



Université du Québec
à Rimouski

Contribution au développement d'un indice de pollution des eaux de lixiviation sur le milieu côtier

Mémoire présenté

dans le cadre du programme de maîtrise en océanographie

en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences

PAR

© **Gabriel Dubé**

23 Juin 2016

Composition du jury :

Émilien Pelletier, président du jury, Université du Québec à Rimouski

Richard St-Louis, directeur de recherche, Université du Québec à Rimouski

Mélanie Desrosiers, examinatrice externe, CEAEQ, MDDELCC

Dépôt initial le 18 mars 2016

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

À Laura.

*Tu nous manques
un peu plus à tous les jours*

AVANT-PROPOS

Réaliser un projet de recherche sur les lixiviats implique de travailler avec l'un des contaminants qui, par son aspect, constitue un tabou dans la société. Dans la population, peu de gens sont conscients de cette conséquence de la mise au rebut des déchets. Les lixiviats, au final, sont la conséquence directe des habitudes de consommation des citoyens. L'équation est simple : plus les gens consommeront, plus ils jetteront. Mondialement, les importantes quantités de déchets formées requerront, pour des centaines d'années, une gestion serrée pour éviter la contamination par les lixiviats. Pour toute contamination des milieux aquatiques, le milieu récepteur final est toujours le milieu océanique. Devant la quantité de contaminants formés, le milieu côtier global et ses écosystèmes sont à risque par rapport aux rejets de lixiviats. L'étude de sa composition et de ses potentiels effets toxiques devient incontournable.

Ce projet a été rendu possible par la participation de l'entreprise LBI innovation, spécialisée dans les technologies de surveillance de la qualité de l'eau. Elle a contribué au projet de différentes manières: prêt de l'appareil Luminotox, don de matériel d'analyse et soutien technique. Un merci spécial à Émilie Doussantousse qui a assuré le lien entre l'équipe de recherche et la compagnie.

De manière plus personnelle, merci à Richard St-Louis, mon directeur de recherche, qui m'a guidé dans mes premiers pas en recherche. Ses implications quant à la révision de mes travaux et à la conception du projet ont rendu mon adaptation beaucoup plus aisée. Un grand merci à mes parents qui m'ont soutenu depuis le début, dans toutes les sphères de ma vie. Pour cette même raison, merci à tous mes amis. Finalement, un merci spécial à Andrée-Anne qui a démontré tant de patience. Son soutien est l'un des éléments clés qui a permis la complétion de ce projet de recherche.

RÉSUMÉ

L'objectif de ce projet de recherche est l'étude de la composition de la fraction dissoute du lixiviat des sites d'enfouissement et des effets toxiques causés par celui-ci. L'étude s'étend aux effets de toxicité de la fraction dissoute des lixiviats de trois sites d'enfouissement (Rimouski Matane, Rivière-du-Loup) par 1) l'emploi d'un biotest classique (CL_{50-96h} sur le gammare) et de Luminotox; 2) l'étude des contaminants organiques par GC-MS et LC-MS; 3) l'étude des contaminants métalliques par ICP-MS; 4) l'étude de la matière organique dissoute par fluorimétrie. Les analyses avec Luminotox et la comparaison avec un biotest classique ont permis de confirmer la validité de Luminotox comme biotest. Le lien entre les analyses chimiques et les biotest ont été confirmés. Les contaminants organiques ne semblent pas être la cause primordiale de toxicité pour les fractions dissoutes des trois lixiviats étudiés. Les concentrations de contaminants métalliques et la matière organique dissoute suivent une forte corrélation et la toxicité y est fortement reliée. Les concentrations en contaminants métalliques, en matière organique dissoute et la toxicité sont plus élevées en fin de cycle annuel. Une forte variation dans la teneur en contaminants organiques et métalliques est remarquée d'un site d'enfouissement à l'autre. Des analyses supplémentaires sur la fraction particulaire sont à prévoir pour prédire la toxicité globale du lixiviat brut. Les méthodes de traitement actuelles du lixiviat sont à évaluer. À la lumière des résultats, les efforts de traitement devraient être maximisés en fin de cycle annuel.

Mots clés : Lieu d'enfouissement technique, Lixiviat, Toxicité, Luminotox, Matière Organique Dissoute (DOM), Contaminants organiques, Contaminants métalliques, indice de pollution.

ABSTRACT

The objective of this research project is to study the composition of landfill leachate's dissolved fraction and its toxic effects. This study includes the toxic effects of the dissolved fraction of leachate from three landfills (Rimouski, Matane, Rivière-du-Loup) by 1) the use of a conventional bioassay and LuminoTox; 2) the study of organic contaminants by GC-MS and LC-MS; 3) the study of metallic contaminants by ICP-MS; 4) the study of dissolved organic matter by fluorimetry. A comparison between the LuminoTox bioassay and a conventional bioassay confirmed the validity of LuminoTox as a bioassay. The link between chemical analysis and bioassays were confirmed. Organic contaminants do not appear to be the primary cause of toxicity in the three studied dissolved fractions of landfill leachates. Concentrations of metallic contaminants and dissolved organic matter follow a strong correlation and toxicity is strongly connected thereto. The concentrations of metallic contaminants, dissolved organic matter and toxicity are higher at the end of the annual cycle. A strong variation in the organic and metallic contaminants content is noticed between the different landfills. Additional study of the particulate fraction is mandatory to predict the overall toxicity of the raw leachate. Current leachate treatment methods should be evaluated. Based on these results, treatment efforts should be maximized at the end of the annual cycle.

Keywords: Landfill, Landfill leachate, Toxicity, Luminotox, Dissolved organic matter (DOM), Organic contaminants, Metallic contaminants, Pollution index

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	ix
RÉSUMÉ	xi
ABSTRACT.....	xiii
TABLE DES MATIÈRES	xv
LISTE DES TABLEAUX	xix
LISTE DES FIGURES	xxi
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES.....	xxv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 DETERMINATION DE LA TOXICITE DES LIXIVIATS SUR LA PHOTOSYNTHESE PAR LE DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE APPLICATION D'UN BIOTEST (LUMINOTOX).....	17
1.1 RESUME	17
1.2 DETERMINATION DE LA TOXICITE DES LIXIVIATS SUR LA PHOTOSYNTHESE PAR LE DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE APPLICATION D'UN BIOTEST (LUMINOTOX).	18
1.3 INTRODUCTION	18
1.4 MATERIEL ET METHODE	19
1.4.1 Luminotox.....	19
1.4.2 CL _{50-96h} sur <i>Gammarus spp.</i>	21
1.5 RESULTATS ET DISCUSSION	22
1.5.1 Limites de détection et variabilité des résultats.	22
1.5.2 Application des règles de base de la chimie analytique à Luminotox.	26

1.5.3	Échantillons de lixiviats	28
1.5.4	Validation du test Luminotox à l'aide d'un biotest reconnu : <i>CL</i> ₅₀ - <i>Gammarus spp.</i>	32
1.6	CONCLUSION	34
CHAPITRE 2 DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'EXTRACTION POUR L'ANALYSE DE LA COMPOSITION DES LIXIVIATS DE TROIS SITES D'ENFOUISSEMENT (MATANE, RIMOUSKI, RIVIERE-DU-LOUP).....		
2.1	RESUME.....	37
2.2	COMPOSITION DES LIXIVIATS DE TROIS SITES D'ENFOUISSEMENT (MATANE, RIMOUSKI, RIVIERE-DU-LOUP).....	37
2.3	INTRODUCTION.....	37
2.3.1	Évolution temporelle des phases de décomposition dans un dépotoir	37
2.3.2	Contaminants organiques dans les lixiviats.....	38
2.3.3	Méthodes d'extraction.....	40
2.4	MATERIEL ET METHODE	40
2.4.1	Échantillonnage	40
2.4.2	Extraction	40
2.4.3	Analyse en LC-MS.....	41
2.4.4	Analyse en GC-MS	42
2.5	RESULTATS ET DISCUSSION	43
2.5.1	Molécules d'intérêt en GC-MS	43
2.5.2	Sulfure cyclique.....	45
2.5.3	Acides gras	46
2.5.4	Surfynol 104 (TMDD).....	46
2.5.5	1,8-Diazacyclotetradecane-2,7-dione et 1,8-Diazacyclotetradecane-2,9- dione	47
2.5.6	N,N-Diéthyl-m-toluamide (DEET)	47
2.5.7	Irganox et produit de dégradation	48
2.5.8	Octylphénol polyéthoxylates	48

2.5.9	Détection des octylphénol polyéthoxylates en LC-MS.	50
2.5.10	Rejet en milieu estuarien : aperçu des contraintes physiques et bilan	50
2.6	CONCLUSION.....	51
CHAPITRE 3 SUIVI ANNUEL DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUE		
DANS LES LIXIVIATS DOMESTIQUES		
3.1	RESUME	55
3.2	SUIVI ANNUEL DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES LIXIVIATS DOMESTIQUES	56
3.3	INTRODUCTION	56
3.4	MÉTHODOLOGIE.....	59
3.5	RESULTATS ET DISCUSSION	60
3.6	CONCLUSION.....	69
CHAPITRE 4 VARIATION TEMPORELLE DE LA TENEUR EN ELEMENTS		
TRACES DES LIXIVIATS.....		
4.1	RESUME	71
4.2	VARIATION TEMPORELLE DE LA TENEUR EN ELEMENTS TRACES DES LIXIVIATS.....	72
4.3	INTRODUCTION	72
4.4	MATERIEL ET METHODE	77
4.5	RESULTATS ET DISCUSSION	78
4.5.1	Cycles annuels	82
4.5.2	Série temporelle de Rimouski : liens avec la matière organique dissoute	84
4.5.3	Observations sur les autres sites à l'étude :	86
4.5.4	Solubilité en fonction des conditions de pH et de potentiel rédox.	87
4.5.5	Réactions liés aux conditions réductrices du milieu.	89
4.5.6	Facteurs physico-chimiques altérant la lixiviation des éléments, cas de l'arsenic.....	91
4.5.7	Association des métaux aux colloïdes	92
4.5.8	Bore : Traceur chimique des lixiviateurs dans le milieu naturel.....	93

4.5.9	Comparaison des contaminants inorganiques pour les trois sites.	95
4.5.10	Le modèle du ligand biotique (BLM) : un aperçu des implications de la toxicité du lixiviat.....	98
4.6	CONCLUSION	99
	CONCLUSION GÉNÉRALE	103
5.1	RETOUR SUR LES OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE	103
5.2	CONCLUSIONS DU PROJET DE RECHERCHE	104
5.3	PERSPECTIVES POUR LE DEVELOPPEMENT D'UN INDICE DE TOXICITE.....	106
	ANNEXES	109
6.1	ANNEXE 1 : ANALYSE DE L'EXTRAIT PROPANOL, LIXIVIATS DU LET DE RIMOUSKI, JUIN 2014	109
6.2	ANNEXE 2 : PARAMETRES DE LA METHODE DE SEPARATION EN GC.	113
6.3	ANNEXE 3 : PARAMETRES DE LA METHODE DE SEPARATION EN LC.....	115
6.4	ANNEXE 4 : STRUCTURES DES MOLECULES D'INTERET DETECTEES E N GC-MS	117
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	121

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Paramètres, équations et pondération, indice WQI défini par Sedeno-Diaz & Lopez-Lopez (2007)	4
Tableau 2 : Pondération des paramètres de chacun des sous-indices de l'indice LPI (Kumar & Alappat, 2005).....	5
Tableau 3: Sommaire de l'échantillonnage et analyses effectuées.....	11
Tableau 4 : Données du test de limite de détection, Luminotox-CEP.....	23
Tableau 5: Données du test de variabilité, Luminotox-CEP	24
Tableau 6: Données du test de limite de détection, Luminotox- <i>Dunaliella tertiolecta</i>	25
Tableau 7: Données du test de variabilité, Luminotox- <i>Dunaliella tertiolecta</i>	26
Tableau 8: Indice qualitatif Ltox.	27
Tableau 9: Normes générales concernant les rejets de lixiviats (Gouvernement du Québec 2015).....	39
Tableau 10: Concentration (en µg/L) des composés retrouvés en GC-MS dans les échantillons de lixiviat des trois sites à l'étude.....	44
Tableau 11 : Concentrations typiques dans les lixiviats des éléments ciblés par la présente étude	73
Tableau 13: Critères de qualité des eaux de surfaces : eaux salées (Données du MDDEFP. 2015).....	78
Tableau 14 : Structures des molécules d'intérêt détectées en GC-MS	117

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Collecte du lixiviat dans une cellule d'enfouissement	2
Figure 2: Situation géographique du lieu d'enfouissement technique de Matane (Google earth)	12
Figure 3: Situation géographique du lieu d'enfouissement technique de Rimouski (Google earth)	13
Figure 4: Situation géographique du lieu d'enfouissement technique de Rivière-du-Loup (Google earth).....	14
Figure 5: Inhibition Luminotox-CEP, Rimouski, 16 juin 2014, exposition 30 minutes.....	28
Figure 6: Luminotox-CEP, exposition 30 minutes, échantillons du 31 octobre 2014.....	29
Figure 7: Suivi temporel de la toxicité des lixiviats, inhibition maximale de l'échantillon en fonction de la date d'échantillonnage	30
Figure 8: Inhibition Luminotox- <i>Dunaliella tertiolecta</i> , Rimouski, Matane et Rivière-du-Loup, exposition 60 minutes	31
Figure 9: Mortalité des gammarès en fonction de la concentration de lixiviat (Lixiviat de rimouski, 16 juin 2014, exposition 96h)	32
Figure 10: Traitement probit des données de CL_{50} - <i>Gammarus Spp</i>	33
Figure 11: Comparaison des trois méthodes de mesure de la toxicité sur le lixiviat de Rimouski du 16 juin 2014.....	34
Figure 12: Localisation des différentes zones de fluorescence par les molécules organiques. (Tiré de Chen <i>et al.</i> 2003)	58

Figure 13: Matrice EEM d'un échantillon de lixiviat d'un site d'enfouissement actif de 1994 à 2003. (adapté de Shouliang <i>et al.</i> , 2008)	59
Figure 14: Extrait propanol, Matane, 2 Juillet 2014, Dilution 1/10.....	61
Figure 15: Extrait propanol, Rimouski, 9 Juillet 2014, Dilution 1/10	61
Figure 16: Extrait propanol, Rivière-du-Loup, 9 Juillet 2014, Dilution 1/10.....	62
Figure 17: Matrices d'excitation-émission de la matière organique dissoute dans les lixiviats de Shangai (tiré de Zaho <i>et al.</i> 2013)	63
Figure 18: Solides dissous totaux (mesurée par sonde) et matière organique extractible dissoute (mesurée par fluorimétrie), lixiviats de Rimouski	64
Figure 19: Corrélation entre les solides dissous totaux et la matière organique extractible détectée en fluorimétrie, lixiviats de Rimouski.....	64
Figure 20: Suivi temporel de la matière organique des lixiviats de Rimouski, années 2014-2015.....	65
Figure 21: Matière organique extractible par SPE dans les lixiviats de l'ensemble des lieux d'enfouissement par rapport aux dates de prélèvement	66
Figure 22: Protéines dans les lixiviats de l'ensemble des lieux d'enfouissement par rapport à la date de prélèvement	67
Figure 23: Matière humique extractible dans les lixiviats de l'ensemble des lieux d'enfouissement par rapport à la date de prélèvement.....	68
Figure 24: Rapport de concentrations, moyenne des lixiviats de Rimouski/eau de mer pour l'ensemble des éléments ciblés	79
Figure 25: Rapport des concentrations, moyenne des lixiviat de Rimouski /Critères de qualité des eaux de surface.....	81
Figure 26: Alcalino-terreux (Mg et Ca) dans la fraction dissoute du lixiviat, LET de Rimouski	82
Figure 27: Alcalino-terreux (Rb, Sr et Ba) dans la fraction dissoute du lixiviat, LET de Rimouski.....	83

Figure 28: Métaux, matière organique dissoute et inhibition de la photosynthèse sur les CEPs, série temporelle de Rimouski	85
Figure 29 : Métaux et matière organique de la fraction dissoute des lixiviats de Matane	86
Figure 30: Métaux et matière organique de la fraction dissoute des lixiviats de Rivière-du-Loup.....	87
Figure 31: Diagramme de Pourbaix avec les limites de stabilité de l'eau (bleu pointillé) et les limites en fonction du logarithme de la concentration (10^X mol/L) en fer total (tiré de Pesterfield <i>et al.</i> 2012).....	88
Figure 32 : Corrélation entre l'arsenic et le fer dissous, étude de la remise en suspension des sédiments issus du Fjord du Saguenay (Saulnier & Mucci, 1999)	89
Figure 33: Relation entre le fer et le manganèse, lixiviats de Rimouski	90
Figure 34: Relation entre l'arsenic et le manganèse, lixiviats de Rimouski.....	90
Figure 35: Relation entre l'arsenic et le fer, lixiviats de Rimouski	91
Figure 36: Cations majeurs par rapport au bore, lixiviats de Rimouski	94
Figure 37: Cations mineurs par rapport au bore, lixiviats de Rimouski	94
Figure 38: Comparatif des éléments entre les trois sites à l'étude, concentration supérieures à 5000 $\mu\text{g/L}$	96
Figure 39: Comparatif des éléments entre les trois sites à l'étude, concentrations entre 100 et 5000 $\mu\text{g/L}$	96
Figure 40: Comparatif des éléments entre les trois sites à l'étude, concentrations entre 1 $\mu\text{g/L}$ et 100 $\mu\text{g/L}$	97
Figure 41: Comparatif des éléments entre les trois sites à l'étude, concentrations inférieures à 1 $\mu\text{g/L}$	97

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

BLM	Modèle du ligand biotique.
CDOM	Matière organique dissoute colorée.
CEP	Complexe enzymatique photosynthétique.
CL₅₀	Concentration Létale 50%.
DBO₅	Demande biochimique en oxygène pour 5 jours.
DCO	Demande chimique en oxygène.
DEET	N,N-diéthyl-m-toluamide.
DOM	Matière organique dissoute.
EEM	Matrice d'excitation-émission.
GC	Chromatographe en phase gazeuse.
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique.
HDPE	Polyéthylène haute densité.
ICP-MS	Spectromètre de masse couplé à un plasma inductif.
LC	Chromatographe en phase liquide.
LET	Lieu d'enfouissement technique.
LPI	« Leachate pollution index ».
MS	Spectromètre de masse.
OER	Objectifs environnementaux de rejets.
PCB	Polychlorobiphényle.

PELIX	Pollution des eaux de lixiviation.
MDDEFP	Ministère du développement durable, de l'environnement, de la faune et des parcs.
SPE	Extraction en phase solide.
WQI	« Water quality index ».

INTRODUCTION

Formation du lixiviat et gestion

Mondialement, une grande quantité de déchets municipaux est formée annuellement. Selon les données de 2012, approximativement 1,3 milliard de tonnes de déchets municipaux sont produites par an (Hoorweg & Bhada-Tata 2012). Les estimations de la future production de déchets municipaux indiquent une production d'environ 2,2 milliards de tonnes par année pour l'an 2025 (Hoorweg & Bhada-Tata 2012). Au Québec, 5,8 millions de tonnes de déchets sont formés par année (Recyc-Québec, 2014), soit une moyenne de 724 kg par habitant.

Le lixiviat est formé lors de l'infiltration et la percolation des eaux de précipitation à travers les déchets enfouis. Au Québec, le règlement sur la gestion des matières résiduelles prévoit l'envoi des déchets vers un lieu d'enfouissement technique (LET) qui a comme responsabilité l'enfouissement final des déchets. Les normes québécoises prévoient également qu'un LET doit assurer la captation du lixiviat pendant les opérations d'enfouissement et après la fermeture du site. Par la disposition des villes au Québec, plusieurs LET sont retrouvés aux abords de l'estuaire du Saint-Laurent, tels le LET de Rivière-du-Loup, Rimouski et Matane.

L'emploi de géomembranes permet l'imperméabilisation d'un site d'enfouissement technique lorsque la géologie naturelle ne permet pas l'étanchéité entre les cellules d'enfouissement et la nappe phréatique ou les cours d'eau avoisinants. De manière générale, un système de canalisations et de pompes est utilisé pour rediriger le percolât vers un bassin de rétention. (Figure 1)

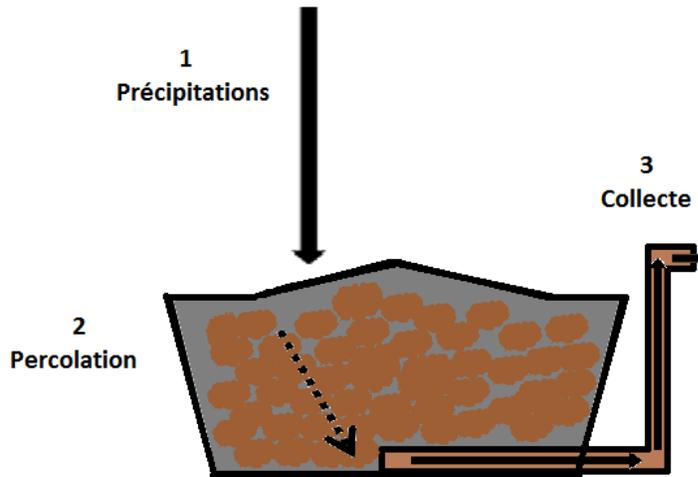


Figure 1 : Collecte du lixiviat dans une cellule d'enfouissement

Lors de l'étude d'impacts environnementaux précédant l'installation d'un LET, les options de traitement sont définies selon les spécificités de chaque site afin que les impacts négatifs de l'implantation d'un LET soit minimisés et de s'assurer que les lixiviats rejetés respectent les normes établies. Ces normes tiennent en compte principalement les caractéristiques physico-chimiques des eaux de lixiviation (MDDEFP 2013) et de quelques éléments chimiques (Gouvernement du Québec, 2015). Malgré les normes de traitement du lixiviat en vigueur au Québec, le rejet volontaire ou accidentel de lixiviat en zone côtière a déjà eu lieu à trois reprises à Gaspé en 2010, 2012 et en 2014 (Gélinas, G. 2015).

Certains LETs optent pour un traitement sur place par la filtration des eaux de lixiviation par un lit de tourbe, suivi d'une décantation et d'une aération du lixiviat (Rivière-du-Loup). D'autres municipalités optent pour l'acheminement du lixiviat vers les étangs d'épuration afin de traiter le lixiviat de la même manière que les eaux usées (Rimouski, Matane). Pour les trois sites d'enfouissement mentionnés, les lixiviats traités sont finalement acheminés vers le récepteur final qu'est l'estuaire du Saint-Laurent.

La composition des lixiviats est beaucoup plus complexe que les normes qui les réglementent. Par exemple, il a été possible de déterminer plus de 400 composés et paramètres différents dans les lixiviats municipaux de douze sites d'enfouissement de

Suède (Oman & Junestedt 2008). En plus de la mesure des paramètres classiques (DBO, DCO, matière en suspension, azote total Kjeldahl, azote ammoniacal pH, conductivité, transmittance etc.), plusieurs composés organiques (organométaux, pesticides, retardateurs à flamme bromés, chlorophénols, chlorobenzènes, phtalates, HAP, etc.), et composés inorganiques ont été détectés dans les lixiviats. Différents types de matière organique dissoute sont également présents dans les lixiviats à des concentrations qui varient selon l'âge du dépotoir (Sormunen *et al.* 2008, Kulikowska & Klimiuk 2007). La composition précise du lixiviat varie également en fonction du type de déchets que le dépotoir recueille.

La quantité de lixiviat formé est fonction de la quantité de précipitations, la perméabilité des recouvrements et la superficie du dépôt. Par exemple, dans le cadre des études environnementales préliminaires au projet d'agrandissement du LET de Rimouski, Juneau (2004) prévoyait un débit annuel moyen maximum de 20 525 m³ de lixiviat. Le LET accepte seulement les déchets domestiques et les déchets issus de l'industrie de la construction et dessert la MRC de Rimouski-Neigette et ses 55 395 habitants (Statistique Canada, recensement 2011). Une extrapolation de la situation du LET de Rimouski au reste du Québec et ses 8,215 millions d'habitants permet d'estimer que 3,1x10⁶ m³ de lixiviats sont formés par an. Cette donnée n'est qu'une estimation : celle-ci ne tient pas compte des différents paramètres hydrologiques et géologiques des autres LET.

Globalement, la formation des eaux de lixiviation et la gestion de ceux-ci représentent un problème d'envergure (Matejczyk *et al.* 2011). Ceci est appuyé par les prédictions de quantité de déchets municipaux dont la production mondiale passera de 1,2 à 2,5 milliards de tonnes d'ici 2025 (Hoornweg, D & Bhada-Tata 2012). De plus, la population habitant la zone côtière passera de 3 à 6 milliards d'individus de 2000 à 2025 (Creel 2003). La gestion des lixiviats devient un enjeu primordial pour l'intégrité des écosystèmes côtiers. La situation du Québec n'est pas différente, sachant que 14 de ses 36 LET sont à moins de 20km du Saint-Laurent ou du Golfe du Saint-Laurent. La compréhension de l'activité du lixiviat pour un cycle saisonnier complet en climat nordique est primordial pour la gestion de celui-ci.

Indices de pollution

De nombreux indices sont utilisés pour l'évaluation de la qualité des eaux potables et usées (Abbasi & Abbasi 2012). Ces indices ne sont pas adéquats pour les lixiviats : les divers contaminants retrouvés dans les eaux de lixiviation ne sont pas représentés dans les sous-indices. Par exemple, l'indice Water Quality Index (WQI) développé par Sedeno-Diaz et Lopez-Lopez (2007) est défini selon l'équation suivante :

$$WQI = \prod_{i=1}^n I_i^{w_i}$$

Où I_i est le sous-indice du paramètre i (nombre de 0 à 100), n est le nombre de paramètres, w_i est la pondération de ce paramètre ($\sum_{i=1}^n w_i = 1$) défini selon le tableau 1.

Tableau 1: Paramètres, équations et pondération, indice WQI défini par Sedeno-Diaz & Lopez-Lopez (2007)

Paramètre	Équation du sous-indice	Pondération (w_i)
Oxygène dissous (% saturation)	$I_{OD} = 0,82 (DO) + 10,56$	0,109
DBO ₅ (mg/L)	$I_{DBO} = 108 (DBO)^{-0,3494}$	0,097
Nitrates (mg/L)	$I_{NO3} = 125 (N)^{-0,2718}$	0,090
Coliformes totaux (MPN coliforms/ml)	$I_{ColTot} = 136 (TotCol)^{-0,1311}$	0,090
Coliformes fécaux (MPN coliforms/ml)	$I_{Col Fec} = 106 (E. coli)^{-0,1286}$	0,116
Alcalinité (mg/L)	$I_{ALC} = 110 (ALK)^{-0,1342}$	0,063
Dureté (mg/L)	$I_{DUR} = 552 (Ha)^{-0,4488}$	0,065
Chlorures (mg/L)	$I_{Cloruros} = 391 (Cl)^{-0,4488}$	0,074
Température (°C)	$I_{T^{\circ}C} = 10^{2,004 - 0,0382[Ta - 1s]}$	0,077
Conductivité (µS/cm)	$I_{COND} = 506 (SPC)^{-3315}$	0,079
pH	$I_{pH} = 10^{0,6803 + 0,1856(pH)}$; $pH < 6,9$ $I_{pH} = 100$; $6,9 \leq pH \leq 7,1$ $I_{pH} = 10^{3,65 - 0,2216(pH)}$; $pH > 7,1$	0,077
Couleur (Pt-Co units)	$I_{COLOUR} = 127 (C)^{-0,2394}$	0,063

Ce type d'indice de qualité de l'eau constitue un modèle quant à la marche à suivre pour la formation d'un indice de pollution des lixiviats. Cependant, les contaminants retrouvés dans les lixiviats, comme le DEET ou les HAP par exemple, ne sont pas représentés par les sous-indices constituant les indices de qualité de l'eau, ce qui les rend incomplets pour l'évaluation de la toxicité des lixiviats.

Dans la littérature, à notre connaissance, un seul indice a été proposé pour les lixiviats : l'indice LPI (Leachate Pollution Index) (Kumar & Alappat, 2005). Cet indice est cependant créé par la pondération arbitraire de 18 paramètres (Tableau 2). LPI est défini par la multiplication de chacun des paramètres à sa valeur de pondération.

Tableau 2 : Pondération des paramètres de chacun des sous-indices de l'indice LPI (Kumar & Alappat, 2005)

Indice	Paramètres	Pondération
LPI organique (LPI _{or})	DCO	0,267
	DBO	0,263
	Composés phénoliques	0,246
	Coliformes totaux	0,224
LPI inorganique (LPI _{in})	pH	0,214
	Azote total Kjeldahl	0,206
	Azote ammoniacale	0,198
	Solides dissous totaux	0,195
	Chlorures	0,187
LPI métaux lourds (LPI _{hm})	Chrome total	0,125
	Plomb	0,123
	Mercure	0,121
	Arsenic	0,119
	Cyanure	0,114
	Zinc	0,110
	Nickel	0,102
	Cuivre	0,098
Fer	0,088	

La pondération a été déterminée par les réponses de 80 experts à un questionnaire demandant de déterminer si 50 contaminants devaient être inclus ou exclus de l'indice, puis la significativité de chacun des contaminants à inclure a été noté de 1 à 5. Au final, 18 contaminants ont été sélectionnés et pondérés selon l'ordre d'importance de ceux-ci, selon les 80 experts (15 autorités régulatrices et scientifiques, 6 ingénieurs consultants, 49 académiciens, 10 autres incluant des membres de l'International Solid Waste Association (ISWA)). Chaque variable a été déterminée selon la moyenne des courbes tracées par les 80 experts. De ce fait, aucune formule mathématique n'est disponible pour le calcul d'une variable. (Kumar & Alappat 2005)

Par la suite, pour déterminer un indice de toxicité global, les sous-indices sont insérés dans l'équation suivante :

$$LPI = 0.232 LPI_{or} + 0.257 LPI_{in} + 0.511 LPI_{hm}$$

Où LPI est l'indice de pollution des lixiviats, LPI_{or} est le sous-indice des contaminants organiques, LPI_{in} est le sous-indice des contaminants inorganiques, et LPI_{hm} est le sous-indice des métaux lourds.

La faiblesse de cet indice se trouve au niveau de la pondération arbitraire des paramètres et des courbes arbitraires composant chacune des variables qui ne tient pas compte des effets réels des contaminants et de leur importance réelle dans le mélange qu'est le lixiviat. De plus, l'indice de pollution des lixiviats LPI ne tient compte que de la composition chimique sans considérer la toxicité engendrée par le lixiviat, les conditions du milieu récepteur ainsi que les interactions des contaminants avec les différentes composantes de l'écosystème.

Le projet de recherche PELIX (Pollution des Eaux de LIXiviation), qui englobe ce projet de recherche, a pour objectif la création d'un indice de toxicité des lixiviats composé d'une multitude de sous-indices qui permettront de tenir compte des différents contaminants qui ne sont pas normés dans les règlements actuels, tels les métaux et les contaminants organiques. Contrairement à l'indice LPI, l'indice PELIX tiendra compte des résultats de

biotests de toxicité pour sa formulation finale. Les pondérations de chacun des paramètres devront être évalués et déterminés par une revue de la littérature pour chacun des contaminants. Les pondérations pourront par exemple être évaluées selon les données individuelles de CL_{50-96h} .

Objectifs de recherche et hypothèses

L'objectif général du projet de recherche est d'établir un lien entre un biotest et la teneur en contaminants des lixiviats. Ce projet s'inscrit dans un projet plus large : la création d'un indice de pollution des eaux de lixiviation (PELIX). Il s'agit de la première caractérisation préliminaire du lixiviat afin de mieux orienter les recherches futures. Le projet s'intéresse à la caractérisation de la fraction dissoute des lixiviats de trois sites d'enfouissement technique différents (Matane Rimouski, Rivière-du-Loup). La fraction dissoute constitue la partie la plus susceptible d'atteindre le milieu récepteur même après traitement malgré la floculation de la fraction particulaire lors de l'aération dans les bassins de décantation.

Le premier objectif spécifique est l'analyse quantitative de la teneur en composés organiques et métalliques. Il est attendu que le type de contaminants retrouvés varie en fonction des déchets accueillis par le site et l'âge du site. Deuxièmement, le projet a pour cible l'analyse de la corrélation entre la teneur de différentes classes de composés avec l'inhibition de la photosynthèse des thylakoïdes (Luminotox®) et d'une algue marine (*Dunaliella tertiolecta*). L'hypothèse est que la présence de contaminants induit un stress sur les thylakoïdes, ce qui force la diminution de l'activité photosynthétique. Finalement, le dernier objectif du projet est l'analyse de la toxicité des lixiviats par un biotest sur le gammare, un amphipode présent dans l'estuaire du Saint-Laurent. Les résultats obtenus lors des tests de toxicité aiguë sur le gammare permettront de comparer les résultats avec le biotest d'inhibition de la photosynthèse.

À plus long terme, plusieurs aspects seront considérés dans la formation de l'indice PELIX: composition chimique de la fraction dissoute, composition chimique de la fraction

particulaire, réponse d'un biotest, radioéléments, paramètres physico-chimiques, microbiologie, physique et composition chimique du milieu récepteur. L'indice permettra donc de prévoir ses effets toxiques potentiels sur un milieu côtier à partir des composantes du lixiviat ainsi que d'un biotest. L'utilisation de l'indice PELIX avant un rejet d'urgence de lixiviats permettra de mieux comprendre les conséquences du rejet à effectuer et de cibler les traitements requis plus rapidement et plus efficacement.

Évaluation de la toxicité des lixiviats par des bioessais

Un bioessai est un outil d'évaluation de la toxicité. Il s'agit d'exposer un organisme (*in vivo*) ou des cellules (*in vitro*) à un contaminant ou à un mélange de contaminants pour en évaluer l'effet toxique. Une grande variété de biotests a été appliquée à l'étude de la toxicité des lixiviats. Par exemple, la toxicité du lixiviat a été constatée par une modification du développement chez les larves d'oursin *Heliocidaris tuberculata* (Byrne *et al.* 2008), chez les cellules hépatiques humaines HEP G2 par une diminution de la prolifération à partir de 2,5% v/v (Baderna *et al.* 2012), ainsi que sur les moules *Mytilus galloprovincialis* où une concentration de 0,53% v/v de lixiviat est nécessaire pour atteindre la mortalité de 50% des individus (Tsarpali & Dailianis, 2012).

