP-FHxSA   | 0.005                     | Signal height of low-level calibration curve |
| N-TAmP-FHxSA | 0.025                     | Signal height of low-level calibration curve |
| 5:3 acid     | 0.1                       | Set at third calibration level               |
| 7:3 acid     | 0.05                      | Set at second calibration level              |
| 4:2 FTSA     | 0.003                     | Signal height of low-level calibration curve |
| 6:2 FTSA     | 0.1                       | Set at third calibration level               |
| 8:2 FTSA     | 0.1                       | Set at third calibration level               |
| 10:2 FTSA    | 0.025                     | Signal height of low-level calibration curve |
| 6:2 FTAB     | 0.025                     | Signal height of low-level calibration curve |
| PFECHS       | 0.001                     | Signal height of low-level calibration curve |
| ADONA        | 0.005                     | Signal height of low-level calibration curve |
| 6:2 Cl-PFESA | 0.01                      | Set at first calibration level               |
| 8:2 Cl-PFESA | 0.005                     | Signal height of low-level calibration curve |

\* PFBA was not considered in the final quantitative method due to low surrogate IS recoveries.

**Table S11.** Method validation in matrix-matched surface water, including determination coefficients ( $R^2$ ) of extracted matrix-matched calibrants, whole-method accuracy of matrix spikes with surrogate internal standard correction ( $n = 3$ ), and absolute extraction efficiencies ( $n = 3$ ) without IS corrective measures.

**(S11-a). Pesticides.**

|                     | Matrix-matched calibrant | Matrix Spikes ( $n = 3$ ) |                   | Absolute recovery ( $n = 3$ ) |
|---------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------------------|
|                     | $R^2$                    | Mean Accuracy %           | Precision (RSD %) | Extraction efficiency %       |
| MCPA                | 0.9997                   | 106                       | 6                 | 99                            |
| ACETAMIPRID         | 0.9990                   | 109                       | 9                 | 86                            |
| AMPA                | 0.9949                   | 106                       | 2                 | N/A*                          |
| ATRAZINE            | 0.9997                   | 115                       | 1                 | 89                            |
| BENTAZONE           | 0.9994                   | 116                       | 4                 | 90                            |
| CHLORANTRANILIPROLE | 0.9991                   | 106                       | 4                 | 89                            |
| CLOTHIANIDIN        | 0.9992                   | 104                       | 2                 | 102                           |
| CYANAZINE           | 0.9997                   | 97                        | 3                 | 65                            |
| DEISOPROPYLATRAZINE | 0.9996                   | 130                       | 6                 | 77                            |
| DIMETHENAMID        | 0.9996                   | 104                       | 2                 | 88                            |
| FLUMETSULAM         | 0.9993                   | 94                        | 8                 | 93                            |
| FLUXAPYROXAD        | 0.9998                   | 97                        | 9                 | 87                            |
| FOMESAFEN           | 0.9984                   | 104                       | 6                 | 81                            |
| GLYPHOSATE          | 0.9943                   | 93                        | 5                 | N/A*                          |
| HEXAZINONE          | 0.9990                   | 105                       | 4                 | 89                            |
| HYDROXYATRAZINE     | 0.9996                   | 114                       | 1                 | 89                            |
| IMAZETHAPYR         | 0.9992                   | 106                       | 7                 | 89                            |
| IMIDACLOPRID        | 0.9996                   | 96                        | 4                 | 93                            |
| LINURON             | 0.9996                   | 102                       | 5                 | 88                            |
| METCONAZOLE         | 0.9999                   | 92                        | 3                 | 92                            |
| METOLACHLOR         | 0.9999                   | 111                       | 6                 | 83                            |
| METOLACHLOR ESA     | 0.9994                   | 119                       | 3                 | 96                            |
| METRIBUZIN          | 0.9997                   | 100                       | 5                 | 85                            |
| PROMETRYN           | 0.9995                   | 106                       | 3                 | 86                            |
| PROPICONAZOLE       | 0.9993                   | 119                       | 4                 | 89                            |
| PYRIMETHANIL        | 0.9992                   | 101                       | 3                 | 96                            |
| SIMAZINE            | 0.9999                   | 123                       | 5                 | 94                            |
| TEBUCONAZOLE        | 0.9990                   | 106                       | 3                 | 91                            |
| THIAMETHOXAM        | 0.9990                   | 102                       | 4                 | 81                            |

\*N/A. The procedure for measuring the absolute extraction efficiency requires spiking matrix samples before and after sample preparation (see also SI Text S4), which is not applicable in the case of GLY/AMPA requiring FMOC-Cl derivatization.

**Table S11.** Method validation in matrix-matched surface water, including determination coefficients ( $R^2$ ) of extracted matrix-matched calibrants, whole-method accuracy of matrix spikes with surrogate internal standard correction ( $n = 3$ ), and absolute extraction efficiencies ( $n = 3$ ) without IS corrective measures.

**(S11-b). Pharmaceuticals, steroid hormones, and other anthropogenic markers.**

|                     | Matrix-matched calibrant | Matrix Spikes ( $n = 3$ ) |                   | Absolute recovery ( $n = 3$ ) |
|---------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------------------|
|                     | $R^2$                    | Mean Accuracy %           | Precision (RSD %) | Extraction efficiency %       |
| ALTRENOGEST         | 0.9990                   | 75                        | 11                | 101                           |
| ANDROSTENE-DIONE    | 0.9991                   | 103                       | 3                 | 90                            |
| BEZAFIBRATE         | 0.9994                   | 102                       | 6                 | 86                            |
| CAFFEINE            | 0.9998                   | 111                       | 1                 | 81                            |
| CARBAMAZEPINE       | 0.9981                   | 111                       | 5                 | 78                            |
| CYCLOPHOSPHAMIDE    | 0.9998                   | 99                        | 6                 | 95                            |
| ESTRADIOL           | 0.9985                   | 97                        | 8                 | 60                            |
| FLUOXETINE          | 0.9998                   | 100                       | 2                 | 96                            |
| GEMFIBROZIL         | 0.9999                   | 120                       | 8                 | 82                            |
| INDOMETHACIN        | 0.9987                   | 133                       | 5                 | 131                           |
| LEVONORGESTREL      | 0.9995                   | 110                       | 8                 | 99                            |
| MEDROXYPROGESTERONE | 0.9994                   | 89                        | 9                 | 82                            |
| MESTRANOL           | 0.9997                   | 114                       | 8                 | 65                            |
| NORETHINDRONE       | 0.9999                   | 101                       | 3                 | 78                            |
| PROGESTERONE        | 0.9995                   | 104                       | 4                 | 81                            |
| SUCRALOSE           | 0.9998                   | 118                       | 2                 | 38                            |
| SULFAMETHOXAZOLE    | 0.9998                   | 109                       | 8                 | 124                           |
| TESTOSTERONE        | 0.9991                   | 99                        | 3                 | 75                            |
| TRIMETHOPRIM        | 0.9996                   | 102                       | 5                 | 92                            |
| VENLAFAXINE         | 0.9998                   | 107                       | 1                 | 92                            |

**Table S11.** Method validation in matrix-matched surface water (P10/Matane), including determination coefficients ( $R^2$ ) of extracted matrix-matched calibrants, whole-method accuracy of matrix spikes with surrogate internal standard correction ( $n = 3$ ), and absolute extraction efficiencies ( $n = 3$ ) without IS corrective measures.

(S11-c). PFASs.

|              | Matrix-matched<br>calibrant | Matrix Spikes<br>( $n = 3$ ) |                   | Absolute recovery<br>( $n = 3$ ) |
|--------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------|----------------------------------|
|              | $R^2$                       | Mean Accuracy %              | Precision (RSD %) | Extraction efficiency %          |
| PFPeA        | 0.9995                      | 108                          | 2                 | 84                               |
| PFHxA        | 0.9994                      | 105                          | 2                 | 92                               |
| PFHpA        | 0.9992                      | 108                          | 2                 | 90                               |
| PFOA         | 0.9992                      | 109                          | 1                 | 91                               |
| PFNA         | 0.9996                      | 104                          | 1                 | 85                               |
| PFDA         | 0.9997                      | 103                          | 2                 | 80                               |
| PFUnA        | 0.9996                      | 99                           | 2                 | 58                               |
| PFDoA        | 0.9995                      | 101                          | 2                 | 50                               |
| PFTTrDA      | 0.9996                      | 100                          | 5                 | 45                               |
| PFTeDA       | 0.9992                      | 102                          | 1                 | 49                               |
| PFHxDA       | 0.9998                      | 102                          | 2                 | 65                               |
| PFPrS        | 0.9998                      | 108                          | 2                 | 74                               |
| PFBS         | 0.9994                      | 104                          | 1                 | 92                               |
| PFPeS        | 0.9991                      | 92                           | 8                 | 94                               |
| PFHxS        | 0.9997                      | 105                          | 1                 | 91                               |
| PFHpS        | 0.9996                      | 90                           | 8                 | 92                               |
| PFOS         | 0.9996                      | 112                          | 2                 | 75                               |
| PFNS         | 0.9995                      | 104                          | 5                 | 65                               |
| PFDS         | 0.9995                      | 96                           | 7                 | 50                               |
| PFDoS        | 0.9995                      | 105                          | 3                 | 52                               |
| FBSA         | 0.9991                      | 91                           | 6                 | 88                               |
| FHxSA        | 0.9993                      | 108                          | 5                 | 92                               |
| FOSA         | 0.9996                      | 102                          | 1                 | 107                              |
| MeFOSA       | 0.9997                      | 107                          | 4                 | 50                               |
| EtFOSA       | 0.9995                      | 116                          | 8                 | 43                               |
| FOSAA        | 0.9981                      | 129                          | 8                 | 97                               |
| MeFOSAA      | 0.9997                      | 97                           | 3                 | 63                               |
| EtFOSAA      | 0.9992                      | 124                          | 17                | 69                               |
| N-AP-FHxSA   | 0.9994                      | 116                          | 8                 | 114                              |
| N-TAmP-FHxSA | 0.9996                      | 117                          | 7                 | 112                              |
| 5:3 acid     | 0.9990                      | 112                          | 6                 | 91                               |
| 7:3 acid     | 0.9991                      | 122                          | 9                 | 90                               |
| 4:2 FTSA     | 0.9993                      | 99                           | 3                 | 94                               |
| 6:2 FTSA     | 0.9997                      | 102                          | 1                 | 90                               |
| 8:2 FTSA     | 0.9996                      | 102                          | 2                 | 72                               |
| 10:2 FTSA    | 0.9998                      | 89                           | 12                | 50                               |
| 6:2 FTAB     | 0.9974                      | 123                          | 12                | 97                               |
| PFECHS       | 0.9999                      | 96                           | 7                 | 94                               |
| ADONA        | 0.9994                      | 106                          | 3                 | 95                               |
| 6:2 Cl-PFESA | 0.9996                      | 94                           | 9                 | 79                               |
| 8:2 Cl-PFESA | 0.9998                      | 95                           | 6                 | 51                               |

**Table S12.** Method validation in sediment (surrogate for SPM matrix), including determination coefficients ( $R^2$ ) of extracted matrix-matched calibrants, whole-method accuracy of matrix spikes with surrogate internal standard correction ( $n = 3$ ), and absolute extraction efficiencies ( $n = 3$ ) without IS corrective measures.

**(S12-a). Pesticides.**

|                     | <u>Matrix-matched calibrant</u> | <u>Matrix Spikes (<math>n = 3</math>)</u> |                   | <u>Absolute recovery (<math>n = 3</math>)</u> |
|---------------------|---------------------------------|---|-------------------|---|
|                     | $R^2$                           | Mean Accuracy %                           | Precision (RSD %) | Extraction efficiency %                       |
| Acetamiprid         | 0.9997                          | 101.3                                     | 1.3               | 95 ± 1.3                                      |
| Atrazine            | 0.9999                          | 102.7                                     | 0.6               | 79 ± 0.5                                      |
| Chlorantraniliprole | 0.9959                          | 97.4                                      | 1.6               | 95 ± 1.5                                      |
| DIA                 | 0.9992                          | 101.8                                     | 2.4               | 98 ± 2.4                                      |
| Dimethenamid        | 0.9999                          | 101.7                                     | 0.7               | 73 ± 0.5                                      |
| Fluxapyroxad        | 0.9980                          | 97.1                                      | 2.1               | 97 ± 2.1                                      |
| Hexazinone          | 0.9961                          | 103.7                                     | 1.4               | 93 ± 1.3                                      |
| Hydroxyatrazine     | 0.9996                          | 104.9                                     | 2.0               | 99 ± 2.0                                      |
| Imazethapyr         | 0.9983                          | 98.7                                      | 2.1               | 99 ± 2.1                                      |
| Imidacloprid        | 0.9995                          | 101.1                                     | 2.1               | 101 ± 2.1                                     |
| Linuron             | 0.9996                          | 97.8                                      | 2.3               | 82 ± 1.9                                      |
| Metconazole         | 0.9992                          | 103.0                                     | 4.8               | 94 ± 4.6                                      |
| Metolachlor         | 0.9998                          | 101.4                                     | 1.8               | 78 ± 1.4                                      |
| Metolachlor-ESA     | 0.9989                          | 99.0                                      | 2.9               | 98 ± 2.9                                      |
| Prometryn           | 0.9977                          | 101.0                                     | 4.0               | 77 ± 3.1                                      |
| Propiconazole       | 0.9975                          | 108.8                                     | 3.3               | 89 ± 2.9                                      |
| Pyrimethanil        | 0.9948                          | 117.0                                     | 4.8               | 81 ± 3.9                                      |
| Simazine            | 0.9976                          | 101.2                                     | 2.6               | 79 ± 2.0                                      |
| Tebuconazole        | 0.9997                          | 103.0                                     | 0.5               | 96 ± 0.5                                      |

**Table S12.** Method validation in sediment (surrogate for SPM matrix), including determination coefficients ( $R^2$ ) of extracted matrix-matched calibrants, whole-method accuracy of matrix spikes with surrogate internal standard correction ( $n = 3$ ), and absolute extraction efficiencies ( $n = 3$ ) without IS corrective measures.

**(S12-b). Pharmaceuticals, steroid hormones, and other markers.**

|                     | <u>Matrix-matched calibrant</u> | <u>Matrix Spikes (<math>n = 3</math>)</u> |                   | <u>Absolute recovery (<math>n = 3</math>)</u> |
|---------------------|---------------------------------|---|-------------------|---|
|                     | $R^2$                           | Mean Accuracy %                           | Precision (RSD %) | Extraction efficiency %                       |
| Altrenogest         | 0.9910                          | 100.0                                     | 4.8               | 57 ± 2.7                                      |
| Androstenedione     | 0.9994                          | 99.0                                      | 1.7               | 78 ± 1.4                                      |
| Bezafibrate         | 0.9970                          | 96.2                                      | 4.3               | 98 ± 4.4                                      |
| Caffeine            | 0.9991                          | 105.3                                     | 2.2               | 87 ± 1.8                                      |
| Carbamazepine       | 0.9983                          | 103.8                                     | 1.7               | 101 ± 1.6                                     |
| Cyclophosphamide    | 0.9999                          | 99.6                                      | 0.3               | 97 ± 0.3                                      |
| Estradiol           | 0.9990                          | 102.0                                     | 1.2               | 92 ± 1.1                                      |
| Fluoxetine          | 0.9934                          | 114.9                                     | 6.5               | 96 ± 5.4                                      |
| Indomethacin        | 0.9989                          | 92.0                                      | 5.2               | 56 ± 3.2                                      |
| Levonorgestrel      | 0.9919                          | 86.2                                      | 3.4               | 69 ± 2.7                                      |
| Medroxyprogesterone | 0.9921                          | 94.3                                      | 9.3               | 77 ± 7.6                                      |
| Mestranol           | 0.9942                          | 83.2                                      | 12.9              | 107 ± 16.5                                    |
| Norethindrone       | 0.9996                          | 104.1                                     | 4.5               | 79 ± 3.4                                      |
| Progesterone        | 0.9907                          | 102.0                                     | 9.1               | 67 ± 6.0                                      |
| Sucralose           | 0.9967                          | 104.0                                     | 4.7               | 93 ± 4.2                                      |
| Sulfamethoxazole    | 0.9998                          | 101.1                                     | 1.6               | 99 ± 1.6                                      |
| Testosterone        | 0.9962                          | 101.2                                     | 1.3               | 84 ± 1.1                                      |
| Venlafaxine         | 0.9958                          | 106.5                                     | 3.8               | 92 ± 3.3                                      |

**Table S12.** Method validation in sediment (surrogate for SPM matrix), including determination coefficients ( $R^2$ ) of extracted matrix-matched calibrants, whole-method accuracy of matrix spikes with surrogate internal standard correction ( $n = 3$ ), and absolute extraction efficiencies ( $n = 3$ ) without IS corrective measures.