Une grande variation de la réponse de chacun des organismes témoigne des différences métaboliques entre ces organismes ainsi que l'importante variation de la composition des lixiviats. L'utilisation d'un seul biotest ne suffit donc pas à caractériser le lixiviat. Des organismes dont la sensibilité aux contaminants est constante sont à prioriser pour un suivi de la toxicité du lixiviat à long terme. De plus, certains biotests nécessitent beaucoup de temps, d'espace, de main d'œuvre et de ressources monétaires, un biotest comme Luminotox est alors une alternative intéressante à ces biotests considérant sa réponse fiable et un temps d'analyse de 30 minutes. Luminotox a donc été utilisé comme outil de détection de la toxicité pour toute la durée du projet de recherche.

Pour illustrer les résultats obtenus au cours du projet « Développement d'un indice de pollution des eaux de lixiviation (PELIX) pour évaluer le risque d'impacts sur le milieu côtier », ce document sera divisé en quatre chapitres distincts. Tout d'abord, l'évaluation de la toxicité par les biotests sera abordée par l'utilisation de Luminotox comme outil de détection de la toxicité. Par la suite, la méthode d'extraction permettant d'isoler les contaminants organiques et la matière organique dissoute ainsi que les résultats concernant les composés organiques seront présentés. Ensuite, l'importance de la matière organique comme vecteur de contamination par les métaux et la quantification relative de la matière organique par fluorimétrie seront également présentés. Par la suite, les teneurs en composés métalliques et la variation temporelle et spatiale de ces composés seront exposés. Les premières recommandations pour la création de l'indice PELIX seront élaborées en conclusion.

Méthodologie

Prélèvement

La première phase du projet PELIX comprend la création des protocoles d'analyse de la fraction dissoute pour en assurer l'analyse chimique détaillée. L'objectif est de tirer des informations sur la toxicité et la composition de chacun des échantillons.

Le prélèvement d'un échantillon comprend la filtration in-situ de quatre réplicats d'environ 10mL de lixiviats à 0,22 μ m. Ce lixiviat est acidifié à l'aide d'acide nitrique et est conservé à 4°C jusqu'à l'analyse des métaux en ICP-MS.

Un prélèvement de quatre réplicats de 1L est également effectué, soit un répliat à chaque coin du bassin de rétention des lixiviats. Dans une période de 48h après le prélèvement, les lixiviats sont filtrés à 0,45 μ m. Une partie de ces lixiviats filtrés sont conservés au frigo (4°C) pour l'analyse de la toxicité par Luminotox. L'excédent est acidifié avec de l'acide nitrique concentré jusqu'à l'obtention d'un pH inférieur à 2.

L'extraction des lixiviats acidifiés est effectuée par cartouche SPE-C₁₈ (solid phase extraction) pour obtenir deux fractions dont les polarités différentes permettront de séparer

les contaminants, soit la fraction isopropanol (plus polaire) et fraction hexane-toluène (moins polaire). La fraction isopropanol sert à l'analyse de la matière organique par fluorométrie, à l'analyse des contaminants organiques par LC-MS et par GC-MS. La fraction hexane-toluène sert à l'analyse des contaminants organiques par GC-MS.

Liste des paramètres mesurés :

Dans le cadre de ce projet de recherche, les paramètres mesurés sur les lixiviats de sites d'enfouissement sont :

- Inhibition de la photosynthèse mesuré par Luminotox ;
- Contaminants organiques par LC-MS et GC-MS. ;
- Matière organique extractible par SPE mesurée par fluorimétrie ;
- Concentration de 20 éléments individuels (cations, métaux, métalloïdes) mesurés par ICP-MS.

Échantillons

Tel qu'illustré par le tableau 3, l'échantillonnage a été effectué de mai 2014 à octobre 2015. Un échantillon précédent de lixiviat (octobre 2013) a été incorporé aux échantillons du projet pour améliorer l'étendue temporelle de l'étude.

Tableau 3: Sommaire de l'échantillonnage et analyses effectuées

Date	Lieu d'échantillonnage	Métaux	Contaminants organiques	Matière organique dissoute	Toxicité (Luminotox CEP)	Notes
oct-13	Rimouski	X	X	X		
28-mai-14	Rimouski	X	X	X	X	
16-juin-14	Rimouski	X	X	X	X	CL ₅₀ *
02-juil-14	Rivière York	X	X	X	X	
02-juil-14	Matane	X	X	X	X	
09-juil-14	Rivière-du-Loup	X	X	X	X	
09-juil-14	Rivière-aux-vases	X	X	X	X	
16-juil-14	Rimouski	X	X	X	X	
31-oct-14	Matane	X	X	X	X	
31-oct-14	Rivière-du-Loup	X	X	X	X	
31-oct-14	Rimouski	X	X	X	X	
30-avr-15	Rimouski	X				
11-mai-15	Matane	X	X	X		
11-mai-15	Rivière-du-Loup	X	X	X		
11-mai-15	Rimouski	X	X	X		
16-juin-15	Rimouski	X				
09-juil-15	Matane	X	X	X		
09-juil-15	Rivière-du-Loup	X	X	X		
09-juil-15	Rimouski	X	X	X		
20-août-15	Rimouski	X				
25-sept-15	Rimouski	X				
19-oct-15	Rimouski	X				

* Un test de concentration létale a été effectué sur *Gammarus spp.*

Sites à l'étude

Le lieu d'enfouissement de la ville de Matane est situé au 330, rue Yves-Bérubé à Matane (Figure 2). Il dessert une population de 21 786 habitants, (Statistique Canada, 2012) et 14 895 T de déchets y sont enfouis par année. Le lieu d'enfouissement a été mis en fonction en 2003. (www.environnementmatane.ca/, consulté le 14 août 2015)



Figure 2: Situation géographique du lieu d'enfouissement technique de Matane (Google earth)

Le lieu d'enfouissement de la ville de Rimouski est situé au 835, chemin Victor-Gauvin, Rimouski (Figure 3). Il dessert une population de 55 095 habitants, (Statistique Canada, 2012) et accueille 42 650 T de déchets par année. Le lieu d'enfouissement a été mis en fonction en 2004. (Juneau, 2004)



Figure 3: Situation géographique du lieu d'enfouissement technique de Rimouski (Google earth)

Le lieu d'enfouissement de la ville de Rivière-du-Loup est situé au 1707, route du Patrimoine, Cacouna (Figure 4). Il dessert une population de 34 375 habitants (Statistique Canada 2012), et accueille au maximum 50 000 T de déchets par année. Le lieu d'enfouissement est en activité depuis 1979. (<http://www.ville.riviere-du-loup.qc.ca>, consulté le 14 août 2015)



Figure 4: Situation géographique du lieu d'enfouissement technique de Rivière-du-Loup (Google earth)

Le choix de trois sites d'enfouissement différents permet d'évaluer les impacts de la taille du lieu d'enfouissement, de l'âge du site et du type de déchets sur le lixiviat. Le suivi sur deux ans permet de vérifier l'impact d'un climat tempéré et des saisons sur un lixiviat d'un dépotoir de déchets domestiques. Les trois sites d'enfouissement susmentionnés ont été choisis pour leur proximité avec l'estuaire du Saint-Laurent. Ces trois sites contiennent un lixiviat qui se retrouverait en milieu estuarien avec peu de dilution si un débordement avait lieu.

Bibliographie

Abbasi, T., & Abbasi, S. A. (2012). *Water quality indices*. Elsevier.

Baderna, D., Maggioni, S., Boriani, E., Gemma, S., Molteni, M., Lombardo, A., ... & Benfenati, E. (2011). A combined approach to investigate the toxicity of an industrial landfill's leachate: chemical analyses, risk assessment and in vitro assays. *Environmental research*, 111(4), 603-613.

Byrne, M., Oakes, D. J., Pollak, J. K., & Laginestra, E. (2008). Toxicity of landfill leachate to sea urchin development with a focus on ammonia. *Cell biology and toxicology*, 24(6), 503-512.

Creel, L. (2003). *Ripple effects: Population and coastal regions* (pp. 1-7). Washington, DC: Population Reference Bureau.

Gélinas, G. (2014) Dépotoir de Gaspé: encore des ratés dans le traitement du «jus de poubelle», *Le Soleil* [URL : <http://www.lapresse.ca/le-soleil/actualites/environnement/201504/29/01-4865652-depotoir-de-gaspe-encore-des-rates-dans-le-traitement-du-jus-de-poubelle.php>]

Gouvernement du Québec (2015) *Règlement sur les matières dangereuses : Loi sur la qualité de l'environnement (chapitre Q-2, a. 31, 46, 70.19, 115.27, 115.34 et 124.1)*

Hoorweg, D., & Bhada-Tata, P. (2012). What a waste: a global review of solid waste management.

Juneau, N. ; Chatagnier, H. ; Tapin, L. ; Roberge, R. (2004) Rapport d'analyse environnementale Projet d'agrandissement du lieu d'enfouissement sanitaire de Rimouski par la Ville de Rimouski. *Ministère de l'Environnement Direction des évaluations environnementales*

Kulikowska, D., & Klimiuk, E. (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99(13), 5981-5985.

Kumar, D., & Alappat, B. J. (2003, October). A technique to quantify landfill leachate pollution. In *Proc., 9th International Waste Management Landfill Symposium, Cagliari, Italy, Paper* (Vol. 400).

Kumar, D., & Alappat, B. J. (2005). Evaluating leachate contamination potential of landfill sites using leachate pollution index. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 7(3), 190-197.

Ministère du Développement Durable, de l'environnement de la Faune et des Parcs (MDDEFP), 2013. Critères de qualité des eaux de surface, 3e édition, Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ISBN 978-2-550-68533-3 (PDF), 510p. et 16 annexes.

Matejczyk, M., Płaza, G. A., Naęcz-Jawecki, G., Ulfig, K., & Markowska-Szczupak, A. (2011). Estimation of the environmental risk posed by landfills using chemical, microbiological and ecotoxicological testing of leachates. *Chemosphere*, 82(7), 1017-1023.

Öman, C. B., & Junestedt, C. (2008). Chemical characterization of landfill leachates—400 parameters and compounds. *Waste management*, 28(10), 1876-1891.

Recyc-Québec (2014). Bilan 2012 de la gestion des matières résiduelles au Québec.

Sedeño-Díaz, J. E., & López-López, E. (2007). Water quality in the Río Lerma, Mexico: an overview of the last quarter of the twentieth century. *Water Resources Management*, 21(10), 1797-1812.

Sormunen, K., Ettala, M., & Rintala, J. (2008). Internal leachate quality in a municipal solid waste landfill: Vertical, horizontal and temporal variation and impacts of leachate recirculation. *Journal of hazardous materials*, 160(2), 601-607.

Statistique Canada. 2012. Bas-Saint-Laurent, Québec (Code 2415) (tableau). Profil du recensement, Recensement de 2011, produit n° 98-316-XWF au catalogue de Statistique Canada. Ottawa. Diffusé le 24 octobre 2012. <http://www12.statcan.gc.ca/census-recensement/2011/dp-pd/prof/index.cfm?Lang=F> (site consulté le 14 août 2015).

Tsarpali, V., & Dailianis, S. (2012). Investigation of landfill leachate toxic potency: An integrated approach with the use of stress indices in tissues of mussels. *Aquatic toxicology*, 124, 58-65.

CHAPITRE 1

DETERMINATION DE LA TOXICITE DES LIXIVIATS SUR LA PHOTOSYNTHESE PAR LE DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE APPLICATION D'UN BIOTEST (LUMINOTOX).

1.1 RESUME

Luminotox est une technologie de détection de la toxicité s'appuyant sur l'inhibition de la photosynthèse d'organelles (complexe enzymatique photosynthétique, CEP) ou d'organismes complets (microalgues). Une nouvelle application de l'appareil Lumino-tox de LBI innovation a été testée pour l'évaluation de la toxicité de la fraction dissoute des lixiviats. Des tests de limites de détection et de précision de l'appareil ont été effectués. Luminotox-*Dunaliella tertiolecta* offre une précision plus importante que Luminotox-CEP, mais la connaissance des conditions d'utilisation de la microalgue marine ne sont pas suffisamment développées pour son emploi comme outil de détection de la toxicité. Un indice qualitatif pour l'interprétation des résultats de Luminotox est proposé. Luminotox-CEP a été employé pour la détermination de la toxicité de lixiviats de trois lieux d'enfouissement (Matane, Rimouski, Rivière-du-Loup) pour une année. L'effet maximal relevé par Luminotox a été de 50,38% d'inhibition de la photosynthèse par le lixiviat de Rimouski du 31 octobre 2014. La toxicité de la fraction dissoute des lixiviats de Rimouski montre une tendance à l'augmentation d'avril 2014 à octobre 2014. L'utilisation d'un biotest classique (CL_{50-96h} sur le gammare, *Gammarus spp.*) en parallèle à Luminotox a permis de déterminer qu'une concentration de 71,6% de lixiviat filtré est nécessaire pour la mortalité de 50% d'une population de gammares. La concordance entre les résultats de la CL_{50-96h} et de Luminotox-CEP indique que Luminotox est un candidat potentiel comme biotest de surveillance des lixiviats.

1.2 DETERMINATION DE LA TOXICITE DES LIXIVIATS SUR LA PHOTOSYNTHESE PAR LE DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE APPLICATION D'UN BIOTEST (LUMINOTOX).

1.3 INTRODUCTION

L'utilisation de biotests en écotoxicologie permet une meilleure compréhension des effets toxiques d'un contaminant ou d'un ensemble de contaminant. Cependant, l'utilisation des biotests classiques (ex. concentration létale 50% sur 96h) nécessite le sacrifice d'animaux de laboratoire ainsi qu'un nombre de ressources financières, techniques, et humaines important.

Plusieurs biotests ont déjà été employés sur les lixiviats pour en caractériser la toxicité. Dans le cadre d'une étude ciblant la production d'hydrogène et de biomasse à partir des lixiviats, la toxicité des lixiviats provenant de Kwazulu-natal en Afrique du Sud a été détectée par l'utilisation de l'algue unicellulaire *Chlamydomonas reinhardtii* (White *et al.* 2013) où un phénomène d'hormèse, soit une amélioration de l'état de l'algue à une faible concentration de contaminant, a été détecté jusqu'à 16% de lixiviats et des valeurs de croissance négatives ont été notées à partir de 30% de lixiviat. La fraction hydrophile des lixiviats (ammoniac et métaux) induit une inhibition de la prolifération cellulaire des cellules hépatiques humaines HepG2 à partir de 2,5% v/v de lixiviats provenant du nord de l'Italie. Des effets cytotoxiques ont été répertoriés pour des expositions dépassant 48h. (Baderna *et al.* 2011). Une étude sur des lixiviats de Settat au Maroc indique que les lixiviats provoquent également des effets cytotoxiques sur les lymphocytes sanguins périphériques humains (globules blancs) (Amahdar *et al.* 2009). Les effets du lixiviat brut provenant d'un site d'enfouissement de la région de la vallée de la rivière Sinos au Brésil sur la croissance des racines de l'oignon *Allium cepa* se traduit en une réduction significative de la croissance des racines à partir de 40% de lixiviats. La toxicité des lixiviats a également été constatée sur l'artémie *Artemia salina*, le rotifère *Brachionus calyciflorus*, le poisson *Brachydanio rerio*, la daphnie *Daphnia similis*, la bactérie marine *Vibrio fischeri* et la crevette *Thamnocephalus platyurus* (Bortolotto *et al.* 2009). Des effets

génomotoxiques des lixiviats de la ville de Xingou en Chine ont été constatés *in-vitro* sur des cellules cardiaques, cérébrales, hépatiques, rénales et spléniques chez la souris (Li *et al.* 2006).

Cinq biotests commerciaux ont également été employés sur les lixiviats : Microtox[®], Spirotox, Rotoxkit F[™], Thamnotoxkit F[™], Daphtoxkit F[™], (Matejczyk *et al.* 2011). La toxicité du lixiviat a été constatée à travers tous les biotests, malgré les différences de sensibilités des tests. Les auteurs rapportent que les valeurs de toxicité varient d'un biotest à l'autre sans corrélation claire entre la composition du lixiviat et les valeurs de toxicité.

Luminotox est un outil de détection de la toxicité qui utilise l'inhibition de la photosynthèse comme indicateur de toxicité. (Bellemare & Boucher, 2005). La technologie a été testée sur les eaux usées municipales traitées et non-traitées. Les résultats indiquent que l'application de Luminotox-CEP (complexe enzymatique photosynthétique) est moins sensible que le test de mortalité de la truite, mais que l'application Luminotox-algue permet des niveaux de sensibilité similaires au test de mortalité de la truite (Bellemare *et al.* 2006). Luminotox a aussi été testé sur des échantillons de sédiments suspendus en phase aqueuse. Les résultats indiquent que les particules fines interfèrent avec les mesures spectrophotométriques de Luminotox (Pérez *et al.* 2013). Cependant, pour l'étude de la fraction dissoute obtenue par la filtration des lixiviats, l'utilisation de Luminotox est appropriée.

1.4 MATERIEL ET METHODE

1.4.1 Luminotox

L'appareil Lumino-tox (LBLX01AA) fourni par LBi Innovation s'appuie sur l'inhibition de la photosynthèse des complexes enzymatiques photosynthétiques (CEP) des thylakoïdes d'épinards ou d'une microalgue complète comme moyen de détection de la toxicité. L'appareil émet $20\mu\text{mol photons}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ à 470nm pendant 2 secondes pour

évaluer F_1 (fluorescence minimale en conditions d'exposition très faible) et à 470nm (pendant 0,7 sec, $500\mu\text{mol photons /m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.) pour évaluer F_2 (fluorescence maximale apparente). Le rendement photochimique (Φ) est calculé selon l'équation 1, proposée par Bellemare *et al.* (2006).

$$\Phi_{\text{Échantillon}} = (F_{2\text{Échantillon}} - F_{1\text{Échantillon}}) / F_{2\text{Blanc}} \quad (1)$$

Par la suite, l'activité photosynthétique (A) est calculée à l'aide de l'équation 2 :

$$A_{\text{Échantillon}}(\%) = \frac{\Phi_{\text{Échantillon}}}{\Phi_{\text{Blanc}}} * 100\% \quad (2)$$

L'inhibition photosynthétique (I) est par la suite donnée par l'équation 3:

$$I_{\text{Échantillon}}(\%) = 100\% - A_{\text{Échantillon}}(\%) \quad (3)$$

Le test Luminotox-CEP est effectué sous lumière verte. Une séquence d'analyse est composée d'une série de dilution d'un échantillon de lixiviats. Chaque dilution est composée de trois réplicats. À chaque séquence, la comparaison de l'inhibition de la photosynthèse est effectuée avec un blanc d'eau ultrapure ($>18\text{M}\Omega$, Barnstead Nanopure). Également, pour chaque séquence, un standard d'atrazine (CAS 1912-24-9) est utilisé pour permettre la comparaison entre les différentes séquences. Les complexes enzymatiques photosynthétiques (CEP) d'épinards ont été fournis par LBI innovation (Trois-Rivières, QC). En absence de lumière, $100\mu\text{L}$ de CEP réhydratés sont insérés dans chacun des tubes (polyéthylène) avec 3mL d'échantillon dilué pour une durée exacte de 30 minutes. Entre les ajouts de CEPs pour chaque réplicat, les CEPs sont placés sur la glace. Par la suite, les lectures de F_1 et F_2 sont effectuées à l'aide de Luminotox mode CEP.

Pour le test Luminotox-*Dunaliella tertiolecta* une séquence est composée d'une série de dilution d'un échantillon de lixiviats ajustés à salinité 20 psu (Sea Salt, Sigma aldrich). Chaque dilution est composée de trois réplicats. La comparaison de l'inhibition de la photosynthèse est effectuée avec un blanc d'eau dont la salinité est ajustée à 20 psu. (Sea

Salt, Sigma aldrich). Un standard d'atrazine est utilisé à chaque séquence comme contrôle positif de toxicité. La micro-algue *Dunaliella tertiolecta* fournie par LBI innovation (Trois-Rivières, QC) est réactivée avant l'analyse à 20°C pendant 1h. En obscurité, 300µL de microalgues sont insérés dans les tubes (polyéthylène) avec 3mL d'échantillon dilué. Pendant une heure, les algues sont placées dans un incubateur à intensité lumineuse constante à température pièce. Dès que l'incubation est terminée, les algues sont gardées en obscurité jusqu'à l'obtention des lectures de F₁ et F₂ effectuées à l'aide de Luminotox mode SAPS. En cours de projet, pour tenter de maximiser la réponse de *Dunaliella tertiolecta*, l'incubation à intensité lumineuse constante et à température pièce a été remplacée par une incubation à intensité lumineuse constante à 7°C.

Afin de vérifier les limites de détection des méthodes pour Luminotox-CEP et Luminotox-*Dunaliella tertiolecta*, une séquence de dix blancs d'analyse (eau nanopure pour CEPs, eau à salinité ajustée 20 psu pour *Dunaliella tertiolecta*) a été effectuée. Pour vérifier la variabilité de la réponse de la méthode, une séquence de dix standards d'atrazine a été effectuée pour chaque méthode. Ces deux tests ont été faits à température pièce.

1.4.2 CL_{50-96h} sur *Gammarus spp.*

Le biotest CL_{50-96h} sur *Gammarus spp.* (concentration létale pour 50% des individus) a été effectué en se basant sur la méthode homologuée d'essai de croissance et de survie des larves de tête-de-boule recommandée par Environnement Canada (Environnement Canada, 2011) en substituant l'espèce d'eau douce pour une espèce d'eau salée et en assurant la constance de la salinité. Dans des récipients en verre propres de 250mL, 200 mL de huit concentrations de lixiviats (30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% et 100%, salinité ajustée à 31 psu (Sea Salt, Sigma Aldrich)) et deux blancs de méthode (200ml d'eau de mer naturelle à 31 psu, 200 mL eau de mer artificielle à 31 psu (Sea Salt, Sigma Aldrich) sont versés. Trois réplicats ont été faits par niveau de dilution et par blanc de méthode, pour un total de 30 bocal. Le test a été effectué à température contrôlée (7°C) sur douze gammares d'une seule espèce par réplicat. Les gammares de longueur maximale de 1,5 cm ont été

prélevés le matin du début du biotest (17 Juin 2014, Ste-Luce, 15 km à l'est de Rimouski). Les gammares ne sont pas nourris pendant le test de mortalité. Pour éviter l'hypoxie, le quart de l'échantillon est remplacé quotidiennement. La mortalité des gammares est relevée à tous les jours pendant 96h. La concentration létale pour 50% des individus (CL_{50}) est déterminée par la méthode probit (Finney, 1952).

Initialement, le test de CL_{50} était prévu avec des juvéniles de plie rouge. Cependant, des problèmes au niveau de la ponte n'ont pas permis d'obtenir assez d'individus pour effectuer le test. L'utilisation d'une espèce de gammares indigène au milieu récepteur permet d'identifier concrètement un potentiel de toxicité pour ce milieu.

1.5 RESULTATS ET DISCUSSION

1.5.1 Limites de détection et variabilité des résultats.

La limite de détection de la toxicité de Luminotox-CEP est déterminée à l'aide de l'écart-type de la moyenne de dix blancs de méthode (sans effet toxique) soumis au test en obscurité pendant 30 minutes à température pièce (Tableau 4). Le résultat indique un écart-type de 6,75%. Les numéros de blancs sont attribués selon l'ordre chronologique d'analyse. L'une des valeurs obtenues par l'un des blancs de méthode a été retirée, étant donné son excentricité mesurée par le test Q (Skoog *et al.* 2012) (données non-montrées).

Tableau 4 : Données du test de limite de détection, Luminotox-CEP

No blanc	F ₁ (u.a)	F ₂ (u.a)	Rendement Quantique	Activité (%)	Inhibition (%)
1	179633	2070649	0,98	111,79	-11,79
2	167220	1905071	0,90	102,74	-2,74
3	166756	1846714	0,87	99,32	0,68
4	170637	1944409	0,92	104,86	-4,86
5	171073	1849913	0,87	99,25	0,75
6	164224	1772492	0,83	95,08	4,92
7	172685	1932866	0,91	104,06	-4,06
8	162687	1740206	0,82	93,26	6,74
9	155723	1671926	0,79	89,64	10,36
Moyenne	167848	1859361	0,91	100,00	0,00
Écart type	6790	120672	0,06	6,75	6,75

Il est possible de remarquer dans les valeurs de lecture de photosynthèse (F₁ et F₂) une diminution de la fluorescence avec le numéro d'échantillon (R²=0,6244). Ces diminutions se traduisent par une augmentation de l'inhibition de la photosynthèse. Malgré l'utilisation d'un bain de glace entre chaque début d'incubation pour maximiser la conservation des CEPs, la température semble être une cause importante de la dégradation des CEPs et de la diminution de la réponse au test Luminotox-CEP. Pour parer à cette situation, les tests Luminotox-CEPs subséquents aux tests de limite de détection ont eu lieu à température contrôlée à 7°C. De plus, le temps entre le début de deux incubations a été diminué, passant de 60 à 30 secondes. De surcroît, les blancs de méthodes des séquences sont toujours analysés en triplicata pour permettre de réduire l'incertitude sur ces mesures.

La variabilité de la méthode Luminotox-CEP a été évaluée par l'analyse répétée d'un standard d'atrazine à concentration 0,006 µg/L pendant 30 minutes à température pièce (Tableau 5).

Tableau 5: Données du test de variabilité, Luminotox-CEP

Atrazine no	F ₁ (u.a)	F ₂ (u.a)	Rendement Quantique	Activité (%)	Inhibition (%)
1	151346	1372452	0,63	69,45	30,55
2	146348	1320716	0,61	66,79	33,21
3	152065	1393361	0,64	70,60	29,40
4	153297	1468640	0,68	74,81	25,19
5	154665	1472646	0,68	74,96	25,04
6	109487	852396	0,39	42,25	57,75
7	112111	881844	0,40	43,78	56,22
8	133712	1162001	0,53	58,48	41,52
9	150027	1382926	0,64	70,12	29,88
10	115074	870583	0,39	42,97	57,03
Moyenne	137813	1217757	0,56	61,42	38,58
Écart type	18645	256152	0,12	13,51	13,51

Aucune variation temporelle claire de l'inhibition de la photosynthèse n'est relevée ($R^2= 0,297$), ce qui semble indiquer que l'effet de la température sur les CEPs est négligeable par rapport aux effets toxiques lors de la soumission des CEPs à un échantillon toxique. Aucun résultat de ces réplicats ne peut être discriminé par une différence significative de valeur d'inhibition. La forte réaction des CEPs à une faible concentration d'atrazine indique que l'atrazine est un composé adéquat comme contrôle positif de toxicité.

La limite de détection de Luminotox-*Dunaliella tertiolecta* est déterminée par la moyenne de dix blancs de méthode soumis au test pendant 60 minutes en éclairage ambiant et à température pièce (Tableau 6). L'écart type sur l'inhibition de la photosynthèse est de 9,56%.

Tableau 6: Données du test de limite de détection, Luminotox-*Dunaliella tertiolecta*

Blanc no	F1 (u.a)	F2 (u.a)	Rendement Quantique	Activité (%)	Inhibition (%)
1	18159	246340	0,89	96,40	3,60
2	19831	253825	0,91	98,85	1,15
3	18091	218174	0,78	84,53	15,47
4	18777	244715	0,88	95,45	4,55
5	19498	240109	0,86	93,20	6,80
6	18426	265048	0,96	104,19	-4,19
7	21878	244335	0,87	93,98	6,02
8	20846	267315	0,96	104,12	-4,12
9	21419	289883	1,05	113,42	-13,42
10	21000	295244	1,07	115,86	-15,86
Moyenne	19792	256499	0,92	100,00	0,00
Écart type	1419	23429	0,09	9,56	9,56

Au contraire de Luminotox-CEP, les valeurs de F_1 , F_2 et d'inhibition du test de limites de détection de Luminotox-*Dunaliella tertiolecta* présentent une tendance d'augmentation d'activité photosynthétique en fonction du temps ($R^2=0,536$). Ceci semble indiquer que la réactivation de *Dunaliella tertiolecta* à la sortie du réfrigérateur est une étape cruciale et doit être plus longue que la période de 1h employée. La durée exacte pour une réactivation optimale de *Dunaliella tertiolecta* doit cependant être évaluée par de futurs essais. L'augmentation de l'écart-type par rapport au test Luminotox-CEP indique que les CEPs semblent être un meilleur choix quant à la variation de leur réponse au blanc de méthode.

La variabilité de la méthode Luminotox-*Dunaliella tertiolecta* a été évaluée par l'analyse répétée de l'inhibition à un standard d'atrazine à une concentration de 1 mg/L pendant 60 minutes en éclairage ambiant et à température pièce (Tableau 7). L'écart type atteint une valeur largement inférieure à l'écart type du test de limite de détection, soit 2,74%.

Tableau 7: Données du test de variabilité, Luminotox-*Dunaliella tertiolecta*

Atrazine no	F1 (u.a)	F2 (u.a)		Rendement Quantique	Activité (%)	Inhibition (%)
1	72062	126921		0,21	23,18	76,82
2	72554	117833		0,18	19,13	80,87
3	72042	115233		0,17	18,25	81,75
4	73101	118588		0,18	19,22	80,78
5	73409	129253		0,22	23,59	76,41
6	76724	121273		0,17	18,82	81,18
7	75647	131747		0,22	23,70	76,30
8	74134	132784		0,23	24,78	75,22
9	75454	115882		0,16	17,08	82,92
10	71610	119250		0,19	20,13	79,87
Moyenne	73673	122877		0,2	20,79	79,21
Écart type	1756	6673		0,0	2,74	2,74

La méthode Luminotox-*Dunaliella tertiolecta* possédant la plus faible variabilité, il est possible d'affirmer que cette méthode est largement plus précise que la méthode Luminotox-CEP lors de l'analyse d'un échantillon fortement toxique. Également, l'atrazine provoque une inhibition de photosynthèse significative chez *Dunaliella tertiolecta*, ce qui indique que l'atrazine est un bon contrôle positif de toxicité.

1.5.2 Application des règles de base de la chimie analytique à Luminotox.

En chimie analytique, la limite de détection est définie selon l'équation 4 (adaptée de Harvey, 2000):

$$(S_A)_{LD} = S_{BLC} + z\sigma_{BLC} \quad (4)$$

Où $(S_A)_{LD}$ est le signal de l'analyte à la limite de détection, S_{BLC} est le signal du blanc de méthode, z est le facteur de confiance sur le signal (par convention fixé à 3 pour $\alpha = 0,00135$) et σ_{BLC} est l'écart-type sur le signal du blanc de méthode. Pour la limite de quantification, le z est fixé à 10.

Considérant les écarts obtenus lors de l'analyse des blancs de méthode du mode Luminotox-CEP ($\sigma = 6,75\%$), l'application des conventions de limites de détection et de quantification de chimie analytique impliquent une limite de détection de 20,25%, ce qui signifie que toute analyse dont le résultat d'inhibition de la photosynthèse est inférieur à 20,25% serait non-valide. Les réplicats des analyses individuelles permettent cependant de déterminer que les valeurs d'inhibition de photosynthèse obtenues par les réplicats d'échantillons sont significativement différentes aux blancs de méthode, soit supérieures à trois fois la valeur moyenne du blanc de méthode (voir figure 5).

Tenant compte de l'écart non-négligeable obtenu, les résultats obtenus par l'utilisation de Luminotox-CEP devront être convertis en un indice qualitatif de la toxicité. L'indice Ltox est donc défini arbitrairement en tenant compte du seuil de 20% comme seuil de toxicité (Tableau 8). Le changement de niveau de l'indice est incrémenté à chaque 20%, soit à chaque fois que la toxicité augmente de l'équivalent de la limite de détection.

Tableau 8: Indice qualitatif Ltox.

Effet toxique maximal	Indice Ltox	Signification
[0%, 20 %[0	Non-toxique
[20 %, 40%[1	Peu toxique
[40%, 60%[2	Toxique
[60%, 80%[3	Fortement toxique
[80%, 100%]	4	Toxicité maximale

La formulation d'un tel indice permet d'éviter l'interprétation graphique erronée d'un faible effet toxique en plaçant les lixiviats sous la limite de détection dans l'indice Ltox 0. Seulement les lixiviats dépassant l'écart-type sur la mesure des neuf blancs pourront être considérés comme toxiques. Également, l'utilisation de l'indice permet une interprétation plus vulgarisée des résultats.

En ce qui concerne les résultats de Luminotox-*Dunaliella tertiolecta*, la faible écart sur les mesures de toxicité sur le contrôle positif semble indiquer que la méthode est plus précise que Luminotox-CEP. Cependant, en raison de contraintes techniques quant à la stabilité de la culture de *Dunaliella tertiolecta*, au transport de la microalgue et à la température des laboratoires, il a été impossible d'utiliser *Dunaliella tertiolecta* pour l'obtention de résultats sûrs. Les calculs de limite de détection devront être faits au cours de la création d'un protocole standardisé utilisant *Dunaliella tertiolecta* comme outil d'analyse de la toxicité.

1.5.3 Échantillons de lixiviats

La figure 5 présente un exemple de résultat obtenu par une analyse Luminotox-CEP. Il s'agit de l'inhibition de la photosynthèse détectée pour une série de dilutions du lixiviat filtré de Rimouski prélevé le 16 juin 2015.

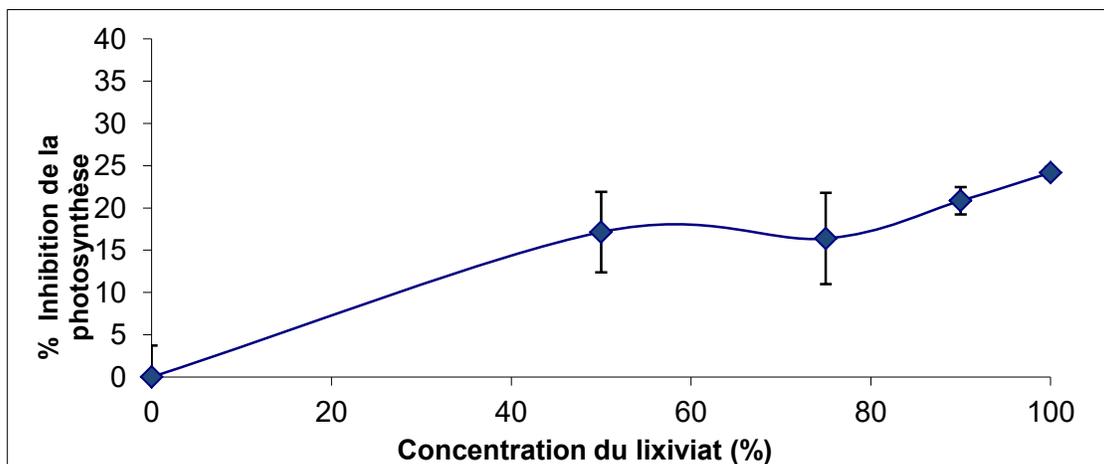


Figure 5: Inhibition Luminotox-CEP, Rimouski, 16 juin 2014, exposition 30 minutes

La toxicité du lixiviat de Rimouski du 16 juin est croissante avec l'augmentation de la concentration du lixiviat. Cette tendance est commune à tous les échantillons analysés par Luminotox-CEP. L'effet maximal obtenu est de 24,28% ce qui correspond à un lixiviat peu toxique pour l'activité photosynthétique des CEP (Ltox=1). Les courbes d'inhibition de la photosynthèse des CEPS par les lixiviats montrent toutes une augmentation graduelle avec

la concentration de lixiviat, avec des amplitudes différentes, ce qui indique que la méthode est stable.