(S12-c). PFASs.

|              | <u>Matrix-matched calibrant</u> | <u>Matrix Spikes (<math>n = 3</math>)</u> |                   | <u>Absolute recovery (<math>n = 3</math>)</u> |
|--------------|---------------------------------|---|-------------------|---|
|              | $R^2$                           | Mean Accuracy %                           | Precision (RSD %) | Extraction efficiency %                       |
| PFPeA        | 0.9998                          | 100.9                                     | 0.8               | 101 ± 0.8                                     |
| PFHxA        | 0.9999                          | 102.2                                     | 0.9               | 101 ± 0.9                                     |
| PFHpA        | 0.9999                          | 100.6                                     | 0.6               | 100 ± 0.6                                     |
| PFOA         | 0.9999                          | 101.8                                     | 1.2               | 99 ± 1.1                                      |
| PFNA         | 0.9999                          | 101.6                                     | 0.8               | 99 ± 0.8                                      |
| PFDA         | 0.9999                          | 101.6                                     | 1.5               | 97 ± 1.4                                      |
| PFUnA        | 0.9999                          | 101.4                                     | 1.1               | 92 ± 1.0                                      |
| PFDoA        | 0.9997                          | 103.0                                     | 0.2               | 88 ± 0.2                                      |
| PFTTrDA      | 0.9970                          | 82.0                                      | 1.8               | 88 ± 1.6                                      |
| PFTeDA       | 0.9997                          | 102.9                                     | 1.2               | 90 ± 1.1                                      |
| PFPrS        | 0.9984                          | 103.8                                     | 3.0               | 101 ± 3.0                                     |
| PFBS         | 0.9999                          | 102.7                                     | 0.6               | 101 ± 0.6                                     |
| PFPeS        | 0.9932                          | 88.6                                      | 1.5               | 96 ± 1.4                                      |
| PFHxS        | 0.9999                          | 100.9                                     | 1.0               | 100 ± 1.0                                     |
| PFHpS        | 0.9980                          | 101.1                                     | 1.9               | 96 ± 1.9                                      |
| PFOS         | 0.9999                          | 104.8                                     | 1.4               | 99 ± 1.4                                      |
| PFNS         | 0.9992                          | 104.1                                     | 2.5               | 103 ± 2.6                                     |
| PFDS         | 0.9987                          | 99.8                                      | 0.7               | 89 ± 0.6                                      |
| FBSA         | 0.9984                          | 78.6                                      | 2.6               | 82 ± 2.1                                      |
| FHxSA        | 0.9970                          | 98.7                                      | 2.0               | 83 ± 1.6                                      |
| FOSA         | 0.9999                          | 101.8                                     | 0.9               | 80 ± 0.7                                      |
| MeFOSA       | 0.9993                          | 100.0                                     | 0.8               | 56 ± 0.4                                      |
| EtFOSA       | 0.9995                          | 103.3                                     | 2.2               | 55 ± 1.2                                      |
| FOSAA        | 0.9924                          | 91.8                                      | 5.4               | 86 ± 4.7                                      |
| MeFOSAA      | 0.9994                          | 101.7                                     | 1.8               | 83 ± 1.5                                      |
| EtFOSAA      | 0.9995                          | 100.8                                     | 2.1               | 78 ± 1.6                                      |
| N-AP-FHxSA   | 0.9997                          | 107.1                                     | 0.9               | 74 ± 0.6                                      |
| N-TAmP-FHxSA | 0.9982                          | 99.5                                      | 1.7               | 94 ± 1.6                                      |
| 5:3 acid     | 0.9982                          | 100.2                                     | 3.3               | 80 ± 2.7                                      |
| 7:3 acid     | 0.9922                          | 93.7                                      | 12.8              | 71 ± 9.0                                      |
| 4:2 FTSA     | 0.9971                          | 102.3                                     | 3.5               | 99 ± 3.4                                      |
| 6:2 FTSA     | 0.9995                          | 100.1                                     | 0.8               | 101 ± 0.8                                     |
| 8:2 FTSA     | 0.9999                          | 100.6                                     | 1.5               | 100 ± 1.5                                     |
| 10:2 FTSA    | 0.9975                          | 86.1                                      | 8.1               | 95 ± 7.6                                      |
| 6:2 FTAB     | 0.9909                          | 112.6                                     | 5.8               | 103 ± 6.0                                     |
| PFECHS       | 0.9986                          | 99.4                                      | 4.3               | 96 ± 4.1                                      |
| ADONA        | 0.9984                          | 98.5                                      | 3.7               | 95 ± 3.5                                      |
| 6:2 Cl-PFESA | 0.9919                          | 97.4                                      | 2.2               | 96 ± 2.2                                      |
| 8:2 Cl-PFESA | 0.9940                          | 99.4                                      | 1.9               | 92 ± 1.7                                      |



**Table S13.** Concentration ranges (ng L<sup>-1</sup>) of emerging contaminants in surface waters (Min-Max of positive samples), arranged per sampling year (2019 or 2020) and sections within the St. Lawrence (middle estuary, marine estuary, and gulf). Site location for compounds with single detections is parenthetically included.

**(S13-a). Pesticides.**

|                            | Middle estuary<br>2019 | Marine estuary<br>2019 | Middle estuary<br>2020 | Marine estuary<br>2020 | Gulf<br>2020 |
|----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------|
| <b>MCPA</b>                | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>ACETAMIPRID</b>         | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>AMPA</b>                | 0.76-9.2               | 5.4-6.6                | N/M                    | N/M                    | N/M          |
| <b>ATRAZINE</b>            | 9.7-33                 | 0.54-4.0               | 7.2-34                 | 1.6-3.8                | 0.54-1.2     |
| <b>BENTAZONE</b>           | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>CHLORANTRANILIPROLE</b> | -                      | -                      | 0.058-0.11             | -                      | -            |
| <b>CLOTHIANIDIN</b>        | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>CYANAZINE</b>           | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>DEISOPROPYLATRAZINE</b> | 15.4 (P01)             | -                      | 0.86-11                | 0.26-0.65              | 0.046-0.17   |
| <b>DIMETHENAMID</b>        | -                      | -                      | 0.024-0.10             | 0.010-0.018            | -            |
| <b>FLUMETSULAM</b>         | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>FLUXAPYROXAD</b>        | 0.21 (P02)             | -                      | 0.013-0.15             | 0.007 (P08)            | -            |
| <b>FOMESAFEN</b>           | 0.45-3.7               | 0.004-0.24             | 0.99-1.87              | 0.17-0.55              | -            |
| <b>GLYPHOSATE</b>          | 0.2-0.6                | 0.07-0.6               | N/M                    | N/M                    | N/M          |
| <b>HEXAZINONE</b>          | -                      | -                      | 0.027-0.047            | 0.009-0.058            | 0.002-0.004  |
| <b>HYDROXYATRAZINE</b>     | 3.3-11                 | 0.29-1.3               | 2.5-12                 | 0.59-1.4               | 0.21-0.40    |
| <b>IMAZETHAPYR</b>         | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>IMIDACLOPRID</b>        | -                      | -                      | 0.13 (P01)             | -                      | -            |
| <b>LINURON</b>             | -                      | -                      | -                      | 0.024 (P07)            | 0.015-0.025  |
| <b>METCONAZOLE</b>         | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>METOLACHLOR</b>         | 0.74-1.76              | 0.060-0.25             | 1.2-5.3                | 0.24-0.68              | 0.034-0.17   |
| <b>METOLACHLOR ESA</b>     | 27-31                  | 2.6-13                 | 17-80                  | 3.4-9.3                | 0.48-2.9     |
| <b>METRIBUZIN</b>          | -                      | -                      | 0.036 (P02)            | -                      | -            |
| <b>PROMETRYN</b>           | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>PROPICONAZOLE</b>       | -                      | -                      | 0.55 (P02)             | -                      | -            |
| <b>PYRIMETHANIL</b>        | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>SIMAZINE</b>            | 1.1-15                 | 1.25 (P10)             | 1.5-7.7                | 0.56-0.81              | 0.35-0.53    |
| <b>TEBUCONAZOLE</b>        | 0.056-0.30             | -                      | 0.073-0.38             | 0.009-0.051            | 0.009-0.012  |
| <b>THIAMETHOXAM</b>        | -                      | -                      | -                      | 0.13 (P07)             | -            |

Concentrations are indicated in ng L<sup>-1</sup>.

N/M: Glyphosate and AMPA were not measured in the 2020 survey.

**Table S13.** Concentration ranges (ng L<sup>-1</sup>) of emerging contaminants in surface waters (Min-Max of positive samples), arranged per sampling year (2019 or 2020) and sections within the St. Lawrence (middle estuary, marine estuary, and gulf). Site location for compounds with single detections is parenthetically included.

**(S13-b). Pharmaceuticals, steroid hormones, and other markers.**

|                     | Middle estuary<br>2019 | Marine estuary<br>2019 | Middle estuary<br>2020 | Marine estuary<br>2020 | Gulf<br>2020 |
|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------|
| ALTRENOGEST         | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| ANDROSTENE-DIONE    | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| BEZAFIBRATE         | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| CAFFEINE            | 51-231                 | 7.7-17                 | 28-143                 | 5.3-45                 | 1.4-3.1      |
| CARBAMAZEPINE       | 2.7-22                 | 0.55-2.9               | 0.61-1.2               | 0.10-0.81              | 0.033-0.14   |
| CYCLOPHOSPHAMIDE    | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| ESTRADIOL           | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| FLUOXETINE          | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| GEMFIBROZIL         | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| INDOMETHACIN        | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| LEVONORGESTREL      | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| MEDROXYPROGESTERONE | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| MESTRANOL           | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| NORETHINDRONE       | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| PROGESTERONE        | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| SUCRALOSE           | 25-304                 | 4.8-12                 | 50-226                 | 7.7-24                 | 0.56-5.1     |
| SULFAMETHOXAZOLE    | 1.5 (P04)              | 1.1 (P06)              | 0.27-0.33              | 0.12-0.13              | -            |
| TESTOSTERONE        | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| TRIMETHOPRIM        | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| VENLAFAXINE         | 1.0-4.2                | 0.13-0.38              | 0.027-4.1              | 0.22-0.55              | 0.057-0.16   |

Concentrations are indicated in ng L<sup>-1</sup>.

**Table S13.** Concentration ranges (ng L<sup>-1</sup>) of emerging contaminants in surface waters (Min-Max of positive samples), arranged per sampling year (2019 or 2020) and sections within the St. Lawrence (middle estuary, marine estuary, and gulf). Site location for compounds with single detections is parenthetically included.

**(S13-c). PFASs.**

|                     | Middle estuary<br>2019 | Marine estuary<br>2019 | Middle estuary<br>2020 | Marine estuary<br>2020 | Gulf<br>2020 |
|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------|
| <b>PFPeA</b>        | 0.31-0.97              | 0.11-0.23              | 0.23-1.1               | 0.062-0.13             | 0.044-0.077  |
| <b>PFHxA</b>        | 0.39-1.2               | 0.083-0.19             | 0.28-1.3               | 0.087-0.17             | 0.037-0.073  |
| <b>PFHpA</b>        | 0.27-0.73              | 0.086-0.16             | 0.20-0.81              | 0.075-0.14             | 0.053-0.073  |
| <b>PFOA</b>         | 0.35-1.2               | 0.17-0.23              | 0.42-1.7               | 0.16-0.29              | 0.13-0.17    |
| <b>PFNA</b>         | 0.25-0.34              | -                      | 0.30-0.33              | -                      | -            |
| <b>PFDA</b>         | 0.019-0.062            | 0.021-0.033            | 0.009-0.051            | 0.009-0.011            | 0.009 (G23)  |
| <b>PFUnA</b>        | 0.021 (P01)            | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>PFDoA</b>        | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>PFTTrDA</b>      | -                      | 0.012 (P06)            | -                      | -                      | -            |
| <b>PFTeDA</b>       | -                      | 0.005-0.006            | 0.005-0.013            | -                      | -            |
| <b>PFHxDA</b>       | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>PFPrS</b>        | 0.008-0.064            | -                      | 0.012-0.060            | 0.002-0.011            | -            |
| <b>PFBS</b>         | 0.12-0.41              | 0.015-0.052            | 0.11-0.49              | 0.026-0.056            | 0.007-0.020  |
| <b>PFPeS</b>        | 0.024-0.094            | 0.010-0.011            | 0.022-0.10             | 0.005-0.011            | 0.002-0.004  |
| <b>PFHxS</b>        | 0.14-0.56              | 0.012-0.053            | 0.14-0.69              | 0.036-0.079            | 0.014-0.024  |
| <b>PFHpS</b>        | 0.003-0.023            | -                      | 0.008-0.037            | 0.003-0.005            | 0.001-0.002  |
| <b>PFOS*</b>        | 0.27-1.5               | 0.027-0.13             | 0.34-1.9               | 0.098-0.22             | 0.034-0.066  |
| <b>PFNS</b>         | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>PFDS</b>         | 0.011 (P01)            | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>PFDoS</b>        | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>FBSA</b>         | 0.060-0.12             | 0.011-0.035            | 0.027-0.084            | 0.010-0.023            | 0.005-0.008  |
| <b>FHxSA</b>        | 0.011-0.031            | -                      | 0.005-0.025            | 0.001-0.006            | 0.001 (P15)  |
| <b>FOSA</b>         | 0.023-0.079            | 0.022-0.13             | 0.032-0.044            | 0.008-0.020            | 0.010-0.011  |
| <b>MeFOSA</b>       | 0.023-0.043            | 0.032-0.098            | -                      | -                      | -            |
| <b>EtFOSA</b>       | 0.022-0.079            | 0.022-0.13             | 0.032-0.044            | 0.008-0.020            | 0.010-0.011  |
| <b>FOSAA</b>        | -                      | -                      | 0.035-0.093            | -                      | -            |
| <b>MeFOSAA</b>      | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>EtFOSAA</b>      | 0.033-0.065            | 0.022-0.051            | -                      | -                      | -            |
| <b>N-AP-FHxSA</b>   | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>N-TAmP-FHxSA</b> | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>5:3 acid</b>     | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>7:3 acid</b>     | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>4:2 FTSA</b>     | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>6:2 FTSA</b>     | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>8:2 FTSA</b>     | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>10:2 FTSA</b>    | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>6:2 FTAB</b>     | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>PFECHS*</b>      | 0.082-0.39             | 0.012-0.031            | 0.080-0.43             | 0.012-0.036            | 0.003-0.008  |
| <b>ADONA</b>        | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>6:2 Cl-PFESA</b> | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |
| <b>8:2 Cl-PFESA</b> | -                      | -                      | -                      | -                      | -            |

Concentrations are indicated in ng L<sup>-1</sup>.

**Table S14.** Summary of CEC concentrations reported in some estuaries, gulf, seas, and oceans waters.

| Compounds  | Location and matrix  | Concentrations<br>(ng L <sup>-1</sup> )   | References               |
|--|--|---|--------------------------|
| Caffeine<br>Sucralose<br>Atrazine<br>(S)-metolachlor<br>Glyphosate<br>Venlafaxine<br>Carbamazepine<br>PFOS<br>PFOA | St. Lawrence Estuary and Gulf,<br>winters of 2019 and 2020 | 1.4-231<br>0.56-304<br>0.54-34<br>0.03-5.3<br>0.07-0.6<br>0.027-4.2<br>0.03-22<br>0.027-1.9<br>0.14-1.7 | <b>This study</b>        |
| Atrazine   | North Pacific Ocean,<br>2016 and 2017                      | Up to 6.35 (mean 0.73)  | (Gao et al. 2019)        |
| Atrazine   | Aegean and Adriatic Seas,<br>2014                          | Mean of 7.7 and 1.5   | (Nödler et al. 2014)     |
| Caffeine   | Baltic and Adriatic Seas,<br>2009-2010                     | Mean of 677 and 58  |                          |
| Caffeine   | Coastal waters of Venice,<br>2009-2010                     | Up to 1110  |                          |
| Carbamazepine  | Aegean Sea waters  | Up to 22  |                          |
| Atrazine   | Jiaozhou Bay waters  | Up to 50  | (Ouyang et al. 2019)     |
| Caffeine<br>Carbamazepine<br>Sulfamethoxazole<br>Trimethoprim  | Saronic Gulf waters  | 5.2-78.2<br>Up to 1.4<br>0.1-6.3<br>0.4-3.4   | (Alygizakis et al. 2016) |
| Caffeine<br>Sucralose<br>Carbamazepine<br>Sulfamethoxazole   | Surface waters of the Long<br>Island Sound, 2017           | 8.1-140<br>120-670<br>1.4-23<br>2.6-62  | (Cantwell et al. 2019)   |
| Carbamazepine  | Gironde Estuary waters, 2012                               | Mean of 7.9   | (Aminot et al. 2016)     |
| Carbamazepine  | Thames Estuary waters                                      | Mean of 154   | (Munro et al. 2019)      |
| PFOS   | Estuarine and coastal waters                               | 0.1-10  | (Ahrens et al. 2011)     |
| PFOS   | Open ocean waters  | 0.001-0.1   |                          |
| PFOS   | Japan Sea  | Surface waters: ~ 0.015<br>Depth of 1000 m: 0.002<br>Depth of 1500 m: <LOD                              | (Yamashita et al. 2008)  |

**Table S15.** Summary of CEC concentrations reported in the SPM of some estuaries, gulf, seas, and oceans.

| <b>Compounds</b>   | <b>Location and matrix</b>                         | <b>Concentrations<br/>(ng g<sup>-1</sup>)</b> | <b>References</b>             |
|--|--|---|-------------------------------|
| <b>Carbamazepine</b><br><b>Trimethoprim</b><br><b>Atenolol</b> | Narragansett Bay SPM                               | ~ 1<br>~ 1<br>~ 2.5                           | (Cantwell et al. 2016)        |
| <b>ΣPFAS</b>   | Gironde estuary SPM                                | ~ 2.5   | (Munoz et al. 2019)           |
| <b>PFNA</b><br><b>PFUnDA</b><br><b>ΣPFOS</b>                   | Tropical mangrove SPM in<br>Brazil (Subaé estuary) | ~ 3.5<br>~ 1<br>~ 2                           | (Miranda et al. 2021)         |
| <b>PFHxS</b><br><b>PFOS</b><br><b>PFOA</b><br><b>PFNA</b>      | Tokyo Bay SPM                                      | <1<br>~ 1<br>~ 1<br>~ 1                       | (Ahrens et al. 2010)          |
| <b>PFHxS</b><br><b>PFOS</b>                                    | Seine River SPM                                    | 0.1-6.7<br>1.0-47.1                           | (Labadie & Chevreuil<br>2011) |
| <b>ΣPFAS</b><br><b>PFBS</b><br><b>PFOS</b><br><b>PFOA</b>      | Dalian Bay SPM                                     | 1.7-27.5<br>0.57-8.3<br>0.69-7.2<br><LOD-4.7  | (Ding et al. 2018)            |
| <b>PFOS</b>  | Danube River SPM                                   | ~2-23   | (Loos et al. 2017)            |

**Table S16.** Site-specific particle-bound fraction ( $\phi$ , %) of emerging contaminants along the longitudinal gradient.

|                                 | Particle-bound fraction ( $\phi$ , %) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                 | P01                                   | P02  | P03  | P04  | P05  | P06  | P07  | P08  | P09  | P12  | P13  | P14  | P15  | G26  | G23  |
| <b>Atrazine</b>                 | 0.16                                  | 1.4  | 1.1  | 0.10 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>Hydroxyatrazine</b>          | 0.11                                  | 1.5  | 1.1  | 0.10 | 0.13 | 0.05 | 0.08 | 0.05 |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>Metolachlor</b>              | 0.38                                  | 3.8  | 3.7  | 0.51 | 0.40 | 0.25 | 0.37 | 0.40 | 0.19 | 0.18 | 0.48 | 0.96 | 0.67 | 0.57 | 1.01 |
| <b>Propiconazole</b>            | 10.4                                  | 53.6 | 64.4 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>Tebuconazole</b>             | 3.8                                   |      |      | 6.2  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>Caffeine</b>                 | 0.11                                  | 1.5  | 2.9  | 0.28 | 0.33 | 0.13 | 0.17 | 0.17 |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>Carbamazepine</b>            | 0.21                                  | 3.2  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>Sucralose</b>                | 0.08                                  | 0.46 | 0.25 | 0.01 | 0.02 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>PFPeA</b>                    | 0.39                                  | 2.6  | 1.4  | 0.71 | 0.84 | 0.64 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>PFHxA</b>                    | 2.1                                   | 10.5 | 8.9  | 5.4  | 5.3  | 3.6  | 4.1  | 3.7  |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>PFHpA</b>                    | 0.49                                  | 3.0  | 2.9  | 1.3  | 1.1  | 0.76 | 0.74 | 0.70 |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>PFOA</b>                     | 2.2                                   | 7.8  | 9.1  | 4.6  | 4.4  | 3.0  | 2.8  | 2.9  | 0.56 |      |      |      |      | 0.66 | 0.86 |
| <b>PFNA</b>                     | 3.4                                   | 20.9 | 27.6 | 12.2 | 10.7 | 9.6  | 8.0  | 8.2  | 2.3  | 2.3  | 2.8  | 2.9  | 2.4  | 2.5  | 2.9  |
| <b>PFDA</b>                     | 18.1                                  | 63.6 | 59.1 | 50.1 | 40.7 | 23.5 | 26.8 | 25.5 | 34.8 | 12.0 | 33.7 | 10.5 | 19.5 | 6.1  | 5.1  |
| <b>PFUnA</b>                    | 35.2                                  | 70.3 | 51.2 |      |      | 21.2 | 17.1 | 20.0 | 17.8 | 15.9 | 10.2 |      |      | 5.9  | 8.1  |
| <b>PFTeDA</b>                   | 13.8                                  | 46.9 | 29.8 | 26.1 | 22.6 | 12.2 | 17.7 | 14.1 |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>PFPrS</b>                    | 0.22                                  | 2.1  | 3.0  | 0.99 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>PFBS</b>                     |                                       |      | 4.6  | 2.1  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>PFPeS</b>                    |                                       |      | 0.53 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>PFHxS</b>                    | 0.33                                  | 1.5  | 2.1  | 0.71 | 0.84 |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.48 |
| <b>PFHpS</b>                    | 1.1                                   | 5.7  | 10.8 | 2.9  | 2.4  | 3.2  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>Br-PFOS</b>                  | 4.4                                   | 24.8 | 27.5 | 12.5 | 10.7 | 13.3 | 9.5  | 8.1  | 3.3  | 4.3  | 3.4  | 2.9  | 2.1  | 2.4  | 2.0  |
| <b>L-PFOS</b>                   | 7.7                                   | 44.5 | 43.3 | 22.4 | 20.4 | 22.2 | 16.8 | 17.3 | 8.7  | 10.2 | 11.2 | 8.1  | 5.5  | 4.2  | 5.6  |
| <b><math>\Sigma</math> PFOS</b> | 6.3                                   | 36.5 | 36.5 | 18.0 | 16.0 | 18.0 | 13.7 | 13.1 | 5.9  | 7.3  | 7.1  | 5.3  | 3.8  | 3.2  | 3.4  |
| <b>PFECHS</b>                   | 0.51                                  | 2.3  | 4.4  | 1.6  | 1.4  | 1.2  | 1.1  | 1.2  |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>FBSA</b>                     | 0.53                                  | 3.9  | 0.72 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>FOSA</b>                     | 7.7                                   | 28.0 | 21.4 | 73.6 | 12.6 | 1.1  |      | 3.0  |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>FOSAA</b>                    | 1.6                                   | 6.0  | 1.1  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

**Table S17.** Setschenow salinity constants ( $\delta$ , L mol<sup>-1</sup>) determined for long-chain PFASs along the longitudinal gradient (P01-G23).

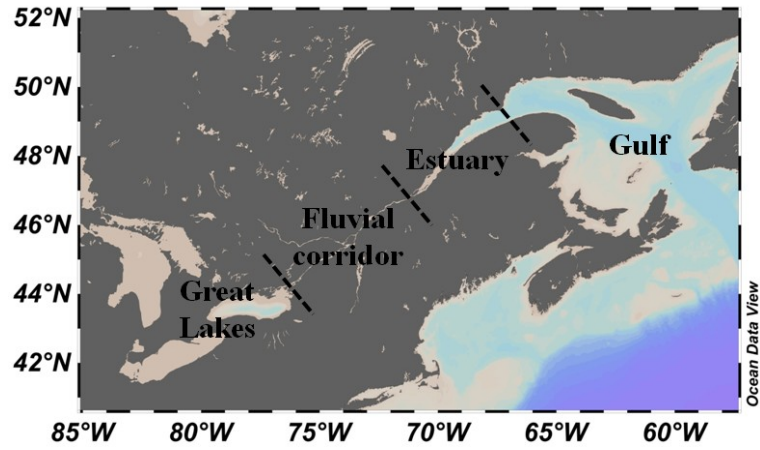
|                | P01 included*  |                                 | P01 excluded** |                                 |
|----------------|----------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|
|                | R <sup>2</sup> | $\delta$ (L mol <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | $\delta$ (L mol <sup>-1</sup> ) |
| <b>PFOA</b>    | 0.06           |                                 | 0.71           | 1.12                            |
| <b>PFNA</b>    | 0.40           | 0.63                            | 0.77           | 1.12                            |
| <b>PFDA</b>    | 0.09           |                                 | 0.21           |                                 |
| <b>PFUnA</b>   | 0.05           |                                 | 0.23           |                                 |
| <b>PFTeDA</b>  | 0.71           | 1.35                            | 0.57           | 0.86                            |
| <b>Br-PFOS</b> | 0.28           |                                 | 0.73           | 1.04                            |
| <b>L-PFOS</b>  | 0.42           | 0.71                            | 0.69           | 1.17                            |

\*Salinity range: 0-0.49 mol L<sup>-1</sup>; \*\*Salinity range: 0.005-0.49 mol L<sup>-1</sup>.

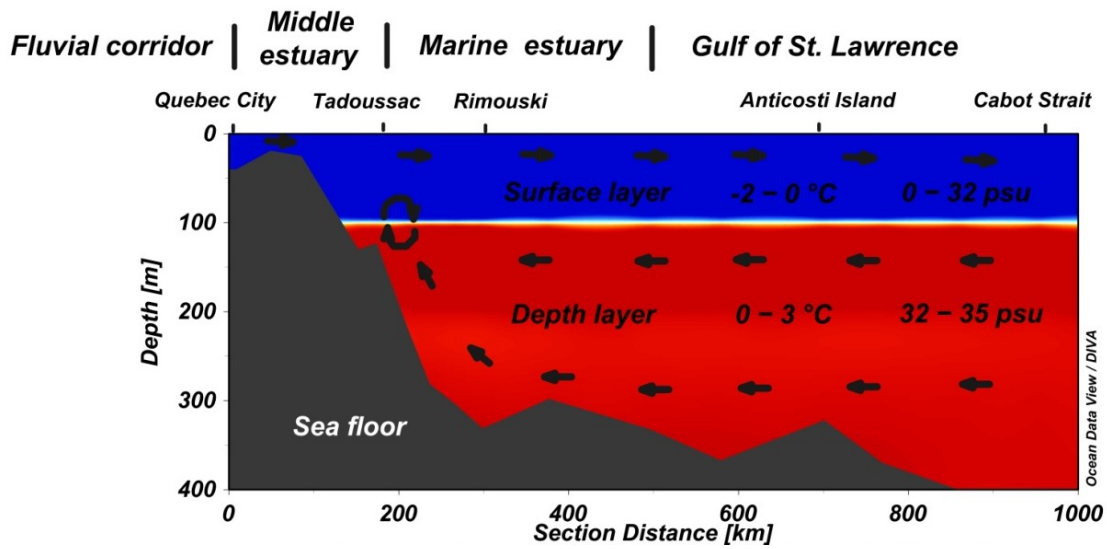
**Table S18.** Particle concentration effect tested for emerging contaminants with at least eight  $K_D$  datapoints (n = 8-15), including the regression determination coefficient (R<sup>2</sup>) and magnitude of b exponent ( $K_D = aSPM^b$ ).

|                        | R <sup>2</sup> | b     |
|------------------------|----------------|-------|
| <b>Hydroxyatrazine</b> | 0.03           |       |
| <b>Metolachlor</b>     | 0.43           | -0.55 |
| <b>Caffeine</b>        | 0.02           |       |
| <b>PFHxA</b>           | 0.96           | -0.49 |
| <b>PFHpA</b>           | 0.87           | -0.37 |
| <b>PFOA</b>            | 0.44           | -0.28 |
| <b>PFNA</b>            | 0.53           | -0.23 |
| <b>PFDA</b>            | 0.23           |       |
| <b>PFUnA</b>           | 0.32           |       |
| <b>PFTeDA</b>          | 0.78           | -0.45 |
| <b>Br-PFOS</b>         | 0.5            | -0.22 |
| <b>L-PFOS</b>          | 0.65           | -0.28 |
| <b>PFECHS</b>          | 0.72           | -0.46 |

# FIGURES

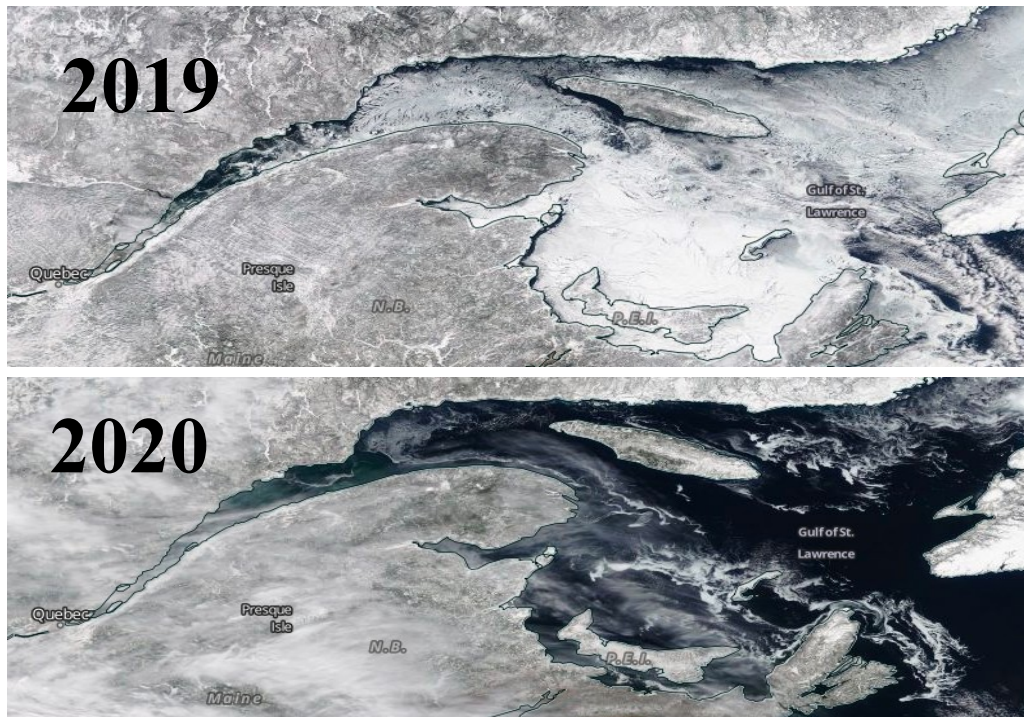


**Figure S1.** Overview of the St. Lawrence hydrosystem from the Great Lakes to the Gulf.



**Figure S2.** Characteristics of the different water layers in the St. Lawrence Estuary and Gulf during winter conditions. The map was designed using Ocean Data View (Schlitzer 2016).

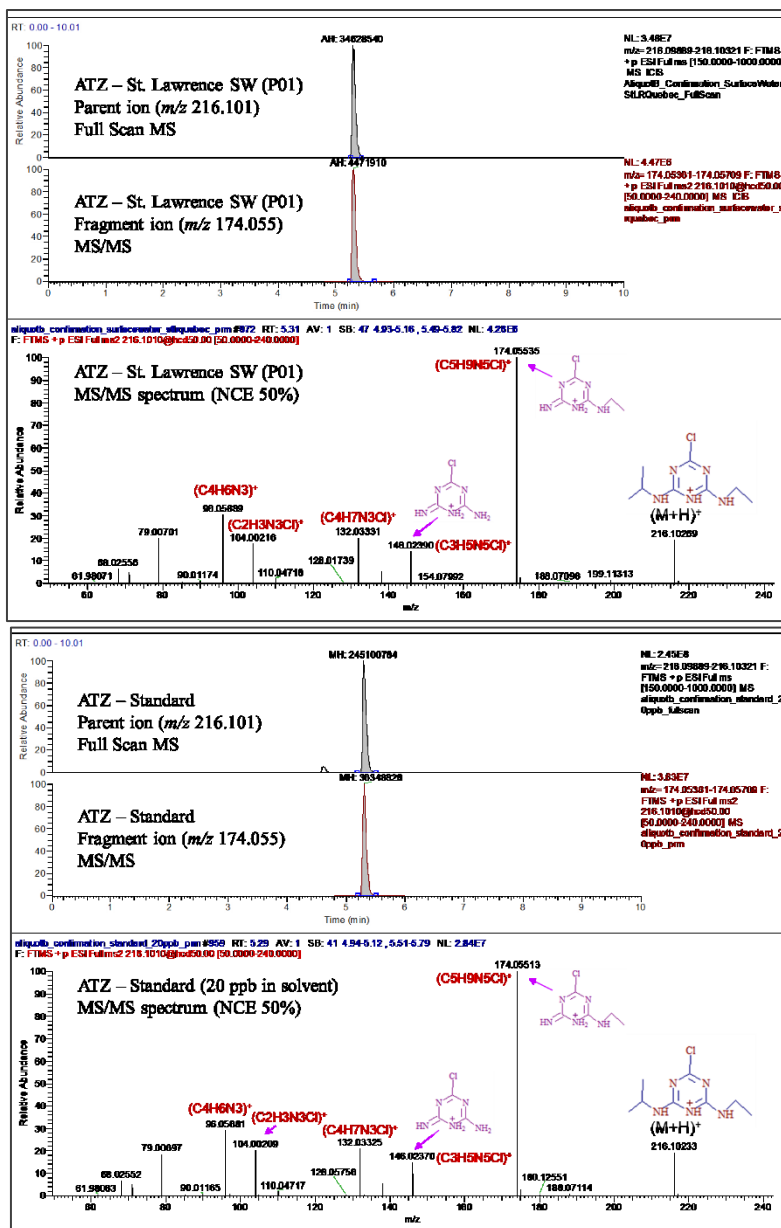




**Figure S3.** Satellite images of February 22, 2019 and March 23, 2020, illustrating the extensive ice cover in the Gulf of St. Lawrence in the 2019 sampling season.<sup>2</sup>

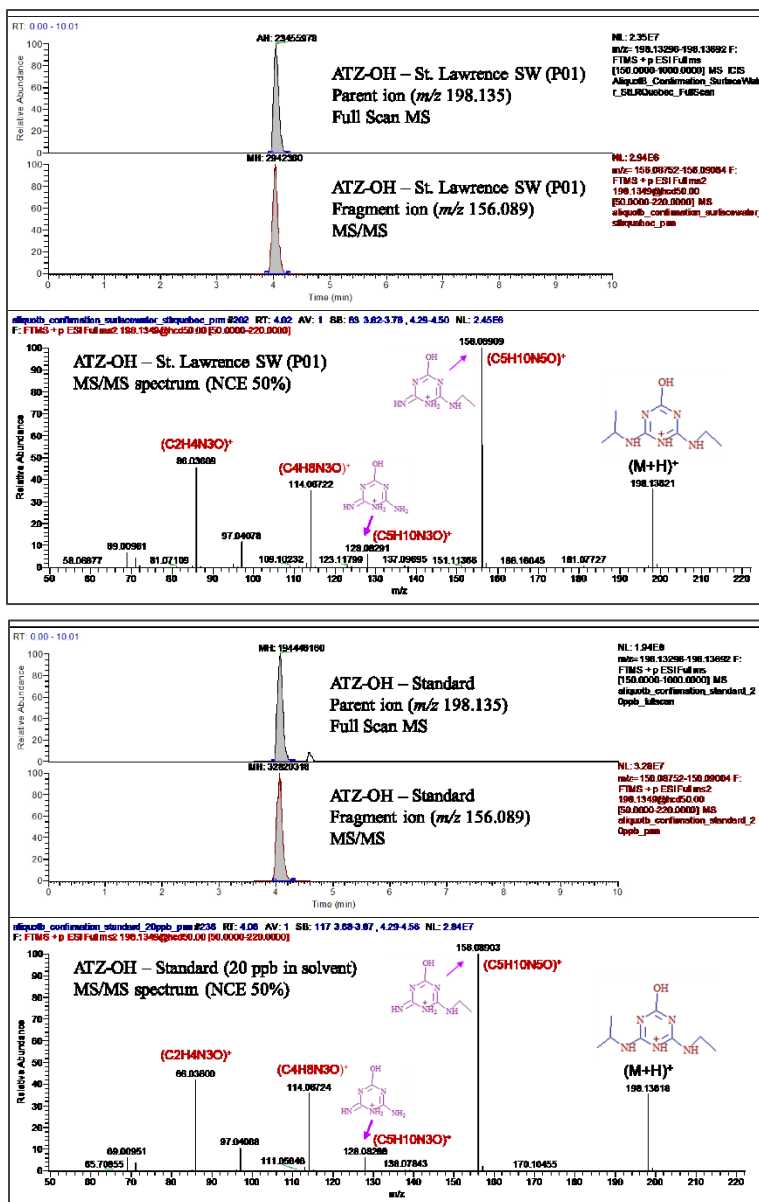
---

<sup>2</sup> NASA Worldview, *Earth Observing System Data and Information System*, <https://worldview.earthdata.nasa.gov/>



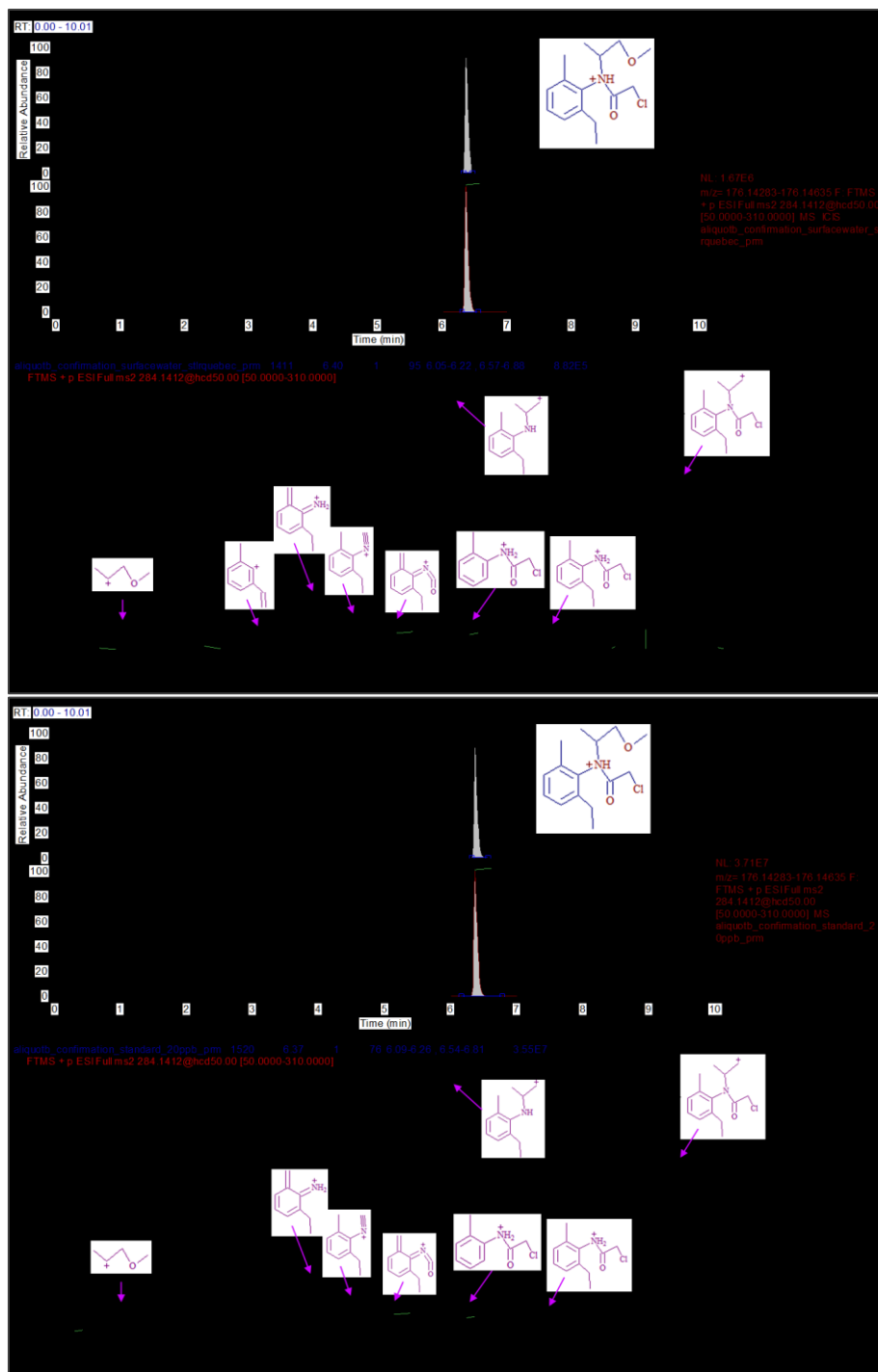
**Figure S4.** Illustration of high-resolution MS/MS spectra acquired using the PRM mode of Q-Exactive Orbitrap for increased identification confidence. **(S4-a). Atrazine.** The top panel corresponds to nonspiked field surface water and the bottom panel to the atrazine standard in pure solvent (20 ng/mL). Elucidated fragments were assigned based on Mass Frontier and literature data.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Di Corcia, A., Crescenzi, C., Guerriero, E., & Samperi, R. (1997). Ultratrace determination of atrazine and its six major degradation products in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray/mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 31(6), 1658-1663.