Les résultats en Luminotox-CEP permettent la comparaison des lixiviats de différents sites d'enfouissement (Figure 6).

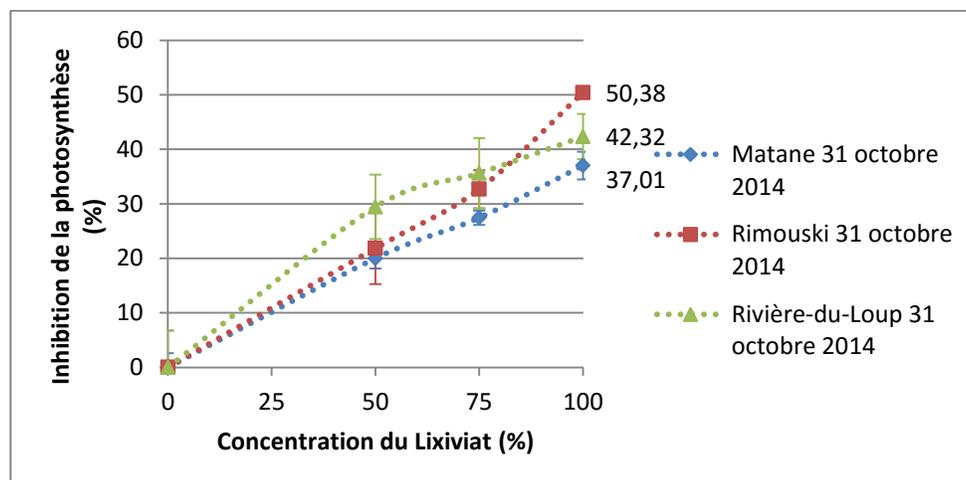


Figure 6: Luminotox-CEP, exposition 30 minutes, échantillons du 31 octobre 2014

Il est possible de déterminer que, pour le 31 octobre 2014, les lixiviats des trois sites d'enfouissement possèdent des toxicités similaires: Matane et Rivière-du-Loup atteignent un indice Ltox de 2 tandis que Rimouski atteint un indice Ltox de 3. Les concentrations des éléments et des composés chimiques pouvant influencer les résultats seront abordés dans les chapitres suivants.

Les résultats en CEPs permettent également le suivi temporel de la toxicité des lixiviats (Figure 7).

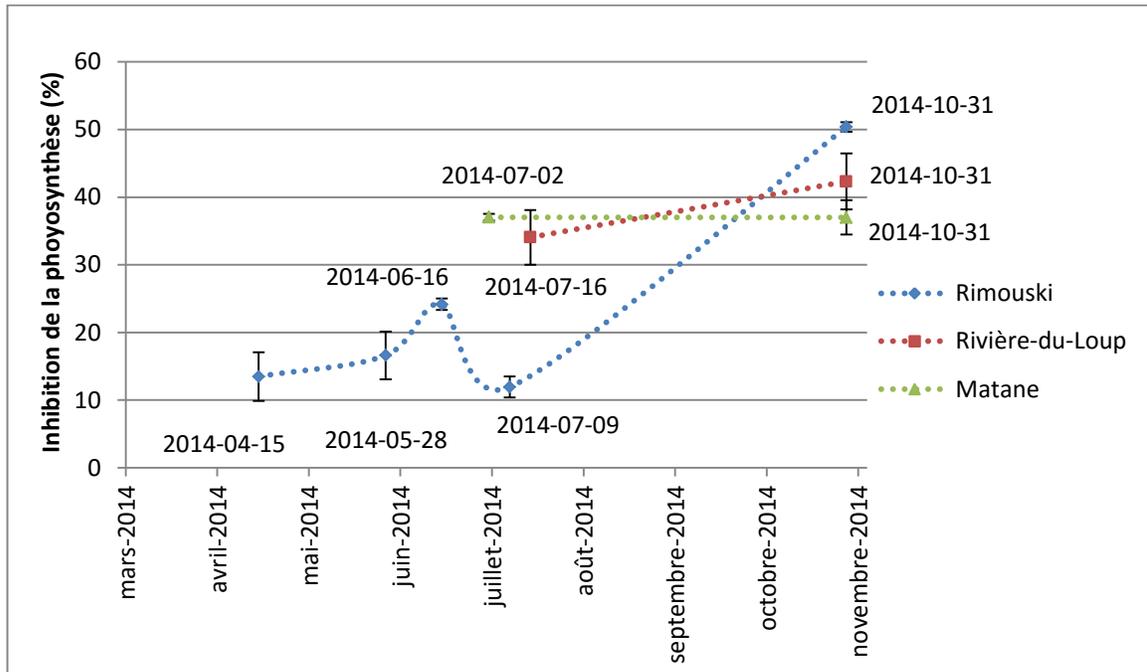


Figure 7: Suivi temporel de la toxicité des lixiviats, inhibition maximale de l'échantillon en fonction de la date d'échantillonnage

La toxicité relative des lixiviats d'un site d'enfouissement à l'autre n'est pas constante. Les lixiviats de Rivière-du-Loup et de Matane semblent conserver des valeurs de toxicité similaires pour les deux échantillonnages, alors que la toxicité du lixiviat de Rimouski semble varier avec une amplitude beaucoup plus importante en fonction de la saison. À la fin d'octobre 2014, on remarque une augmentation de la toxicité du lixiviat de Rimouski relativement aux niveaux du printemps et de l'été 2014. Les résultats des autres sites d'enfouissement ne sont pas assez nombreux pour permettre l'analyse d'une tendance annuelle. Pour ces sites, Luminotox a tout de même permis la comparaison des toxicités des sites d'enfouissement.

Les analyses chimiques des lixiviats seront abordées en détail dans les chapitres suivants. Des composés tels les phénols, sulfites, herbicides, hydrocarbures, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), solvants organiques et métaux sont reconnus pour affecter l'inhibition de la photosynthèse (Bellemare & Boucher 2005).

La figure 8 présente quatre exemples de résultats à l'aide de Luminotox-*Dunaliella tertiolecta*. Les résultats obtenus par cette méthode d'une analyse à l'autre sont beaucoup moins constants que la méthode Luminotox-CEP.

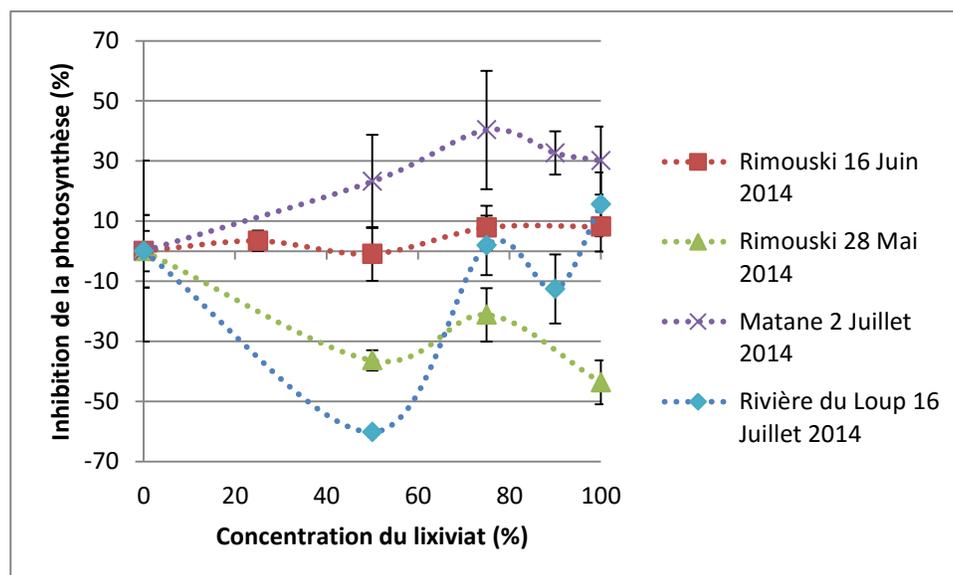


Figure 8: Inhibition Luminotox- *Dunaliella tertiolecta*, Rimouski, Matane et Rivière-du-Loup, exposition 60 minutes

Une grande proportion des résultats indiquent des valeurs d'inhibition de photosynthèse négatives. Ces valeurs peuvent être dues à deux paramètres : 1) La résistance supérieure de la microalgue marine *Dunaliella tertiolecta* aux lixiviats par rapport aux CEPs ; 2) L'état de santé initial faible de la microalgue. Les observations visuelles de la coloration des algues ont indiqué que la santé initiale de certains aliquotes de micro-algues semble ne pas être adéquate pour une utilisation de Luminotox. Cependant, chez les aliquotes d'apparence sains, de faibles concentrations de lixiviat ont provoqué chez *Dunaliella tertiolecta* un phénomène d'hormèse, soit une amélioration de l'état de l'algue à une faible concentration de contaminant, ce qui appuie les résultats obtenus par White *et al.* (2013) sur une autre micro-algue (*Chlamydomonas reinhardtii*).

L'incertitude sur l'état initial de *Dunaliella tertiolecta* empêche son utilisation comme indicatrice de toxicité des lixiviats. Cependant, les résultats de limite de détection et

d'écarts sur la mesure de toxicité de la méthode Luminotox-*Dunaliella tertiolecta* sont encourageants pour le développement d'une nouvelle méthode à l'aide de ce type d'algue. Les paramètres de culture de maintien et de transport de l'algue doivent être mieux définis pour permettre son utilisation comme indicateur de toxicité.

1.5.4 Validation du test Luminotox à l'aide d'un biotest reconnu : CL_{50} -*Gammarus spp.*

Pour valider Luminotox comme biotest de surveillance de la toxicité des lixiviats, un biotest reconnu a été employé pour déterminer l'effet d'un lixiviat sur les gammares : La détermination de la concentration causant 50% de létalité pour 96h (CL_{50-96h}) d'exposition aux lixiviats du LET de Rimouski. Les résultats de ce test sont rapportés à la Figure 9. Les données de létalité ont été traitées par la méthode de Probit (Finney, 1952) pour l'obtention de la valeur de CL_{50} (Figure 10).

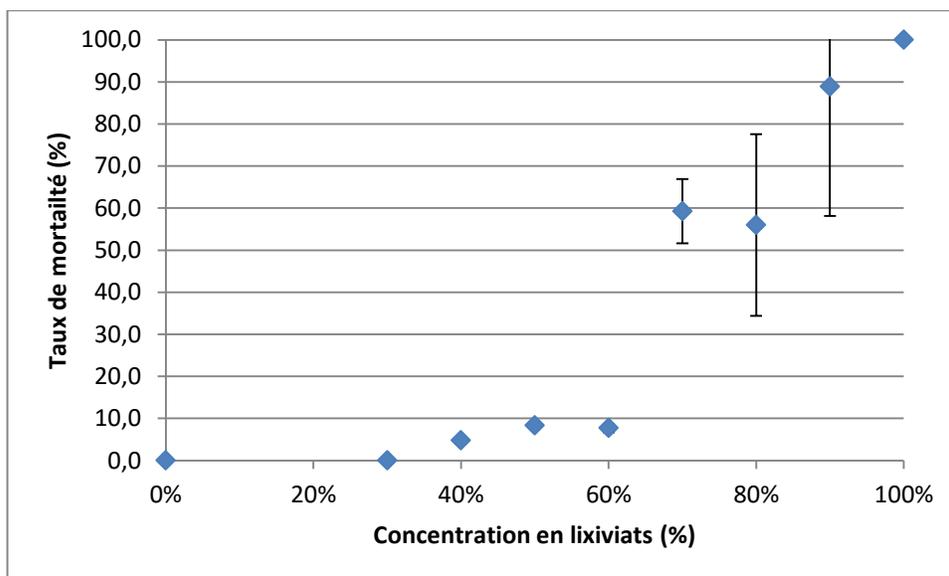


Figure 9: Mortalité des gammares en fonction de la concentration de lixiviat (Lixiviat de rimouski, 16 juin 2014, exposition 96h)

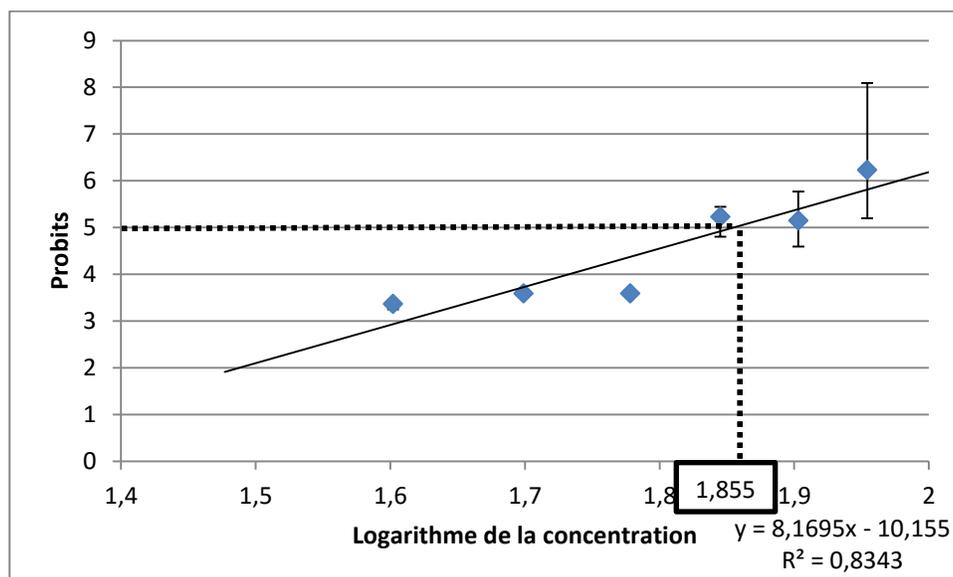


Figure 10: Traitement probit des données de CL_{50} -*Gammarus Spp.*

L'utilisation des gammares comme indicateur de toxicité pour une exposition au lixiviat pendant 96h à permis d'obtenir une réponse toxique claire. À l'aide de la méthode probit (Finney, 1952), il a été déterminé que 71,6% de lixiviat est nécessaire pour provoquer la mortalité de 50% des gammares pour une exposition de 96h. La toxicité est donc relativement faible si le milieu récepteur permet la dilution du lixiviat.

Les résultats de la CL_{50} sur les gammares est comparé aux résultats Luminotox-CEP et Luminotox-*Dunaliella tertiolecta* à la Figure 11.

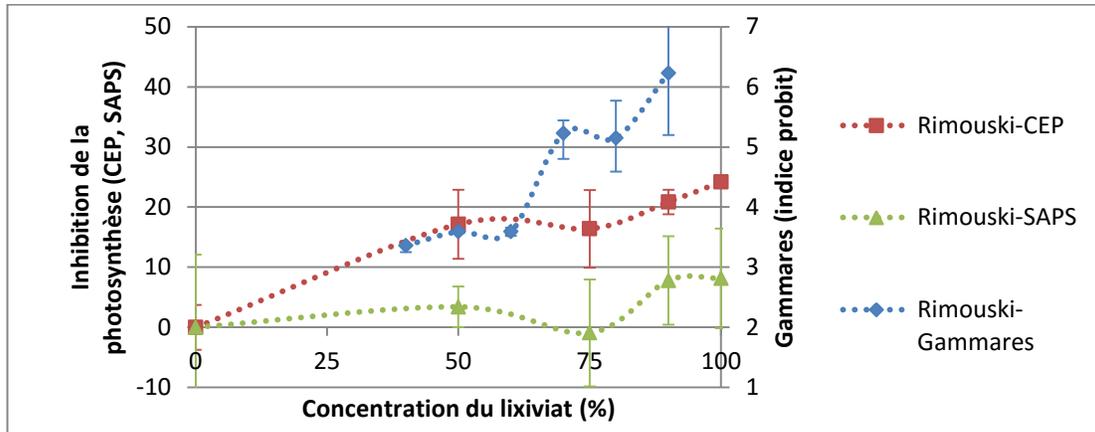


Figure 11: Comparaison des trois méthodes de mesure de la toxicité sur le lixiviat de Rimouski du 16 juin 2014

Le résultat de CL_{50} étant de 71,6% du lixiviat pour une mortalité de 50% des gammare en 96h, et l'indice L_{tox} obtenu par Luminotox-CEP indiquant que le lixiviat est « peu-toxique » ($L_{tox}=1$), les deux tests semblent détecter une toxicité similaire. Pour les raisons susmentionnées, Luminotox-*Dunaliella tertiolecta* n'a pas permis une détection stable de la toxicité ni une comparaison entre les différents échantillons.

1.6 CONCLUSION

Le biotest Luminotox-CEP a permis d'obtenir un suivi de la toxicité de la fraction dissoute des lixiviats de trois sites d'enfouissement différents sur une période d'une année. Par sa simplicité d'utilisation, son moindre coût et l'absence de sacrifice d'animaux de laboratoire, Luminotox-CEP constitue un possible ajout aux mesures de toxicité classiques. Les résultats d'un biotest reconnu indiquent des réponses comparables au test Luminotox-CEP, ce qui semble affirmer la validité de cette méthode.

Les résultats obtenus par Luminotox-*Dunaliella tertiolecta* n'ont pas permis de créer une méthode d'analyse pour la comparaison de la toxicité des lixiviats. L'état initial de l'algue est en cause : les travaux devront s'orienter vers un meilleur contrôle de la culture

de *Dunaliella tertiolecta* ainsi que de la détermination des paramètres optimaux pour son transport, sa réactivation et sa conservation. Une fois ces paramètres déterminés, les résultats prometteurs obtenus pour les limites de détection indiquent que la micro-algue marine pourra être utilisée pour la détection de la toxicité.

Luminotox permet de détecter la toxicité aiguë sans préciser la nature du contaminant responsable de l'effet toxique. Tout comme les biotests classiques, Luminotox ne permet cependant pas de prendre en considération les effets de bioaccumulation et de bioamplification des contaminants chimiques dans la chaîne trophique, les métabolites de ces agents toxiques ainsi que les effets de toxicité chronique sur les organismes du milieu récepteur, ce qui limite son utilisation quant à la prédiction du devenir des contaminants dans le milieu récepteur. Luminotox est cependant adéquat pour la détection de la toxicité aiguë sur des organelles de plantes supérieures par un contaminant ou un mélange de contaminants.

Comme outil de surveillance de la toxicité, Luminotox-CEP a permis d'identifier que la toxicité de la fraction dissoute du lixiviat de Rimouski suit une tendance à l'augmentation durant le cycle annuel. La toxicité d'un lixiviat d'un site d'enfouissement est sujet à de grandes variations temporelles, le suivi de ces lixiviats sur une base régulière est donc primordial pour en comprendre la réelle toxicité. Pour la gestion des lieux d'enfouissement techniques, Luminotox-CEP permet la détection rapide d'une situation de toxicité aiguë pour le milieu récepteur.

L'effet de contaminants individuels, l'importance des différentes interférences possibles et l'utilisation du biotest sur des lixiviats plus toxiques devraient être explorés pour valider l'utilisation de Luminotox comme indicateur de la toxicité de la fraction dissoute du lixiviat. L'utilisation du biotest directement avec un lixiviat brut n'est pas envisageable : la présence importante de matière en suspension causera une interférence. Pour déterminer la toxicité du lixiviat brut, une méthode de désorption des contaminants suivie d'une filtration devra être développée.

Pour comprendre les effets réels sur le milieu récepteur et déterminer un indice pollution des eaux de lixiviation (PELIX), Luminotox doit être conjointement utilisé avec la détection et la quantification des contaminants chimiques individuels par des analyses chimiques (GC-MS, ICP-MS, LC-MS). La composition du lixiviat et sa variation temporelle seront abordés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE 2

DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'EXTRACTION POUR L'ANALYSE DE LA COMPOSITION DES LIXIVIATS DE TROIS SITES D'ENFOUISSEMENT (MATANE, RIMOUSKI, RIVIERE-DU- LOUP)

2.1 RESUME

Les composés organiques extraits de la fraction dissoute des lixiviats de trois sites d'enfouissement (Matane, Rimouski, Rivière-du-Loup) par extraction sur phase solide (SPE) ont été analysés en GC-MS et en LC-MS. Les contaminants organiques suspectés (alcane, HAP) ont été retrouvés à de faibles concentrations dans la fraction dissoute du lixiviat. D'autres composés ont été identifiés (surfactants, résidus de polymères, chasse moustiques). La quantification de ces composés a permis de déterminer que les concentrations retrouvées sont de l'ordre du $\mu\text{g/L}$, ce qui indique que les composés organiques individuels ne seraient pas un facteur de risque pour l'écosystème côtier dans la fraction dissoute des lixiviats des trois sites à l'étude, à l'exception des surfactants de la famille octylphénol polyéthoxylate dont le seuil de toxicité est également de l'ordre du $\mu\text{g/L}$.

2.2 COMPOSITION DES LIXIVIATS DE TROIS SITES D'ENFOUISSEMENT (MATANE, RIMOUSKI, RIVIERE-DU-LOUP)

2.3 INTRODUCTION

2.3.1 Évolution temporelle des phases de décomposition dans un dépotoir

La composition des lixiviats a largement été étudiée pour une multitude de sites d'enfouissement. Les différences au niveau de la composition du lixiviat selon l'âge du dépotoir ont été étudiées par Kjeldsen *et al.* (2002) où quatre phases d'un lixiviat ont été

décrites : la phase aérobique, la phase anaérobique, la phase méthanogène initiale et la phase méthanogène stable.

La phase aérobique est caractérisée par la présence d'oxygène dans les espaces entre les déchets. Celle-ci est très courte : suivant le recouvrement de la cellule d'enfouissement, quelques jours sont nécessaires à la consommation de l'oxygène par les bactéries présentes. Durant cette période, le lixiviat est formé principalement par le rejet de l'humidité contenue dans le recouvrement lors de la compaction et par le condensat de l'humidité des déchets. (Kjeldsen *et al.* 2002)

Suite à la consommation de l'oxygène, le milieu devient anoxique. L'absence d'oxygène entraîne des processus de fermentation. La présence de bactéries acétogènes entraîne l'accumulation d'acide acétique qui contribue à une diminution de pH durant cette phase. La diminution du pH favorise la solubilité de plusieurs composés. (Kjeldsen *et al.* 2002)

Les troisième et quatrième phases de décomposition sont la phase méthanogène initiale et la phase méthanogène stable. Les bactéries méthanogènes utilisent l'acide acétique et la matière organique pour former du méthane et du CO₂. La diminution de la concentration d'acide acétique entraîne une augmentation du pH du lixiviat formé. À ce stade, la solubilité des composés diminue. (Kjeldsen *et al.* 2002)

2.3.2 Contaminants organiques dans les lixiviats

Jusqu'à 140 composés organiques, organométalliques et inorganiques ont été décelés dans les lixiviats de douze sites d'enfouissement différents de Suède par Öman & Junestedt (2008). D'autres auteurs rapportent également la présence d'une centaine de composés ou plus, dont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Slack *et al.* 2005, Kalmykova *et al.* 2013), les composés phénoliques (Oman & Hynning 1993, Slack *et al.* 2005), organochlorés (Dong *et al.* 2015, Slack *et al.* 2005) certains pesticides (Slack *et al.* 2005, Barnes *et al.* 2004), certains composés issus de la pharmaceutique (Barnes *et al.* 2004, Musson & Townsend 2009, Slack *et al.* 2005), et des phtalates (Slack *et al.* 2005) . Les

teneurs d'un même composé varient entre les différents échantillons : soit d'un site à l'autre et de manière temporelle.

La complexité des lixiviats en ce qui a trait aux contaminants organiques n'est cependant pas reflétée par les normes actuelles. Les normes québécoises concernant les rejets de lixiviats sont définies selon l'article 53 du Règlement sur l'enfouissement et l'incinération de matières résiduelles (Tableau 9).

Tableau 9: Normes générales concernant les rejets de lixiviats (Gouvernement du Québec 2015)

Paramètres - Substances	Valeurs limites	Valeurs limites moyennes mensuelles
Azote ammoniacal (exprimé en N)	25 mg/L	10 mg/L
Coliformes fécaux	-	1 000 U.F.C./100 ml
Composés phénoliques	0,085 mg/L	0,030 mg/L
Demande biochimique en oxygène sur 5 jours (DBO ₅)	150 mg/L	65 mg/L
Matières en suspension	90 mg/L	35 mg/L
Zinc (Zn)	0,17 mg/L	0,07 mg/L
pH	supérieur à 6,0 mais inférieur à 9,5	

Outre ces critères généraux, les objectifs environnementaux de rejet (OER) de chacun des sites d'enfouissement techniques sont déterminés par le ministère de l'environnement lors de l'implantation du site d'enfouissement. Ces OER tiennent compte des particularités hydrodynamiques du milieu récepteur, des usages de ce milieu ainsi que des critères de qualité des eaux de surface définis par le ministère de l'environnement (MDDEFP 2013). Les OER visent les métaux, certains composés organiques ainsi que les paramètres chimiques conventionnels (alcalinité, pH, nitrates-nitrites, phosphore, coliformes fécaux, conductivité, sulfure d'hydrogène, etc.) (Lezoma, 2015).

2.3.3 Méthodes d'extraction

Une méthode couramment utilisée dans la littérature pour l'extraction non-ciblée des lixiviats est l'utilisation des cartouches d'extraction en phase solide (SPE). (Kalmykova *et al.* 2013, Eggen *et al.* 2010, Yan *et al.* 2015, Huset *et al.* 2011, Barnes *et al.* 2004, Andrews *et al.* 2012). L'extraction liquide-liquide est également couramment utilisée pour l'analyse non-ciblée des lixiviats (Ashraf *et al.* 2013, Jernberg *et al.* 2013, Schwarzbauer *et al.* 2002). L'objectif d'une méthode de criblage large comme celle employée par Jernberg *et al.* (2013) vise l'exploration d'un échantillon pour déterminer la présence de composés inconnus. L'analyse large de la composition en molécules organiques permettra d'orienter le développement de l'indice PELIX.

2.4 MATERIEL ET METHODE

2.4.1 Échantillonnage

Le prélèvement des échantillons comprend un prélèvement de 1L à chaque coin du bassin de rétention des lixiviats bruts pour un total de quatre réplicats par échantillon. Les lixiviats sont conservés dans des bouteilles en plastique (HDPE, Nalgène) à 4°C. Dans une période de 48h après le prélèvement, les lixiviats sont pré-filtrés sous vide avec des filtres (GF/F Whatman 0,7µm), filtrés à 0,45µm (HA 0,45µm, Millipore) puis acidifiés à pH < 2 à l'aide d'acide nitrique 70% pour conserver les contaminants en solution dans l'échantillon. Les lixiviats filtrés et acidifiés sont conservés dans des bouteilles en plastique (HDPE) à 4°C jusqu'à l'extraction.

2.4.2 Extraction

L'extraction des composés organiques dans les lixiviats est effectuée par extraction en phase solide (SPE) à l'aide de cartouches SPE C-18 hydrophobes (Supelclean ENVI-18, 6cc, Supelco) selon la procédure suivante: nettoyage de la cartouche avec 4 mL

hexane:toluène (50:50), 4mL isopropanol, 4mL H₂O >18MΩ, (Barnstead Nanopure). Insertion sur la cartouche de 100mL d'échantillon filtré/acidifié élué a une vitesse de 3 mL/min. Rincage de la cartouche à l'aide de 4mL d'H₂O >18MΩ . L'éluion des composés plus polaires est fait à l'aide de 4 mL d'isopropanol et l'éluion des composés non-polaires est fait à l'aide de 4mL d'hexane:toluène (50:50). Les extraits sont conservés dans un vial en verre à 4°C jusqu'à l'analyse.

2.4.3 Analyse en LC-MS

Pour les composés organiques non-volatils, l'extrait dans l'isopropanol est analysé en LC-MS (LTQ XL – LTQ Orbitrap Discovery, Thermoscientific + Système d'autoinjection Accela). La séparation est effectuée à l'aide d'un gradient de deux éluants à un débit constant de 0,125 mL/min avec de l'isopropanol + acide formique 0,01% et de l'eau Nanopure >18MΩ + acide formique 0,01% selon la méthode suivante : colonne (Zorbax SB C-18, diamètre interne : 2,1mm; longueur : 75 mm, taille des particules : 3,5 μm) conditionnée à 20% Isopropanol/80% H₂O. Les paramètres de la méthode de séparation en HPLC sont les suivants: Injection de l'échantillon, plateau de 10 minutes. Changement graduel de la composition de la phase mobile jusqu'à 40% isopropanol/ 60% H₂O pendant 4 minutes. Changement graduel de la composition de la phase mobile jusqu'à 60% isopropanol /40% H₂O pendant 7 minutes. Changement graduel de la composition de la phase mobile jusqu'à 100% H₂O pendant 4 minutes puis maintien pendant 14 minutes. Changement de la composition de la phase mobile jusqu'à 20% isopropanol / 80% H₂O pendant 30 secondes, puis maintien pendant 10 minutes. (Annexe 3)

Les spectres de masses sont obtenus à l'aide du spectromètre de masse LTQ Orbitrap Discovery en mode ionisation ESI positive (potentiel de la source 3600V, courant : 100μA) et en ionisation ESI négative (potentiel de la source : 2500V, Courant : 100μA). Ceux-ci sont analysés à l'aide du logiciel Xcalibur 2.1(Thermoscientific).

2.4.4 Analyse en GC-MS

Pour les composés organiques volatils, l'extrait hexane-toluène auquel les standards internes (CLP semivolatiles Surrogate Standard Mix, Supelco) sont ajoutés est directement analysé en GC-MS (Agilent technologies 6850 Series II Network GC system - Agilent technologies 5975B VL MSD). L'ajout d'un standard interne permet la détermination semi-quantitative de la concentration des différents composés retrouvés en solution. L'injection sans division de 1 µL d'échantillon est effectuée avec la température de l'injecteur stabilisée à 250°C. La colonne Restek RXI-5MS (5% diphenyl, 95% dimethyl polysiloxane, 30 m de longueur, diamètre interne de 0,25mm) est soumise aux conditions suivantes : température initiale de 100°C maintenue pendant 2 minutes, augmentation de la température de 15°C par minute jusqu'à 295°C. Maintien de la température à 295°C pendant 10 minutes. Augmentation de la température de 15°C par minute jusqu'à 300°C et maintien de la température à 300°C pendant 10 minutes. Le temps d'analyse total est de 35,33 minutes par échantillon.

L'extrait isopropanol est également analysé en GC-MS : 2mL d'extrait isopropanol est placé dans un tube conique en pyrex, l'extrait est évaporé sous jet d'azote jusqu'à 0,1mL. Les standards internes en solution dans l'hexane-toluène 50:50 sont par la suite ajoutés à l'extrait. Le volume de celui-ci est complété jusqu'à 1mL avec de l'hexane-toluène 50:50. L'extrait est par la suite analysé en GC-MS suivant la même procédure que les extraits hexane-toluène.

Les spectres de masses sont obtenus à l'aide du spectromètre de masse (Agilent technologies 5975B VL MSD). Les limites de balayage sont de $m/z = 55$ à $m/z = 550$. L'ionisation est fait par impact électronique (Potentiel d'ionisation : 1518V). Ceux-ci sont analysés à l'aide du logiciel MSD chemstation E.02.02.1431 (Agilent technologies) et de la librairie de spectres de masses NIST/EPA/NIH Mass spectral library version 2,0 d (décembre 2005) contenues dans le logiciel NIST MS searchprogram.

De manière semi-quantitative, les concentrations sont déterminées par l'utilisation du standard interne p-terphényl d-14 comme calibration en un point : le signal du p-terphényl d-14 dont la concentration est connue (0,1mg/L) a été comparé avec les signaux de chacune des molécules. Le ratio entre la concentration du p-terphényl d-14 et le signal de son ion caractéristique ($m/z = 244$) a été appliqué aux ions caractéristiques des composés pour déterminer une concentration approximative. L'objectif de cette méthode est le criblage le plus large possible des molécules dans la fraction dissoute des lixiviats pour mieux orienter les travaux futurs, cette méthode privilégie donc la semi-quantification d'un éventail plus large de molécules par rapport la quantification exacte de chaque molécule individuelle.

2.5 RESULTATS ET DISCUSSION

2.5.1 Molécules d'intérêt en GC-MS

Le tableau suivant indique les différentes molécules ayant été retrouvées dans les échantillons prélevés. Les pourcentages de concordance entre les spectres de masses de la librairie et des molécules sont représentés de la manière suivante : [30%,50%[en rouge; [50%,60%[en orange; [60%,70%[en jaune et [70%,100%] en vert. Les composés sont regroupés par famille. Les structures de chacun des composés sont illustrées dans le tableau 11 à l'annexe 4.

Tableau 10: Concentration (en µg/L) des composés retrouvés en GC-MS dans les échantillons de lixiviat des trois sites à l'étude.

Composés :	Temps rét. (min)	Rimouski			Matane		Rivière-du-Loup		
		28/05 2014	11/05 2014	09/07 2015	11/05 2015	9/07 2015	31/10 2014	11/05 2015	09/07 2015
Benzothiazolone	9,104	-	-	-	-	-	-	0,74	-
Acide Benzoïque	4,331	-	-	-	-	-	-	7,19	-
Acide Benzopropanoïque	6,184	-	-	-	-	-	-	19,09	-
Surfynol 104 (2,4,7,9-tetramethyldec-5-yne-4,7-diol)	6,933	0,60	0,96	0,98	-	1,91	-	0,49	0,69
Propofol (2,6-di(propan-2-yl)phenol)	5,759	-	-	-	-	-	-	0,62	-
Terpine (4-(2-hydroxypropan-2-yl)-1-methylcyclohexan-1-ol))	5,992	-	0,93	-	-	-	-	0,45	-
DEET (N,N-Diéthyl-m-toluamide)	8,406	-	5,32	4,80	-	-	-	2,47	-
Irganox 1310 (3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid)	11,326	-	1,55	-	0,65	-	-	2,70	1,68
1,8-Diazacyclotetradécane-2,7-dione	13,060	-	0,77	-	-	-	-	1,35	-
1,8-Diazacyclotetradécane-2,9-Dione	13,174	-	0,56	-	-	-	-	0,90	-
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)déca-6,9-diène-2,8-dione	10,901	-	0,23	-	0,26	0,24	-	-	-
4,8a-diméthyl-6-(propan-2-yl)decahydronaphthalen-1-ol	9,370	-	8,66	-	-	-	-	-	-
11-(4-tert-Octylphenoxy)-3,6,9-trioxaundécane-1-ol	15,634	-	0,46	-	-	-	-	0,40	-
Prodox 146 2,4-ditert-butylphenol	7,970	1,45	-	-	-	-	-	-	-
Wiltz-65 (2-ethyl-2,5-diméthylhexanoic acid)	5,408	-	-	-	-	0,32	-	-	0,29
Anhydride phtalique	6,065	-	-	-	-	-	-	0,70	-

Tableau 10 (suite): Concentration (en µg/L) des composés retrouvés en GC-MS dans les échantillons de lixiviat des trois sites à l'étude

Composés :	Temps rét. (min)	Rimouski			Matane		Rivière-du-Loup		
		28/05 2014	11/05 2014	09/07 2015	11/05 2015	9/07 2015	31/10 2014	11/05 2015	09/07 2015
Sulfure cyclique S6	8,026	-	-	-	-	-	0,18	-	-
Sulfure cyclique S8	12,051	-	-	-	-	-	0,59	-	-
Acide octanoïque	4,353	-	1,86	-	3,11	-	-	3,59	-
Acide nonanoïque	5,419	-	4,64	-	6,46	-	-	3,59	-
Acide n-Décanoïque	6,383	-	0,70	-	1,44	-	-	-	-
Acide dodécanoïque	8,314	-	0,84	-	3,59	-	-	1,35	-
Acide tétradécanoïque	9,665	-	0,39	-	1,20	-	-	0,70	-
Acide hexadécanoïque	11,054	-	8,97	-	11,97	0,32	-	5,61	-
Acide Octadécanoïque	12,312	-	4,64	-	8,38	-	-	6,96	-
Benzophénone	9,053	5,80	-	-	-	-	-	-	-
Bibenzyle	7,981	-	1,31	0,28	-	-	-	-	0,38

2.5.2 Sulfure cyclique

La présence de sulfure cyclique dans l'échantillon d'octobre 2014 de Rivière-du-Loup concorde avec l'observation d'une forte odeur de soufre lors de l'échantillonnage. La présence de composés de soufre réduit dont les polysulfures dans les sédiments anoxiques est rapportée par Jørgensen (1990). Les réactions de sulfatoréduction sont biocatalysés : le milieu anoxique force l'utilisation du soufre comme agent oxydant dans les réactions d'oxydo-réduction des microorganismes. La présence de composés polysulfures dans le lixiviat indique que celui-ci est anoxique.

Les concentrations de polysulfures dans la fraction dissoute sont relativement faibles : les polysulfures sont très peu solubles dans l'eau (Stuedel, 1994). Il est très probable que la majorité des polysulfures ait été retirés de l'échantillon lors de la filtration. Le risque pour le milieu côtier est donc très faible. Advenant à un déversement de lixiviat

brut dans le milieu marin, les polysulfures seront rapidement oxydés si l'oxygène du milieu récepteur le permet.

2.5.3 Acides gras

Les acides gras ont déjà été observés dans les lixiviats de sites d'enfouissement (Kjeldsen et al 2002). La présence accrue d'acides gras a été particulièrement remarquée dans la phase acide lorsque le pH est plus bas. Ces acides gras sont facilement biodégradables. Considérant les faibles concentrations relevées lors des analyses en GC-MS ainsi que la facilité des microorganismes à dégrader ces molécules, il est possible de considérer que les acides gras ne constituent pas un risque pour un milieu côtier sain.

2.5.4 Surfynol 104 (TMDD)

Le 2,4,7,9-tetraméthyl-5-decène-4,7-diol est un surfactant non-ionique couramment utilisé dans la formulation des pesticides, revêtements, encre, nettoyeurs. Son action permet notamment une réduction du temps de broyage et de la floculation des pigments lors de la création de la peinture. Même si certains surfactants sont reconnus pour ralentir la biodégradation des polychlorobiphényles, le Surfynol 104 n'a aucun effet d'inhibition de biodégradation des PCB (Billingsley *et al.* 1999).

Du point de vue écotoxicologique, le Surfynol 104 présente une faible biodégradation et un faible potentiel de bioaccumulation mais une forte persistance en environnement. Les récentes études sur le Surfynol ont montré que celui-ci avait un léger potentiel cytotoxique et génotoxique sur les cellules de poisson (Vincze *et al.* 2014). La même étude indique que des effets létaux et sous-létaux ont été détectés sur le développement d'embryons de *Danio rerio*.

Ce composé est retrouvé sur presque toute la série d'échantillonnage. Tenant compte de sa persistance en environnement, un rejet continu de ce type de contaminants peut engendrer une accumulation de celui-ci au site de rejet. Des études de cinétique

environnementale de ce contaminant devront être effectuées pour déterminer quantitativement le devenir et les impacts réels de ce contaminant sur le milieu marin.

2.5.5 1,8-Diazacyclotetradecane-2,7-dione et 1,8-Diazacyclotetradecane-2,9-dione

Le 1,8-Diazacyclotetradecane-2,7-dione et le 1,8-Diazacyclotetradecane-2,9-dione sont des copolymères formés lors de la fabrication du nylon. Ceux-ci tendent à être lessivés des fibres du nylon. Le 1,8-Diazacyclotetradecane-2,9-dione a également été retrouvé dans les adhésifs de polyuréthane servant à l'emballage des produits alimentaires.

La toxicité de ces molécules n'a pas été retrouvée dans la littérature : il est donc impossible de statuer sur les effets toxiques de tels rejets dans l'environnement marin. Cependant, dans la fraction dissoute du lixiviat, les concentrations de ce composé estimées par la méthode semi-quantitative sont relativement faibles. Pour un milieu dont les conditions hydrologiques ressemblent à celui du Saint-Laurent, le risque créé par cette molécule dans la fraction dissoute du lixiviat peut être présumé comme faible.

2.5.6 N,N-Diéthyl-m-toluamide (DEET)

Le DEET, insecticide reconnu comme toxique, est un exemple de produits de soins corporels qui est retrouvé dans les lixiviats. Il s'agit d'un composé qui, pour cette série d'échantillonnage, obtient l'une des concentrations les plus fortes dans la fraction dissoute (5,3µg/L). Ce composé provient uniquement du rejet domestique de contenants de chasse moustique au dépotoir. Il a déjà été identifié dans les lixiviats de certains sites d'enfouissement aux États-Unis (Andrews *et al.* 2012, Barnes *et al.* 2004).

Dans les environnements aquatiques, la concentration du DEET est en augmentation. Par exemple, des concentrations jusqu'à 3µg/L ont été détectées en Australie de l'est sur une multitude de sites (Costanzo *et al.* 2007). Sa toxicité en eau douce est bien documentée. Plusieurs tests de toxicité ont été effectués avec le DEET : CL_{50-96h} sur la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) : 75mg/L (USEPA, 1998); CL_{50-48h} sur *Daphnia-magna* : 160mg/L

(Seo *et al.* 2005). Sur le dinoflagellé marin *Gymnodinium instriatum*, L'EC₅₀ du DEET pour la réduction de la consommation d'oxygène est situé à 72.9 mg/L (Martinez *et al.* 2016) Malgré sa persistance dans l'environnement, en considérant les conditions hydrologiques des sites de rejet de chacun des sites d'enfouissement techniques étudiés ainsi que les faibles concentrations de DEET estimées dans la fraction dissoute du lixiviat par rapport aux concentrations auxquelles des effets sont rapportés, celui-ci ne représente pas un danger pour le milieu côtier.

2.5.7 Irganox et produit de dégradation

Le 7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)déca-6,9-diène-2,8-dione est un produit de dégradation d'un anti-oxydant, Irganox 1010. L'irganox 1310 est un antioxydant très similaire à l'Irganox 1010, la seule différence étant la présence d'un groupe méthyle supplémentaire sur l'Irganox 1010. Ces produits sont utilisés en industrie pour la protection des plastiques, peintures, cires, elastomères, polyuréthanes, fibres synthétiques.

Des recherches sur la toxicité des produits Irganox ont permis de déterminer que le potentiel toxique de la molécule Irganox 1010 est faible, considérant la faible solubilité et l'absence de réponse toxique à saturation pour les invertébrés aquatiques et les poissons. Irganox présente un risque modéré par ses effets lors de tests développementaux sur le rat. (US EPA, 2007)

Pour le milieu côtier, le risque de toxicité engendré par ce composé aux concentrations relevées dans la fraction dissoute des lixiviats est donc faible.

2.5.8 Octylphénol polyéthoxylates

Deux octylphénol polyéthoxylates ont été détectés. Ceux-ci ont seulement été détectés en GC-MS pour l'échantillon du 11 mai 2015 de Rivière-du-Loup. Ces données n'ont pas été jointes au tableau 10 étant donné une occurrence unique de leur détection. Ces composés sont le 2-[2-[4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenoxy]ethoxy]ethanol détecté à

0,31 µg/L avec 48,3% de concordance avec la librairie de spectres, et le 2-[2-[2-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]ethoxy]ethoxy]-Ethanol, à 0,49µg/L avec 53.4% de concordance avec la librairie de spectres.

Les octylphénols polyéthoxylates sont des surfactants non-ioniques. Utilisés en industrie comme agent dispersant, émulsifiant, détergents, ces molécules sont biodégradables. Il est possible d'utiliser ce groupe de molécules comme source unique de carbone pour la culture de cinq souches bactérienne différentes (Chen *et al.* 2005). La dégradation des octylphenol polyéthoxylates est reconnue pour créer des molécules agissant comme perturbateurs endocriniens pour les poissons (US EPA, 2005). Les métabolites d'alkylphénols sont reconnus pour persister en environnement en absence d'oxygène (demi-vie de 60 ans dans le sédiment) (Fergusson *et al.* 2001).

Les effets toxiques de ce type de composés sont retrouvés à de faibles concentrations pour de nombreuses espèces du milieu marin. Par exemple, pour les nonylphenols : CL_{50-96h} mysidacés nourris = 60,6 µg/L; CL_{50-96h} mysidacés non-nourris = 43µg/L; CL_{50-96h} *Cyprinodon variegatus* = 142 µg/L nourris, 310 µg/L non-nourris. Les toxicités ont également été relevées pour le bivalve *Mulinia lateralis*, le copépoде , *Acartia tonsa* , le homard *Homarus americanus* , le crabe *Dyspanopeus sayii* et les amphipodes *Leptocheirus plumulosus* et *Eohaustorius estuarius* (US EPA, 2005)

Considérant la longue demi-vie de ce type de composés dans des milieux anoxiques (Fergusson *et al.* 2001), les zones hypoxiques du Saint-Laurent (Gilbert *et al.* 2005) ainsi que les nombreuses espèces benthiques fouisseuses présentes en milieu côtier, les effets individuels de ce composé sur le milieu côtier ainsi qu'un suivi du devenir des métabolites dans le milieu naturel devront être investigués. Malgré une faible concentration dans la fraction dissoute du lixiviat, si les conditions du milieu récepteur ne favorisent pas la biodégradation des octylphénols polyéthoxylates, aucun rejet de ce type ne devrait être effectué, tenant compte de la tendance à l'accumulation dans le sédiment et au long temps de résidence des composés.

2.5.9 Détection des octylphénol polyéthoxylates en LC-MS.

L'analyse de la fraction isopropanolique en LC-MS a également permis de déterminer la présence de la famille des octylphénol polyéthoxylates. Le chromatogramme d'un des échantillons de lixiviat est présenté en annexe 1. Les spectres de masse de chacun des pics du chromatogramme présente des ratios masses/charge correspondant à ceux des octylphenols polyethoxylates de l'étude menée par Vega-Morales *et al.* (2010). La perte de 44 unités de masse/charge, correspond à la perte d'un groupe éthoxylate (C_2H_4O) (Voir Annexe 1).

2.5.10 Rejet en milieu estuarien : aperçu des contraintes physiques et bilan

Les paramètres physicochimiques des lixiviats ne permettent pas un mélange rapide avec les eaux estuariennes. La température des lixiviats dans les bassins de rétention est supérieure aux températures du St-Laurent. Également, la salinité des lixiviats (par exemple, pour Rimouski, le 20 Octobre 2015 : TDS= $4,05 \pm 0,02$ g/L) est largement en deçà de la salinité du milieu récepteur. Ces caractéristiques impliquent que la dilution du lixiviat ne sera pas immédiate dans un milieu estuarien.

L'export des contaminants par les courants de marée et les courants de surface est prévisible. Les travaux de Gidas et Koutitonsky (1996) s'intéressent au devenir des eaux usées effluentes de la ville de Rimouski, eaux auxquelles les lixiviats du LET de Rimouski sont ajoutés pour traitement et déversement. Cette étude indique que le panache d'un déversement d'eau usée peut se retrouver en amont et en aval du lieu du déversement selon la marée. Dans le cas de la zone côtière du St-Laurent aux abords de Rimouski, la faible profondeur, la force des vents et l'importance des courants de marées permettent un bon mélange vertical de la colonne d'eau (Gidas et Koutitonsky, 1996).

Il existe cependant des situations où des zones à risque sont à la portée des contaminants. Le marais de Pointe-au-Père étant à plus de 3000m à l'est de l'émissaire, l'étude de Gidas et Koutitonsky (1996) indique que les concentrations des contaminants

retrouvés à ce marais, qui dans l'étude sont simulés par de la rhodamine, sont diluées près de 200 fois par rapport aux niveaux retrouvés à l'émissaire. Cependant, pour les autres sites à l'étude, la dilution par le milieu récepteur n'est pas rapportée dans la littérature. Les impacts du LET de Rivière-du-Loup sur le site de reproduction des bélugas au large de Cacouna devraient être investigués, tenant compte des différences de conditions physico-chimiques entre les lixiviats du LET de Rivière du Loup et l'estuaire du St-Laurent.

Les concentrations estimées permettent de faire un bilan des contaminants rejetés en milieu estuarien pour les différents LETs. Par exemple, pour Rimouski, si on considère les concentrations totales des contaminants retrouvés dans le lixiviat de mai 2014 comme constantes, et tenant compte d'une production de 20 000 m³ de lixiviats par an, il est possible d'estimer à 866,6 g de contaminants organiques totaux par an. Cependant, il s'agit uniquement des contaminants ayant été identifiés : les autres contaminants n'ont pas été comptabilisés dans ce calcul. De plus, les concentrations des différents contaminants sont variables pendant le cycle saisonnier. Cette valeur ne constitue donc qu'un ordre de grandeur quant à la contamination du milieu récepteur par la fraction dissoute des eaux de lixiviation. En tenant compte des conditions de débit du Saint-Laurent, l'apport semble négligeable.

Cependant, pour les composés difficilement biodégradables, l'apport est non-négligeable. Par exemple, pour le 11-(4-tert-Octylphenoxy)-3,6,9-trioxaundécane-1-ol, 9,2g par an sont contenus dans la fraction dissoute des lixiviats. La faible dégradation des alkyphénols polyéthoxylates en environnement et leur forte toxicité à faible concentration sont à tenir en compte dans l'évaluation des impacts du lixiviat sur le milieu côtier. L'efficacité du traitement des lixiviats par rapport à ces contaminants sera à évaluer.

2.6 CONCLUSION

Un total de 28 molécules différentes ont pu être identifiées avec certitude : acides gras, sulfure cyclique, certains surfactants comme le surfynol 104 et les alkylphenol polyéthoxylates, un produit de soin corporel (DEET), les produits de dégradation de

certaines polymères, ainsi que quelques autres molécules. La faible présence des molécules organiques volatiles et semi-volatiles ciblées dans la fraction dissoute du lixiviat correspond à ce qui est rapporté par Kalmykova *et al.* (2013) qui soulignent les phénomènes de sorptions des composés volatils sur les particules. De plus, les observations de micro-algues vertes sur les filtres et de daphnies lors des échantillonnages permettent de supposer qu'une partie des contaminants organiques sont retirées de la fraction dissoute par les espèces vivantes présentes dans le bassin de rétention des lixiviats.

Un nombre restreint de molécules organiques a été détecté par rapport à la littérature (Öman & Junestedt, 2008). Concernant les contaminants organiques, la phase dissoute des lixiviats ne semble pas constituer, de manière générale, un risque pour l'environnement marin côtier. Cependant, la toxicité d'un mélange de contaminants n'est pas égale à la somme des toxicités des composés individuels retrouvés dans ce mélange. Les effets additifs, synergiques et antagonistes des différents composés doivent être pris en compte pour évaluer la toxicité globale d'un mélange de contaminants. De plus, l'analyse des alkylphénol polyéthoxylates devra être poursuivie pour déterminer leurs impacts réels sur le milieu côtier.

Pour la création d'un indice de toxicité incluant les situations de rejets de lixiviats sans traitement, la phase particulaire du lixiviat devra être analysée. Dans la littérature, la grande majorité des composés organiques non-volatils est en interaction avec la phase particulaire (Kalmykova *et al.* 2013). Une grande variété de composés organiques ayant un potentiel toxique pour le milieu côtier, l'évaluation de la teneur en composés organiques de la fraction particulaire est un incontournable pour bien comprendre la chimie des composés toxiques dans les sites d'enfouissement de Rivière-du-Loup, Matane et Rimouski ainsi que les risques engendrés par la présence de ces LETs sur le milieu côtier. Les caractéristiques hydrologiques, physico-chimiques, géologiques et biologiques du milieu récepteur devront également être prises en considération dans un tel indice pour assurer l'innocuité d'un tel rejet.

Certains composés organiques relevés possèdent une très faible polarité, ce qui implique leur faible solubilité dans l'eau. Malgré tout, ceux-ci ont été détectés : la présence de matière organique réfractaire et l'interaction entre celle-ci et les plus petites molécules organiques est l'une des hypothèses qui permet d'expliquer la présence des contaminants organiques. La caractérisation de cette matière organique sera abordée au chapitre suivant.

CHAPITRE 3

SUIVI ANNUEL DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE DANS LES LIXIVIATS DOMESTIQUES

3.1 RESUME

La matière organique dissoute est l'un des aspects importants pour comprendre les risques écotoxicologiques encourus par le rejet de lixiviats : la complexation de contaminants par ce type de matière organique est un phénomène non-négligeable. Pour déterminer les ordres de grandeur relatifs de la teneur en matière organique dissoute, celle-ci a été analysée par spectroscopie à fluorescence dans des échantillons provenant de bassins de rétention des lixiviats de trois sites d'enfouissement (Rimouski, Matane, Rivière-du-Loup) sur deux cycles annuels (mai 2014 à octobre 2015). Il a été possible d'obtenir les matrices d'excitation et d'émission pour chacun des échantillons puis de déterminer de manière qualitative la teneur relative en matière organique dissoute dans les lixiviats. La problématique de la matière organique dissoute dans les lixiviats est plus importante pour la fin du cycle annuel où la teneur en substances humiques augmente drastiquement par rapport aux teneurs retrouvées au printemps. À la lumière d'études précédentes, l'efficacité du traitement des lixiviats par la méthode de traitement des eaux usées municipales devraient être investiguée.

3.2 SUIVI ANNUEL DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES LIXIVIATS DOMESTIQUES

3.3 INTRODUCTION

La matière organique dissoute est retrouvée dans les milieux naturels dans une vaste gamme de poids moléculaires, passant de cent daltons à des centaines de milliers de Daltons. (Shouliang *et al.* 2008) Celle-ci comprend les matières non-humiques (acides aminés, protéines, sucres, polysaccharides, acides nucléiques) et les substances humiques.

Les substances humiques sont des macromolécules à haut poids moléculaire, constituées principalement de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Elles sont le résidu de la décomposition bactérienne de substances animales et végétales. (Jones et Bryan, 1998) Une variété de groupes fonctionnels est retrouvée dans ces macromolécules (phénolique, carboxylique, carbonyle, cétone, etc.) ce qui confère à ces molécules de nombreuses possibilités d'interactions avec les contaminants inorganiques: cations, anions et métaux (Hirose, K. 2007).

L'export de la matière organique dissoute par les rivières constitue un apport important de carbone pour le milieu marin côtier, soit de 0,20 GT C/année. (Ludwig *et al.* 1996). La matière organique dissoute issue des milieux lacustres et riverains est considérée comme relativement réfractaire : elle est peu sujette aux dégradations métaboliques. (Hopkinson *et al.* 1998). Plus la matière organique a été dégradée, plus la proportion des groupements aromatiques sont importants et les groupements aliphatiques sont rares, ce qui contribue à la rendre moins labile. (Hopkinson *et al.* 1998, Sun *et al.* 1997)

Considérant les développements urbains et les changements importants dans l'utilisation des terres, principalement dans les zones côtières, la nature et la quantité de matière organique exportée vers le milieu marin est en plein changement (Hopkinson *et al.* 1998). La présence de sites d'enfouissements dans le milieu côtier implique une potentielle source ponctuelle ou diffuse de matière organique dissoute: le lixiviat. La présence de matière

organique a été détectée dans les eaux usées traitées (Dignac *et al.* 1999) ce qui signifie que les lixiviats constituent une source de matière organique pour le milieu côtier, même si ceux-ci passent par un système de traitement des eaux classique.

Les bassins de rétention des lixiviats sont comparables à des étangs d'eau douce stagnante. Pour la matière organique issue des milieux lacustres, la proportion labile de la matière organique diminue avec le temps d'incubation (Del Giorgio *et al.* 2002). Plus la matière organique est utilisée dans des réactions d'oxydoréduction par les bactéries, moins celle-ci devient disponible pour de futures réactions d'oxydoréduction.

Il est rapporté par Kang *et al.* (2002) que les acides humiques retrouvés dans les lixiviats de trois sites d'enfouissement de Corée du Sud possèdent des groupements aromatiques plus condensés et plus complexes que les acides humiques commerciaux. Les tailles des substances humiques des lixiviats ont tendance à être plus petites que les acides humiques commerciaux, soit une proportion de 45 à 49% de molécules inférieures à 10000 daltons, en comparaison avec les acides humiques commerciaux dont cette proportion se situe à 33%. La taille moléculaire des substances humiques et de degré d'humification tend à augmenter avec l'âge du site d'enfouissement (Kang *et al.*, 2002; Calace *et al.*, 2001, Shouliang *et al.* 2008). De plus, Zhang *et al.* (2009) ont déterminé que, par rapport aux acides humiques commerciaux, les acides humiques retrouvés dans les lixiviats possèdent une plus faible proportion de groupements aromatiques et un plus petit poids moléculaire. Les groupements acides sont plus présents par rapport aux acides humiques commerciaux. La matière organique dissoute des échantillons de lixiviats de l'étude de Kang *et al.* (2002) étaient composés à 75% d'acides humiques.

Une méthode de caractérisation des substances organiques dissoutes, la matrice d'émission-excitation, est obtenue par fluorimétrie. La présence de molécules ayant des liaisons π contenues soit dans un cycle aromatique soit dans une chaîne alkyle avec des liaisons doubles conjuguées permet aux molécules de matière organique d'agir comme fluorophore, ce qui entraîne la détection de fluorescence lors de leur exposition à la lumière. La matrice

d'émission-excitation est obtenue par l'exposition d'un échantillon à une série de longueurs d'onde d'excitation. La lecture de la fluorescence est effectuée en balayage pour chacune des longueurs d'ondes émises. Le produit final de cette technique est un graphique trois dimensions de l'intensité de la fluorescence en fonction des longueurs d'onde d'émission et d'excitation. Il est possible de reconnaître certains types de molécules selon la zone d'émission-excitation (Figure 12). Ceci permet de déterminer la présence de certains types de matière organique dissoute.

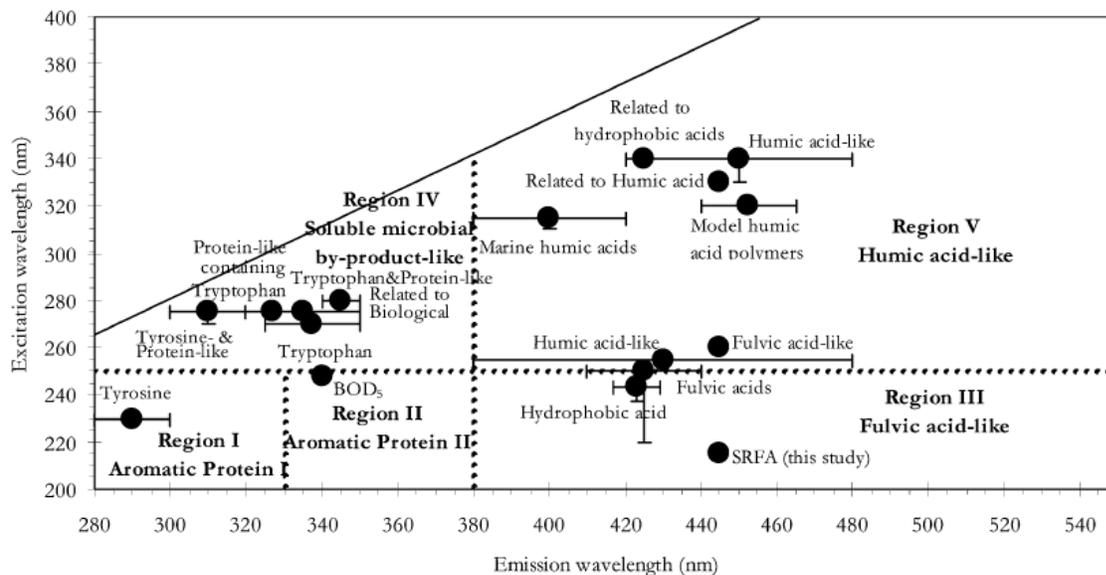


Figure 12: Localisation des différentes zones de fluorescence par les molécules organiques. (Tiré de Chen *et al.* 2003)

L'équipe de Shouliang *et al.* (2008) ont analysé la matière organique dissoute dans les lixiviats de la ville de Xingou en Chine (Figure 13). Les matrices EEM contiennent quatre pics distincts identifiés comme s'apparentant à de la matière humique, à de la matière fulvique ou à des protéines. Les lixiviats provenant de sites plus jeunes sont plus riches en protéines alors que les lixiviats provenant de sites plus anciens sont plus riches en matière humique et fulvique. (Shouliang *et al.* 2008)

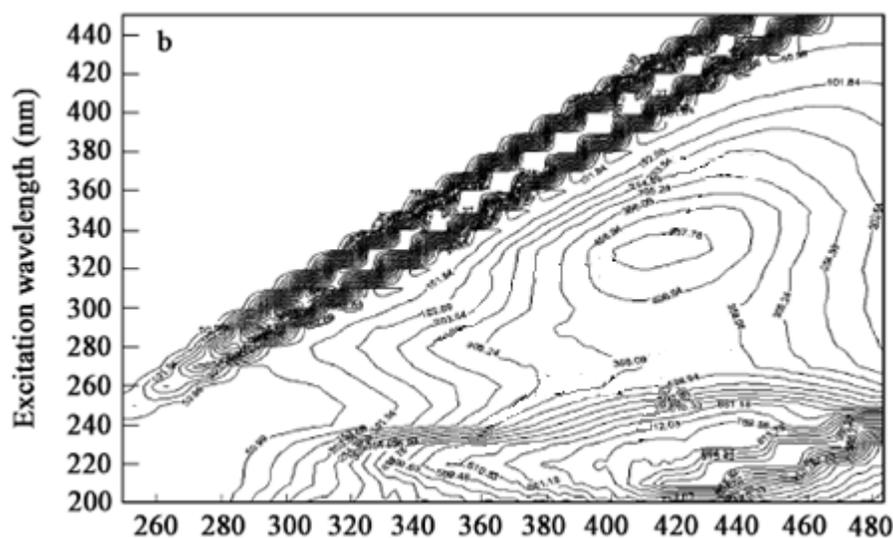


Figure 13: Matrice EEM d'un échantillon de lixiviat d'un site d'enfouissement actif de 1994 à 2003. (adapté de Shouliang *et al.*, 2008)

Les matières humiques permettent la complexation des contaminants inorganiques. (Tipping, 1998, Matura *et al.* 2010). En particulier, les métaux Pb, Cu, Zn, Cd et Ni ont été retrouvés en association avec la matière organique colloïdale contenue dans les lixiviats (Matura *et al.* 2010). Ces associations permettent une meilleure mobilité des contaminants : même à un pH plus élevé où ces métaux devraient former des hydroxydes insolubles, ceux-ci sont retrouvés dans la fraction dissoute complexés par la matière organique. Dans le cadre du traitement des eaux de lixiviation par floculation des particules, la présence de contaminants métalliques sous forme d'ions complexés par la matière organique dissoute implique qu'une partie des contaminants passeraient à travers le système de traitement des eaux usées.

3.4 MÉTHODOLOGIE

Trois sites d'enfouissement (Rimouski, Matane, Rivière-du-Loup) ont été échantillonnés sur une période de 17 mois pour évaluer la variation temporelle et la variation spatiale de la matière organique. Le prélèvement des échantillons de lixiviat comprend un prélèvement de 1L à chaque coin du bassin de rétention des lixiviats bruts pour un total de quatre répliqués

par échantillon. Les lixiviats sont conservés dans des bouteilles en plastique (HDPE, Nalgène) à 4°C. Dans une période de 48h après le prélèvement, les lixiviats sont pré-filtrés sous vide avec des filtres de porosité 0,7µm (GF/F Whatman), filtrés sous vide à 0,45µm (HA 0,45µm, millipore) puis acidifiés à pH < 2 à l'aide d'acide nitrique 70%. Les lixiviats filtrés et acidifiés sont conservés dans des bouteilles en plastique (HDPE) à 4°C jusqu'à l'extraction.

L'extraction de la matière organique est effectuée par extraction en phase solide (SPE) à l'aide de cartouches SPE C-18 (Supelco, 6cc) selon la procédure suivante : nettoyage de la cartouche avec 4 mL hexane:toluène (50:50), 4mL isopropanol, 4mL H₂O >18MΩ (Barnsted, Nanopure), élution sur la cartouche de 100mL d'échantillon filtré/acidifié à une vitesse de 3ml/min, rinçage de la cartouche à l'aide de 4mL d'H₂O >18MΩ . L'extraction est faite à l'aide de 4 mL d'isopropanol. Les extraits sont conservés dans un vial en verre à 4°C jusqu'à l'analyse.

Pour l'analyse de la matière organique dissoute, une partie de l'extrait isopropanol est utilisée en spectroscopie à luminescence (Perkin Elmer LS 45). L'échantillon est dilué dans de l'isopropanol jusqu'à l'obtention d'un signal sous les limites maximales du détecteur. Chaque réplicat d'échantillon est analysé selon les paramètres suivants : longueur d'onde, 200-500 nm; excitation, 200nm; fente d'excitation, 1nm; fente d'émission, 10nm; Vitesse du balayage: 600 nm/s; 40 balayages; augmentation d'excitation, 5 nm. Les données sont acquises par le logiciel FL Winlab Version 4.00.02, scan 4.01 (PerkinElmer instruments 2001) en mode émission.

3.5 RESULTATS ET DISCUSSION

Les extraits analysés par spectroscopie à luminescence ont permis d'obtenir des matrices ayant l'aspect des figures suivantes (Figures 14, 15, 16).

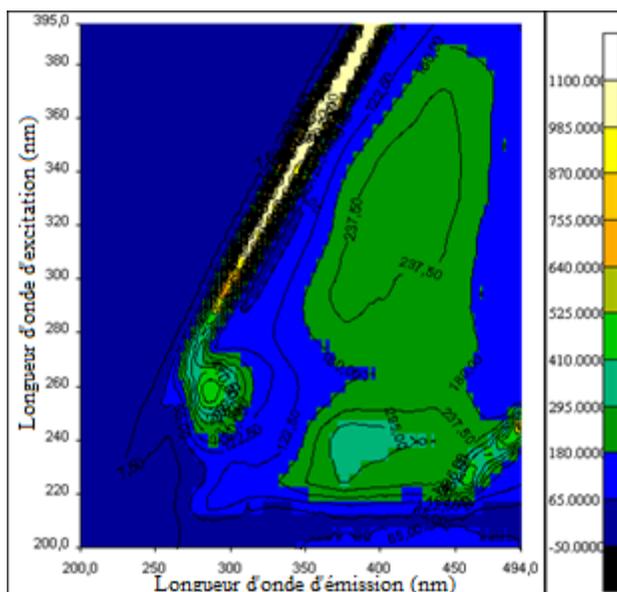


Figure 14: Extrait propanol, Matane, 2 Juillet 2014, Dilution 1/10

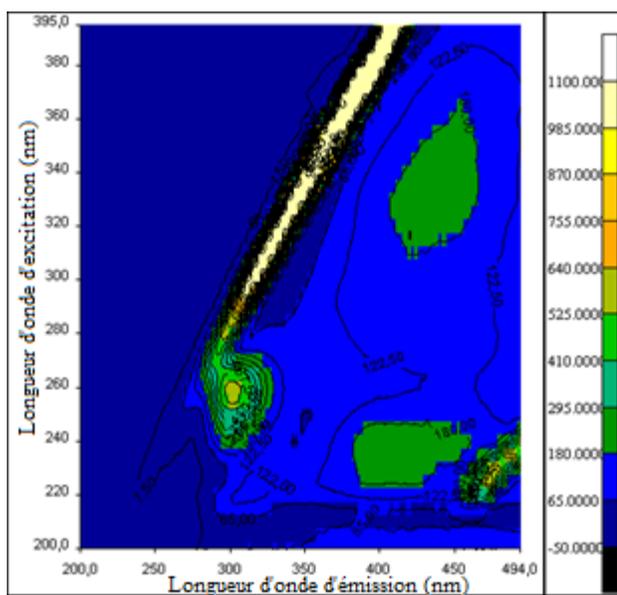


Figure 15: Extrait propanol, Rimouski, 9 Juillet 2014, Dilution 1/10

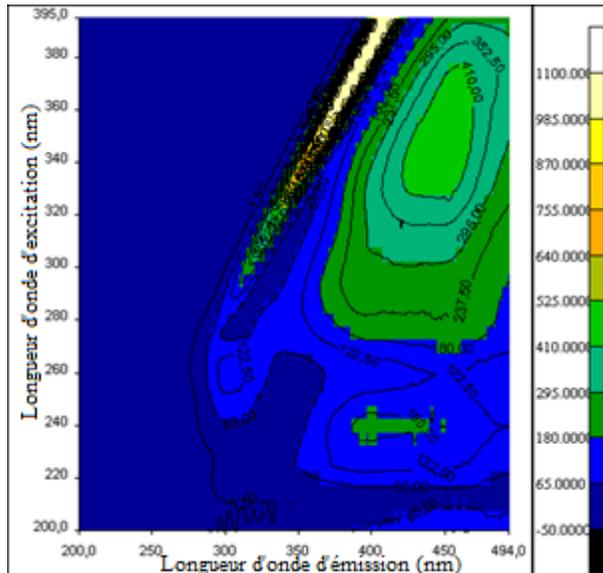


Figure 16: Extrait propanol, Rivière-du-Loup, 9 Juillet 2014, Dilution 1/10

Les trois figures précédentes présentent des différences marquées quant aux niveaux de fluorescence relevés dans chacune des quatre zones identifiées par Chen *et al.* (2003). De manière visuelle, il est possible de déterminer que les eaux de lixiviation provenant de Rivière-du-Loup sont plus chargées en matière humique que les deux autres eaux de lixiviation. Cependant, question d'échelle, il est impossible de déterminer la présence ou l'absence de d'autres types de matière organique dans les échantillons en se référant seulement aux graphiques : l'analyse de la matière organique par spectroscopie à luminescence nécessite de compiler les valeurs numériques.