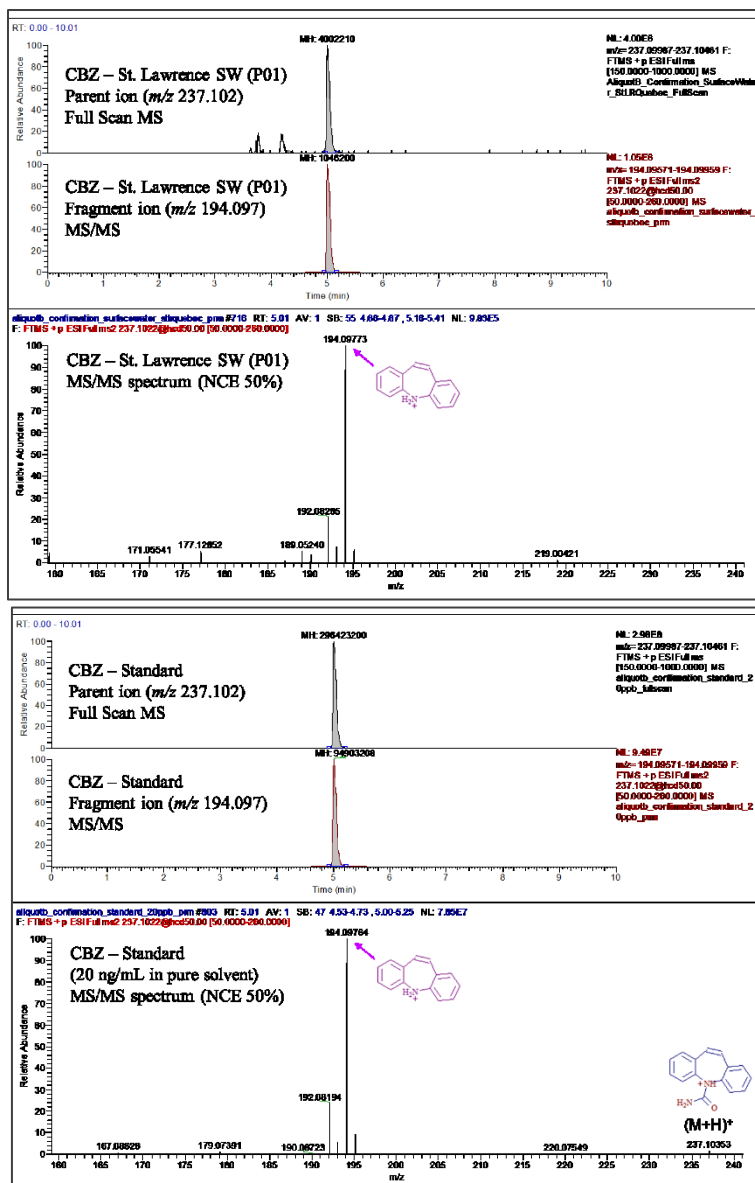


**Figure S4.** Illustration of high-resolution MS/MS spectra acquired using the PRM mode of Q-Exactive Orbitrap for increased identification confidence. **(S4-b). Hydroxyatrazine.** The top panel corresponds to nonspiked field surface water and the bottom panel to the hydroxyatrazine standard in pure solvent (20 ng/mL). Elucidated fragments were assigned based on Mass Frontier and literature data.<sup>4</sup>

<sup>4</sup> Montiel-León, J. M., Duy, S. V., Munoz, G., Bouchard, M. F., Amyot, M., & Sauvé, S. (2019). Quality survey and spatiotemporal variations of atrazine and desethylatrazine in drinking water in Quebec, Canada. *Science of The Total Environment*, 671, 578-585.



**Figure S4.** Illustration of high-resolution MS/MS spectra acquired using the PRM mode of Q-Exactive Orbitrap for increased identification confidence. (S4-c). (S)-Metolachlor. The top panel corresponds to nonspiked field surface water and the bottom panel to the (S)-metolachlor standard in pure solvent (20 ng/mL). Elucidated fragments were assigned based on Mass Frontier.



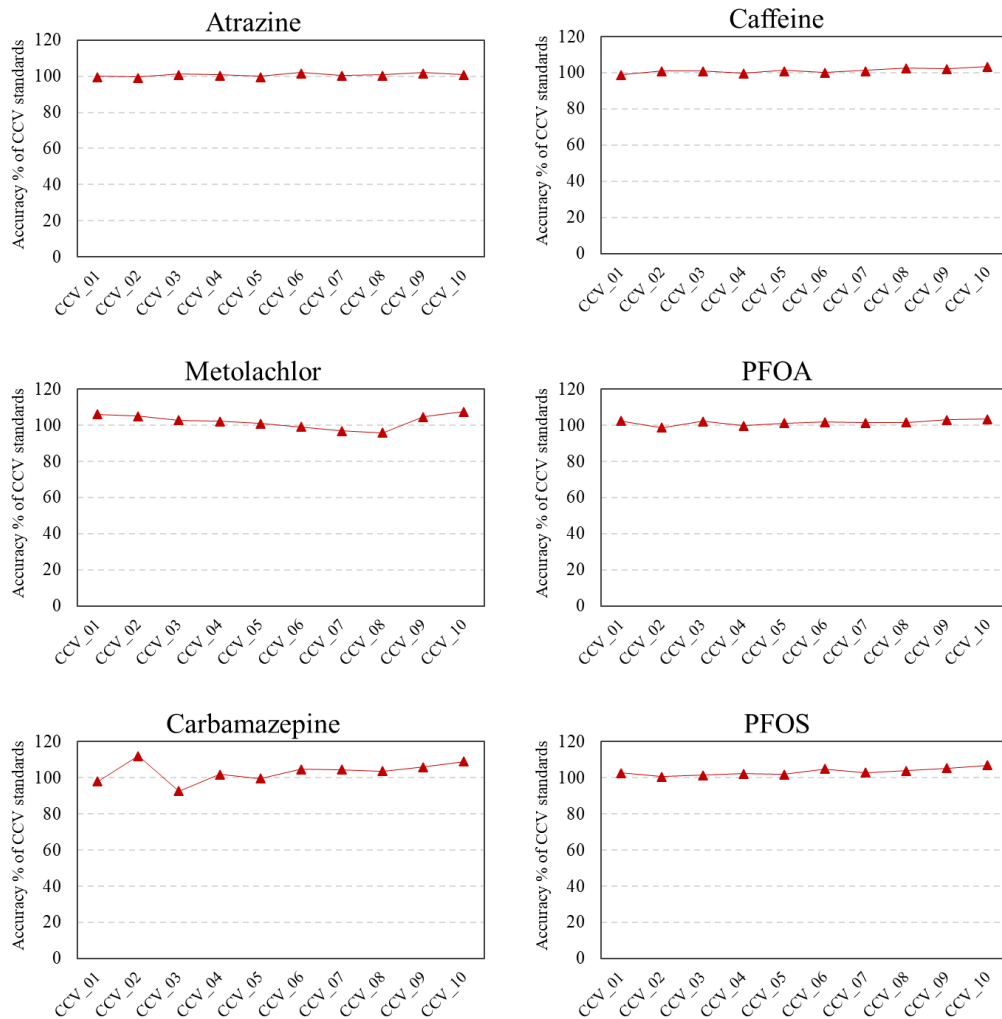
**Figure S4.** Illustration of high-resolution MS/MS spectra acquired using the PRM mode of Q-Exactive Orbitrap for increased identification confidence. **(S4-d). Carbamazepine.** The top panel corresponds to nonspiked field surface water and the bottom panel to the CBZ standard in pure solvent (20 ng/mL). Fragment assigned based on Mass Frontier and literature data.<sup>5</sup>

<sup>5</sup> Gros, M., Petrović, M., & Barceló, D. (2006). Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta*, 70(4), 678-690.



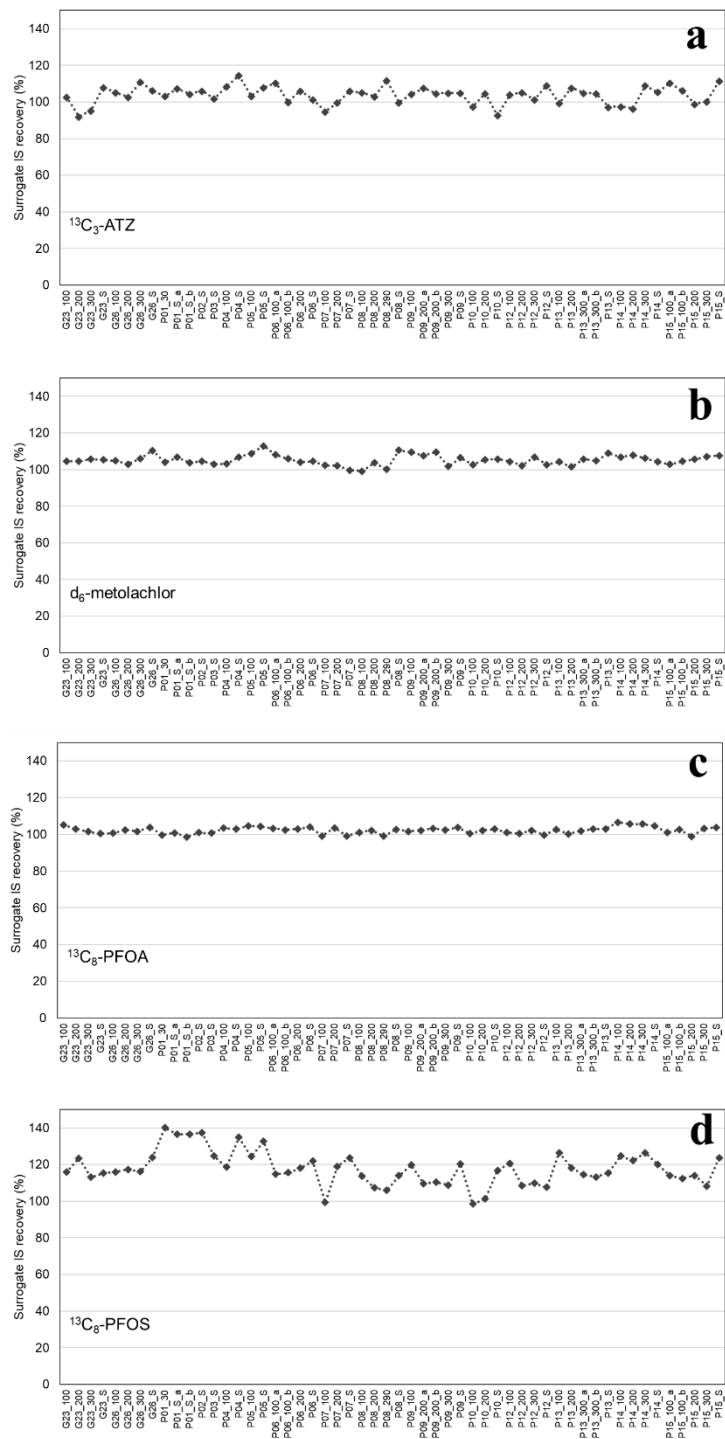
**Figure S4.** Illustration of high-resolution MS/MS spectra acquired using the PRM mode of Q-Exactive Orbitrap for increased identification confidence. **(S4-e). PFOA.** The top panel corresponds to the MS/MS spectrum of PFOA in a nonspiked field surface water and the bottom panel to PFOA standard from Wellington Labs diluted in pure solvent (5 ng/mL).



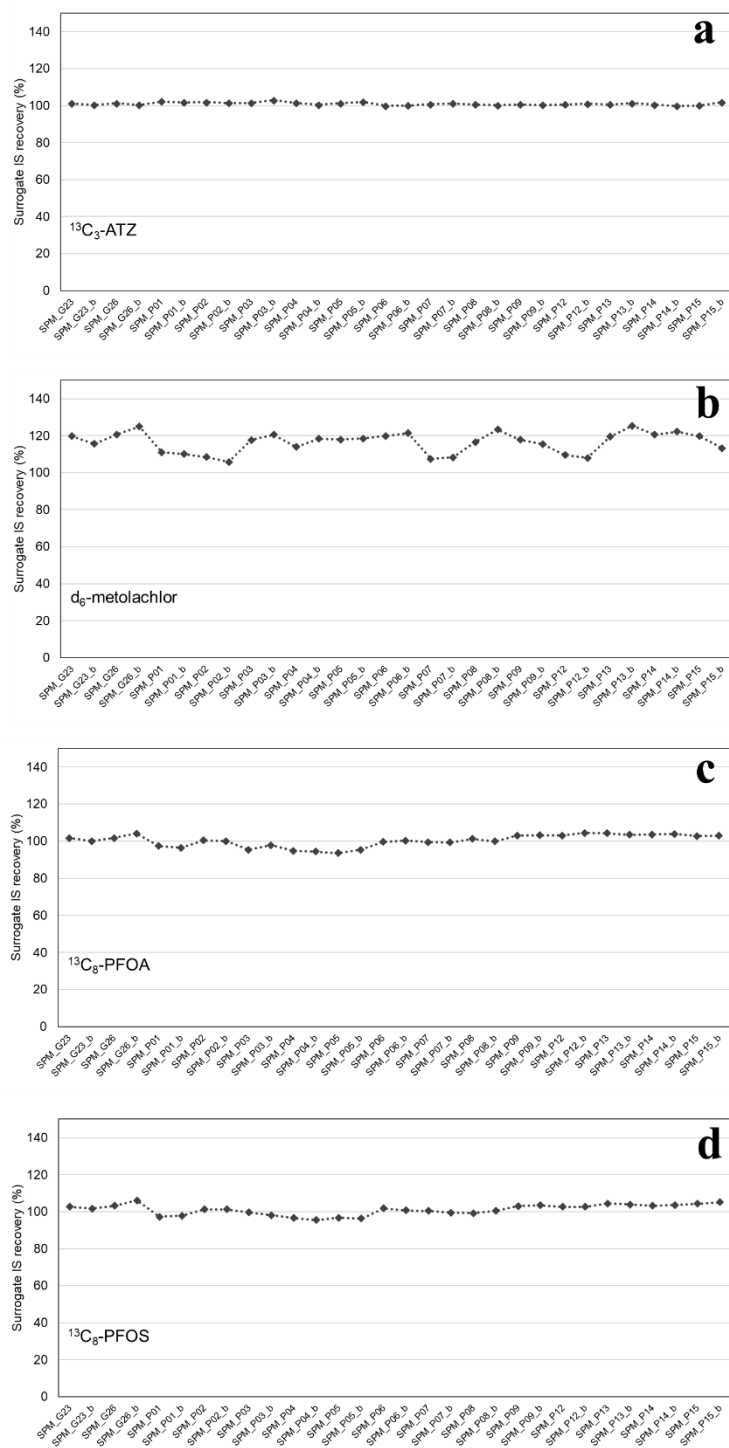


**Figure S5.** Accuracy % of matrix-matched continued calibration verification (CCV) standards run along the LC-MS batch sequence, illustrated for select contaminants from each class (atrazine, metolachlor, carbamazepine, caffeine, PFOA, and PFOS).

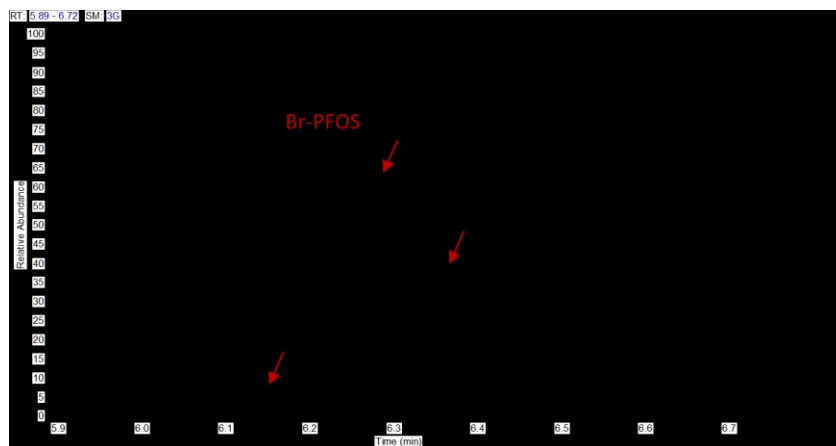




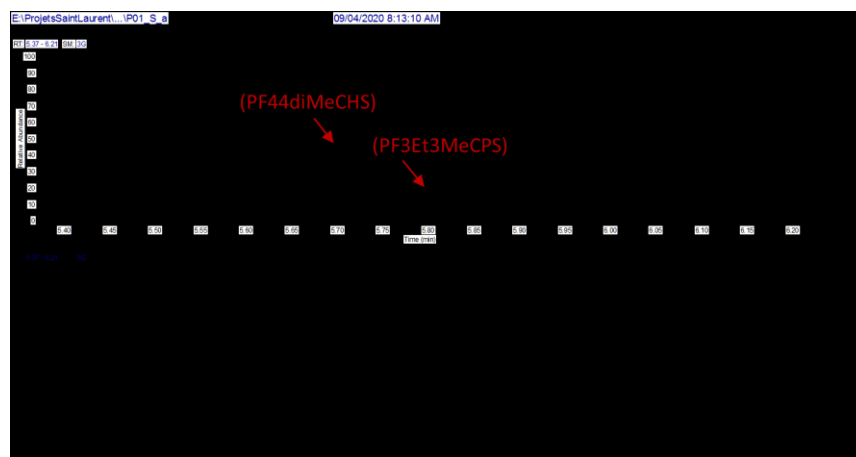
**Figure S6.** Quality control chart of surrogate IS recoveries for water samples (MOH 2020), illustrated for ATZ- $^{13}\text{C}_3$  (a), metolachlor- $\text{d}_6$  (b),  $^{13}\text{C}_8\text{-PFOA}$  (c), and  $^{13}\text{C}_8\text{-PFOS}$  (d).