Des modèles comme PARAFAC (Bro, 1997) ont été envisagés pour l'analyse quantitative automatisée de nos résultats. Cependant, le nombre d'échantillons nécessaires à la création d'une banque de données suffisante pour utiliser le système PARAFAC est plus grand que le nombre de données recueillies. De plus, considérant le nombre inconnu de substances optiquement actives, l'analyse de la matière organique ne pourra donc pas être quantitative. Une méthode semblable à celle rapportée par Zaho et al. (2013) est employée. Les auteurs identifient les différents types de matière organique par les coordonnées des signaux (figure

17). À l'instar de PARAFAC, cette méthode ne nécessite pas la soustraction des signaux provenant des bandes de Rayleigh et de Raman.

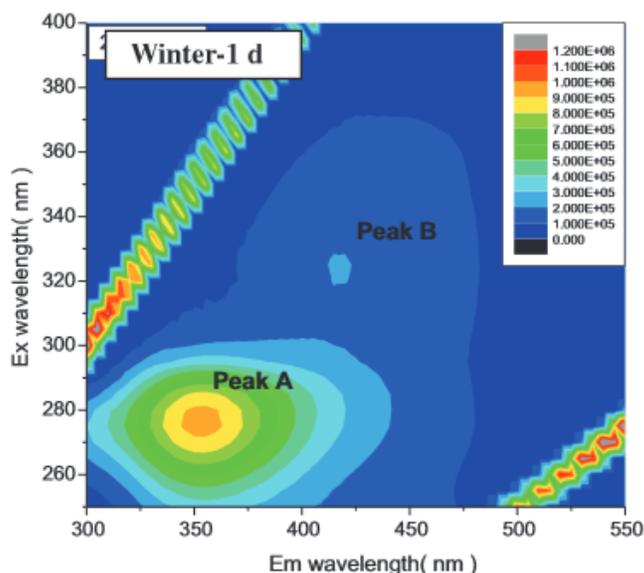


Figure 17: Matrices d'excitation-émission de la matière organique dissoute dans les lixiviats de Shangai (tiré de Zaho *et al.* 2013)

Pour comparer les différents types de matière organique, les valeurs de fluorescence obtenues pour différentes paires d'excitation et d'émission ont été compilées dans la figure 18. Les valeurs d'excitation et d'émission ont été sélectionnées selon les valeurs rapportées par la figure 12 (tirée de Chen *et al.* 2003). (340-270) : tryptophane et protéines ; (400-235) : acides fulviques ; (425-325) : acides humiques. La zone optiquement active retrouvée aux environs de (255-285) a été rejetée, un signal appartenant à cette zone ayant été retrouvée dans le blanc de méthode. La procédure a permis la comparaison de tous les échantillons et de déterminer quelques tendances annuelles.

La matière organique dissoute mesurée par EEM a été comparée aux mesures électrochimiques des solides dissous totaux pour les lixiviats de Rimouski (Figure 18 et 19). Les valeurs suivent des tendances similaires. La technique de mesure qualitative de la matière organique par fluorimétrie permet d'obtenir une représentation juste de la fraction organique des solides dissous totaux présents dans le lixiviat.

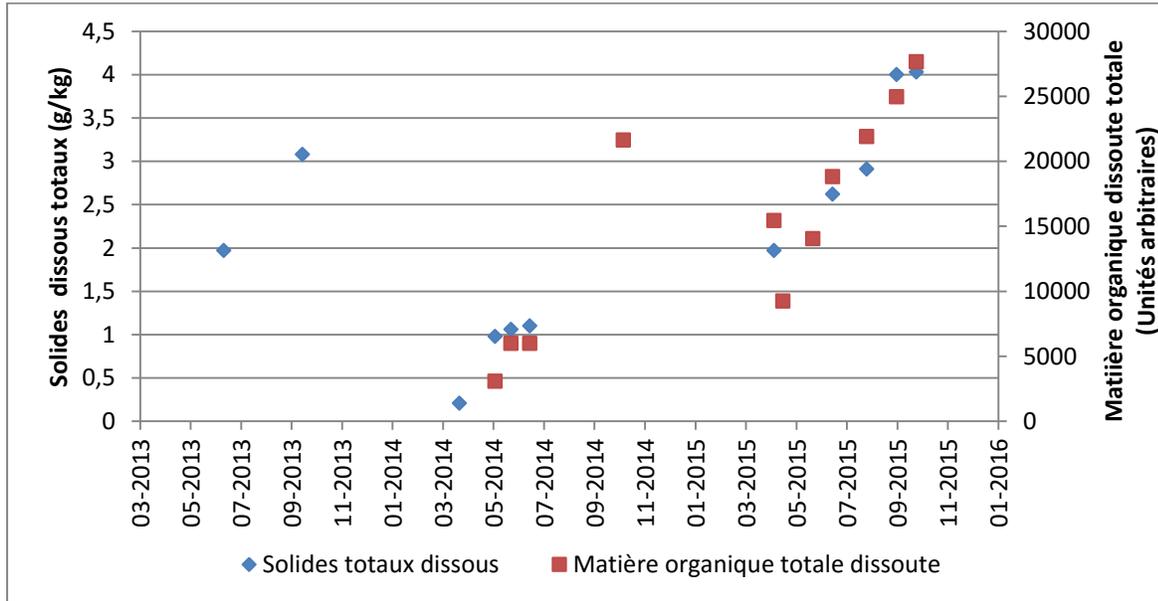


Figure 18: Solides dissous totaux (mesurée par sonde) et matière organique extractible dissoute (mesurée par fluorimétrie), lixiviats de Rimouski

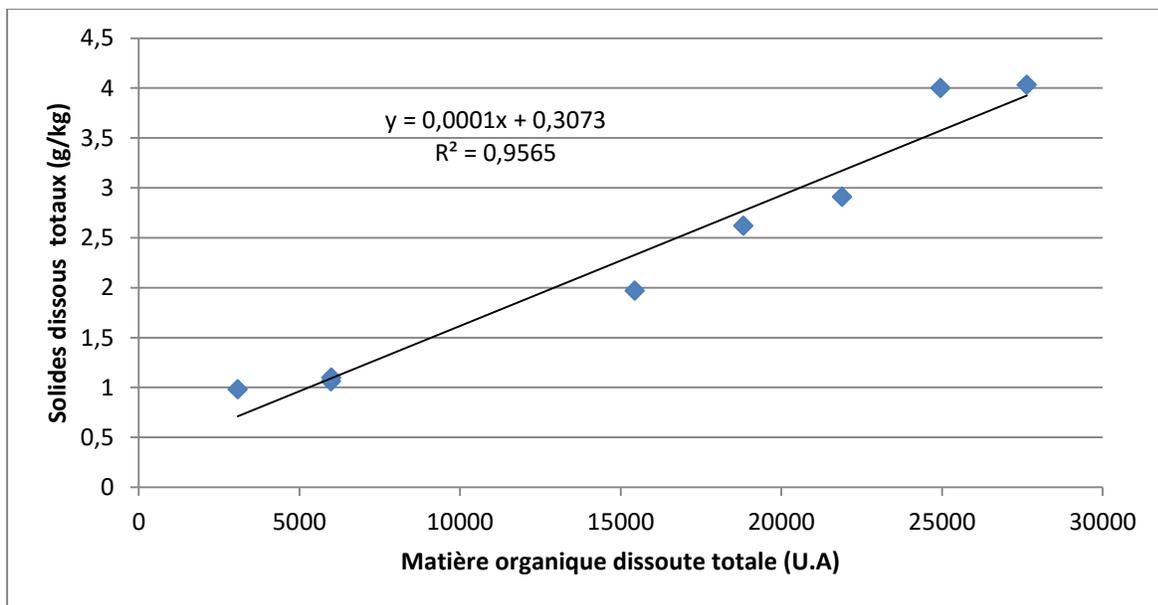


Figure 19: Corrélation entre les solides dissous totaux et la matière organique extractible détectée en fluorimétrie, lixiviats de Rimouski

La compilation des résultats d'EEM pour tous les échantillons de Rimouski permettent d'obtenir une vue d'ensemble pour les deux années d'études (Figure 20).

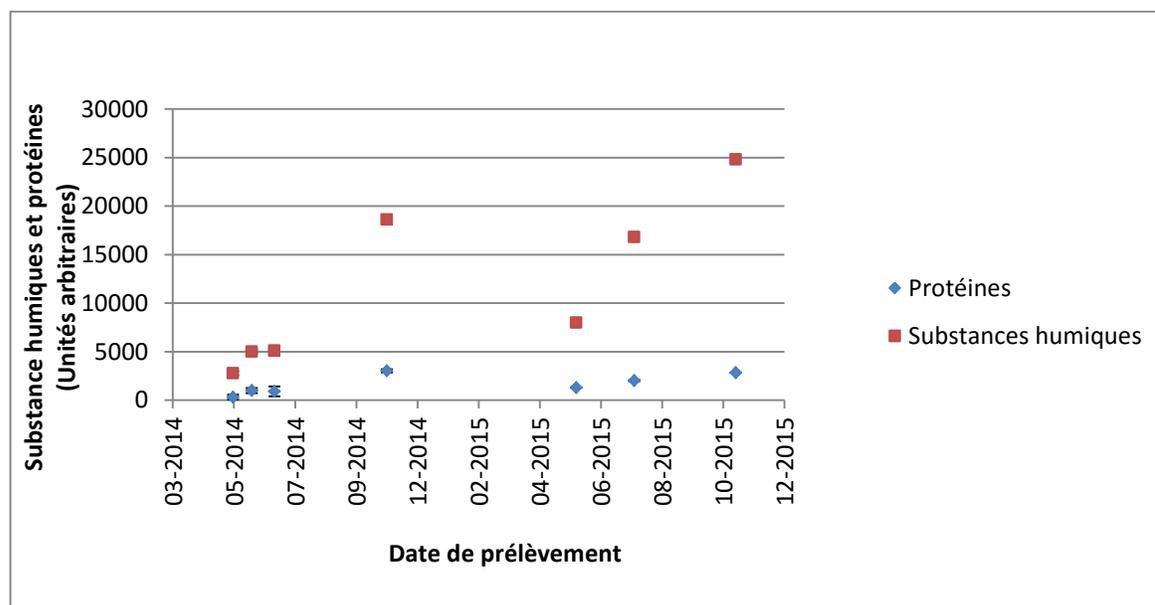


Figure 20: Suivi temporel de la matière organique des lixiviats de Rimouski, années 2014-2015

Selon Kang *et al.* (2002), Calace *et al.* (2001), Shouliang *et al.* (2008), les jeunes sites d'enfouissement possèdent une matière organique plus labile dans les premières phases d'exploitation. Par la suite, la matière organique devient moins labile, laissant place à plus de matière organique à haut poids moléculaire.

Pour Rimouski en 2014 et en 2015 (Figure 20), une augmentation drastique des substances humiques par rapport aux protéines est détectée dans un cycle annuel. Ceci indique que la matière organique de la fin de l'année est moins biodisponible. La présence d'une importante production primaire au printemps est observée lors de la filtration des échantillons de début de cycle annuel. La matière organique de plus petite taille en début de cycle annuel serait composée de la matière provenant des cellules de déchets ainsi que la matière organique provenant de la production in-situ. La matière organique plus labile est consommée par les organismes pendant tout le cycle annuel, laissant comme détrit

matière humique plus réfractaire. Lors des observations des bassins de rétention de lixiviat, le fond de ceux-ci présentait une matière foncée solide s'apparentant à des débris d'algues. Cette matière foncée est plus abondante en fin de cycle annuel, ce qui coïncide avec les augmentations de matière humique détectés en fluorimétrie.

La tendance d'augmentation pendant le cycle annuel est généralisée pour les trois lieux d'enfouissement de cette étude (Figure 21). La teneur en matière organique extractible par SPE des trois sites d'enfouissement est environ doublée de juin – juillet à octobre et ce pour les deux années.

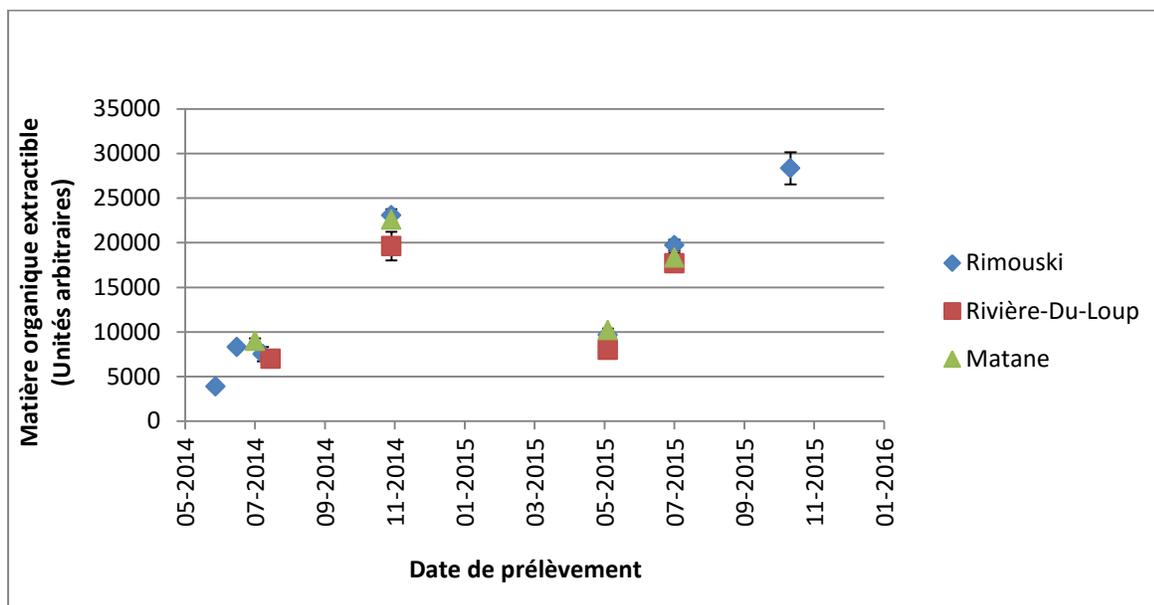


Figure 21: Matière organique extractible par SPE dans les lixiviats de l'ensemble des lieux d'enfouissement par rapport aux dates de prélèvement

Les protéines et la matière humique augmentent tous les deux selon le même patron, soit de l'été à l'automne (Figures 22 et 23). L'augmentation de la teneur de matière organique extractible en détectée par fluorimétrie est cohérente avec les observations visuelles des différences de coloration des extraits de matière organique.

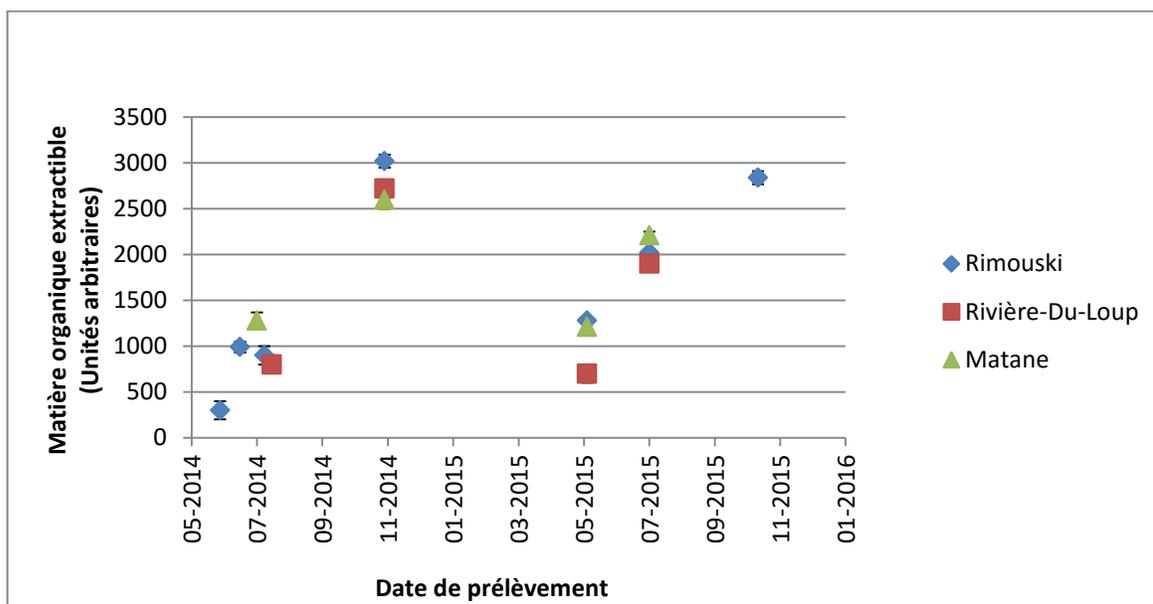


Figure 22: Protéines dans les lixiviats de l'ensemble des lieux d'enfouissement par rapport à la date de prélèvement

Les protéines retrouvées dans le lixiviat proviennent vraisemblablement de la production primaire in-situ. La forte coloration verte des filtres utilisés pour la filtration des échantillons de lixiviats suggèrent une importante activité photosynthétique au moment de l'échantillonnage. Ces organismes impliquent une production de biomolécules dégradables. Dans les études de Cammack *et al.* (2004) et Elliott *et al.* (2006), ces aires détectées en fluorimétrie sont associées avec la phase de croissance de communautés bactériennes (Shouliang *et al.* 2008). Les protéines sont plus abondantes à la fin du cycle annuel. Malgré les variations d'amplitudes d'un cycle à l'autre, la tendance à l'augmentation de la concentration des protéines est retrouvée pour les deux cycles annuels étudiés.

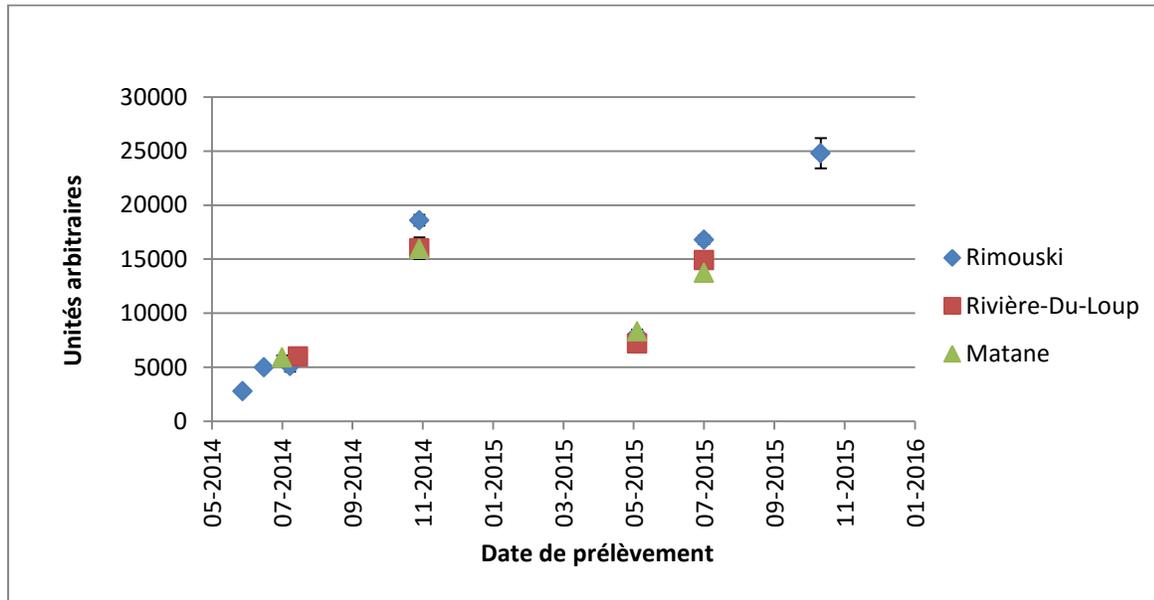


Figure 23: Matière humique extractible dans les lixiviats de l'ensemble des lieux d'enfouissement par rapport à la date de prélèvement

La matière humique tend également à augmenter pour un cycle annuel. Cette augmentation est due à l'activité bactérienne intensive de l'été : les eaux de lixiviation stagnantes du bassin de rétention sont propices à la prolifération bactérienne. La baisse s'explique par la photodégradation de la matière organique colorée combinée au ralentissement des écoulements de lixiviats pendant l'automne et l'hiver. La fonte de la neige recouvrant le bassin de rétention au printemps cause une dilution importante en début de cycle annuel. La matière humique est issue de la dégradation des matières organiques: il s'agit du résidu de dégradation, soit la substance dont l'utilisation dans des processus biologiques n'est plus possible. Une plus forte teneur de ce type de matière organique dans le lixiviat implique un lixiviat beaucoup moins sujet à la biodégradation organique.

Schwartz *et al.* (2004) rapportent que la matière organique naturelle tend à modifier la toxicité de certains éléments métalliques. La matière organique de cette étude est séparée en deux types (matière organique sombre allochtone, matière organique claire autochtone) selon l'absorbance de celle-ci de 300 à 350 nm. Globalement, l'étude rapporte

qu'une matière organique sombre tend à être un meilleur ligand pour les espèces métalliques, ce qui réduit la quantité de métaux qui quittent le ligand pour se fixer à des tissus biologiques. À l'inverse, une matière organique claire permet dans certains cas d'augmenter l'effet toxique de certains éléments, tel le cadmium. (Schwartz *et al.* 2004). De plus, Hennebert *et al.* (2013) rapportent que la majorité des éléments retrouvés dans le lixiviat sont complexés par des colloïdes. La compréhension des interactions entre les métaux et la matière organique ainsi que la modification de la toxicité s'y reliant sont donc des éléments à retenir pour la formation d'un indice de toxicité des eaux de lixiviations.

De plus, la présence de matière organique dissoute dans les lixiviats compromet le traitement classique appliqué aux eaux usées. La matière organique caractéristique des eaux usées étant retrouvées dans les rivières (Baker, 2001), l'efficacité des traitements appliqués aux lixiviats pour débarrasser l'eau de lixiviation de la matière organique réfractaire devrait être investiguée.

3.6 CONCLUSION

L'application d'une méthode de caractérisation qualitative de la matière organique a permis d'identifier deux types de matière organique, soit les protéines et la matière humique. Il a été possible de comparer les différents types de matière organique dans les trois sites à l'étude pour deux cycles saisonniers : la quantité totale de matière organique augmente au cours du cycle saisonnier. Par rapport à la biodisponibilité de la matière organique, les sites d'enfouissement ont présenté une matière organique dont la qualité tend à demeurer stable avec un faible rapport protéines / substances humiques.

L'augmentation annuelle de la matière organique extractible dans le lixiviat implique une augmentation de la capacité de complexation du milieu. De telles complexions peuvent augmenter la solubilité de certains contaminants, permettant de retrouver des concentrations supérieures aux limites de solubilité d'un milieu dont les caractéristiques physico-chimiques ne permettent pas de maintenir en solution une telle concentration de contaminants. Il sera pertinent de s'intéresser aux métaux et métalloïdes retrouvés dans les

lixiviats. La matière organique réfractaire étant retrouvée dans les effluents des systèmes municipaux de traitement des eaux usées (Baker, 2001), il est possible de déduire que la matière organique contenue dans les lixiviats traités par ce type de traitements se retrouvera, malgré le traitement, dans le milieu naturel. Tenant compte de ceci, le devenir des contaminants inorganiques de la fraction dissoute des lixiviats devient un enjeu important pour la protection des eaux côtières.

CHAPITRE 4

VARIATION TEMPORELLE DE LA TENEUR EN ELEMENTS TRACES DES LIXIVIATS

4.1 RESUME

L'analyse des éléments traces a été effectuée sur deux ans (2014 et 2015) pour la fraction dissoute des lixiviats de Rimouski, Matane et Rivière-du-Loup. La comparaison entre les teneurs en métaux, les critères de qualité des eaux de surface et les teneurs naturelles du milieu récepteur a été faite. Les concentrations de manganèse, cobalt, baryum zinc et cadmium de la fraction dissoute du lixiviat excèdent les concentrations du milieu récepteur. Nos résultats concernant l'analyse de la toxicité et de la matière organique dissoute permettent d'identifier des tendances communes entre celle-ci et la teneur en éléments métalliques traces. La matière organique dissoute est un facteur majeur pour le maintien en solution des éléments traces métalliques. Une grande variabilité de la concentration d'éléments traces métalliques est relevée d'un site à l'autre. L'évaluation de la possible utilisation de certains éléments comme traceurs a été effectuée. Malgré l'utilisation courante du bore comme traceur du lixiviat dans les eaux douces, le baryum est désigné comme élément le plus adéquat comme traceur en tenant compte des caractéristiques du milieu estuarien récepteur. Une plus grande teneur en éléments traces est relevée en fin d'année, ce qui indique que les efforts de traitement du lixiviat devraient être concentrés en fin de cycle annuel.

4.2 VARIATION TEMPORELLE DE LA TENEUR EN ELEMENTS TRACES DES LIXIVIATS

4.3 INTRODUCTION

Les métaux et métalloïdes sont retrouvés dans les lixiviats. Les teneurs en différents éléments varient d'un site d'enfouissement à l'autre, principalement en raison des différences de caractéristiques physico-chimiques, mais également par les différences de types de déchets accueillis par les sites d'enfouissement, l'âge des sites d'enfouissement, la superficie des cellules de déchets actives, le type de recouvrement employé, l'imperméabilité des cellules de déchets recouvertes, la quantité totale de précipitations reçues, le taux d'humidité moyen des site d'enfouissement, etc.

Le tableau suivant présente les différentes concentrations maximales et minimales des éléments dans les lixiviats de certains sites d'enfouissement d'Allemagne, des États-Unis, de France, de Hong-Kong, du Japon, des Pays-Bas, du Royaume-Uni et de Suède. Les sources possibles des éléments retrouvés dans les lixiviats retenus par cette étude y sont également identifiées.

Tableau 11 : Concentrations typiques dans les lixiviats des éléments ciblés par la présente étude

Éléments	Concentration (mg/L)	Sources plausibles	Référence (Concentration)	Référence (Sources plausibles)
Argent	<0,00005-0,00031	Alliages, bactéricides, nanotechnologies	Oman & Junestedt, 2007	Nordberg <i>et al.</i> 2007
Arsenic	0,0005 – 1,6	Bois-CCA, semi-conducteurs	Baun & Christensen, 2004	Nordberg <i>et al.</i> 2007, Mercer <i>et al.</i> 2012
Baryum	0,02-1,370	Alliages, ciment, céramiques, verre, électronique.	Oman & Junestedt, 2007	Nordberg <i>et al.</i> 2007, Butera <i>et al.</i> 2014
Bore	< 0,01 – 26	Détergeant, verre	Yoshinaga <i>et al.</i> 2001	USGS 2015
Cadmium	0,00002 – 0,14	Alliages, pigments pour plastiques, piles	Baun & Christensen, 2004	Nordberg <i>et al.</i> 2007
Calcium	6-2500	Matériaux de construction (ciment)	Baun & Christensen, 2004	USGS 2015, Butera <i>et al.</i> 2014
Césium	*	Électronique.	*	USGS 2015
Chrome	0,0005 – 1,6	Alliages, peintures. Matériaux de construction, bois-CCA	Baun & Christensen, 2004	Nordberg <i>et al.</i> 2007, Butera <i>et al.</i> 2014, Mercer <i>et al.</i> 2012
Cobalt	0,001 - 0,95	Alliages, encres, plastiques	Baun & Christensen, 2004	Nordberg <i>et al.</i> 2007
Cuivre	0,004 – 1,4	Alliages, électronique, fongicides, bois-CCA	Baun & Christensen, 2004	Nordberg <i>et al.</i> 2007, Mercer <i>et al.</i> 2012
Fer	0,1 - 2100	Alliages, pharmaceutiques, pigments	Baun & Christensen, 2004	Nordberg <i>et al.</i> 2007

Tableau 12 (suite): Concentrations typiques dans les lixiviats des éléments ciblés par la présente étude

Éléments	Concentration (mg/L)	Sources plausibles	Référence (Concentration)	Référence (Sources plausibles)
Magnésium	3-1150	Alliages	Baun & Christensen, 2004	USGS 2015
Manganèse	0,01 - 65	Porcelaine, alliages,	Baun & Christensen, 2004	Nordberg <i>et al.</i> 2007
Nickel	0,001 - 3,2	Alliages, piles,	Baun & Christensen, 2004	Nordberg <i>et al.</i> 2007
Potassium	1-2500	Engrais, géologie, matériaux de construction	Baun & Christensen, 2004	USGS 2015, Butera <i>et al.</i> 2014
Plomb	0,0005 – 1,5	Alliages, projectiles de chasse	Baun & Christensen, 2004	Nordberg <i>et al.</i> 2007
Rubidium	0,112 - 1,71	Électronique, verre (fibre optique),	Oman & Junestedt 2007	USGS 2015
Strontium	0,581 – 1,43	Écrans cathodiques, aimants, pigments, matériaux de construction	Oman & Junestedt, 2007	USGS 2015, Butera <i>et al.</i> 2014
Vanadium	0,0084 – 0,023	Alliages, matériaux de construction	Oman & Junestedt, 2007	Nordberg <i>et al.</i> 2007, Butera <i>et al.</i> 2014
Zinc	0,00005 – 155	Alliages, pigments	Baun & Christensen, 2004	Nordberg <i>et al.</i> 2007

* Note : Les valeurs de césium n'ont pas été rapportées dans ce tableau. À notre connaissance, les études contenant des valeurs de césium s'intéressaient exclusivement aux sites d'enfouissement japonais après l'incident de Fukushima, ce qui n'est pas représentatif d'une concentration normale de césium dans les lixiviats.

Pour mieux comprendre la variation temporelle de la teneur en contaminants inorganiques dans les lixiviats, on doit s'intéresser d'abord aux conditions physico-chimiques du milieu en fonction de l'âge du dépotoir. Les sites d'enfouissement sont catégorisés dans quatre phases différentes: la phase aérobique, la phase anaérobique acide, la phase méthanogène initiale et la phase méthanogène stable (Kjeldsen *et al.* 2002). Durant la phase anaérobique acide, la formation d'acide carboxylique par les bactéries acétogéniques entraîne une diminution importante du pH, ce qui améliore grandement la solubilité d'une multitude de composés, dont les métaux. Ceux-ci sont fortement relâchés des déchets dont ils émergent: matériel informatique, résidus de construction, peintures, détergents, co-produits de pêche, etc. Durant les phases méthanogéniques, la littérature rapporte une faible solubilisation des métaux. Les métaux sont retrouvés sous forme de complexes: ils sont liés principalement aux colloïdes, mais également aux sulfates, carbonates, hydroxydes et phosphates (Kjeldsen *et al.* 2002). Les phénomènes de sorption et de précipitation causent une faible concentration des métaux dans la fraction dissoute des lixiviats. La majorité des métaux lourds retrouvés en solution dans les lixiviats sont complexés par les colloïdes (Christensen *et al.* 2001).

Les éléments peuvent être séparés en quelques groupes qui possèdent des toxicités différentes. Certains éléments sont retrouvés dans différents mécanismes biologiques (oligoéléments : Cu, Zn, Fe, Mg, K, etc.) et possèdent une toxicité à partir d'un niveau de concentration élevée, alors que d'autres n'ont aucune fonction connue d'un point de vue biologiques (Hg, As, Pb, Cd, W, Pd, Au, etc.) et possèdent généralement des toxicités à de plus faibles concentrations. Malgré qu'un élément non-essentiel n'engendre pas automatiquement une réponse toxique chez un organisme, la présence de ceux-ci dans une eau naturelle signifie que les organismes s'y trouvant doivent utiliser une partie de leur énergie pour constamment éliminer des agents toxiques. Même si aucun effet létal n'est répertorié, la production de molécules de défense par les organismes constitue une perte d'énergie non-négligeable pour un organisme, surtout si celui-ci est en période de développement.

Malgré les analyses de la teneur en éléments métalliques individuels permises par l'utilisation d'appareils tel l'ICP-MS, il demeure difficile de traiter la toxicité globale engendrée par un mélange de contaminants tel les lixiviats. La toxicité est différente d'une espèce testée à l'autre, d'un contaminant à l'autre, sans tenir compte des effets synergiques et antagonistes des contaminants.

Les analyses de métaux de cette étude ont été accompagnées d'une analyse de la toxicité globale par Luminotox. De plus, la matière organique dissoute a été caractérisée durant toute la durée de l'étude pour déterminer si des phénomènes de complexation sont à l'origine de cette haute teneur en métaux. À l'aide des diagrammes de Pourbaix, la solubilité théorique des différentes espèces métalliques aux conditions de pH et de potentiel rédox des lixiviats peuvent être comparées à la teneur réelle en espèces métalliques. Les teneurs en contaminants métalliques peuvent également être comparées aux valeurs définies par les critères de protection des eaux de surface et aux teneurs du milieu récepteur. Ces comparaisons permettront de mieux cerner l'ampleur de la contamination des milieux aquatiques par les lixiviats et de déterminer quels éléments posent un problème pour le maintien de la qualité des eaux côtières.

La présence de sites d'enfouissement techniques aux abords de cours d'eau présente toujours un risque pour le milieu côtier par la possibilité de rejets accidentels ou continus de lixiviats dans le cours d'eau. En tenant compte que ce type de contaminants est considéré comme prépondérant pour la toxicité générale du lixiviat, et considérant qu'un grand nombre de métaux possèdent des tendances à se bioaccumuler et à se bioamplifier dans un réseau trophique, la caractérisation des contaminants métalliques de la fraction dissoute du lixiviat brut s'avère nécessaire pour comprendre la part des lixiviats dans la dynamique des contaminants dans le milieu estuarien.

Les précédentes recherches sur la variation saisonnière de la qualité des lixiviats avaient comme objet les paramètres physico-chimiques et la matière organique (Kalčíkova *et al.* 2011, Kawai *et al.* 2012). Jusqu'à ce jour, à notre connaissance, l'analyse de la teneur en contaminants inorganiques n'a pas été effectuée pour un milieu tempéré comme les sites

de Rimouski, Rivière-du-Loup et Matane. L'une des applications concrètes de cette analyse serait une amélioration du traitement des lixiviats pas la modulation des efforts de traitement selon les saisons.