**Figure S7.** Quality control chart of surrogate IS recoveries for SPM samples (*MOH 2020*), illustrated for ATZ- $^{13}\text{C}_3$  (**a**), metolachlor- $\text{d}_6$  (**b**),  $^{13}\text{C}_8\text{-PFOA}$  (**c**), and  $^{13}\text{C}_8\text{-PFOS}$  (**d**).

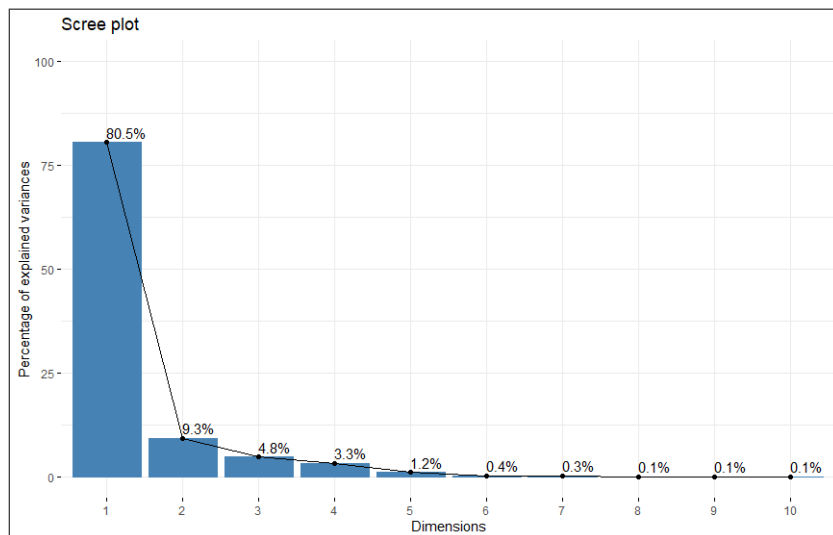


**Figure S8.** High-resolution LC-MS extracted chromatogram of  $m/z$  498.93126 in surface water from the St. Lawrence estuary (P01/winter 2020), showing the peaks of linear PFOS (L-PFOS; 6.52 min) and those of branched PFOS isomers (Br-PFOS) at 6.36 min, 6.29 min, and 6.09-6.21 min.

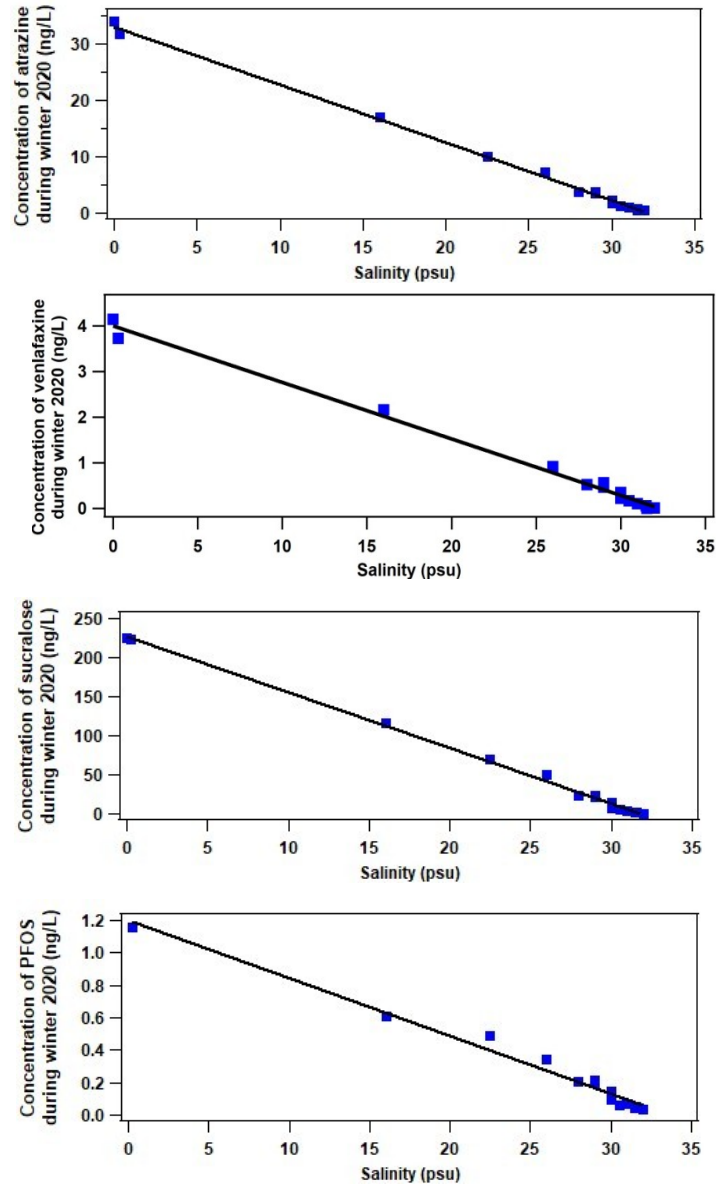


**Figure S9.** High-resolution LC-MS extracted chromatogram of  $m/z$  460.93286 in (a) surface water from the St. Lawrence estuary (P01-S/winter 2020) and (b) perfluoro-4-ethylcyclohexane sulfonate (PFECHS) native standard from Wellington Laboratories, Inc. (Guelph, ON, Canada). Isomers annotated in panel (a) were tentatively assigned based on Stefanac et al.<sup>6</sup>

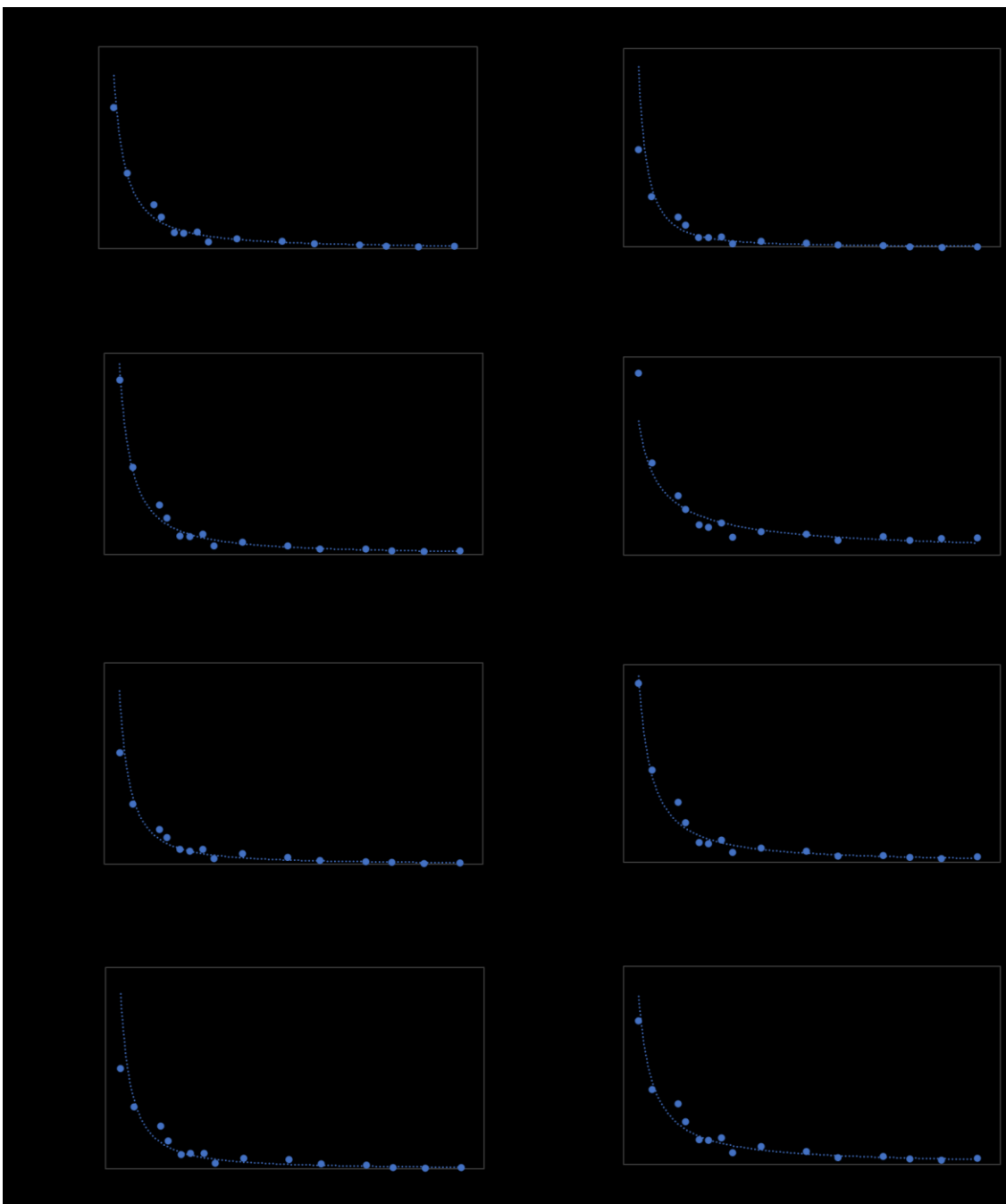
<sup>6</sup> Stefanac, T., McCrindle, R., McAlees, A. J., Riddell, N., Brazeau, A. L., & Chittim, B. C. (2018). Characterization of nine isomers in commercial samples of perfluoroethylcyclohexanesulfonate and of some minor components including PFOS isomers. *Environmental Science & Technology*, 52(17), 9937-9945.



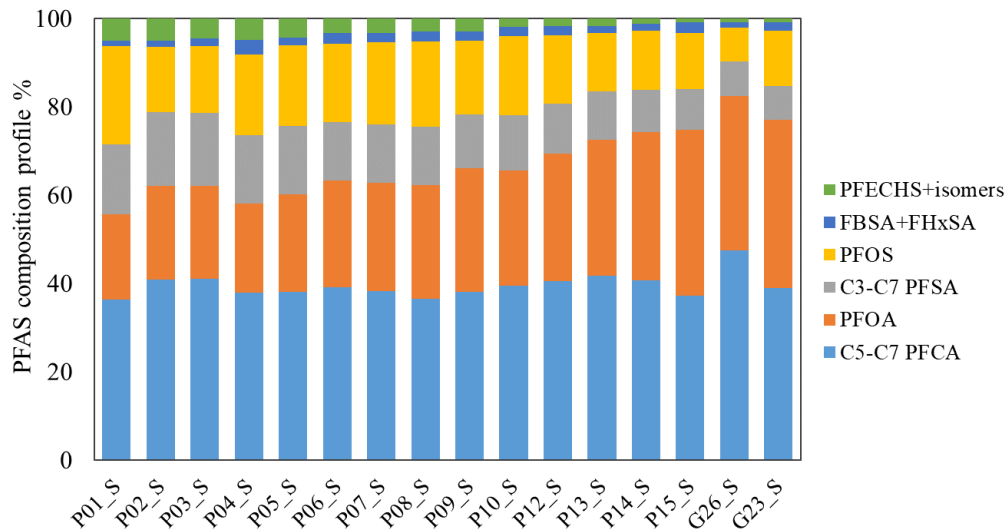
**Figure S10.** PCA scree plot, showing the eigenvalues (variances) of principal components. PC1 (80.5%) and PC2 (9.3%) represented together a large proportion of the total variance.



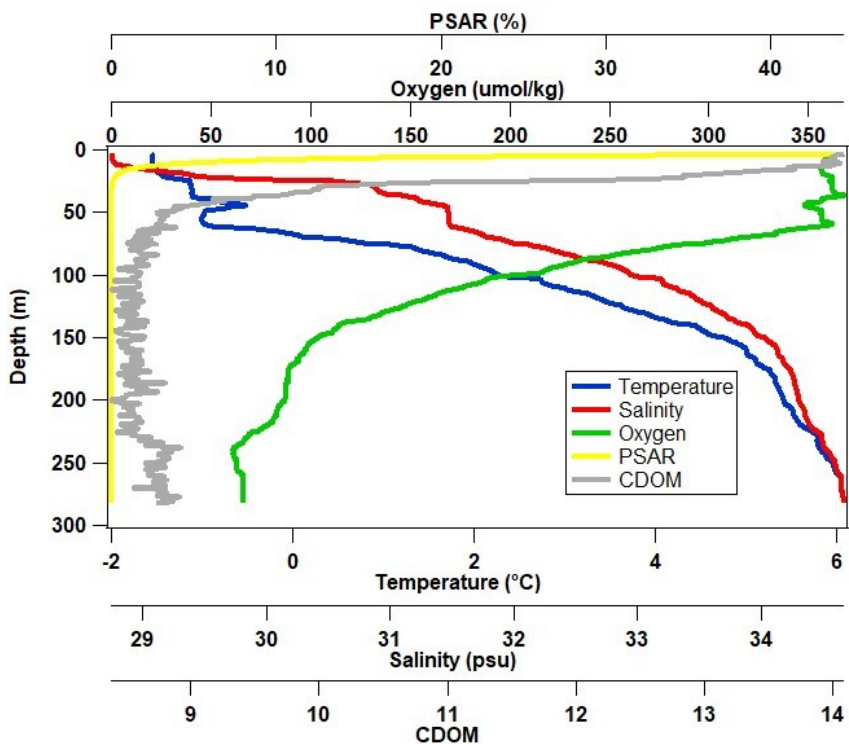
**Figure S11.** Estuarine mixing curves of select contaminants detected along the full longitudinal transect, showing the concentration (ng/L) as a function of salinity (psu). Regression line parameters were as follows for atrazine ( $y = -1.0298x + 33.101$ ,  $R^2 = 0.9975$ ), venlafaxine ( $y = -0.1240x + 4.007$ ,  $R^2 = 0.9933$ ), sucralose ( $y = -7.1356x + 227.02$ ,  $R^2 = 0.9976$ ), and PFOS ( $y = -0.0358x + 1.2022$ ,  $R^2 = 0.9794$ ).



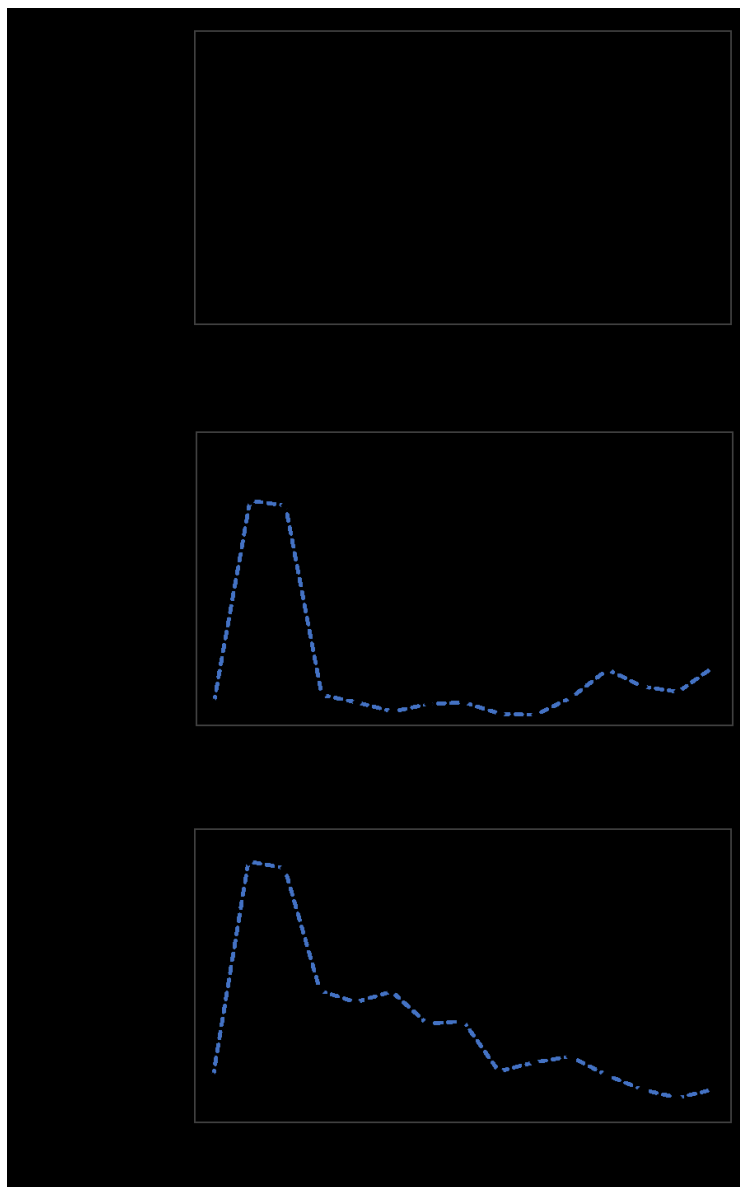
**Figure S12.** Surface water concentrations of contaminants (*MOH 2020*) plotted against distance from Québec City between P02 (Orléans Island) and G23 (Cabot Strait). A power law regression with negative exponent ( $aDIST^b$ , where  $b$  is  $< 0$ ) was fitted to the data, illustrated here for atrazine **(a)**, hydroxyatrazine **(b)**, metolachlor **(c)**, metolachlor-ESA **(d)**, sucralose **(e)**, PFOA **(f)**, PFHxS **(g)**, and PFOS **(h)**.



**Figure S13.** Relative abundance profile (% of summed PFAS) of the major PFASs detected in surface water samples from the winter 2020 *Amundsen* expedition.



**Figure S14.** Vertical profile of some ancillary parameters of the winter 2019 expedition P10 site (Matane).



**Figure S15.** Variation of **(a)** concentrations of suspended solids ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and **(b,c)** particle-related fraction coefficients ( $\varphi$ , %) of (S)-metolachlor and L-PFOS along the longitudinal gradient.



## Chapitre 5. Conclusion

Les contaminants d'intérêt émergent ont été la cible de nombreuses études environnementales dans les dernières décennies, notamment au Québec. En effet, que ce soit la présence de pesticides dans le corridor fluvial du Saint-Laurent (Montiel-León, Munoz, et al. 2019), l'occurrence de PFASs issus de formulations AFFF utilisées à Lac-Mégantic (Mejia-Avenida, Munoz, Vo Duy, Desrosiers, Benoît, et al. 2017) ou bien encore une étude globale du ministère sur la qualité du fleuve et de ses tributaires (Giroux et al. 2016), plusieurs suivis ont été réalisés. Le travail de caractérisation décrit dans ce mémoire fournit de nouvelles données sur l'occurrence de contaminants émergents dans l'Estuaire et le Golfe du Saint-Laurent. Par ailleurs, les études précédentes sur le fleuve Saint-Laurent ont souvent été menées en été ou en automne, où la récolte d'échantillon y est beaucoup plus aisée, alors que les informations sur l'occurrence des contaminants en hiver sont plus éparse.

En considérant ces limitations, trois expéditions scientifiques ont été menées afin d'étudier l'occurrence des contaminants émergents sur un tronçon de 1000 km dans l'EGSL, particulièrement en hiver. Les échantillons récoltés ont premièrement servi à évaluer d'éventuelles tendances interannuelles (hiver 2019 vs. 2020), associées aux différentes températures, salinités, couvertures de glace, processus de dégradation et débits du fleuve. La *Mission Océanographique Hivernale 2020* a permis d'évaluer l'évolution spatiale de la pollution du fleuve sur plus de 1000 km, entre Québec et le Détroit de Cabot, à la limite de l'Océan Atlantique. La campagne menée durant l'hiver 2020 a permis d'étudier la distribution des CIEs dans la colonne d'eau de l'EGSL, à différentes profondeurs. De plus, la matière en suspension récoltée lors des filtrations durant l'hiver 2020 ont permis de caractériser la contamination dans la phase particulaire de l'Estuaire et du Golfe du Saint-Laurent. À notre connaissance, il s'agit de la première étude à rapporter l'occurrence des contaminants émergents dans l'EGSL, particulièrement en hiver, et selon la profondeur dans l'eau.

En résumé, 48 des 90 CIEs ciblés ont été détectés avec des concentrations s'échelonnant sur six ordres de grandeur (de 0,001 ng L<sup>-1</sup> pour les composés les moins prédominants, et jusqu'à plus de 300 ng L<sup>-1</sup> pour le sucralose). Globalement, les concentrations mesurées lors des deux hivers étaient semblables. La majorité des composés a

suivi un profil de diminution exponentielle le long de l'EGSL tant en 2019 qu'en 2020. Ensuite, la distribution verticale s'est révélée être très marquée pour la plupart des CIEs, puisque les concentrations étaient beaucoup plus élevées en surface, possiblement due à la stratification des eaux de l'Estuaire et du Golfe du Saint-Laurent. Cependant, les concentrations sont demeurées non nulles, même à 200 ou 300 m de profondeur dans l'estuaire maritime et dans le golfe pour plusieurs composés, reflétant la contamination du fleuve sur l'ensemble de la colonne d'eau. Puis, malgré que les concentrations associées à la phase particulaire étaient majoritairement inférieures que dans la phase dissoute pour les composés les moins hydrophobes, les concentrations ont tout de même atteint les dizaines de nanogrammes par litres (p. ex. ATZ, CAF, SUCRA et PFOS). Les concentrations les plus élevées ont été mesurées dans le bouchon vaseux entre l'Île d'Orléans et l'Île aux Coudres, là où la concentration de matière en suspension était la plus élevée. Avec des détections de composés s'étalant sur environ 1000 km, atteignant presque l'Océan Atlantique et avec une profondeur allant jusqu'à plus de 400 m par endroits, cela illustre la magnitude de la contamination anthropique.

Dans le futur, certains paramètres pourraient être étudiés afin de compléter le portrait des polluants dans l'EGSL. Tout d'abord, la quantification de contaminants émergents même à 300 m de profondeur illustre la distribution vaste des CIEs dans la colonne d'eau. On ne devrait donc pas exclure la possibilité de retrouver d'importantes quantités de contaminants dans les sédiments au fond du fleuve, notamment pour les composés les plus hydrophobes (p. ex. les PFASs). Il serait donc intéressant d'évaluer cette possibilité. Parallèlement, il serait pertinent de documenter la présence de certains CIEs dans différents organismes, afin d'évaluer leur transfert trophique sur divers échelons de la chaîne alimentaire, du zooplancton et crustacés jusqu'aux poissons et mammifères marins. La présence de certains contaminants halogénés (PBDE et autres) a déjà fait l'objet d'études, particulièrement dans les bélugas du Parc Marin près de Tadoussac, mais il serait pertinent d'étudier la présence de certains CIEs dans le sang, par exemple pour les PFASs à chaîne longue (Webster 2010; Bell et al. 2019).

## Bibliographie

- Adeel, M., Song, X., Wang, Y., Francis, D., Yang, Y. 2017. 'Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review', *Environ. Int.*, 99: 107.
- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., Xu, J. 2017. 'Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review', *J. Hazard. Mater.*, 323: 274.
- Ahrens, L., Taniyasu, S., Yeung, L. W. Y., Yamashita, N., Lam, P. K. S., Ebinghaus, R. 2010. 'Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay', *Chemosphere*, 79: 266.
- Alygizakis, N. A., Gago-Ferrero, P., Borova, V. L., Pavlidou, A., Hatzianestis, I., Thomaidis, N. S. 2016. 'Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater', *Sci. Total Environ.*, 541: 1097.
- Aminot, Y., Fuster, L., Pardon, P., Le Menach, K., Budzinski, H. 2018. 'Suspended solids moderate the degradation and sorption of waste water-derived pharmaceuticals in estuarine waters', *Sci. Total Environ.*, 612: 39.
- Banerjee, S., Mazumdar, S. 2012. *Int. J. Anal. Chem.*,: 1.
- Barzen-Hanson, K. A., Roberts, S. C., Choyke, S., Oetjen, K., McAlees, A., Riddell, N., McCrindle, R., Ferguson, P. L., Higgins, C. P., Field, J. A. 2017. 'Discovery of 40 Classes of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Historical Aqueous Film-Forming Foams (AFFFs) and AFFF-Impacted Groundwater', *Environ. Sci. Technol.*, 51: 2047.
- Beans, J. 2020. 'Our team spent 300+ hours on research. Here's what we learned about coffee statistics in the USA.', Accessed 2020-05-06. <https://myfriendscoffee.com/usa-coffee-statistics/>.
- Bell, C. H., Gentile, M., Kalve, E., Ross, I., Horst, J., Suthersan, S. 2019. *Emerging Contaminants Handbook* (Taylor & Francis Group).
- Ben Sakhria, A. 2017. 'Analytical Toxicology \_ High Performance Liquid Chromatography (HPLC)', Accessed 2019-05-02. <https://www.analyticaltoxicology.com/en/high-performance-liquid-chromatography-hplc/>.

- Benskin, J. P., Li, B., Ikonomou, M. G., Grace, J. R., Li, L. Y. 2012. 'Per- and polyfluoroalkyl substances inlandfill leachate: patterns, time trends, and sources', *Environ. Sci. Technol.*, 46: 11532.
- Berryman D., Rondeau, M., Trudeau, V. 2014. *MDDELCC \_ Concentrations de médicaments, d'hormones et de quelques autres contaminants d'intérêt émergent dans le Saint-Laurent et dans trois de ses tributaires*, : 15.
- Biel-Maeso, M., Baena-Nogueras, R. M., Corada-Fernández, C., Lara-Martín, P. A. 2018. 'Occurrence, distribution and environmental risk of pharmaceutically active compounds (PhACs) in coastal and ocean waters from the Gulf of Cadiz (SW Spain)', *Sci. Total Environ.*, 612: 649.
- Bjarnadóttir, R. I., Tuppurainen, M., Killick, S. R. 2001. *Am. J. Obstet. Gynecol.*, 186: 7.
- Blanchard, W. A., Rhode, J. C. 1965 "Process for preparing perfluoroalkyl iodides." In, edited by DuPont.
- Borg, D., Håkansson, H. 2012. "Environmental and Health Risk Assessment of Perfluoroalkylated and Polyfluoroalkylated Substances (PFASs) in Sweden." In, 139.
- Bowman, J. C., Zhou, J. L., Readman, J. W. 2002. 'Sediment–water interactions of natural oestrogens under estuarine conditions', *Mar. Chem.*, 77: 263.
- Boyd, G. R., Reemtsma, H., Grimm, D. A., Mitra, S. 2003. *Sci. Total Environ.*, 311: 135.
- Brice, T. J., Trott, P. W. 1956. 'Minnesota Mining & Manufacturing Co. Fluorocarbon sulfonic acids and derivatives. US Patent 2', 732: 398.
- Brosché, S. 2010. 'Effects of pharmaceuticals on natural microbial communities: Tolerance development, mixture toxicity and synergistic interactions, Ph. D.', Gothenburg University.
- Broughton, E. 2005. *Environ. Health.*, 4: 6.
- Cantwell, M. G., Katz, D. R., Sullivan, J. C., Lyman, M. 2019. 'Evaluation of wastewater tracers to predict pharmaceutical distributions and behavior in the Long Island Sound estuary', *Chemosphere*, 220: 629.
- Chapman, P. M., Wang, F., Caeiro, S. S. 2013. 'Assessing and managing sediment contamination in transitional waters', *Environ. Int.*, 55: 71.
- Chen, H., Munoz, G., Vo Duy, S., Zhang, L., Yao, Y., Zhao, Z., Yi, L., Liu, M., Sun, H., Liu, J., Sauvé, S. 2020. 'Occurrence and Distribution of Per- and Polyfluoroalkyl

- Substances in Tianjin, China: The Contribution of Emerging and Unknown Analogues', *Environ. Sci. Technol.*, 54: 14254.
- Chen, X., Zhu, L., Pan, X., Fang, S., Zhang, Y., Yang, L. 2015. 'Isomeric specific partitioning behaviors of perfluoroalkyl substances in water dissolved phase, suspended particulate matters and sediments in Liao River Basin and Taihu Lake, China', *Wat. Res.*, 80: 235.
- Chromacademy. 2019. "Mass Spectrometry Fundamental LC-MS Orbitrap Mass Analyzers." In, edited by Crawford Scientific, 30.
- Chu, S., Letcher, R. J. 2009. 'Linear and branched perfluorooctane sulfonate isomers in technical product and environmental samples by in-port derivatization-gas chromatography-mass spectrometry', *Anal. Chem.*, 81: 4256.
- Comber, S., Gardner, M., Sörme, P., Ellor, B. 2019. 'The removal of pharmaceuticals during wastewater treatment: Can it be predicted accurately', *Sci. Total. Environ.*, 676: 222.
- Comeau, F., Surette, C., Brun, G. L., Losier, R. 2008. *Sci. Total Environ.*, 396: 132.
- Comtois-Marotte, S. 2016. 'Développement d'une méthode multi-résidu pour l'analyse de contaminants émergents dans des échantillons solides et liquides à partir de la spectrométrie de masse à haute résolution, M. Sc.,' Université de Montréal.
- Conseil du Saint-Laurent. 2017. 'Plan de Gestion Intégrée Régional': 1.
- D'Anglejan, B. F., Smith, E. C. 1973. 'Distribution, transportation and composition of suspended matter in the St. Lawrence estuary', *Can. J. Earth Sci.*, 10: 1380.
- D'Agostino, L. A., Mabury, S. A. 2017. 'Certain Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances Associated with Aqueous Film Forming Foam Are Widespread in Canadian Surface Waters', *Environ. Sci. Technol.*, 51: 13603.
- Dąbrowska, D., Kot-Wasik, A., Namieśnik, J. 2004. 'The Importance of Degradation in the Fate of Selected Organic Compounds in the Environment. Part II. Photodegradation and Biodegradation', *Pol. J. Environ. Stud.*, 13: 617.
- Dafouz, R., Cáceres, N., Rodríguez-Gil, J. L., Mastroianni, N., López de Alda, M., Barceló, D., Gil de Miguel, A., Valcárcel, Y. 2018. *Sci. Total. Environ.*, 615: 632.
- Dailey, John W. 2018. "Pharmaceutical industry." In *Encyclopædia Britannica.*, 3.
- Daneshvar, A. 2012. 'Source, Occurrence, and Fate of Pharmaceuticals in Natural Waters, Ph. D.', Swedish University of Agricultural Sciences.
- Denkinger, J., Vinueza, L. 2014. *The Galapagos Marine Reserve* (Springer).

- Dickut, R. M., Cincinelli, A., Cochran, M., Ducklow, H. W. 2005. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 465.
- Dimpe, K. M., Nomngongo, P. N. 2016. *Trends. Analyt. Chem.*, 82: 199.
- Dinauer, A., Mucci, A. 2017. 'Spatial variability in surface-water pCO<sub>2</sub> and gas exchange in the world's largest semi-enclosed estuarine system: St. Lawrence Estuary (Canada)', *Biogeosciences*, 14: 3221.
- Domínguez, A., Brown, G. G., Sautter, K. D., Ribas de Oliveira, C. M., Carvalho de Vasconcelos, E., Niva, C. C., Carolina Bartz, M. L., Bedano, J. C. 2015. 'Toxicity of AMPA to the earthworm *Eisenia andrei* Bouché, 1972 in tropical artificial soil', *Sci. Rep.*, 6: 19731.
- Dubocq, F., Wang, T., Yeung, L. W. Y., Sjöberg, V., Kärrman, A. 2020. 'Characterization of the Chemical Contents of Fluorinated and Fluorine-Free Firefighting Foams Using a Novel Workflow Combining Nontarget Screening and Total Fluorine Analysis', *Environ. Sci. Technol.*, 54: 245.
- Fairbairn, D. J., Karpuzcu, M. E., Arnold, W. A., Barber, B. L., Kaufenberg, E. F., Koskinen, W. C., Novak, P. J., Rice, P. J., Swackhamer, D. L. 2015. 'Sediment–water distribution of contaminants of emerging concern in a mixed use watershed', *Sci. Total Environ.*, 505: 896.
- Fenske, M., Van Aerle, R., Brack, S., Tyler, C.R., Segner, H. 2001. *Comp. Biochem. Physiol. C.*, 129: 217.
- FTQ. 2018. "Les médicaments : pièce maîtresse de notre santé,." In, 11-79.
- Galbraith, P. S. 2006. 'Winter water masses in the Gulf of St. Lawrence', *J. Geophys. Res.*, 111: C6.
- Galbraith, P. S., Chassé, J., Gilbert, D., Larouche, P., Caverhill, C., Lefaivre, D., Brickman, D., Pettigrew, B., Devine, L., Lafleur, C. 2017. "Physical Oceanographic Conditions in the Gulf of St. Lawrence in 2016, DFO Can. Sci. Advis. Sec. Res., Doc. 2017/044. v + 91 p." In, 84.
- Genetec. 2019. 'YMC RP Classics HPLC Column, Phenyl, 5 µm, 150 mm x 6.0 mm', Accessed **2019-05-02**. <https://www.genetec.se/se/produkter/kolonner/hplc-kolonner/ymc-rp-classics-hplc-column-phenyl-5-m-150-mm-x-6-0-mm>.

- Gilbert, D., Sundby, B., Gobeil, C., Mucci, A., Tremblay, G.-H. 2005. 'A seventy-two-year record of diminishing deep-water oxygen in the St. Lawrence estuary: The northwest Atlantic connection', *Limnol. Oceanogr.*, 50: 1654.
- Giroux, I. 2008. 'Bilan sur la présence d'hexazinone dans des cours d'eau près de bleuetières du Saguenay–Lac-Saint-Jean': 1-14.
- Giroux, I., Hébert, S., Berryman, D. 2016. 'Qualité de l'eau du Saint-Laurent de 2000 à 2014 : paramètres classiques, pesticides et contaminants émergents', *Le Naturaliste canadien*, 140: 10.
- Gobeil, C., Sundby, B., Silverberg, N. 1981a. *Mar. Chem.*, 10: 123.
- Gobeil, C., Sundby, B., Silverberg, N. 1981b. 'Factors influencing particulate matter geochemistry in the St. Lawrence estuary turbidity maximum', *Mar. Chem.*, 10: 123.
- Goery, K., Vo Duy, S., Munoz, G., Prévost, M., Sauvé, S. 2019. *J. Chromatogr. A.*, 1591: 87.
- Gomes, M. P., Smedbol, E. S., Chalifour, A., Hénault-Ethier, L., Labrecque, M., Lepage, L., Lucotte, M., Juneau, P. 2014. *J. Exp. Bot.*, 65: 4691.
- Gonzalez-Alonso, S., Merino, L. M., Esteban, S., Lopez de Alda, M., Barcelo, D., Duran, J. J., Lopez-Martínez, J., Acena, J., Perez, S., Mastroianni, N., Silva, A., Catala, M., Valcarcel, Y. 2017. *Environ. Pollut.*, 229: 241.
- González-Gaya, B., Dachs, J., Roscales, J. L., Caballero, G., Jiménez, B. 2014. 'Perfluoroalkylated Substances in the Global Tropical and Subtropical Surface Oceans', *Environ. Sci. Technol.*, 48: 13076.
- Gross, J. H. 2017. *Mass Spectrometry Textbook* (Springer).
- Harding-Marjanovic, K. C., Houtz, E. F., Yi, S., Field, J. A., Sedlak, D. L., Alvarez-Cohen, L. 2015. *Environ. Sci. Technol.*, 49: 7666.
- Hayes, T., Haston, K., Tsui, M., Hoang, A., Haeffele, C., Vonk, A., 2003. *Environ. Health Perspect.*, 111 568.
- Hayes, T.B., Collins, A., Lee, M., Mendoza, M., Noriega, N., Stuart, A.A., Vonk, A., . 2002. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 99: 5476.
- Higgins, C. P., Luthy, R. G. 2007. 'Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments', *Environ. Sci. Technol.*, 40: 7251.

- Hladik, M. L., Corsi, S. R., Kolpin, D. W., Baldwin, A. K., Blackwell, B. R., Cavallin, J. E. 2018. 'Year-round presence of neonicotinoid insecticides in tributaries to the Great Lakes, USA', *Environ. Pollut.*, 235: 1022.
- Houde, M., Czub, G., Small, J. M., Backus, S., Wang, X., Alae, M., Muir, D. C. G. 2008. 'Fractionation and Bioaccumulation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Isomers in a Lake Ontario Food Web', *Environ. Sci. Technol.*, 42: 9397.
- Hudon, C., Gagnon, P., Rondeau, M., Hébert, S., Gilbert, D., Hill, B., Patoine, M., Starr, M. 2017. 'Hydrological and biological processes modulate carbon, nitrogen and phosphorus flux from the St. Lawrence River to its estuary (Quebec, Canada)', *Biogeochemistry*, 10.1007/s10533-017-0371-4.
- Humanima. 2019. 'Fleuve St-Laurent', Accessed **2019-05-13**.  
<http://www.humanima.com/decouverte/fr/article/fleuve-st-laurent>.
- Husk, B., Sanchez, J. S., Leduc, R., Takser, L., Savary, O., Cabana, H. 2019. *Water Qual. Res. J.*, 54: 88.
- Hwang, H-M. 1987. 'Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life', *Wat. Res.*, 21: 309.
- INSPQ. 2017. "Centre d'expertise et de référence en santé publique, *Consommation de médicaments d'ordonnance chez la population générale.*" In.
- Jarque, S., Quirós, L., Grimalt, J. O., Gallego, E., Catalan, J., Lackner, R., Piña, B. 2015. 'Background fish feminization effects in European remote sites', *Nature*, 5: 11292.
- Jobin, B., Rodrigue, D., DesGranges, J.-L. 2002. 'Amphibian and Reptile Diversity along the St. Lawrence River', *Can. Field-Nat.*, 116: 551.
- Journal\_de\_Montréal. 2018a. 'Procès Monsanto: Dommages et intérêts réduits à 78 millions de dollars', **2018-10-22**.
- Journal\_de\_Montréal. 2018b. 'Procès Roundup: Monsanto condamné à payer 289 millions de dollars de dommages,' **2018-08-10**.
- Kaboré, H. A., Vo Duy, S., Munoz, G., Méité, L., Desrosiers, M., Liu, J., Sory, T. K., Sauvé, S. 2018a. *Sci. Total Environ.*, 616: 1089.
- Kaboré, H. A., Vo Duy, S., Munoz, G., Méité, L., Desrosiers, M., Liu, J., Sory, T. K., Sauvé, S. 2018b. 'Worldwide drinking water occurrence and levels of newly-identified perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances', *Sci. Total Environ.*, 616: 1089.