4.4 MATERIEL ET METHODE

Les lixiviats ont été échantillonnés d'octobre 2013 à octobre 2015 sur trois sites d'enfouissement différent (Rimouski, Matane, Rivière-du-Loup). En première partie de projet (d'octobre 2013 à octobre 2014), les métaux sont analysés directement à partir d'échantillons prélevés dans des bouteilles HDPE de 1L aux quatre coins des bassins de rétention. Les lixiviats sont prélevés en laboratoire à partir de ces bouteilles, ont été filtrés à l'aide de seringues (BD Plastipak, embouts Luer Lock) et de filtre 0,22 μm (filtre Millipore en polypropylène, embout Luer-Lok) puis ont été transvidés dans un tube conique avec de l'acide nitrique. En dernière partie de projet, les échantillons pour l'analyse des contaminants inorganiques sont prélevés in-situ à l'aide de seringues (BD Plastipak, embouts Luer Lock) et de filtres 0,22 μm (filtre Millipore en polypropylène, embout Luer-Lok). Les seringues sont rincées à trois reprises avec l'échantillon, puis les filtres sont conditionnés avec le lixiviat. Le tube conique (Falcon) est rincé avec du lixiviat filtré. Le lixiviat est inséré dans le tube conique avec de l'acide nitrique (Fisher, metal grade). Les tubes coniques sont conservés à 4°C jusqu'à l'analyse. Un blanc de méthode (eau >18M Ω , Barnstead Nanopure) suivant la même méthode de préparation est effectué avec chaque groupe d'échantillons.

Les contaminants sont dosés par ICP-MS (ICP-MS 7500c, Octopole reaction system, Agilent + ASX-520 Autosampler, CETAC. Logiciel ICP-MS ChemStation Version B.03.04, 1989) en mode quantitatif full-scan. Les analyses sont faites dans la semaine qui suit l'échantillonnage. La méthode analyse complète de l'ICP-MS jointe avec une courbe de calibration externe multiéléments permet d'obtenir la teneur individuelle de 19 éléments. Le système de réaction octopole permet d'éviter la formation d'ions multichargés ou de

recombinaison d'ions pour minimiser toute forme d'interférence isotopique. Les capacités d'analyse de l'ICP-MS permettent donc d'obtenir un nombre important de données.

L'eau de mer de référence a été prélevée en face de Rimouski le 21 septembre 2015 à 9h40 aux coordonnées (48°29'42.1" N, 068°32'10.8"W). L'échantillon a été prélevé à 1m de profondeur à l'aide d'une bouteille Niskin 5L. L'échantillon prélevé a été filtré à 0,45µm sur un filtre Whatman (934-AH, 1,5µm). L'échantillon a été conservé à -20°C jusqu'à l'analyse en ICP-MS.

4.5 RESULTATS ET DISCUSSION

Le tableau suivant indique les critères de qualité des eaux de surface salées définies par le MDDEFP (2015). Il regroupe les critères prévention de la contamination (organismes aquatiques seulement), protection de la vie aquatique (effet chronique), protection de la faune terrestre piscivore, protection de la vie aquatique (effet aigu) et indique la concentration indiquée pour le critère le plus exigeant.

Tableau 13: Critères de qualité des eaux de surfaces : eaux salées (Données du MDDEFP, 2015)

En eau Salée		En eau Salée	
Élément	Critère le plus exigeant	Élément	Critère le plus exigeant
	µg/L		µg/L
Antimoine	640	Lithium	58000
Antimoine III	500	Manganèse	59000
Argent	1,15	Mercure	0,0013
Arsenic	21	Molybdène	10000
Baryum	160000	Nickel	8,3
Béryllium	1200	Plomb	8,5
Bore	1000	Sélénium	71
Cadmium	9,3	Thallium	0,47
Chrome VI	50	Vanadium	2200
Cuivre	3,7	Zinc	86

Ces critères ne font pas office de norme : ils sont les concentrations recommandées pour le maintien de l'intégrité de la faune et de la flore marine. Au Québec, les objectifs environnementaux de rejets (OER) de chacune des stations de traitement des eaux usées municipales sont calculés à l'aide des critères, mais tiennent compte des conditions

hydrologiques du milieu récepteur (usages anthropiques du milieu récepteur, facteur de dilution, présence d'espèces particulières, concentrations naturelles présentes dans le milieu récepteur).

Pour comparer les résultats des contaminants inorganiques aux eaux marines naturelles, il est possible de déterminer si le lixiviat contient significativement plus d'un élément que l'eau de mer en faisant un rapport entre la concentration de l'espèce mesurée et la teneur de cette espèce dans un échantillon d'eau de mer provenant du milieu récepteur.

Mathématiquement, selon l'équation 5, le lixiviat est une source de l'espèce X si :

$$\left(\frac{[X]_{Lix.}}{[X]_{Mer}}\right) > 1 \quad (5)$$

Il est possible de représenter les lixiviats selon le ratio des différentes espèces chimique par rapport au milieu récepteur de la manière suivante (Figure 24).

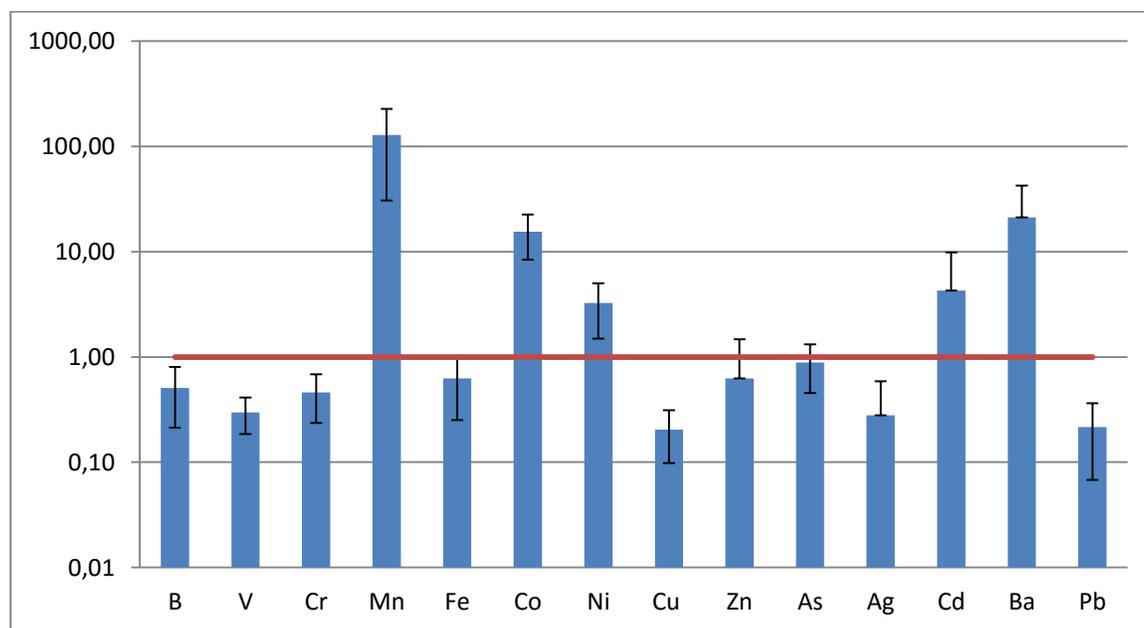


Figure 24: Rapport de concentrations, moyenne des lixiviats de Rimouski/eau de mer pour l'ensemble des éléments ciblés

Si elle était rejetée sans traitement, la fraction dissoute des lixiviats de Rimouski serait une source de Mn, Co et Ba et parfois une source de Zn et de Cd pour le milieu récepteur immédiat. La concentration des autres éléments mesurés dans le milieu récepteur excèdent celles de la fraction dissoute du lixiviat, ce qui indique que la fraction dissoute du lixiviat ne constitue pas une source de ces éléments pour le milieu récepteur.

L'échantillon du milieu récepteur a été prélevé à une seule reprise le 21 septembre 2015. La variation de la concentration des éléments dans le milieu estuarien lors d'un cycle de marée n'est donc pas prise en compte dans la figure 24. Cependant, la méthode permet tout de même d'identifier les composés possiblement problématiques lors d'un rejet de lixiviat. Pour diminuer tous les effets toxiques possibles, le moment du rejet doit être sélectionné afin de permettre le meilleur mélange possible avec le milieu estuarien.

Le même type de traitement de données est fait pour les éléments dont un critère de qualité d'eau de surface a été déterminé par le MDDEFP (2015).

Mathématiquement, la concentration de l'espèce X est supérieure aux critères si :

$$\left(\frac{[X]_{Lix.}}{[X]_{crit.}} \right) > 1 \quad (6)$$

L'obtention d'un graphique du même type que le graphique précédent permet donc de vérifier rapidement si un élément est particulièrement problématique par rapport aux critères de qualité des eaux de surface. (Figure 25)

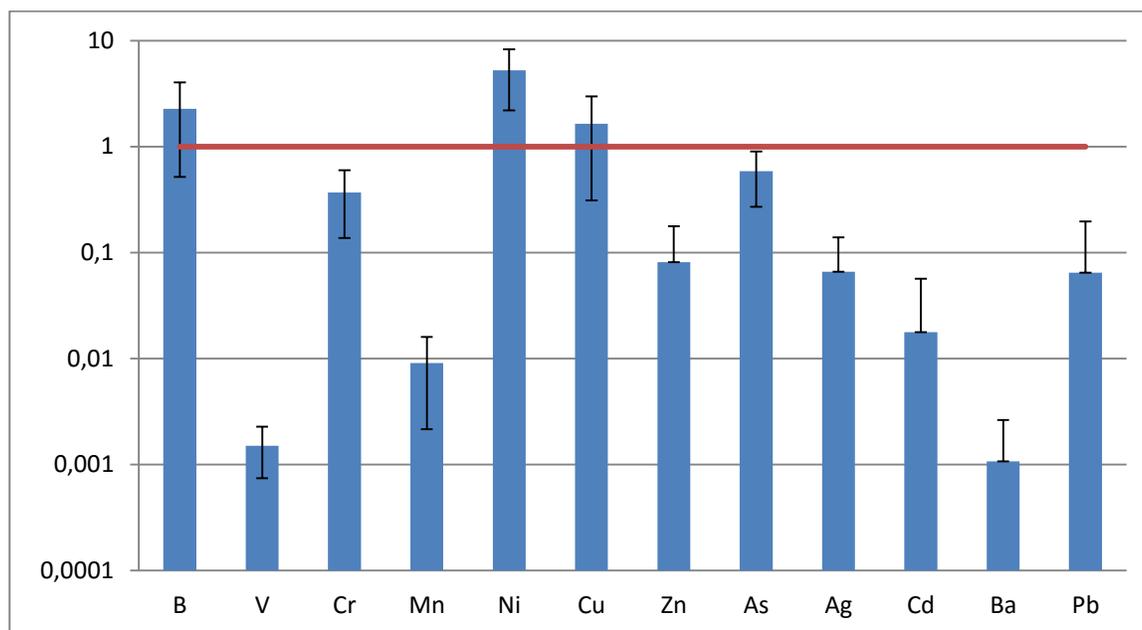


Figure 25: Rapport des concentrations, moyenne des lixiviat de Rimouski /Critères de qualité des eaux de surface

Trois éléments excèdent les critères de qualité : bore, nickel, cuivre. Ces éléments diffèrent des cinq éléments ciblés par le rapport lixiviat/ milieu récepteur. Cela indique des concentrations élevées pour le milieu récepteur par rapport aux niveaux ciblés par les critères de qualité d'eau de surface. Il est important de rappeler que les critères de qualité ciblent les eaux de surface, et non les eaux estuariennes, ce qui permet d'expliquer la différence entre les deux rapports de concentration. Certains éléments excèdent les concentrations naturelles du milieu récepteur, mais ne constituent pas un risque selon les critères de qualité des eaux de surface.

Pour les deux figures précédentes, il est pertinent de mentionner que les métaux analysés appartiennent exclusivement à la fraction dissoute. Toutes les espèces métalliques adsorbées aux particules ne sont pas prises en compte dans ces observations. Les résultats de concentrations en métaux du lixiviat brut sont vraisemblablement plus élevés que les résultats présentés ci-haut. Pour mieux comparer les résultats aux normes, les données de métaux en phase particulaire auraient été pertinentes.

4.5.1 Cycles annuels

Les concentrations des alcalino-terreux possèdent une tendance à l'augmentation lors du cycle annuel (Figures 26 et 27).

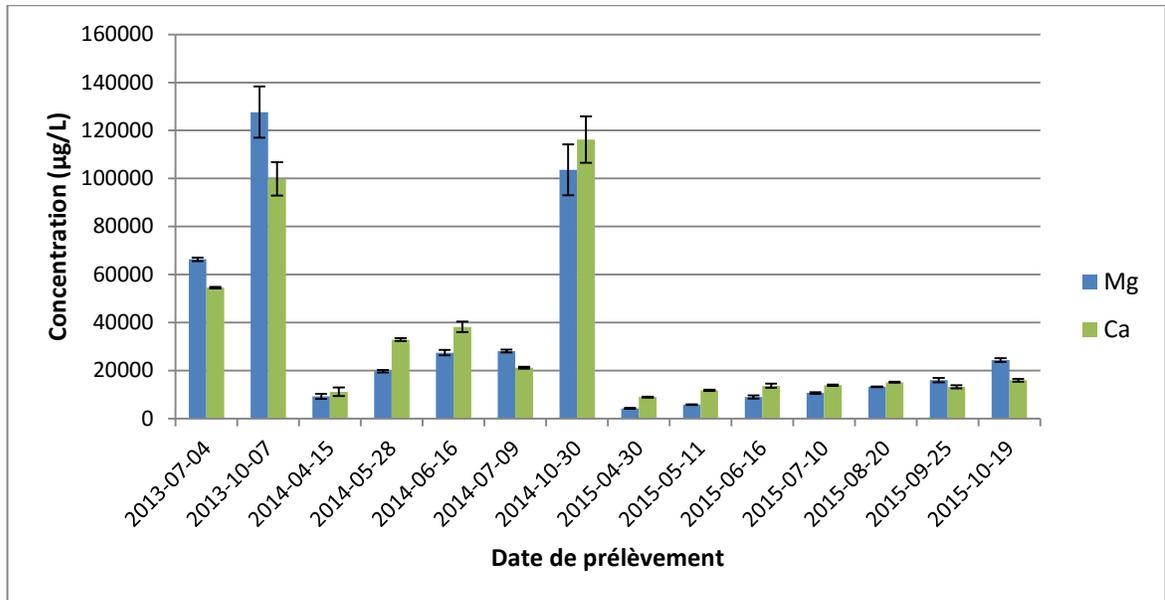


Figure 26: Alcalino-terreux (Mg et Ca) dans la fraction dissoute du lixiviat, LET de Rimouski

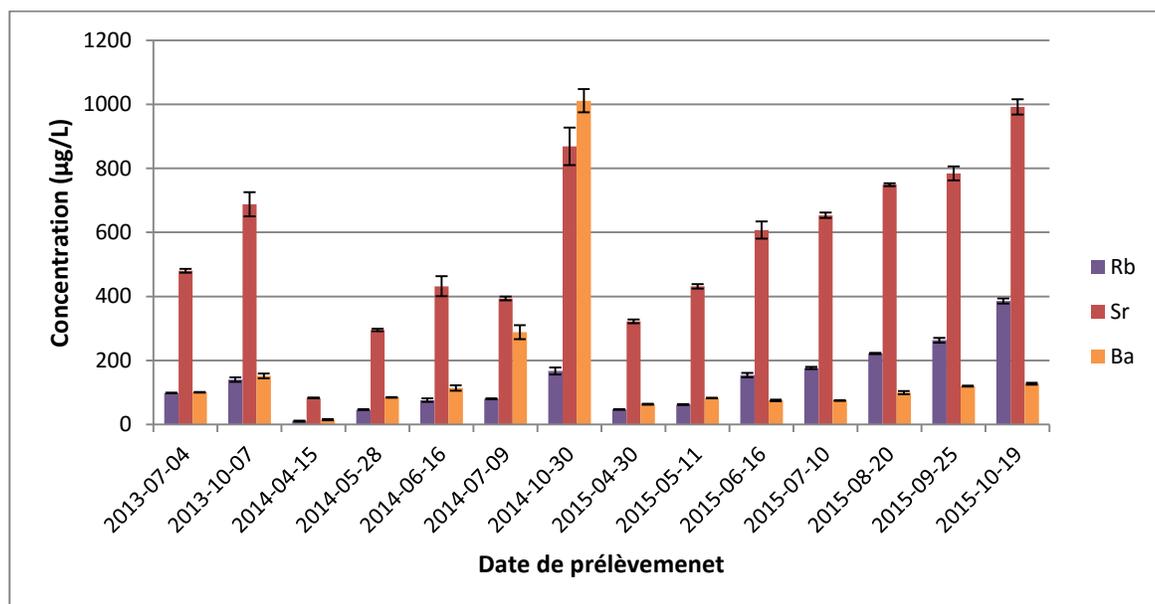


Figure 27: Alcalino-terreux (Rb, Sr et Ba) dans la fraction dissoute du lixiviat, LET de Rimouski

À chaque printemps, on remarque un important effet de dilution. Une hypothèse plausible est que l'écoulement de lixiviat est grandement ralenti lors de la période hivernale, tenant compte que la formation du lixiviat dépend de l'humidité ambiante et de la condensation de cette humidité dans les cellules d'enfouissement. Les températures sous 0°C empêchent tout écoulement. Les précipitations sous forme solides ne s'infiltrent pas dans les déchets et se déposent autant à la surface des bassins de rétention qu'à la surface des cellules d'enfouissement. Lors de la fonte des neiges, l'eau des bassins de rétention des lixiviats provient en majorité de l'eau de précipitation. Tandis que la neige retrouvée sur les bassins de rétention fond et alimente immédiatement les bassins, la neige fondue retrouvée dans les cellules d'enfouissement migre graduellement vers les bassins de rétention. Plus l'année avance, plus on remarque une tendance à l'augmentation des éléments alcalins. Le cycle annuel se termine à la fin de l'automne avec un abaissement du volume de lixiviat du bassin de rétention au niveau le plus bas par les gestionnaires des sites d'enfouissement avant le début de la période de gel.

Les cations majeurs (Ca^{2+} et Mg^{2+}) ainsi que le baryum ont démontré une très grande variabilité interannuelle : Les concentrations de ces trois cations ont présenté une valeur maximale en octobre 2014 qui dépasse largement les valeurs maximales relevées en 2015. Deux hypothèses sont retenues pour expliquer ces variations :

1) La fermeture d'une cellule d'enfouissement de déchets a eu lieu en août 2015. La fermeture d'une cellule d'enfouissement implique une modification des déchets participant à la formation du lixiviat : le changement de la proportion de lixiviat provenant d'une cellule d'enfouissement implique une modification de la quantité d'ions totaux acheminés vers le bassin de rétention.

2) Dans le cadre d'une étude sur l'obstruction des canalisations de lixiviat, Li *et al.* (2015) ont identifié le calcium et le magnésium comme étant deux des composantes issues des matériaux de construction qui se lient au carbonate, ce qui cause l'occlusion des canalisations. Des travaux de construction majeurs ont eu lieu en 2014 dans la ville de Rimouski par des acteurs privés : l'augmentation observée seulement en 2014 indique que les déchets issus de l'industrie de la construction seraient une source probable.

Deux cations mineurs (Rb^+ , Sr^{2+}) ont montré des tendances annuelles similaires d'une année à l'autre : les concentrations retrouvées du printemps jusqu'à l'automne sont dans les mêmes ordres de grandeur. Les concentrations demeurent faibles pour ces deux éléments (Maximum : $\text{Sr} = 1000 \mu\text{g/L}$ et $\text{Rb} = 400\mu\text{g/L}$). L'une des sources possibles de ces deux cations sont les déchets électroniques.

4.5.2 Série temporelle de Rimouski : liens avec la matière organique dissoute

Certains métaux suivent une tendance annuelle similaire aux éléments alcalins (Figure 28). Les teneurs des métaux représentés ne dépassent pas les $100 \mu\text{g/L}$. Malgré les faibles concentrations, une corrélation avec la concentration en matière organique est remarquée. La matière organique est reconnue comme un facteur de complexion des contaminants inorganiques dans les eaux naturelles (Davis, 1984). D'avantage de tests en

LC-ICP-MS devront être effectués pour approfondir les connaissances sur la spéciation et l'importance relative des métaux complexés par rapport aux ions dissous libres pour le cas précis des lixiviats des trois sites étudiés. Par exemple, une séparation par l'utilisation d'une colonne à exclusion de taille permettrait de déterminer la distribution des métaux selon la taille des molécules de matière organique.

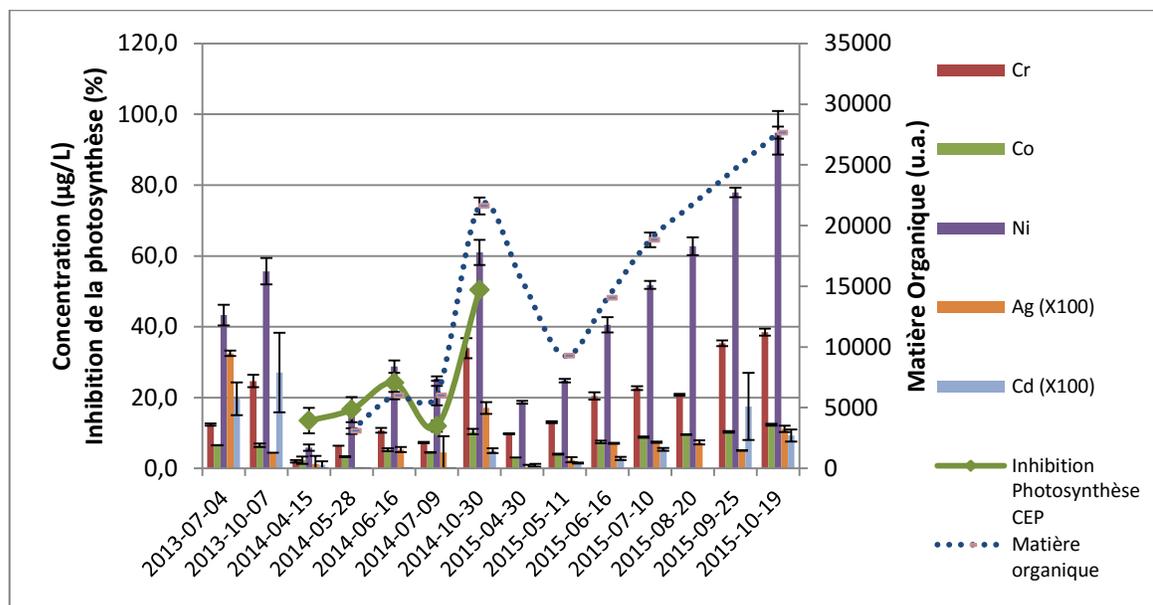


Figure 28: Métaux, matière organique dissoute et inhibition de la photosynthèse sur les CEPs, série temporelle de Rimouski

Dans le cadre d'un test de toxicité, l'effet d'inhibition de la photosynthèse a été relevé pendant l'année 2014 (Figure 28). Celui-ci suit une tendance à l'augmentation avec un creux en juillet et un maximum à la fin octobre. Le nombre de données de toxicité ne permet pas de démontrer une corrélation claire. Il est tout de même possible de remarquer une certaine augmentation simultanée de l'effet de toxicité et de la concentration de certains éléments (Relation entre la somme des concentrations des éléments de la figure 28 et le pourcentage d'inhibition de la photosynthèse : $R^2 = 0,907$). Les cinq éléments représentés dans la figure 28 (chrome, cobalt, nickel, argent, cadmium) possèdent des modes de toxicité observés chez les végétaux (Clijsters & Van Assche 1985, Shanker *et al.* 2005, Ratte 1998).

4.5.3 Observations sur les autres sites à l'étude :

Les tendances décrites pour les éléments susmentionnés sont également retrouvées pour les échantillons de Matane et de Rivière-du-Loup (Figures 29 et 30).

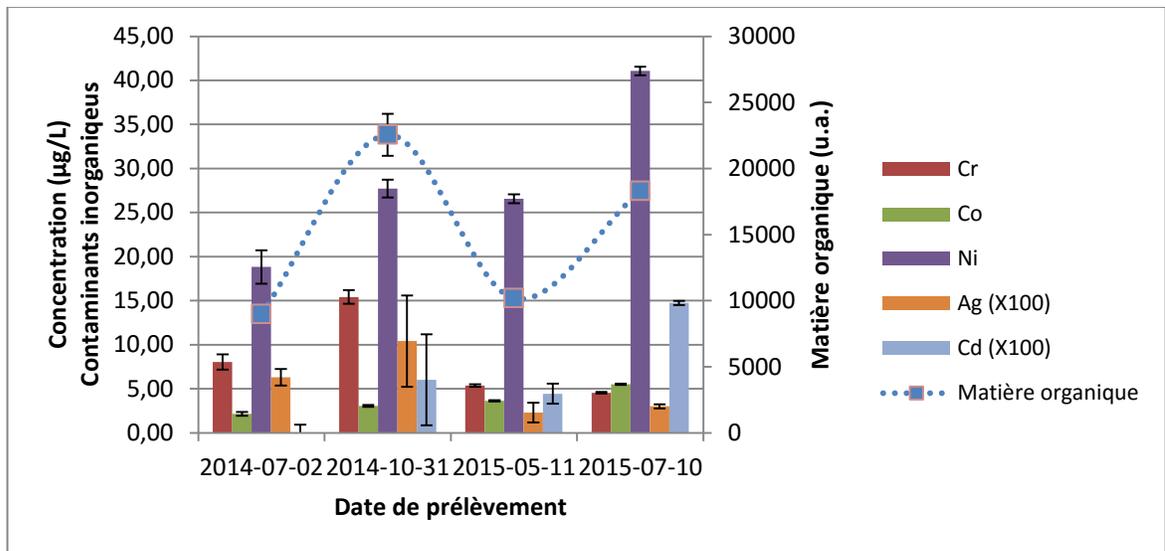


Figure 29 : Métaux et matière organique de la fraction dissoute des lixiviats de Matane

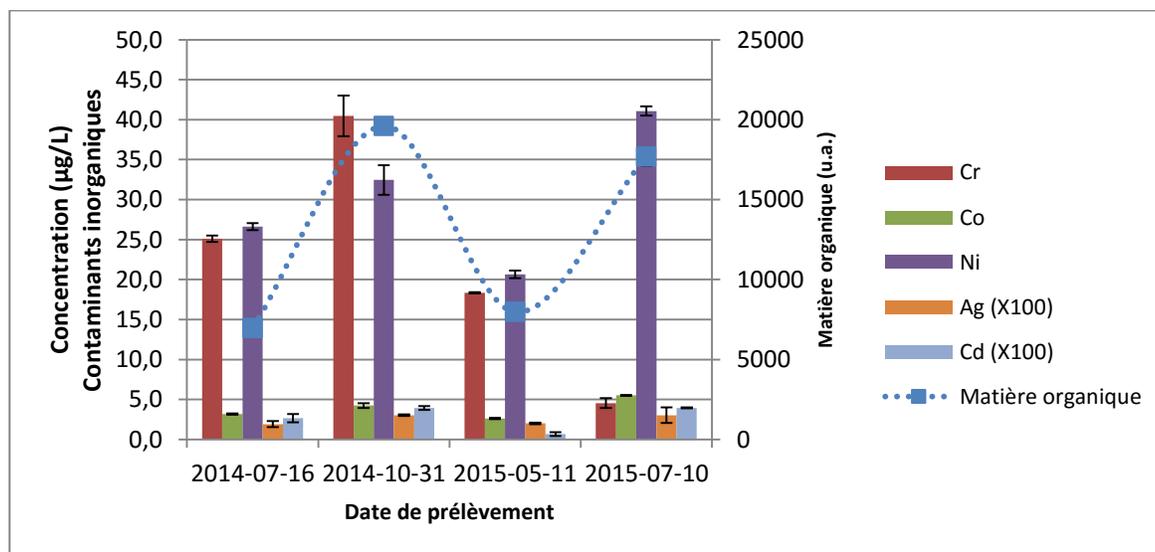


Figure 30: Métaux et matière organique de la fraction dissoute des lixiviats de Rivière-du-Loup

Pour les trois sites d'enfouissement, la matière organique dissoute suit une tendance à l'augmentation dans un cycle annuel. Les concentrations de contaminants métalliques du lixiviat de Matane semblent suivre les tendances du lixiviat de Rimouski. Hormis le chrome, la teneur des quatre autres éléments augmente au cours du cycle annuel. Pour Rivière-du-Loup, les tendances similaires aux lixiviats de Rimouski sont observées seulement pour le nickel et le chrome en 2014.

4.5.4 Solubilité en fonction des conditions de pH et de potentiel rédox.

Malgré des valeurs de pH stables pour toute la durée de l'échantillonnage (pH moyen des lixiviats de Rimouski = $8,2 \pm 0,21$, $n = 10$), les teneurs de certains métaux dans la fraction dissoute sont élevées. Le diagramme E-pH du fer (diagramme de Pourbaix, Figure 31, tirée de Pesterfield *et al.* 2012) prédit qu'à ces valeurs de pH, le fer sera majoritairement sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou de $\text{FeO}(\text{OH})$ dépendamment du potentiel redox de la solution et de la concentration en fer du milieu. Ces deux espèces sont insolubles dans

l'eau. Sachant que les analyses ciblaient la fraction dissoute, le fer retrouvé en solution est vraisemblablement complexé par la matière organique.

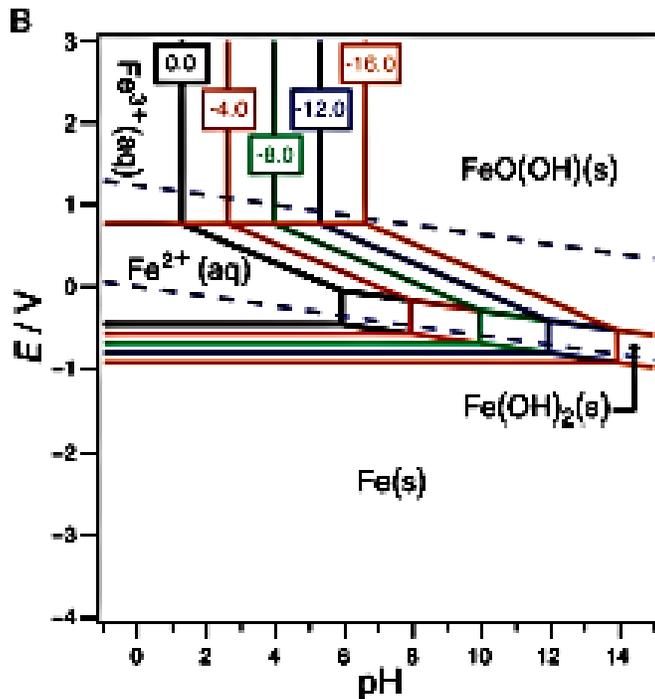


Figure 31: Diagramme de Pourbaix avec les limites de stabilité de l'eau (bleu pointillé) et les limites en fonction du logarithme de la concentration (10^X mol/L) en fer total (tiré de Pesterfield *et al.* 2012)

Le transport du fer sous forme de complexes avec la matière organique est un phénomène connu dans les eaux de rivières (Krachler *et al.* 2005). Par exemple, la matière organique dans les eaux naturelles de la rivière Tannermoor (Autriche), une rivière drainant une tourbière, entraîne une concentration en fer total qui atteint jusqu'à 478 $\mu\text{g/L}$ (Krachler *et al.* 2005). En comparaison, les lixiviats de Rimouski ont atteint une concentration de fer dissous maximale de 2500 $\mu\text{g/L}$ en juin 2014. La présence de matière organique dans les lixiviats est donc non-négligeable et doit être prise en considération lors de l'établissement de normes de rejets des lixiviats.

4.5.5 Réactions liés aux conditions réductrices du milieu.

Les réactions de réduction dans le recouvrement final des déchets ne constituent pas l'unique phénomène expliquant la présence de ces espèces métalliques dans la fraction dissoute du lixiviat. L'aspect d'un graphique comparatif entre la concentration de fer et la concentration de l'arsenic suit, dans le cas d'une situation exclusivement expliquée par des phénomènes de réduction, une corrélation fortement linéaire et une interception de l'axe des ordonnées aux environs de 0. (Figure 32) Ceci est causé par la remise en solution des espèces insolubles en milieu oxydant contenues dans les sédiments.