- Kahle, M., Buerge, I. J., Hauser, A., Müller, M. D., Poiger, T. 2008. 'Azole fungicides: occurrence and fate in wastewater and surface waters.', *Environ. Sci. Technol.*, 42: 7193.
- Kolpin, D. W., Thurman, E. M., Lee, E. A., Meyer, M. T., Furlong, E. T., Glassmeyer, S. T. 2006. 'Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States', *Sci. Total Environ.*, 354: 191.
- Kolpin, D. W., Thurman, E. M., Linhart, S. M. 1998. 'The Environmental Occurrence of Herbicides: The Importance of Degradates in Ground Water', *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 35: 385.
- Kümmerer, K., Hempel, M. 2010. *Green and Sustainable Pharmacy* (Springer).
- Labadie, P., Chevreuil, M. 2011. 'Biogeochemical dynamics of perfluorinated alkyl acids and sulfonates in the River Seine (Paris, France) under contrasting hydrological conditions', *Env. Pol.*, 159: 3634.
- Lalancette, A. 2012. 'Méthodes de lutte à la contamination des eaux de surface en Montérégie par les pesticides agricoles, M. Env.', Université de Sherbrooke.
- Lebeuf-Taylor, E., McCloskey, N., Bailey, S. F., Hinz, A., Kassen, R. 2019. 'The distribution of fitness effects among synonymous mutations in a gene under directional selection', *Evolutionary Biology Genetics and Genomics*.
- Lepage, S. et al. 1996. *Rapport-synthèse sur l'état du Saint-Laurent. Volume 1 : L'écosystème du Saint-Laurent* (Éditions MultiMondes).
- Lin, A. Y.-C., Lin, C. A., Tung, H.-H., Chary, N. S. 2010. 'Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments', *J. Hazard. Mater.*, 183: 242.
- Loos, R., Tavazzi, S., Mariani, G., Suurkuusk, G., Paracchini, B., Umlauf, G. 2017. 'Analysis of emerging organic contaminants in water, fish and suspended particulate matter (SPM) in the Joint Danube Survey using solid-phase extraction followed by UHPLC-MS-MS and GC-MS analysis', *Sci. Total Environ.*, 607: 1201.
- Marieb, E. N. 1998. *Anatomie et physiologie humaine*.
- Marsh, J. H. 2018. *Fleuve Saint-Laurent* \_ *The Canadian Encyclopedia*, <https://www.thecanadianencyclopedia.ca/fr/article/fleuve-saint-laurent>.

- Martin, D., Munoz, G., Mejia-Avendaño, S., Vo Duy, S., Yao, Y., Volchek, K., Brown, C. E., Liu, J., Sauvé, S. 2019. *Talanta*, 195: 533.
- MDDELCC. 2017. '*Bilan des ventes de pesticides au Québec \_ Tableau des ingrédients actifs par groupe chimique*,' 15.
- MDDELCC. 2019. 'Rapport sur l'état de l'eau et des écosystèmes aquatiques au Québec'.
- Mejia-Avendaño, S., Munoz, G., Vo Duy, S., Desrosiers, M., Benoît, P., Sauvé, S., Liu, J. 2017. '*Environ. Sci. Technol.*,' 51: 8313.
- Mejia-Avendaño, S., Munoz, G., Vo Duy, S., Desrosiers, M., Benoît, P., Sauvé, S., Liu, J. 2017. 'Novel Fluoroalkylated Surfactants in Soils Following Firefighting Foam Deployment During the Lac-Mégantic Railway Accident', *Environ. Sci. Technol.*, 51: 8313.
- MELCC. 2021. 'Critères de qualité de l'eau de surface au Québec', Accessed 02-02-2021. [http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/criteres\\_eau/fondements.htm](http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/fondements.htm).
- Menchen, A. 2017. 'Pesticide contamination in groundwater bodies in the Júcar River European Union Pilot Basin (SE Spain)', *Environ. Monit. Assess.*, 189: 146.
- Meyers, H. 2005. 'Suave Molecules of Mocha – Coffee, Chemistry, and Civilization'.
- Moe, M. K., Huber, S., Svenson, J., Hagenaaers, A., Pabon, M., Trümper, M., Berger, U., Knapen, R., Herzke, D. 2012. 'The structure of the fire fighting foam surfactant Forafac®1157 and its biological and photolytic transformation products', *Chemosphere*, 89: 869.
- Montiel-León, J. M., Munoz, G., Vo Duy, S., Tien Do, D., Vaudreuil, M.-A., Goeury, K., Guillemette, F., Amyot, M., Sauvé, S. 2019. 'Widespread occurrence and spatial distribution of glyphosate, atrazine, and neonicotinoids pesticides in the St. Lawrence and tributary rivers', *Environ. Pollut.*, 250: 29.
- Montiel-León, J. M., Vo Duy, S., Munoz, G., Bouchard, M. F., Amyot, M., Sauvé, S. 2019. *Sci. Total Environ.*, 671: 578.
- Morier, D. 2017. 'Antibiotic resistance', *Encyclopædia Britannica*: 1.
- Mueller, R. 2017. 'Interstate Technology & Regulatory Council \_ History and Use of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)': 8.

- Munoz, G., Budzinski, H., Babut, M., Lobry, J., Selleslagh, J., Tapie, N., Labadie, P. 2019. 'Temporal variations of perfluoroalkyl substances partitioning between surface water, suspended sediment, and biota in a macrotidal estuary. ', *Chemosphere*, 233: 319.
- Munoz, G., Budzinski, H., Labadie, P. 2017. 'Influence of environmental factors on the fate of legacy and emerging per-and polyfluoroalkyl substances along the salinity/turbidity gradient of a macrotidal estuary.', *Environ. Sci. Technol.*, 51: 12347.
- Munoz, G., Giraudel, J-L., Botta, F., Lestremau, F., Dévier, M-H., Budzinski, H., Labadie, P. 2015. *Sci. Total Environ.*, 517.
- Musolff, A., Leschik, S., Möder, M., Strauch, G., Reinstorf, F., Schirmer, M. 2009. 'Temporal and spatial patterns of micropollutants in urban receiving waters', *Environ. Pollut.*, 157: 3069.
- NGCC/CCGS. 2020. 'Amundsen, Spécifications, Caractéristiques techniques', Accessed 2020-06-12. <http://www.amundsen.ulaval.ca/capacity/technical-characteristics-fr.php#:~:text=Le%20brise%2Dglace%20de%20recherche,m%C3%A8tre%20d%C3%A9paisseur%20de%20glace.>
- Ouyang, W., Zhang, Y., Gu, X., Tysklind, M., Lin, C., Wang, B., Xin, M. 2019. 'Occurrence, transportation, and distribution difference of typical herbicides from estuary to bay', *Environ. Int.*, 130: 104858.
- Painchaud, J., Therriault, J-C. 1989. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 56: 301.
- Pêches\_et\_Océan\_Canada. 2019. 'Béluga (Population de l'estuaire du Saint-Laurent)', Accessed 2020-05-10. <https://www.dfo-mpo.gc.ca/species-especes/profiles-profil/belugaStLa-fra.html>.
- Pendergrast, M. 2001. *Uncommon Grounds: The History of Coffee and How It Transformed Our World*. (Texere: London).
- Pereira, W. E., Rostad, C. E. 1990. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1400.
- Perspective\_Monde. 2019. 'Publication du livre « Silent Spring » de Rachel Carson', Accessed 2019-04-03. <http://perspective.usherbrooke.ca/bilan/servlet/BMEve?codeEve=1423>.
- Place, B. J., Field, J. A. 2012. 'Identification of novel fluorochemicals in aqueous film-forming foams used by the US military', *Environ. Sci. Technol.*, 46: 7120.
- Planet\_Orbitrap. 2019. 'Q Exactive Hybrid Quadrupole Orbitrap Mass Spectrometer', Accessed 2019-05-07. <http://planetorbitrap.com/q-exactive#tab:schematic>.

- Poulet, S. A., Cossa, D., Marty, J.-C. 1986a. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 30: 205.
- Poulet, S. A., Cossa, D., Marty, J.-C. 1986b. 'Combined analysis of the size spectra and biochemical composition of particles in the St. Lawrence Estuary', *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 30: 205.
- R\_Core\_Team. 2020. 'R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.'. <https://www.R-project.org/>.
- Reddy, K. N., Rimando, A. M., Duke, S.O. 2004. *J. Agric. Food Chem.*, 52: 5139.
- Richardson, S. D. 2009. *Anal. Chem.*, 81: 4645.
- Richardson, S. D., Kimura, S. Y. 2020. 'Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues', *Anal. Chem.*, 92: 473.
- Rive. 2019. 'Écosystèmes aquatiques, le *Lampsilis*, navire de recherche': 25.
- Roscales, J. L., Vicente, A., Ryan, P. G., Gonzalez-Solis, J., Jimenez, B. 2019. 'Spatial and Interspecies Heterogeneity in Concentrations of Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Seabirds of the Southern Ocean', *Environ. Sci. Technol.*, 53: 9855.
- Rouessac, F., Rouessac, A. 2004. *Analyse chimique*.
- SANCO/3049/99, European Commission. 2003. "European commission health & consumer protection directorate-general. Propiconazole, 14 April, 2003." In.
- Schlitzer, R. 2016. *Ocean Data View*.
- Serra, A-A., Nuttens, A., Larvor, V., Renault, D., Couée, I., Sulmon, C., Gouesbet, G. 2013. *J. Exp. Bot.*, 64: 2753.
- Shankar, P. , Ahuja, S., Sriram, K. 2013. *Nutrition*, 29: 1293.
- Shoemaker, J., Tettenhorst, D. . 2018. "U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Method 537.1: Determination of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)." In.
- Simond, A. E., Houde, M., Lesage, V., Verreault, J. 2017. 'Temporal trends of PBDEs and emerging flame retardants in belugas from the St. Lawrence Estuary (Canada) and comparisons with minke whales and Canadian Arctic belugas', *Environ. Res.*, 156: 494.
- Simons, J. H. 1949. '*J. Electrochem. Soc.*,' 95: 47.
- Simons, J. H. 1986. *J. Fluor. Chem.*, 32: 7.

- Smithwick, M., Muir, D. C. G., Mabury, S. A., Solomon, K. R., Martin, J. W., Sonne, C., Born, E. W., Letcher, R. J., Dietz, R. 2005. 'Perfluoroalkyl contaminants in liver tissue from East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*)', *Environ. toxicol. Chem.*, 24: 981.
- Stayner, L. T., Almberg, K., Jones, R., Graber, J., Pedersen, M., Turyk, M. 2017. 'Atrazine and nitrate in drinking water and the risk of preterm delivery and low birth weight in four Midwestern states', *Environ. Res.*, 152: 294.
- Stefanac, T., McCrindle, R., McAlees, A. J., Riddell, N., Brazeau, A. L., Chittim, B. C. 2018. 'Characterization of Nine Isomers in Commercial Samples of Perfluoroethylcyclohexanesulfonate and of Some Minor Components Including PFOS Isomers', *Environ. Sci. Technol.*, 52: 9937.
- Stein, K., Ramil, M., Fink, G., Sander, M., Ternes, T. A. 2008. 'Analysis and sorption of psychoactive drugs onto sediment', *Environ. Sci. Technol.*, 42: 6415.
- Steven, P., Wendelken, C. 2015. 'Method 539.1 : Determination Of Twelve Hormones And Bisphenol A in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry', *US EPA*.
- Sultana, T., Murray, C., Kleywegt, S., Metcalfe, C. D. 2018. 'Neonicotinoid pesticides in drinking water in agricultural regions of southern Ontario, Canada', *Chemosphere.*, 202: 506.
- Tabata, A., Kashiwada, S., Ohnishi, Y., Ishikawa, H., Miyamoto, N., Itoh, M., Magara, Y. 2001. *Water Sci. Technol.*, 43: 109.
- Teodosiu, C., Gilca, A.-F., Barjoveanu, G., Fiore, S. 2018. 'Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment', *J. Clean. Prod.*, 197: 1210.
- Thorpe, K. L., Hutchinson, T. H., Hetheridge, M. J., Scholze, M., Sumpter, J. P., Tyler, C. R. 2001. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 2476.
- Tollefsen, K. E., Nizzetto, L., Huggett, D. B. 2012. *Sci. Total. Environ.*, 438: 510.
- Tomizaw, M., Casida, J. E. 2005. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 45: 247.
- Turner, A., Rawling, M. C. 2000. 'The behaviour of di-(2-ethylhexyl) phthalate in estuaries', *Mar. Chem.*, 68: 203.
- Turner, A., Rawling, M. C. 2001. 'The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries', *Wat. Res.*, 35: 4379.

- USEPA. 2009. *Determination of selected organic contaminants in drinking water by direct aqueous injection liquid chromatography / tandem mass spectrometry \_ method 538*,: 40.
- USEPA. 2020a. 'Glyphosate', Accessed 2020-04-20. <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/glyphosate>.
- USEPA. 2020b. "Glyphosate, Interim Registration Review Decision,." In, 36.
- Van Eerd, L. L. 2016. "Technical Report: Environmental Risk of Pesticide Use in Ontario: 2013/2014 Pesticide Use Survey." In, 17.
- Vohl, D. **2013**. 'Algorithmes de compression d'images hyperspectrales astrophysiques,' Université Laval.
- Wang, S., Wang, H., Deng, W. 2013. 'Perfluorooctane sulfonate (PFOS) distribution and effect factors in the water and sediment of the Yellow River Estuary, China', *Environ. Monit. Assess.*, 185: 8517.
- Wang, Y., Vestergren, R., Shi, Y., Cao, D., Xu, L., Cai, Y., Zhao, X., Wu, F. 2016. 'Identification, Tissue Distribution, and Bioaccumulation Potential of Cyclic Perfluorinated Sulfonic Acids Isomers in an Airport Impacted Ecosystem', *Environ. Sci. Technol.*, 50: 10923.
- Webster, G. 2010. "National Collaborating Centre for Environmental Health \_ Potential human health effects of perfluorinated chemicals (PFCs)." In, 10.
- Weinberg, B. A., Bealer, B. K. 2001. *The world of caffeine* (Routledge).
- White, J. W., Cole, B. J., Cherr, G. N., Connon, R. E., Brander, S. M. 2017. 'Scaling up the individual-level effects of endocrine disruptors: How many males does a population need', *Environ. Sci. Technol.*, 51: 1803.
- White, S. N. 2019. 'Evaluation of herbicides for hair fescue (*Festuca filiformis*) management and potential seedbank reduction in lowbush blueberry', *Weed Technol.*, 33: 840.
- Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S., Swinden, J. 2017. 'Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field', *Environ. Pollut.*, 231: 954.
- Yamashita, N., Taniyasu, S., Petrick, G., Wei, S., Gamo, T., Lam, P. K. S., Kannan, K. 2008. 'Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters', *Chemosphere*, 70: 1247.

- Zhou, J., Broodbank, N. 2014. 'Sediment-water interactions of pharmaceutical residues in the river environment', *Wat. Res.*, 48: 61.
- Zhou, J. L., Fileman, T. W., Evans, S., Donkin, P., Llewellyn, C., Readman, J. W., Mantoura, R. F. C., Rowland, S. J. 1998. 'Fluoranthene and Pyrene in the Suspended Particulate Matter and Surface Sediments of the Humber Estuary, UK', *Mar. Pollut. Bull.*, 36: 587.

## Annexe du Chapitre 1

Tableau XI. Paramètres chimiques et analytiques des pesticides analysés

| Pesticides                           | Abbréviation | Formule chimique ionisée  | Ratio <i>m/z</i> | Étalon interne   |
|--------------------------------------|--------------|---|------------------|--|
| ACIDE 4-CHLORO-2-METHYLPHENOXYACETIC | MCPA         | [C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> ClO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                  | 199,01565        | APRID-d <sub>3</sub>   |
| ACÉTAMIPRIDE                         | APRID        | [C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>                                | 223,07450        | ATZ-OH-d <sub>5</sub>  |
| ACIDE AMINOMÉTHYLPHOSPHONIQUE        | AMPA         | [CH <sub>7</sub> PNO <sub>3</sub> -FMOC] <sup>+</sup>   | 334,08389        | AMPA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> <sup>15</sup> Nd <sub>2</sub> |
| ATRAZINE                             | ATZ          | [C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                 | 216,10105        | ATZ- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                                |
| BENTAZONE                            | BEN          | [C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> SN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                  | 239,04849        | DEET-d <sub>10</sub>   |
| CHLORANTRANILIPROLE                  | CHLORAN      | [C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 481,97807        | LIN-d <sub>6</sub>   |
| CYANAZINE                            | CYA          | [C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>                                 | 241,09630        | ATZ- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                                |
| DÉISOPROPYLATRAZINE                  | DIA          | [C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> Cl] <sup>+</sup>                                  | 174,05410        | ATZ-OH-d <sub>5</sub>  |
| DIÉTHYLTOLUAMIDE                     | DEET         | [C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> NO] <sup>+</sup>   | 192,13829        | DEET-d <sub>10</sub>   |
| DIMÉTHENAMIDE                        | DIM          | [C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> SNO <sub>2</sub> Cl] <sup>+</sup>                              | 276,08195        | DIM-d <sub>3</sub>   |
| FLUMETSULAM                          | FLUM         | [C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub> SN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>   | 326,05178        | ATZ-OH-d <sub>5</sub>  |
| FLUXAPYROXADE                        | FXPX         | [C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> F <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O] <sup>+</sup>                  | 382,09733        | FIPRO- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> <sup>15</sup> N <sub>2</sub> |
| FOMESAFEN                            | FOM          | [C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>3</sub> SN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>  | 436,98165        | METOL-d <sub>6</sub>   |
| GLYPHOSATE                           | GLY          | [C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> PNO <sub>5</sub> -FMOC] <sup>+</sup>                             | 392,08936        | GLY- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> <sup>15</sup> N                |
| HEXAZINONE                           | HEX          | [C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                   | 253,16590        | ATZ- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                                |
| HYDROXYATRAZINE                      | ATZ-OH       | [C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>5</sub> O] <sup>+</sup>                                  | 198,13494        | ATZ-OH-d <sub>5</sub>  |
| IMAZÉTHAPYRE                         | IMA          | [C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                   | 290,14992        | ATZ- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                                |
| IMIDACLOPRIDE                        | IMI          | [C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                  | 256,05958        | CAF- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                                |
| LINURON                              | LIN          | [C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>    | 249,01921        | LIN-d <sub>6</sub>   |
| METCONAZOLE                          | METCO        | [C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OCl] <sup>+</sup>                               | 320,15242        | PROPI-d <sub>7</sub>   |
| METOLACHLORE                         | METOL        | [C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> ClNO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                               | 284,14118        | METOL-d <sub>11</sub>  |
| METOLACHLORE-ESA                     | M-ESA        | [C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> SNO <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                | 330,13697        | M-ESA-d <sub>6</sub>   |
| MÉTRIBUZINE                          | METRI        | [C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> SN <sub>4</sub> O] <sup>+</sup>                                 | 215,09611        | ATZ- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                                |
| PROMÉTRYNE                           | PRO          | [C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> SN <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                 | 242,14339        | ATZ- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                                |
| PROPICONAZOLE                        | PROPI        | [C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>   | 342,07706        | PROPI-d <sub>7</sub>   |
| PYRIMÉTHANILE                        | PYR          | [C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                                  | 200,11822        | DEET-d <sub>10</sub>   |
| SIMAZINE                             | SIM          | [C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> Cl] <sup>+</sup>                                 | 202,08540        | CLOT-d <sub>3</sub>  |
| TÉBUCONAZOLE                         | TEB          | [C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OCl] <sup>+</sup>                               | 308,15242        | PROPI-d <sub>7</sub>   |
| THIAMÉTHOXAME                        | THIAM        | [C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S] <sup>+</sup>                 | 292,04596        | THIAM-d <sub>3</sub>   |