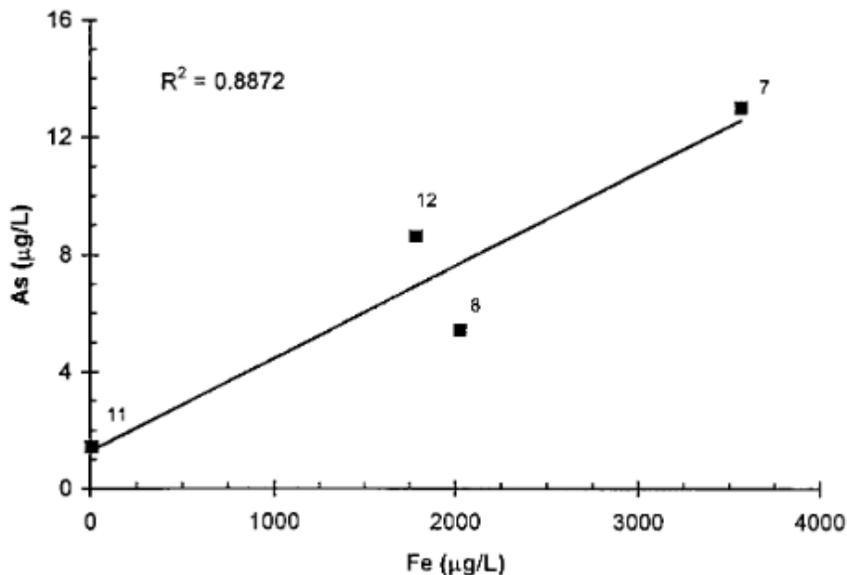


Figure 32 : Corrélation entre l'arsenic et le fer dissous, étude de la remise en suspension des sédiments issus du Fjord du Saguenay (Saulnier & Mucci, 1999)

Cependant, le graphique représentatif des lixiviats de cette étude n'indiquent aucune corrélation claire. (Figures 33, 34 et 35)

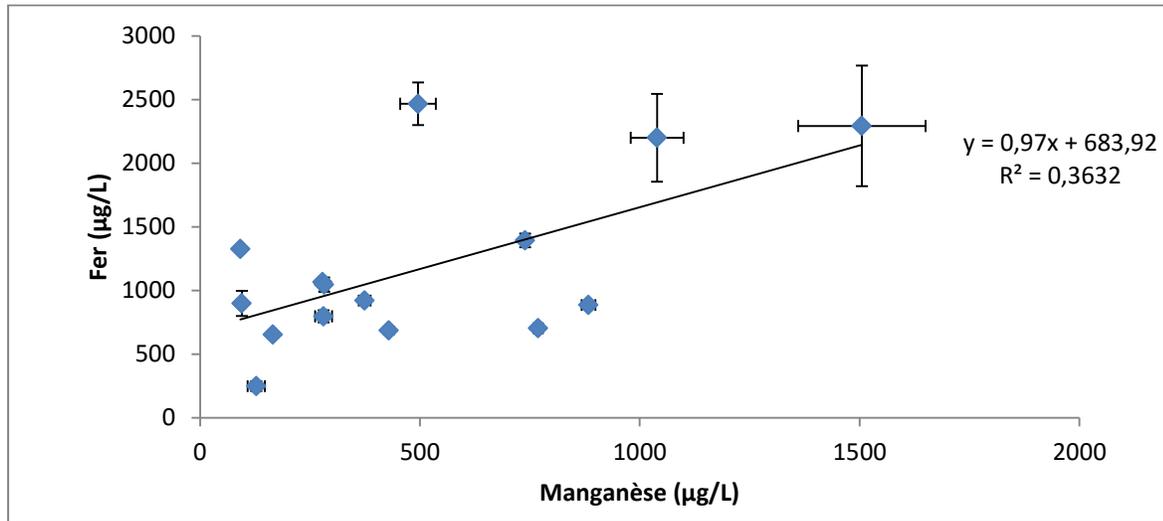


Figure 33: Relation entre le fer et le manganèse, lixiviats de Rimouski

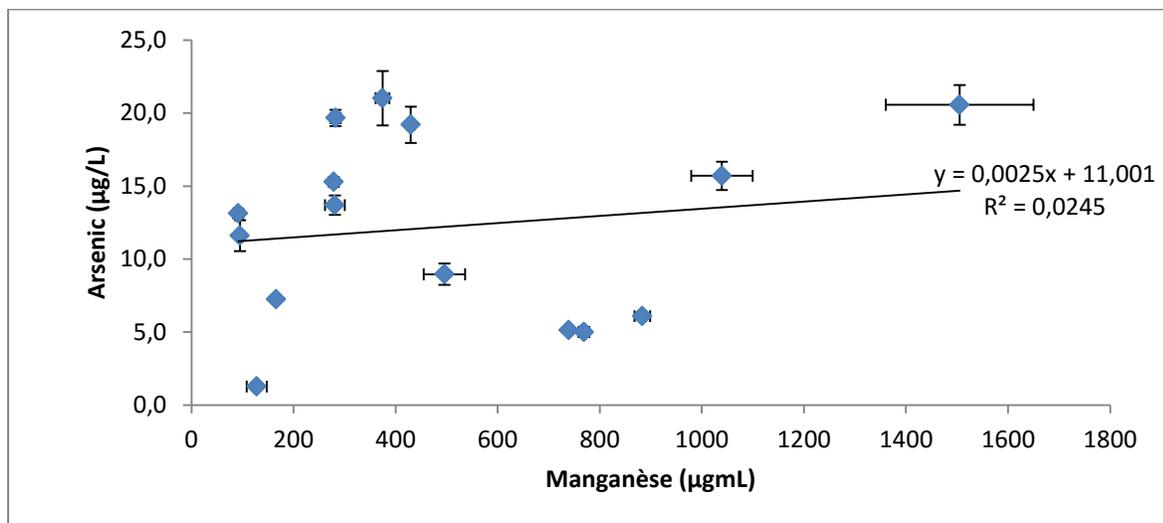


Figure 34: Relation entre l'arsenic et le manganèse, lixiviats de Rimouski

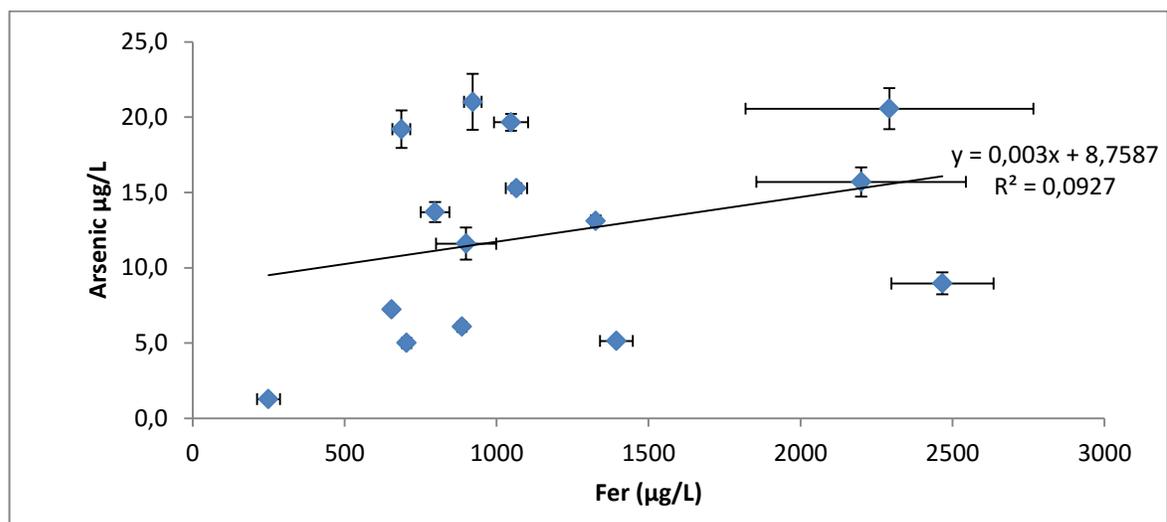


Figure 35: Relation entre l'arsenic et le fer, lixiviats de Rimouski

Malgré l'absence de corrélation significative claire entre les différents éléments (R^2 maximal = 0,3632), une légère tendance à l'augmentation mutuelle des éléments indique que les phénomènes de solubilisation par l'abaissement du potentiel rédox contribuent légèrement à la solubilisation des ions de fer, manganèse et arsenic. La non-linéarité permet d'affirmer que les éléments ne proviennent pas de phénomènes géochimiques, mais plutôt de la percolation des eaux de lixiviation à travers les déchets des cellules d'enfouissement.

4.5.6 Facteurs physico-chimiques altérant la lixiviation des éléments, cas de l'arsenic

La lixiviation de l'arsenic a été étudiée par des expériences de désorption sur des sédiments contaminés à l'arsenic (Ghosh *et al.* 2006). Les résultats de l'étude indiquent que le pH est le facteur le plus important quant à la désorption de l'arsenic. L'augmentation du pH entraîne une augmentation de la désorption de l'arsenic : pour une unité pH, l'arsenic est jusqu'à 15% plus relâchée par les sédiments. D'autres paramètres sont à prendre en compte : L'ajout de matière organique naturelle, de phosphate ou de silicate permettent également une augmentation de la désorption de l'arsenic. L'ajout de bicarbonate ou de sulfate n'entraîne pas une augmentation majeure de la désorption, mais leur présence

importante dans les lixiviats naturels oblige d'en tenir compte. Également, l'ajout de plus d'un anion n'entraîne pas un effet additif sur la désorption, mais plutôt des effets de compétition pour déloger l'arsenic.

Les lixiviats de Rimouski contiennent de 1,0 à 21,0 µg/L d'arsenic. La tendance générale est une augmentation selon le cycle annuel. À la lumière des recherches de Ghosh *et al.* (2006), l'hypothèse prédominante pour l'explication de cette augmentation est l'augmentation importante de la matière organique dans le cycle annuel. Des modifications de l'activité bactérienne sont également à prévoir : l'augmentation de la température des bassins de rétention implique une activité bactérienne accrue, donc des phénomènes de consommation de matière organique et de réduction du milieu.

4.5.7 Association des métaux aux colloïdes

L'équipe de Matura *et al.* (2010) a réalisé l'analyse de la distribution des éléments traces dans les différentes phases des lixiviats. La phase colloïdale est responsable de la sorption d'une partie des éléments traces. Près de 100% des éléments Al, Fe, Pb sont retrouvés dans la fraction colloïdale, d'autres éléments (Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, V, Sb) sont partiellement liés à la fraction colloïdale. D'autres éléments (As, Se, Rb, K, Na, Mg, Si, Cl) sont retrouvés dans la fraction «réellement dissoute» (poids moléculaire < 1 kDa).

La présence de l'arsenic dans les éléments de la fraction «réellement dissoute» indique que, pour obtenir un effet de désorption tel que prédit par l'étude de Ghosh *et al.* (2006), la matière organique doit être de très petite taille, soit inférieure à 1kDa. L'augmentation de la matière organique dissoute remarquée pendant les cycles annuels peut-être expliquée par l'activité bactérienne, mais la dégradation des matières humiques par les bactéries est, par définition, impossible. La dégradation de la matière humique pour obtenir des molécules de poids moléculaire inférieur à 1kDa est probablement liée au photoblanchiment d'une partie de la matière organique par la lumière. La scission de certaines liaisons des macromolécules de substances humiques forme de plus petites molécules où les éléments comme l'arsenic peuvent s'y lier.

4.5.8 Bore : Traceur chimique des lixiviats dans le milieu naturel.

L'utilisation du bore comme traceur potentiel des lixiviats est soulevée dans la littérature (Davidson & Bassett, 1993). En milieu lacustre ou d'eau douce, les faibles concentrations naturelles de bore et l'absence d'utilisation par des processus biologiques permettent son utilisation comme traceur. Une étude de Misumi *et al.* (2005) s'intéressant au bore dans les lixiviats de vingt sites d'enfouissement du Japon indique que les méthodes de traitements traditionnelles utilisées ne parviennent pas à réduire suffisamment la concentration de bore dans les lixiviats pour atteindre les normes japonaises (2 mg/L). Certaines méthodes de traitements permettent de réduire la concentration de bore : sédimentation par l'ajout de sels d'aluminium, de fer et de manganèse, absorption par une résine, extraction par solvant (Misumi et al. 2005). Ces méthodes n'étant pas appliquées couramment, le bore demeure en solution et permet le traçage des lixiviats en environnement aquatique.

Les concentrations des métaux alcalins et les cations mineurs ont été mises en relation avec les concentrations de bore de la fraction dissoute des lixiviats (Figures 36 et 37).

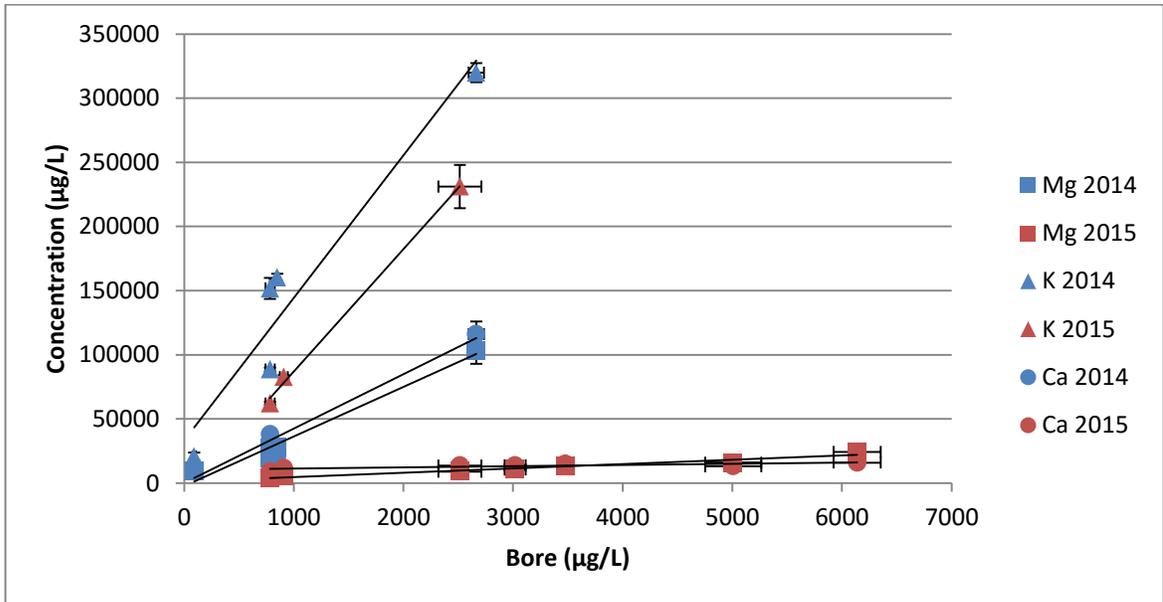


Figure 36: Cations majeurs par rapport au bore, lixiviats de Rimouski

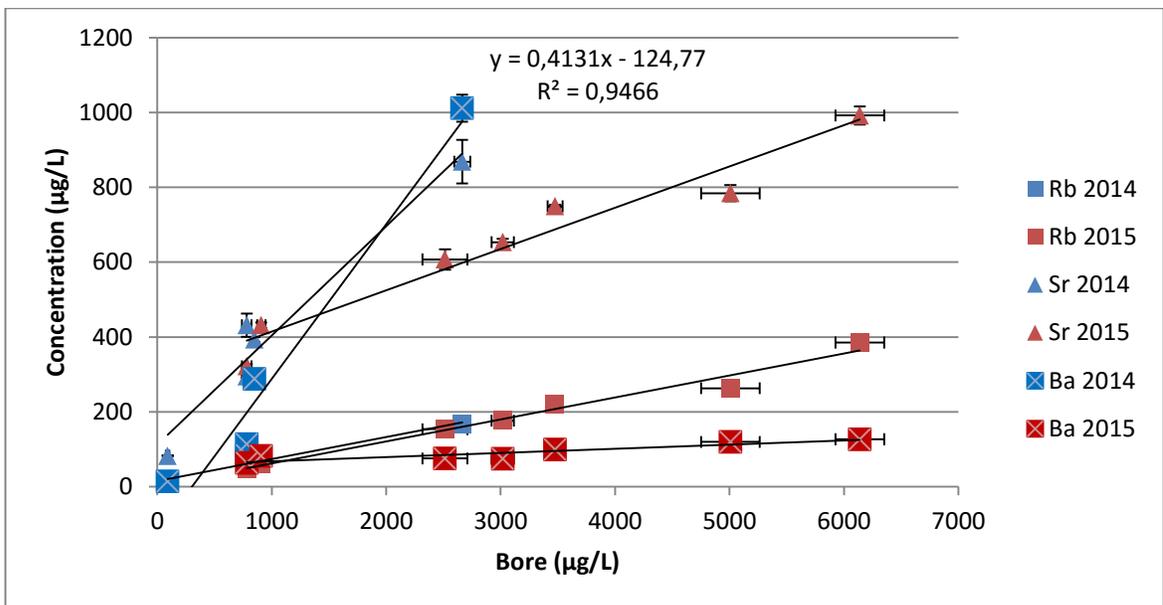


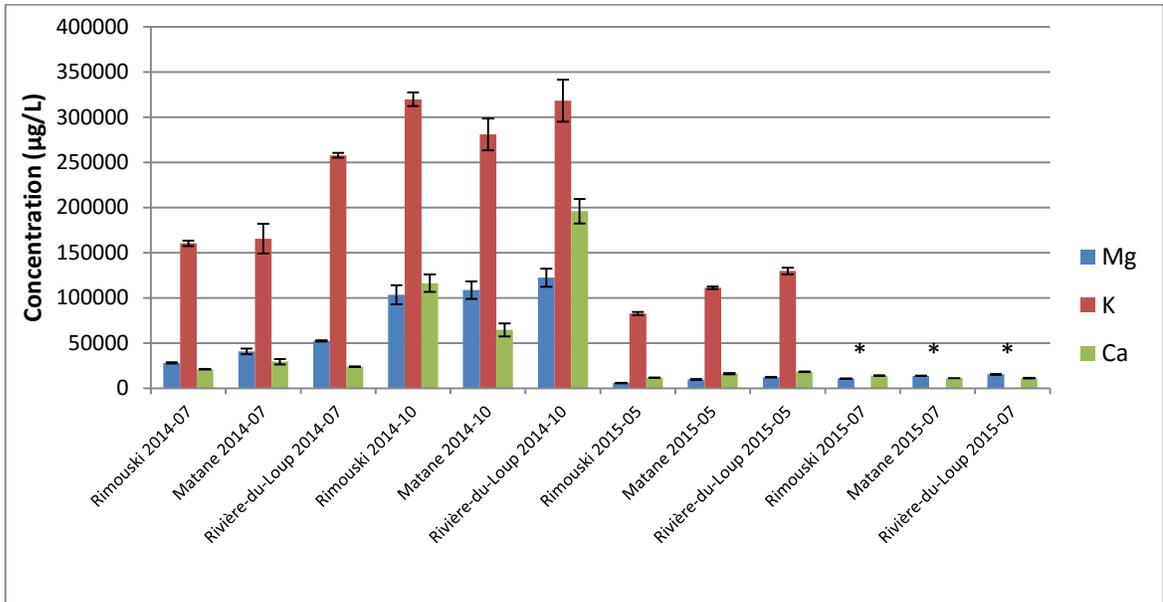
Figure 37: Cations mineurs par rapport au bore, lixiviats de Rimouski

Le bore reflète effectivement les concentrations des cations majeurs et mineurs en solution. Cependant, le milieu estuarien possède des teneurs en bore plus élevées que les concentrations relevées pour les lixiviats. Il s'avère donc peu pratique d'utiliser le bore comme marqueur d'un rejet de lixiviats en milieu estuarien.

Pour permettre de mieux suivre la dilution des lixiviats dans un estuaire, l'élément à cibler est celui qui est plus concentré dans le lixiviat que dans le milieu marin, possède un comportement conservatif et le moins d'interactions avec les composantes biologiques d'un écosystème. Étant donné la faible concentration du bore par rapport aux eaux marines, et la relation linéaire ($R^2 = 0,9466$ pour 2014) entre le bore et le baryum, celui-ci semble un meilleur traceur pour des eaux chargées en bore comme les eaux estuariennes.

4.5.9 Comparaison des contaminants inorganiques pour les trois sites.

Les quatre figures suivantes (Figures 38, 39, 40 et 41) proposent un regard d'ensemble sur les données des trois sites à l'étude pour les quatre dates de prélèvement communes aux trois sites.



*Note : Le potassium excède la valeur maximale détectable pour juillet 2015.

Figure 38: Comparatif des éléments entre les trois sites à l'étude, concentration supérieures à 5000 µg/L

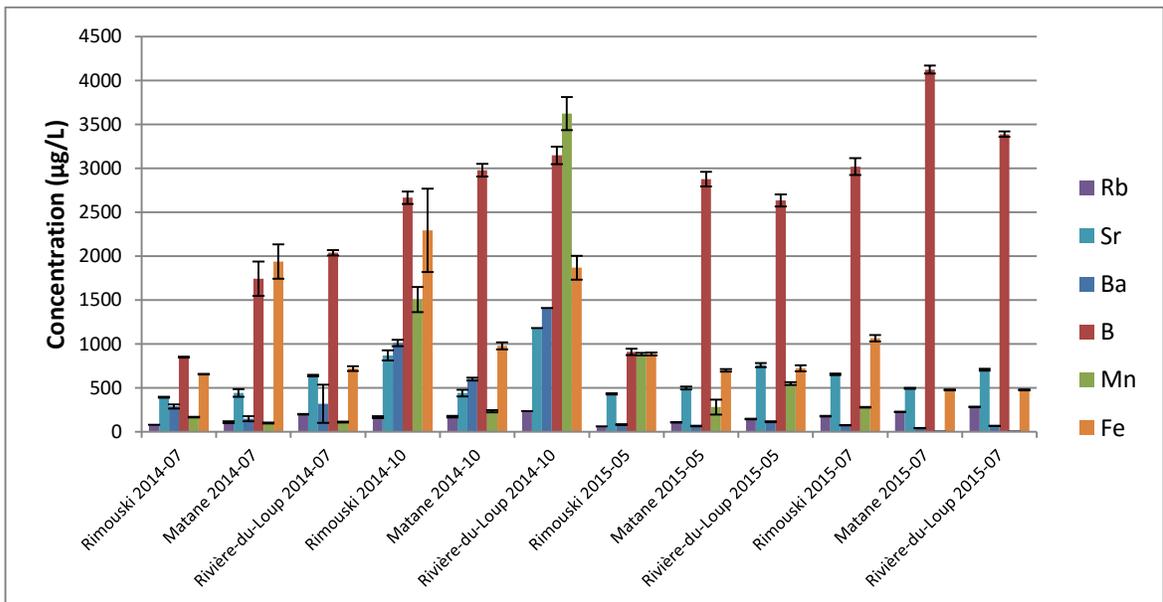


Figure 39: Comparatif des éléments entre les trois sites à l'étude, concentrations entre 100 et 5000 µg/L

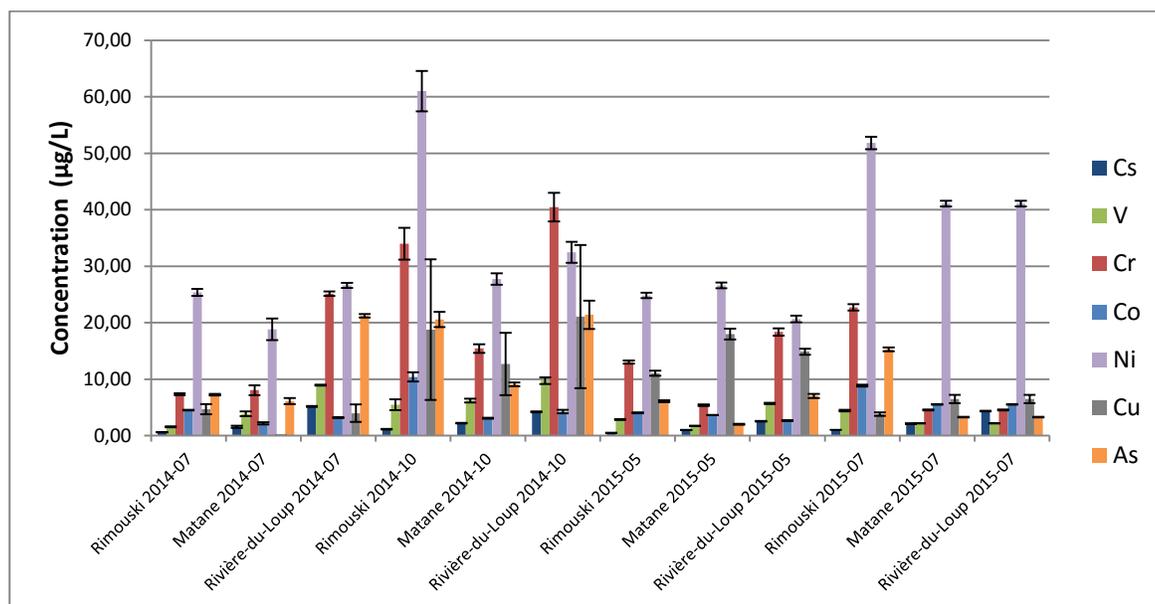


Figure 40: Comparatif des éléments entre les trois sites à l'étude, concentrations entre 1 µg/L et 100 µg/L

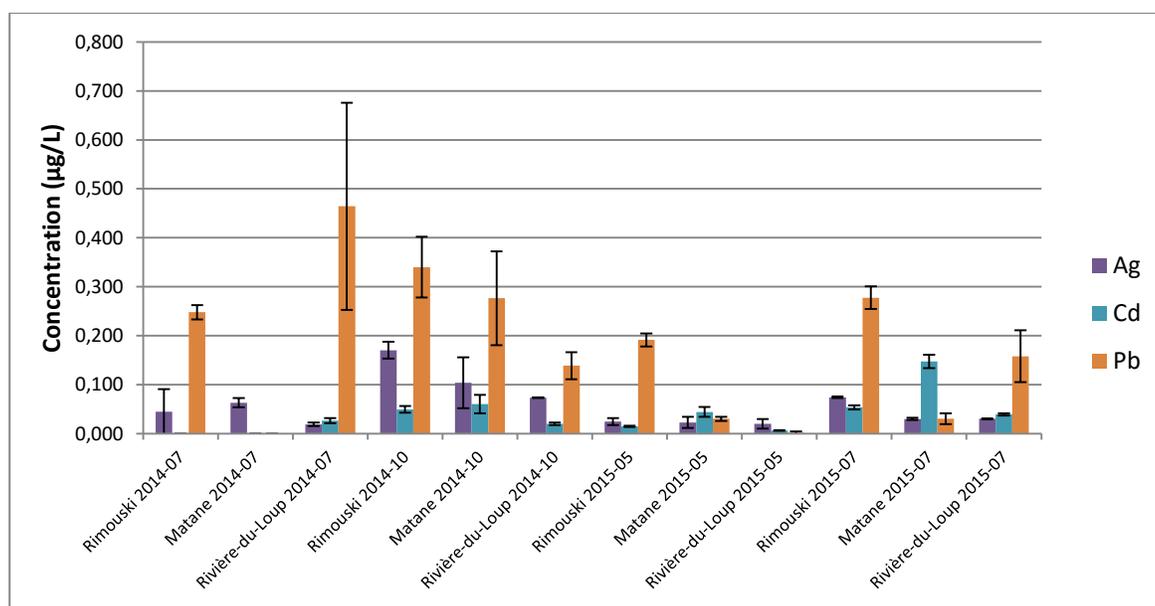


Figure 41: Comparatif des éléments entre les trois sites à l'étude, concentrations inférieures à 1 µg/L.

D'un site à l'autre, les cations majeurs (Figure 38) suivent des tendances similaires. Comme mentionné lors de l'analyse des cycles annuels, la concentration des cations majeurs a subi une augmentation en 2014 qui n'a pas été répétée en 2015. Il est important de rappeler que les échantillonnages de 2014 sont en juillet et en octobre, tandis que les échantillonnages de 2015 sont en mai et en juillet. La tendance totale du deuxième cycle annuel complet n'a pas été évaluée.

Une grande partie des éléments suivent la même tendance à l'augmentation dans un cycle annuel (Rb, B, Ba, Co, Ni, Cd). Tel que mentionné, les interactions avec la matière organique expliqueraient cette tendance. Une grande variabilité inter-LET est démontrée par les figures 39, 40 et 41. Les paramètres physiques (superficie du dépôt, âge du dépôt, type de déchets, taille du bassin de rétention) peuvent expliquer la variabilité des différents éléments. Excepté les éléments mentionnés précédemment, aucune corrélation claire n'est discernée entre la concentration des autres éléments présentés dans les figures 39, 40 et 41 et le moment de l'échantillonnage. Par le nombre de données trop faible en Luminotox, il est également impossible d'identifier un lien clair entre la toxicité et la concentration des différents éléments.

4.5.10 Le modèle du ligand biotique (BLM) : un aperçu des implications de la toxicité du lixiviat.

Les effets de toxicité des métaux sont prédits par le modèle du ligand biotique (Campbell et al. 2000, Pelletier *et al.* 2004): Celui-ci s'applique aux organismes qui assimilent principalement la fraction dissoute d'une eau naturelle (p. ex. : plantes supérieures, espèces pélagiques). Ce modèle tient compte de la compétitivité entre les différents ions pour se lier aux différents ligands cellulaires présents au niveau des membranes cellulaires : paroi cellulaire, canaux de transport protéiques. Ce modèle, déterminé par les expériences menées à l'aide de solutions artificielles ou solutions naturelles filtrées, indique que la matière organique dissoute diminue la concentration en ions métalliques libres pouvant se lier aux complexes cellulaires, ce qui diminue les effets toxiques des métaux.

Par contre, dans le cas d'études menées à l'aide d'eaux naturelles donc en présence de matière organique dissoute, les implications de celles-ci sur la toxicité des métaux n'est pas consensuelle. De manière générale, la matière organique dissoute diminue la biodisponibilité d'un contaminant métallique.

Certaines études rapportent cependant la formation de complexes lipophiles liés aux éléments métalliques qui permettent le passage direct du métal lié à travers la membrane cellulaire. Il est rapporté par Pelletier *et al.* (2004) que « les concentrations de ligand nécessaires pour provoquer cette biodisponibilité accrue sont généralement supérieures à celles susceptibles d'être trouvées dans les eaux naturelles. ». Il est important de rappeler que les concentrations en matière organique dans le lixiviat dépassent largement les concentrations en matière organique d'une eau estuarienne ou une eau marine.

BLM et le modèle de l'ion libre prédisant que la toxicité d'un métal est proportionnelle avec sa concentration en solution, il est nécessaire d'effectuer des mesures sur la concentration réellement dissoute des éléments en retirant la matière organique. Il sera nécessaire de déterminer si l'augmentation de la concentration des métaux dans la fraction dissoute via la complexation par la matière organique est un facteur de toxicité prédominant par rapport à la diminution de la perméabilité des ions par les ligands prévue par le modèle BLM.

4.6 CONCLUSION

L'analyse de la fraction dissoute des lixiviats a permis d'obtenir des tendances à l'augmentation pour différents éléments (Ag, As, B, Cd, Cr, Co, Ni, alcalino-terreux) sur un cycle annuel complet. Il a été possible de remarquer une corrélation entre les métaux et la matière organique dissoute pour deux des trois sites d'enfouissement.

Pour les lixiviats de Rimouski, seuls certains contaminants inorganiques retrouvés dans le lixiviat sont identifiables comme ayant une concentration significativement plus élevée que le milieu récepteur (Mn, Co et Ba en tout temps, parfois une source de Zn et de

Cd). La comparaison entre les concentrations de ces éléments et les concentrations recommandées par le MDDEFP (2015) où les concentrations retrouvées dans le milieu récepteur indiquent que la fraction dissoute du lixiviat sans traitement est une source pour ces éléments traces. Les impacts sur le milieu estuarien sont à déterminer en tenant compte des phénomènes physiques rattachés aux rejets de lixiviat et à l'efficacité du traitement.

Plusieurs méthodes de traitement des lixiviats sont possibles. L'une d'elles est l'application du traitement des eaux usées municipales qui consiste seulement à retirer la fraction particulaire par l'emploi de flocculants et par l'oxygénation. L'efficacité de ce traitement sur la matière organique dissoute devra être investiguée pour déterminer si les métaux traces s'y liant se retrouvent en totalité dans le milieu récepteur. La teneur en matière organique dissoute dans les normes de rejet de lixiviats ne doit pas être négligée. Des normes de DCO et un suivi de la matière organique dissoute par fluorimétrie permettraient d'identifier efficacement les eaux de lixiviation problématiques.

La toxicité des métaux est modifiée par la spéciation de ceux-ci. Pour déterminer la spéciation des métaux complexés par la matière organique dissoute, le développement d'une technique en LC-ICP-MS serait nécessaire. Une telle méthode permettrait de déterminer les concentrations d'ions libres et les concentrations des ions complexés par différents ligands organiques. La question des différents types de ligands organiques devra également être abordée dans de futurs projets de recherche sur le lixiviat.

La potentialité d'un effet de toxicité sur le milieu estuarien est démontrée par les analyses Luminotox effectuées en 2014. Le lixiviat possède une toxicité corrélée avec les éléments métalliques traces. Pour la fraction dissoute, ce type de contaminants semble donc être le plus important quand à sa pondération dans un éventuel sous-indice de toxicité. L'augmentation des concentrations d'éléments métalliques traces en fin de cycle annuel indique que les efforts de traitements des lixiviats devraient être augmentés en automne pour éviter tout effet toxique d'un rejet de lixiviats en milieu estuarien.

Cette étude portait sur la fraction dissoute des lixiviats étant donné que cette fraction est la partie la plus susceptible de passer à travers le traitement des eaux et rejoindre le milieu récepteur. Cependant, pour la création d'un indice de toxicité global des lixiviats, l'analyse de la phase particulaire est à envisager. La sorption des contaminants métalliques dans les lixiviats est un phénomène déjà rapporté par d'autres études (Matura *et al.* 2010). Lors d'un déversement d'urgence ou d'un débordement, les particules ne sont pas retirées du lixiviat. Pour déterminer la teneur en contaminants métalliques associés aux particules, il serait nécessaire d'inclure la fraction particulaire par une digestion acide précédant une analyse en ICP-MS.

CONCLUSION GÉNÉRALE

5.1 RETOUR SUR LES OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE

Tout d'abord, le premier objectif du projet était l'analyse quantitative de la teneur en composés organiques et inorganiques. Il était prévu que le type de contaminants retrouvés variait en fonction de l'âge du site et des déchets accueillis par le site. L'analyse continue des contaminants organiques et inorganiques ont permis d'observer des différences marquées entre les différents sites, ce qui appuie l'hypothèse de départ. Ceci implique qu'un indice de toxicité doit être applicable à une grande variété de sites avec des caractéristiques disparates. L'analyse de la matière organique a également permis d'identifier des tendances annuelles entre celle-ci, la teneur en contaminants et la toxicité globale de la fraction dissoute. Ceci indique que les efforts de traitement des lixiviats devraient être modulés pour favoriser la floculation des matières organiques surtout en fin d'année. La stabilisation des contaminants en phase dissoute par la matière organique est à analyser d'avantage. Deux scénarios sont envisageables pour un déversement en milieu côtier : Il est possible que la matière organique colloïdale précipite dès son entrée en eau salée, entraînant une contamination locale des sédiments par les métaux complexés par la matière organique dissoute. Aussi, il est possible que le maintien en solution et l'export des contaminants jusqu'à une zone où les courants sont moins actifs soit le phénomène majeur. Il est nécessaire d'analyser le milieu récepteur pour vérifier lequel des deux phénomènes est prépondérant.

Le deuxième objectif du projet de recherche était l'analyse de la corrélation entre la teneur de différentes classes de composés avec l'inhibition de la photosynthèse des thylakoïdes (Luminotox®) et d'une micro-algue marine (*Dunaliella tertiolecta*). L'hypothèse était que la présence de contaminants induit un stress sur les thylakoïdes, ce qui contribue à diminuer l'activité photosynthétique. De plus, les contaminants de la fraction dissoute des lixiviats

devaient causer une réponse de la micro-algue marine *Dunaliella tertiolecta* pour le biotest Luminotox. Dans le cadre du partenariat, les principaux résultats obtenus concernent la méthode Luminotox-CEP et son adaptation à la fraction dissoute des lixiviats : Les effets toxiques des lixiviats ont été relevés sur les thylakoïdes d'épinards seulement. Le manque de connaissances des paramètres de conservation optimaux de la micro-algue marine *Dunaliella tertiolecta* ont nui à l'obtention d'une réponse significative aux lixiviats. Cependant, la micro-algue a bien répondu à un contrôle positif en début de projet, ce qui indique que le biotest sera applicable une fois que les paramètres de conservations seront au point.