Tableau XII. Paramètres chimiques et analytiques des produits pharmaceutiques et contaminants anthropiques analysés

| Produits pharmaceutiques et marqueurs anthropiques | Abbréviation | Formule chimique ionisée   | Ratio <i>m/z</i> | Étalon interne   |
|--|--------------|--|------------------|--|
| BÉZAFIBRATE  | BEZ          | [C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ClNO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>                            | 362,11536        | VEN-d <sub>6</sub>   |
| CAFÉINE  | CAF          | [C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                  | 195,08765        | CAF- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                                |
| CARBAMAZÉPINE                                      | CBZ          | [C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>                              | 237,10224        | ATZ- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>                                |
| CYCLOPHOSPHAMIDE                                   | CYCLO        | [C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> PN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 261,03210        | VEN-d <sub>6</sub>   |
| FLUOXÉTINE   | FLUOX        | [C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NOF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                             | 310,14133        | FLUOX-d <sub>5</sub>   |
| GEMFIBROZILE                                       | GEM          | [C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                               | 249,14852        | FIPRO- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> <sup>15</sup> N <sub>2</sub> |
| INDOMETHACIN                                       | INDO         | [C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> Cl] <sup>+</sup>                            | 358,08406        | FIPRO- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> <sup>15</sup> N <sub>2</sub> |
| SUCRALOSE  | SUCRA        | [C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>-</sup>               | 395,00618        | SUCRA-d <sub>6</sub>   |
| SULFAMETHOXAZOLE                                   | SULFA        | [C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> SN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>               | 254,05939        | VEN-d <sub>6</sub>   |
| TRIMETHOPRIM                                       | TRIM         | [C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                | 291,14517        | VEN-d <sub>6</sub>   |
| VENLAFAXINE  | VEN          | [C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                              | 278,21146        | VEN-d <sub>6</sub>   |

Tableau XIII. Paramètres chimiques et analytiques des hormones analysés

| Hormones             | Abbréviation | Formule chimique ionisée                                       | Ratio <i>m/z</i> | Étalon interne      |
|----------------------|--------------|--|------------------|---------------------|
| ALTRENOGEST          | ALT          | [C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 311,20056        | PROG-d <sub>9</sub> |
| ANDROSTÈNE-DIONE     | AND          | [C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 287,20056        | AND-d <sub>3</sub>  |
| ESTRADIOL            | E2           | [C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> | 271,16926        | AND-d <sub>3</sub>  |
| LÉVONORGESTREL       | LEVO         | [C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 313,21621        | PROG-d <sub>9</sub> |
| MÉDROXYPROGESTÉRONNE | MPROG        | [C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> | 345,24242        | PROG-d <sub>9</sub> |
| MESTRANOL            | MEST         | [C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 311,20056        | PROG-d <sub>9</sub> |
| NORÉTHINDRONE        | NOR          | [C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 299,20056        | AND-d <sub>3</sub>  |
| PROGESTÉRONNE        | PROG         | [C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 315,23186        | PROG-d <sub>9</sub> |
| TESTOSTÉRONNE        | TES          | [C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 289,21621        | AND-d <sub>3</sub>  |

Tableau XIV. Paramètres chimiques et analytiques des PFASs analysés

| PFASs           | Abbréviation | Formule chimique ionisée   | Ratio <i>m/z</i>  | Étalon interne                        |
|-----------------|--------------|--|---|---------------------------------------|
| PFCAs           | PFBA         | [C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                   | 212,97810   | PFBA- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>    |
|                 | PFPeA        | [C <sub>5</sub> F <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                   | 262,97491   | PFPeA- <sup>13</sup> C <sub>5</sub>   |
|                 | PFHxA        | [C <sub>6</sub> F <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                  | 312,97172   | PFHxA- <sup>13</sup> C <sub>5</sub>   |
|                 | PFHpA        | [C <sub>7</sub> F <sub>13</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                  | 362,96852   | PFHpA- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>   |
|                 | PFOA         | [C <sub>8</sub> F <sub>13</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                  | 412,96533   | PFOA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>    |
|                 | PFNA         | [C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                  | 462,96214   | PFNA- <sup>13</sup> C <sub>9</sub>    |
|                 | PFDA         | [C <sub>10</sub> F <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 512,95894   | PFDA- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>    |
|                 | PFUnA        | [C <sub>11</sub> F <sub>21</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 562,95575   | PFUnA- <sup>13</sup> C <sub>7</sub>   |
|                 | PFDoA        | [C <sub>12</sub> F <sub>23</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 612,95255   | PFDoA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>   |
|                 | PFTeDA       | [C <sub>13</sub> F <sub>25</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 662,94936   | PFTeDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>  |
|                 | PFTeDA       | [C <sub>14</sub> F <sub>27</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 712,94617   | PFTeDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>  |
|                 | PFHxDA       | [C <sub>16</sub> F <sub>31</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 812,93978   | PFHxDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>  |
|                 | PFSA         | PFPrS  | [C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> | 248,94509                             |
| PFBS            |              | [C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                  | 298,94189   | PFBS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>    |
| PFPeS           |              | [C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 348,93870   | PFHxS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>   |
| PFHxS           |              | [C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 398,93551   | PFHxS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>   |
| PFHpS           |              | [C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 448,93231   | PFHxS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>   |
| PFOS            |              | [C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 498,92912   | PFOS- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>    |
| PFNS            |              | [C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 548,92593   | PFOS- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>    |
| PFDS            |              | [C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                | 598,92273   | PFOS- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>    |
| PFDoS           |              | [C <sub>12</sub> F <sub>25</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                | 698,91635   | PFOS- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>    |
| Précurseurs ECF | FBSA         | [C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> NH] <sup>-</sup>                                | 297,95788   | FOSA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>    |
|                 | FHxSA        | [C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>2</sub> NH] <sup>-</sup>                               | 397,95149   | PFOAAmS                               |
|                 | FOSA         | [C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH] <sup>-</sup>                               | 497,94510   | FOSA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>    |
|                 | MeFOSA       | [C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                 | 511,96075   | MeFOSA-d <sub>3</sub>                 |
|                 | EtFOSA       | [C <sub>10</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>                | 525,97641   | EtFOSA-d <sub>5</sub>                 |
|                 | FOSAA        | [C <sub>10</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                | 555,95113   | MeFOSAA                               |
|                 | MeFOSAA      | [C <sub>11</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>4</sub> NH <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>                | 569,96790   | MeFOSAA                               |
|                 | EtFOSAA      | [C <sub>12</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>4</sub> NH <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>                | 583,98243   | MeFOSAA                               |
|                 | N-AP-FHxSA   | [C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> F <sub>13</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 485,05629   | PFOAAmS                               |
|                 | N-TAmP-FHxSA | [C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> F <sub>13</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 499,07194   | PFOAAmS                               |
| Fluorotélomères | 5:3 acid     | [C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                   | 341,00302   | PFOA                                  |
|                 | 7:3 acid     | [C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> F <sub>15</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                  | 440,99663   | PFOA                                  |
|                 | 4:2 FTS      | [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                   | 326,97320   | 6:2-FTS- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> |
|                 | 6:2 FTS      | [C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                  | 426,96681   | 6:2-FTS- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> |
|                 | 8:2 FTS      | [C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                 | 526,96042   | 8:2-FTS- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> |
|                 | 10:2 FTS     | [C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                 | 626,95403   | 8:2-FTS- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> |
|                 | 6:2 FTAB     | [C <sub>15</sub> F <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> | 571,09307   | PFOAAmS                               |
| Autres PFASs    | PFECHS       | [C <sub>8</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 460,93231   | PFHxS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>   |
|                 | ADONA        | [C <sub>7</sub> HF <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>                                 | 376,96777   | PFOA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>    |
|                 | 6:2 Cl-PFESA | [C <sub>8</sub> F <sub>16</sub> SO <sub>4</sub> Cl] <sup>-</sup>                               | 530,89448   | PFOS- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>    |
|                 | 8:2 Cl-PFESA | [C <sub>10</sub> F <sub>20</sub> SO <sub>4</sub> Cl] <sup>-</sup>                              | 630,88810   | PFOS- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>    |

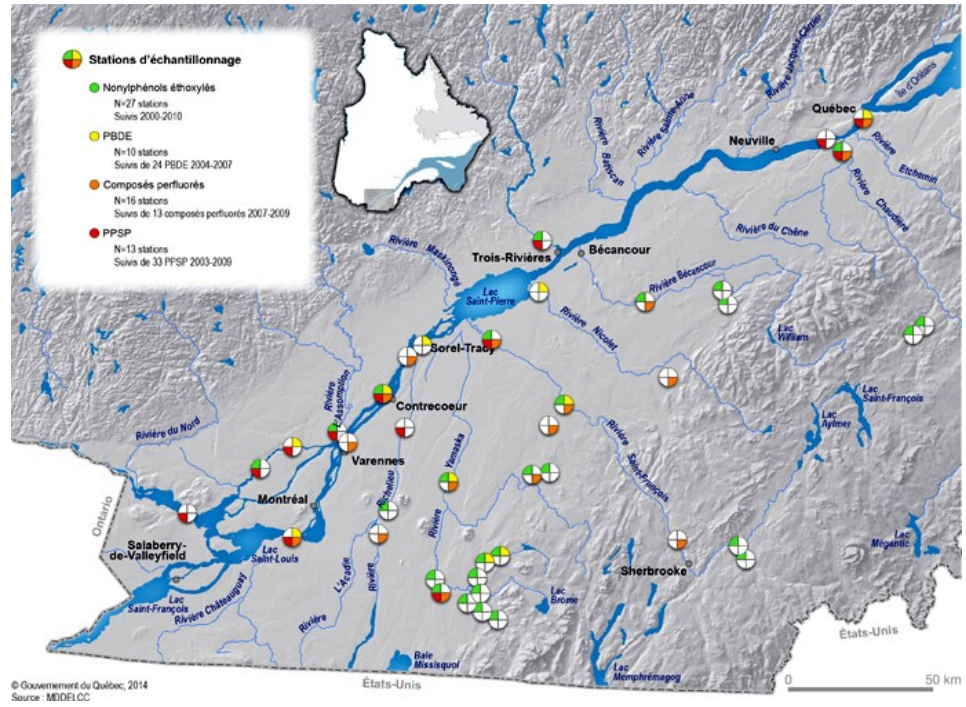


Figure 27. Stations de suivis estivaux du MDDELCC entre 2000 et 2010 mesurant différents CIEs (MDDELCC 2019)

## Annexe du Chapitre 3

Tableau XV. Paramètres physicochimiques des stations d'échantillonnage de la *MOH 2019*

| Numéro de la station | Nom de la station       | Date     | Heure (HNE) | Latitude    | Longitude   | Profondeur du fleuve (m) | Profondeur de l'eau échantillonnée (m) | Température de l'eau de surface (°C) | Salinité de l'eau de surface (g L <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|-------------------------|----------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|--|--------------------------------------|---|
| <b>P01</b>           | Québec                  | 03/02/19 | 6h54        | 46°49,870 N | 71°10,967 O | 59                       | 2,3                                    | 0,69                                 | 0   |
| <b>P02</b>           | Île d'Orléans           | 03/02/19 | 10h31       | 47°02,667 N | 70°45,223 O | 18                       | 2,9                                    | 0,66                                 | 0   |
| <b>P03</b>           | Baie St-Paul            | 03/02/19 | 15h36       | 47°18,125 N | 70°31,992 O | 20                       | 2,9                                    | 0,08                                 | 21,5  |
| <b>P04</b>           | Charlevoix / Kamouraska | 04/02/19 | 5h59        | 47°44,964 N | 69°53,253 O | 144                      | 2,6                                    | -0,27                                | 22,9  |
| <b>P05</b>           | Charlevoix / Cacouna    | 04/02/19 | 8h49        | 47°56,770 N | 69°45,639 O | 85                       | 3,0                                    | -0,09                                | 23,3  |
| <b>P06</b>           | Tadoussac               | 04/02/19 | 14h44       | 48°09,812 N | 69°29,424 O | 184                      | 2,8                                    | 0,94                                 | 31,0  |
| <b>P09</b>           | Rimouski                | 12/02/19 | 19h13       | 48°40,626 N | 68°35,504 O | 294                      | 2,9                                    | -0,71                                | 28,7  |
| <b>P10</b>           | Matane                  | 05/02/19 | 11h42       | 48°59,552 N | 67°38,313 O | 325                      | 2,6                                    | -0,71                                | 29,3  |
| <b>P11</b>           | Les Méchins             | 06/02/19 | 16h42       | 49°09,467 N | 67°10,182 O | 330                      | 3,0                                    | -0,86                                | 31,7  |
| <b>P12</b>           | La Martre               | 07/02/19 | 6h49        | 49°31,843 N | 66°11,538 O | 335                      | 2,7                                    | -0,61                                | 28,9  |

Tableau XVI. Paramètres physicochimiques des stations d'échantillonnage de la *MAL 2019*

| Code de la station | Nom de la station | Date     | Heure (HNE) | Latitude    | Longitude   | Température de l'eau de surface (°C) | Salinité de l'eau de surface (psu) |
|--------------------|-------------------|----------|-------------|-------------|-------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| <b>QC 2</b>        | Québec            | 04/08/19 | 17h30       | 46°50,437 N | 71°09,201 O | 24,7                                 | 0,1                                |
| <b>ORL 1</b>       | Île d'Orléans     | 04/08/19 | 12h48       | 47°02,651 N | 70°45,194 O | 24,3                                 | 0,3                                |
| <b>MASS 1</b>      | Charlevoix        | 05/08/19 | 11h38       | 47°15,096 N | 70°32,650 O | 19,3                                 | 8,7                                |
| <b>STIR 1</b>      | Saint-Irénée      | 06/08/19 | 16h53       | 47°33,489 N | 70°10,827 O | 11,4                                 | 21,6                               |
| <b>STAN 1</b>      | Saint-André       | 07/08/19 | 10h01       | 47°44,925 N | 69°53,265 O | 11,1                                 | 22,1                               |
| <b>CAC 1</b>       | Cacouna           | 07/08/19 | 15h12       | 47°58,498 N | 69°42,990 O | 11,0                                 | 23,5                               |

Tableau XVII. Paramètres physicochimiques des stations d'échantillonnage de la *MOH 2020*

| Code de la station | Nom de la station       | Jour       | Heure (UTC) | Latitude   | Longitude  | Profondeur des échantillons (m) | Température de l'eau de surface (°C) | Salinité de surface (psu) |
|--------------------|-------------------------|------------|-------------|------------|------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| <b>P01</b>         | Québec                  | 28/02/2020 | 12h36       | 46°49,64 N | 71°10,80 O | Surface / 30                    | 0,90                                 | 0,0                       |
| <b>P02</b>         | Île d'Orléans           | 28/02/2020 | 17h57       | 47°02,21 N | 70°45,70 O | Surface                         | 0,63                                 | 0,3                       |
| <b>P03</b>         | Baie St-Paul            | 29/02/2020 | 11h14       | 47°18,68 N | 70°31,28 O | Surface                         | 0,00                                 | 16,0                      |
| <b>P04</b>         | Charlevoix / Kamouraska | 29/02/2020 | 17h31       | 47°44,45 N | 69°53,77 O | Surface / 100                   | 0,18                                 | 22,5                      |
| <b>P05</b>         | Charlevoix / Cacouna    | 01/03/2020 | 11h38       | 47°54,73 N | 69°46,96 O | Surface / 100                   | 0,08                                 | 26,0                      |
| <b>P06</b>         | Tadoussac               | 01/03/2020 | 16h09       | 48°10,58 N | 69°29,29 O | Surface / 100 / 200             | 0,11                                 | 28,0                      |
| <b>P07</b>         | Les Escoumins           | 03/03/2020 | 12h45       | 48°18,62 N | 69°12,66 O | Surface / 100 / 200             | 0,10                                 | 29,0                      |
| <b>P08</b>         | Portneuf-sur-mer        | 03/03/2020 | 21h05       | 48°30,94 N | 68°55,14 O | Surface / 100 / 200 / 290       | 0,09                                 | 29,0                      |
| <b>P09</b>         | Rimouski                | 05/03/2020 | 12h22       | 48°40,07 N | 68°34,75 O | Surface / 100 / 200 / 300       | 0,24                                 | 30,0                      |
| <b>P10</b>         | Matane                  | 13/03/2020 | 20h22       | 49°00,48 N | 67°38,45 O | Surface / 100 / 200             | 0,43                                 | 30,0                      |
| <b>P12</b>         | La Martre               | 07/03/2020 | 13h39       | 49°30,33 N | 66°11,38 O | Surface / 100 / 200 / 300       | 0,11                                 | 30,0                      |
| <b>P13</b>         | Grande Vallée           | 12/03/2020 | 10h49       | 49°28,78 N | 65°05,53 O | Surface / 100 / 200 / 300       | 0,24                                 | 30,5                      |
| <b>P14</b>         | Rivière-aurenard        | 11/03/2020 | 18h27       | 48°56,62 N | 63°39,36 O | Surface / 100 / 200 / 300       | 0,19                                 | 31,0                      |
| <b>P15</b>         | Sud d'Anticosti         | 08/03/2020 | 13h15       | 48°47,53 N | 62°46,01 O | Surface / 100 / 200 / 300       | 0,16                                 | 31,5                      |
| <b>G26</b>         | Sud-est d'Anticosti     | 09/03/2020 | 19h38       | 48°28,33 N | 61°23,80 O | Surface / 100 / 200 / 300       | 0,21                                 | 32,0                      |
| <b>G23</b>         | Détroit de Cabot        | 09/03/2020 | 10h55       | 48°04,97 N | 60°32,41 O | Surface / 100 / 200 / 300       | 0,60                                 | 31,6                      |