Finalement, le troisième objectif du projet de recherche était l'analyse de la toxicité des lixiviats par un biotest sur le gammaré (*Gammarus Spp.*). L'hypothèse de travail indiquait que les résultats obtenus lors des tests de toxicité aigus sur les gammarés permettraient de valider le biotest d'inhibition de la photosynthèse comme substitut à l'évaluation du risque toxique de la fraction dissoute du lixiviat pour la faune marine. Les larves de l'espèce (*Pseudopleuronectes americanus*) à valeur commerciale initialement prévus dans le plan de recherche n'ont pu être obtenues pour effectuer le biotest. En cours de projet, la substitution avec l'espèce commune retrouvée dans le Saint-Laurent *Gammarus Sp.* à tout de même permis l'obtention de résultats de toxicité significatifs (mortalité de 50% des individus à 71,6% de lixiviats de Rimouski pour 96h d'exposition). Malgré une incertitude sur l'âge et le sexe des individus, l'utilisation de cette espèce comme bioindicatrice de toxicité permet la représentation adéquate du milieu récepteur.

5.2 CONCLUSIONS DU PROJET DE RECHERCHE

Le développement de la méthode d'extraction des composés a permis l'analyse de la fraction dissoute du lixiviat. Le développement de méthodes de séparation en chromatographie en phase gazeuse et en chromatographie liquide haute performance a permis l'identification de certains composés organiques : surfactants, acides gras,

hydrocarbures aromatiques polycycliques, alcanes. Mis à part un seul surfactant qui a dépassé une concentration de l'ordre du $\mu\text{g/L}$, les contaminants organiques en phase dissoute ne constituent pas une composante majeure pour la toxicité des lixiviats des trois sites à l'étude.

De plus, la méthode qualitative d'analyse de la matière organique dissoute par EEM a permis d'identifier les tendances annuelles des concentrations des matières humiques et des protéines. Les concentrations totales de matières humiques augmentent durant le cycle annuel. L'action de la matière organique comme agent de complexation pour des contaminants est documentée pour les eaux usées municipales et les eaux naturelles. Les contaminants métalliques ont été analysés pour les trois sites d'enfouissement pendant deux cycles annuels. Les corrélations directes entre la matière organique dissoute et certaines espèces métalliques ont été déterminées. Dans notre étude, certains contaminants métalliques en fraction dissoute dépassent les concentrations naturelles retrouvées pour l'estuaire du Saint-Laurent. Les rejets d'urgence sans traitement impliquent que le lixiviat devient une source ponctuelle de ces éléments. Les résultats de cette étude indiquent qu'un suivi plus régulier de ces paramètres serait souhaitable pour éviter toute contamination des milieux récepteurs.

Pendant cette étude, il a également été possible d'adapter un biotest rapide ciblant les eaux usées et potables (Luminotox) pour permettre une analyse de la toxicité de la fraction dissoute d'un lixiviat. Cette nouvelle méthode permettra d'utiliser un outil tel Luminotox pour l'analyse des lixiviats lors de déversements d'urgence ou de déversements accidentels. Cette méthode, en comparaison aux méthodes classiques d'exposition sur 96h, permet une réponse plus rapide. La méthode développée permet également une compréhension qualitative de la toxicité par le grand public et une comparaison entre les différents sites d'enfouissement. Les résultats indiquent que les lixiviats possèdent un potentiel d'impact pour le milieu récepteur. Les lixiviats possèdent un potentiel de toxicité supérieur en fin de cycle annuel. La toxicité sur Luminotox semble également corrélée aux concentrations de certains métaux.

La formation du lixiviat et son rejet en milieu côtier constitue donc un problème réel pour le milieu récepteur, du moins de manière locale. L'augmentation de la concentration des contaminants métalliques et de la matière organique pour un cycle annuel coïncide avec l'augmentation de l'effet toxique détecté par Luminotox en fin de cycle annuel. Les éléments inorganiques constituent vraisemblablement la cause majeure de la toxicité pour la fraction dissoute des lixiviats des trois sites à l'étude.

Les normes actuelles sont déterminées par les OER propres à chaque site de rejet ainsi qu'aux normes générales mentionnées au tableau 9 du chapitre 2. Les normes générales devraient comprendre la teneur en matière organique macromoléculaire, dont les substances humiques. Ces substances constituent un possible vecteur de contamination pour la faune d'un milieu récepteur et sont à inclure dans les paramètres à contrôler.

5.3 PERSPECTIVES POUR LE DEVELOPPEMENT D'UN INDICE DE TOXICITE

Même si les métaux sont reconnus comme le paramètre prépondérant dans l'indice de toxicité LPI (Kumar & Alappat, 2005) mentionné en introduction, celui-ci omet la matière organique dissoute, mettant en lumière les limites d'un indice créé par la pondération arbitraire des sous-indices. Tenant compte des conclusions de ce projet de recherche, les étapes menant à la formation d'un indice de toxicité basé sur des mesures empiriques sont mieux définies :

1) L'étude des différents effets toxiques causés par les contaminants identifiés dans ce projet au niveau cellulaire est à effectuer. Le développement d'un indice implique la compréhension des différents mécanismes moléculaires, soit du transport du contaminant dans l'organisme, des mécanismes de défense cellulaire, des potentielles cibles de ces contaminants dans les cellules ainsi que des possibles ions/composés compétiteurs pour les mêmes sites de liaisons. L'approche moléculaire permettra de tenir compte des effets antagonistes, synergiques et additifs des différents contaminants. À l'aide de biotests tel Luminotox, le test des comètes et d'autres tests *in-vitro*, l'étude de chacun des contaminants individuels mènera à l'obtention de constantes qui permettront de prédire la

proportion de contaminants réagissant avec les biomolécules qui forment l'organisme à partir de la concentration libre des ions et des contaminants. Cette approche permettra également de déterminer l'importance relative des différents contaminants dans le lixiviat en s'appuyant directement sur les liaisons chimiques formées par le contaminant. L'indice créé par cette méthode proviendra réellement d'observations empiriques et constituera un réel indice systématique de toxicité, tenant compte des effets létaux et sous-létaux. L'approche systématique des modélisations permettra à l'indice d'être appliqué non seulement sur les lixiviats, mais également sur tout contaminant ou mélange de contaminants.

2) L'étude de la dispersion des lixiviats lors d'un déversement en milieu estuarien sera à effectuer. Pour qu'un indice de toxicité soit applicable, les concentrations retrouvées dans le milieu récepteur au moment du rejet doivent être prises en compte. La mobilité des contaminants ou la stagnation de ceux-ci contribuent à modifier l'amplitude de l'effet toxique. La température plus élevée du lixiviat et les teneurs différentes en solides totaux dissous causent une différence de densité entre le milieu récepteur et le lixiviat, ce qui peut induire une diminution de l'efficacité de dilution. L'exportation de l'effet toxique des contaminants vers les fonds marins par l'agglomération de la matière organique par des phénomènes similaires aux neiges marines sont également des phénomènes à étudier.

3) L'étude approfondie sur la nature de la matière organique macromoléculaire dissoute contenue dans le lixiviat est à faire. Des études portant sur les concentrations retrouvées, sur le type de matière organique et sur les interactions entre celle-ci et les contaminants inorganiques et organiques sont à prévoir. Une approche possible serait la détermination des différents groupes fonctionnels présents pour quantifier quelles interactions ceux-ci ont avec les contaminants retrouvés dans le lixiviat. L'efficacité du traitement actuel des lixiviats doit également être vérifiée, principalement par rapport au retrait de la matière organique réfractaire. De plus, les impacts de la matière organique sur les effets toxiques du lixiviat devront être déterminés dans de futures recherches. Il sera nécessaire de déterminer

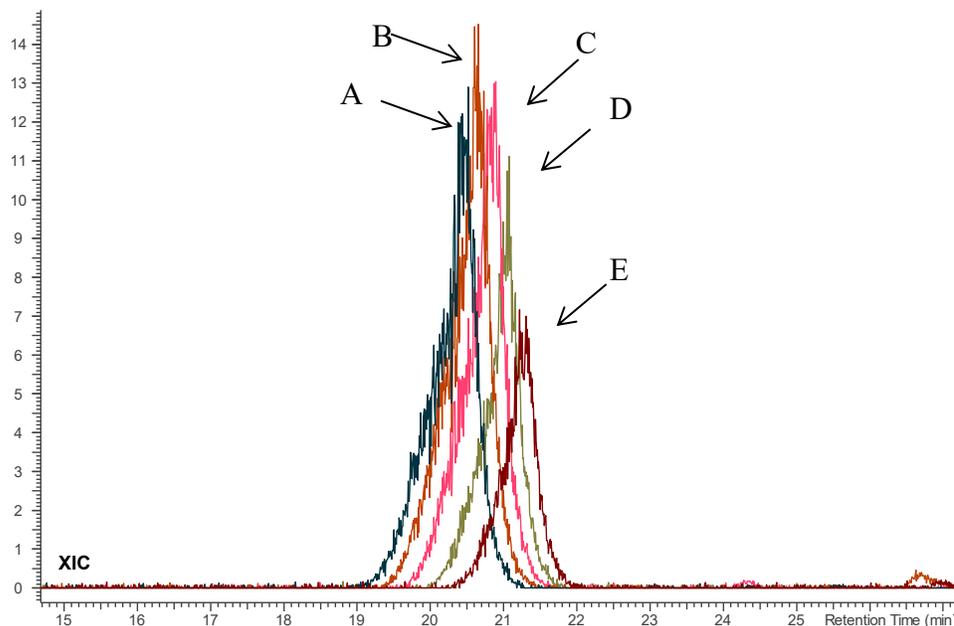
si les phénomènes de maintien en solution des contaminants prédominent les phénomènes de réduction de la perméabilité des contaminants au niveau cellulaire.

4) La mesure de la toxicité de la fraction particulaire du lixiviat est également à prévoir. Les connaissances que dégage la présente étude se rapportent exclusivement à la fraction dissoute du lixiviat. Pour le développement d'un indice général de la toxicité des lixiviats pour des eaux de lixiviation peu traitées ou brutes, l'analyse de la toxicité de la fraction particulaire est à accomplir. Ceci nécessitera le développement de nouvelles méthodes de traitement des échantillons pour y inclure la fraction particulaire. Des adaptations aux protocoles devront être envisagées pour éviter les effets d'interférence optique causées par les particules lors d'une prise de données par un système comme Luminotox. Des méthodes de désorption de contaminants devront être employées pour permettre l'analyse de ceux-ci.

ANNEXES

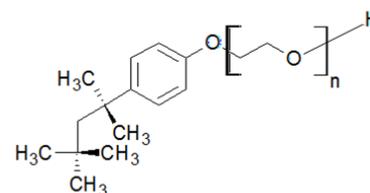
6.1 ANNEXE 1 : ANALYSE DE L'EXTRAIT PROPANOL, LIXIVIATS DU LET DE RIMOUSKI, JUN 2014

Chromatogramme en ionisation positive, appareil ESI-LC-MS LTQ Orbitrap.

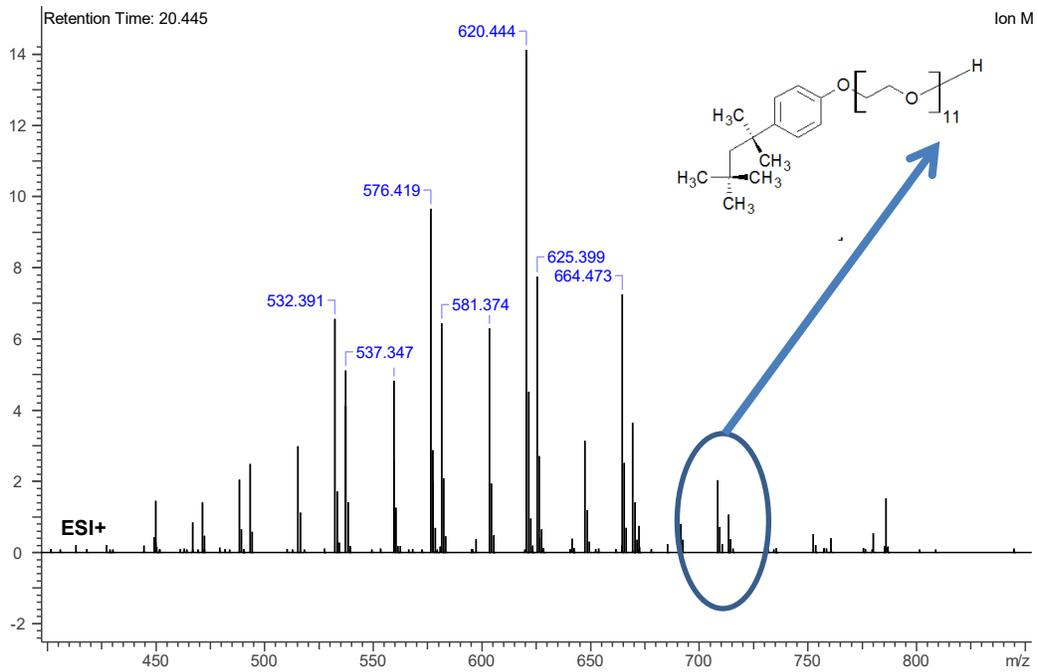


Patron de fragmentation de l'octylphenol polyethoxylate.

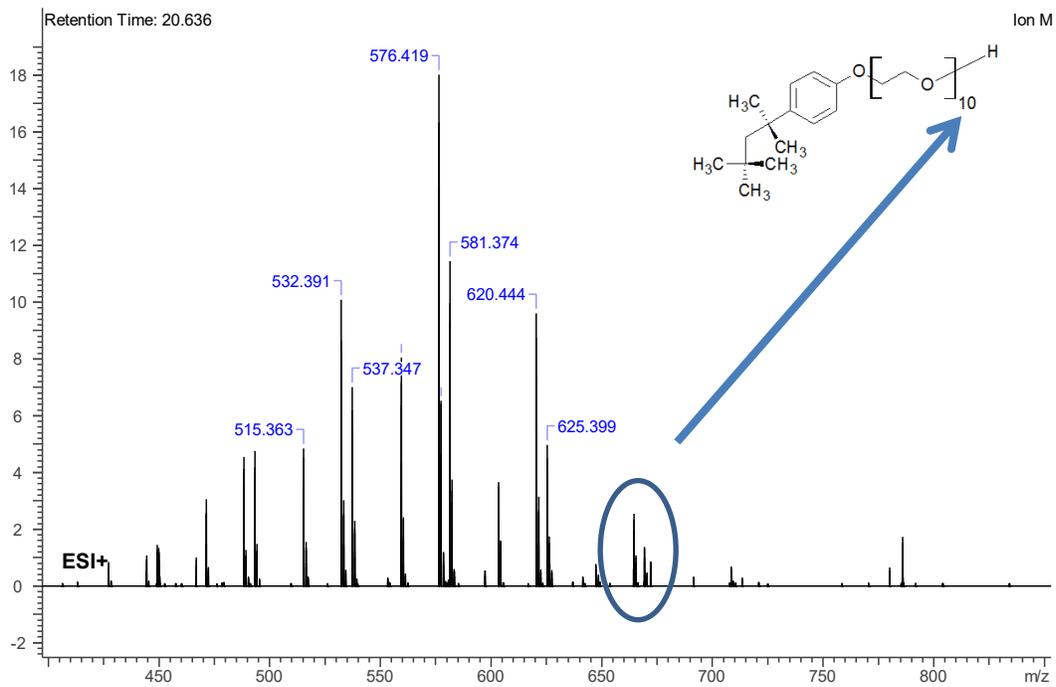
Nombre groupes ethoxylates	M+NH ₄ (m/z)	M (m/z)	M+Na (m/z)
10	664,5	645,4	669,4
9	620,4	601,4	625,4
8	576,4	557,4	581,4
7	532,4	513,4	537,4
6	488,4	469,3	493,4
5	444,3	425,3	449,4
4	400,3	381,3	405,4
3	356,3	337,2	361,4
2	312,3	293,2	317,4
1	268,2	249,2	273,4
0	224,2	205,2	229,4



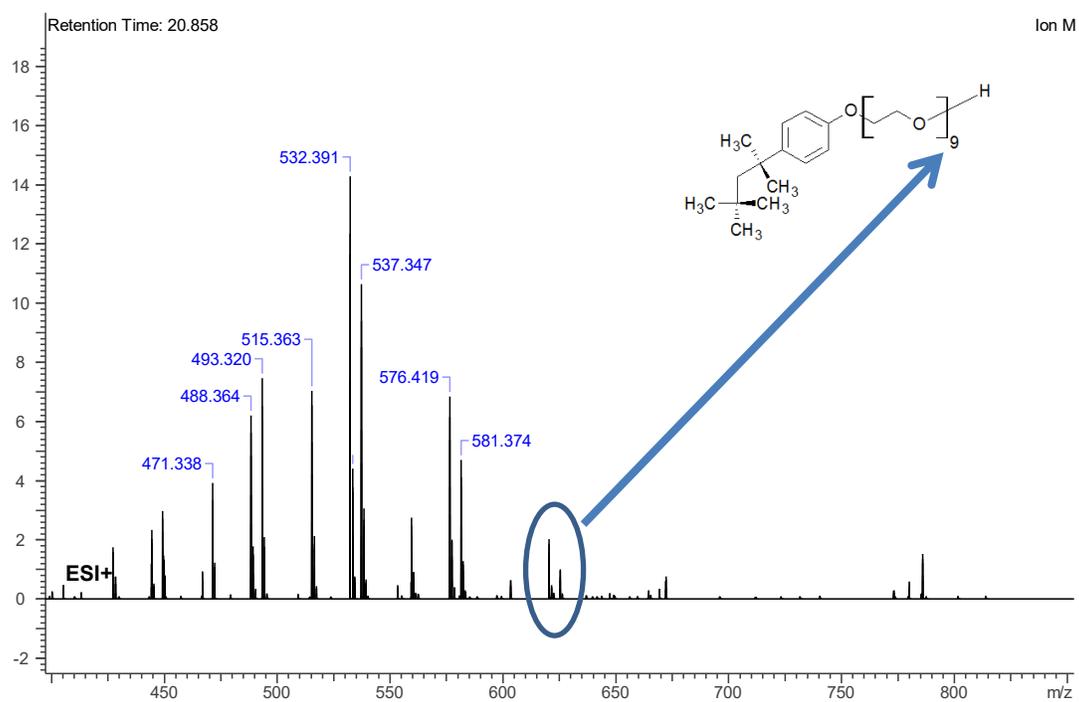
(A) Spectre de masse à Tr= 20.45 min



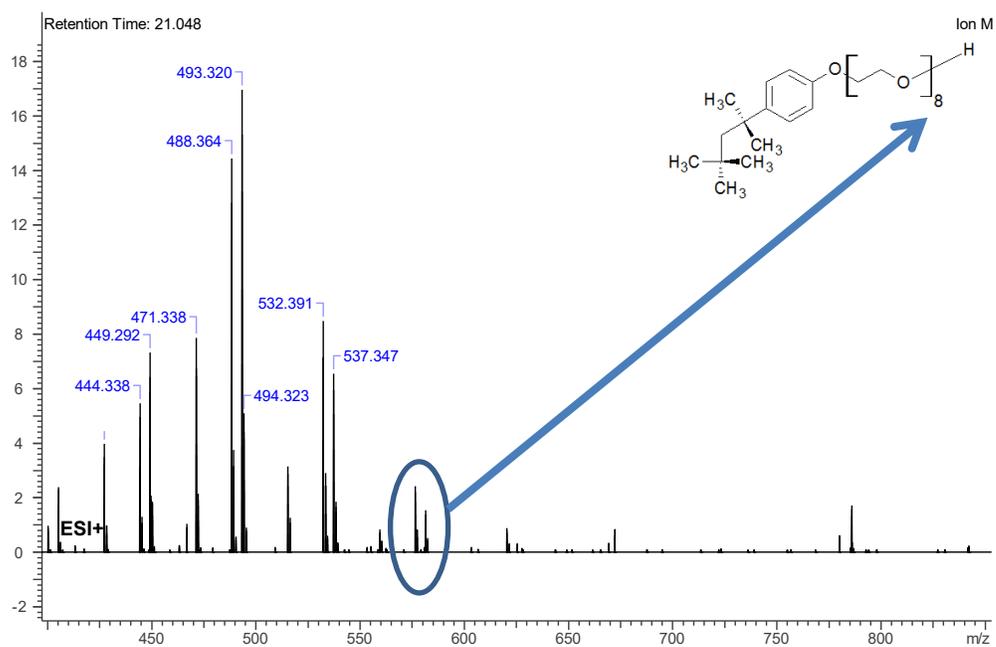
(B) Spectre de masse à Tr = 20.64 min



(C) Spectre de masse à Tr = 20.86 min



(D) Spectre de masse à Tr = 21.05 min



6.2 ANNEXE 2 : PARAMETRES DE LA METHODE DE SEPARATION EN GC.

Paramètres du GC Agilent technologies 6850 Series II Network GC System:

Colonne	Resteck RXI-5MS 5% Diphenyl. 95% dimethyl polysiloxane Longueur : 30m, Diamètre interne : 0,25 μ m				
Paramètres d'injection	Volume d'injection : 1 μ L, Température d'injection : 250°C				
Gaz porteur	Hélium. Débit : 62,9mL/min				
Température	Temps initial (min)	Temps final (min)	Température initiale	Δ Température	Température finale
	0	2	100°C	0°C/min	100°C
	2	15	100°C	+15°C/min	295°C
	15	25	295°C	0°C/min	295°C
	25	25,33	295°C	+15°C/min	300°C
	25,33	35,33	300°C	0°C/min	300°C

6.3 ANNEXE 3 : PARAMETRES DE LA METHODE DE SEPARATION EN LC.

Appareil LTQ Orbitrap Discovery, Thermoscientific
+ Système d'auto-injection Accela.

Colonne	Colonne Zorbac SB C-18. Diam. Interne : 2,1mm. Longueur : 75 mm. Particules : 3,5 µm				
Éluants	1) Isopropanol+ acide formique 0,01% 2) Eau Nanopure + acide formique 0,01%				
Débit	Constant : 0,125 mL/min				
Phase mobile	Temps initial (min)	Temps final (min)	Proportion éluants (%)		Note
			Éluant 1	Éluant 2	
	0	10	20%	80%	Plateau
	10	14	20% ↓ 40%	80% ↓ 60%	Changement de phase mobile.
	14	21	40% ↓ 60%	60% ↓ 40%	Changement de phase mobile.
	21	25	60% ↓ 100%	40% ↓ 0%	Changement de phase mobile.
	25	39	100%	0%	Plateau
	39	39,5	100% ↓ 20%	0% ↓ 80%	Post-run
	39,5	49,5	20%	80%	Post-run

6.4 ANNEXE 4 : STRUCTURES DES MOLECULES D'INTERET DETECTEES EN GC-MS

Tableau 14 : Structures des molécules d'intérêt détectées en GC-MS

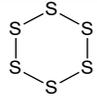
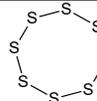
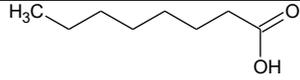
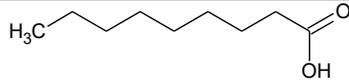
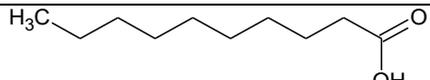
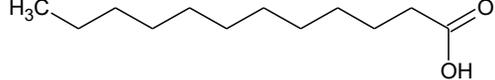
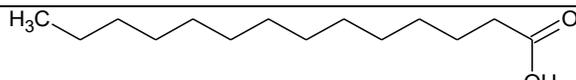
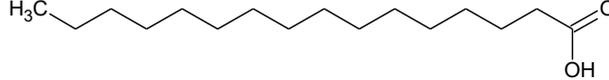
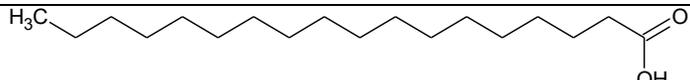
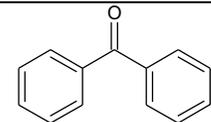
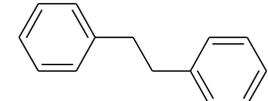
Composé	Structure
Sulfure cyclique S6	
Sulfure cyclique S8	
Acide octanoïque	
Acide nonanoïque	
Acide n-décanoïque	
Acide dodécanoïque	
Acide tétradécanoïque	
Acide hexadécanoïque	
Acide octadécanoïque	
Benzophénone	
Bibenzyle	

Tableau 13 (suite) : Structures des molécules d'intérêt détectées en GC-MS.

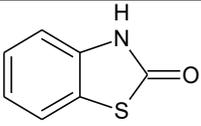
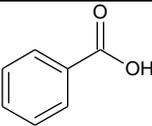
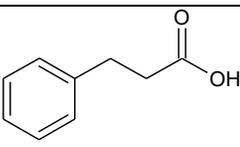
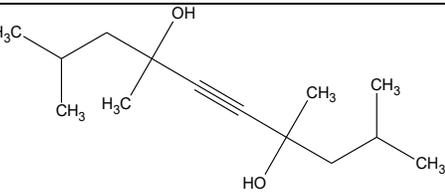
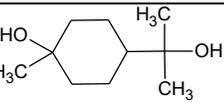
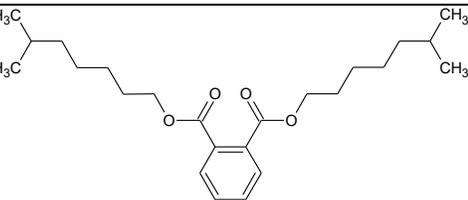
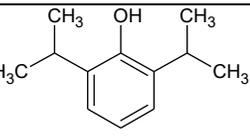
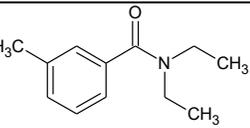
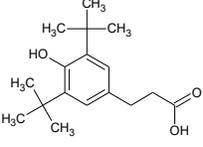
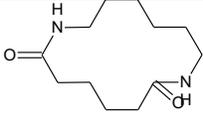
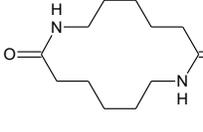
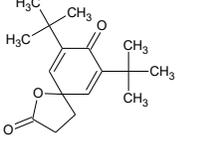
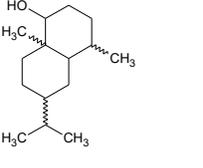
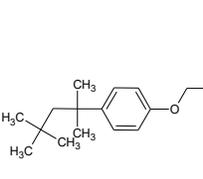
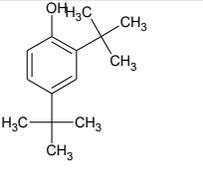
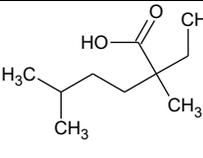
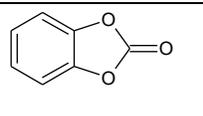
Composé	Structure
Benzothiazolone	
Acide benzoïque	
Acide benzopropanoïque	
Surfynol 104 (2,4,7,9-tetraméthyl-5-decyne-4,7-diol)	
Terpine (4-(2-hydroxypropan-2-yl)-1-méthylcyclohexan-1-ol)	
Corflex 880 (bis(6-méthylheptyl) benzene-1,2-dicarboxylate)	
Propofol (2,6-di(propan-2-yl)phenol)	
DEET (N,N-diéthyl-m-toluamide)	

Tableau 13 (suite) : Structures des molécules d'intérêt détectées en GC-MS.

Composé	Structure
Irganox 1310 acide (3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionique)	
1,8-diazacyclotétradécane-2,7-dione	
1,8-diazacyclotétradécane-2,9-dione	
7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5) déca-6,9-diène-2,8-dione	
4,8-diméthyl-6-(propan-2-yl) décahydronaphthalèn-1-ol	
11-(4-tert-octylphenoxy)-3,6,9-trioxaundécane-1-ol	
Prodox 146 (2,4-ditert-butylphénol)	
Wiltz-65 (acide 2-éthyl-2,5-diméthylhexanoïque)	
Anhydride phtalique (1,3-benzodioxol-2-one)	

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbasi, T., & Abbasi, S. A. (2012). *Water quality indices*. Elsevier, Oxford, 362p
- Andrews, W. J., Masoner, J. R., & Cozzarelli, I. M. (2012). Emerging contaminants at a closed and an operating landfill in Oklahoma. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 32(1), 120-130.
- Amahdar, L., Anouar, A., Ababou, B., Verschaeve, L., & Hilali, A. (2009). In vitro genotoxicity of Settat town landfill leachate, Morocco. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 60(2), 179-184.
- Ashraf, M. A., Yusoff, I., Yusof, M., & Alias, Y. (2013). Study of contaminant transport at an open-tipping waste disposal site. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(7), 4689-4710.
- Baderna, D., Maggioni, S., Boriani, E., Gemma, S., Molteni, M., Lombardo, A., ... & Benfenati, E. (2011). A combined approach to investigate the toxicity of an industrial landfill's leachate: chemical analyses, risk assessment and in vitro assays. *Environmental research*, 111(4), 603-613.
- Baker, A. (2001). Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science & Technology*, 35(5), 948-953.
- Baker, A. (2005). Fluorescence tracing of diffuse landfill leachate contamination in rivers. *Water, air, and soil pollution*, 163(1-4), 229-244.
- Barnes, K. K., Christenson, S. C., Kolpin, D. W., Focazio, M. J., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., ... & Barber, L. B. (2004). Pharmaceuticals and other organic waste water contaminants within a leachate plume downgradient of a municipal landfill. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 24(2), 119-126.
- Bellemare, F. & Boucher, N. (2005). Luminotox- outil de dépistage rapide de la toxicité. *Environnement Canada*, Montréal, 4p.
- Bellemare, F., Rouette, M. E., Lorrain, L., Perron, É., & Boucher, N. (2006). Combined use of photosynthetic enzyme complexes and microalgal photosynthetic systems for rapid screening of wastewater toxicity. *Environmental toxicology*, 21(5), 445-449.

- Billingsley, K. A., Backus, S. M., & Ward, O. P. (1999). Effect of surfactant solubilization on biodegradation of polychlorinated biphenyl congeners by *Pseudomonas* LB400. *Applied microbiology and biotechnology*, 52(2), 255-260.
- Bortolotto, T., Bertoldo, J. B., Da Silveira, F. Z., Defaveri, T. M., Silvano, J., & Pich, C. T. (2009). Evaluation of the toxic and genotoxic potential of landfill leachates using bioassays. *Environmental toxicology and pharmacology*, 28(2), 288-293.
- Bro, R. (1997). PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 38(2), 149-171.
- Butera, S., Christensen, T. H., & Astrup, T. F. (2014). Composition and leaching of construction and demolition waste: Inorganic elements and organic compounds. *Journal of hazardous materials*, 276, 302-311.
- Byrne, M., Oakes, D. J., Pollak, J. K., & Laginestra, E. (2008). Toxicity of landfill leachate to sea urchin development with a focus on ammonia. *Cell biology and toxicology*, 24(6), 503-512.
- Calace, N., Liberatori, A., Petronio, B. M., & Pietroletti, M. (2001). Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environmental pollution*, 113(3), 331-339.
- Cammack, W. K., Kalff, J., Prairie, Y. T., & Smith, E. M. (2004). Fluorescent dissolved organic matter in lakes: Relationships with heterotrophic metabolism. *Limnology and Oceanography*, 49(6), 2034-2045.
- Campbell, P. G., Errécalde, O., Fortin, C., Hiriart-Baer, V. P., & Vigneault, B. (2002). Metal bioavailability to phytoplankton—applicability of the biotic ligand model. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 133(1), 189-206.
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J. A., & Booksh, K. (2003). Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental science & technology*, 37(24), 5701-5710.
- Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Bjerg, P. L., Jensen, D. L., Christensen, J. B., Baun, A., ... & Heron, G. (2001). Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied geochemistry*, 16(7), 659-718.
- Clijsters, H., & Van Assche, F. (1985). Inhibition of photosynthesis by heavy metals. *Photosynthesis Research*, 7(1), 31-40.

Costanzo, S. D., Watkinson, A. J., Murby, E. J., Kolpin, D. W., & Sandstrom, M. W. (2007). Is there a risk associated with the insect repellent DEET (N, N-diethyl-m-toluamide) commonly found in aquatic environments?. *Science of the Total Environment*, 384(1), 214-220.

Creel, L. (2003). *Ripple effects: Population and coastal regions*, Population Reference Bureau. Washington, DC, P. 1-7.

Davidson, G. R., & Bassett, R. L. (1993). Application of boron isotopes for identifying contaminants such as fly ash leachate in groundwater. *Environmental science & technology*, 27(1), 172-176.

Davis, J. A. (1984). Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4), 679-691.

Del Giorgio, P. A., & Davis, J. (2002). Patterns in dissolved organic matter lability and consumption across aquatic ecosystems. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*. Academic Press, San Diego, CA, 399-424.

Dignac, M. F., Ginestet, P., Rybacki, D., Bruchet, A., Urbain, V., & Scribe, P. (2000). Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: nature of residual organic matter. *Water Research*, 34(17), 4185-4194.

Dong, W., Lin, X., Du, S., Zhang, Y., & Cui, L. (2015). Risk assessment of organic contamination in shallow groundwater around a leaching landfill site in Kaifeng, China. *Environmental Earth Sciences*, 74(3), 2749-2756.

Eggen, T., Moeder, M., & Arukwe, A. (2010). Municipal landfill leachates: a significant source for new and emerging pollutants. *Science of the Total Environment*, 408(21), 5147-5157.

Elliott, S., Lead, J. R., & Baker, A. (2006). Thermal quenching of fluorescence of freshwater, planktonic bacteria. *Analytica Chimica Acta*, 564(2), 219-225.

Ferguson, P. L., Iden, C. R., & Brownawell, B. J. (2001). Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary. *Environmental Science & Technology*, 35(12), 2428-2435.

Finney, D. J. (1952). *Statistical method in biological assay*. Charles Griffin & Company Limited, Londres, 684p.

Gélinas, G. (2014) Dépotoir de Gaspé: encore des ratés dans le traitement du «jus de poubelle», *Le Soleil* [URL : <http://www.lapresse.ca/le-soleil/actualites/environnement/201504/29/01-4865652-depotoir-de-gaspe-encore-des-rates-dans-le-traitement-du-jus-de-poubelle.php>]

Ghosh, A., Sáez, A. E., & Ela, W. (2006). Effect of pH, competitive anions and NOM on the leaching of arsenic from solid residuals. *Science of the Total Environment*, 363(1), 46-59.

Gidas, N. K., & Koutitonsky, V. G. (1996). Simulations expérimentale et numérique de la dispersion hydrodynamique d'un effluent pollué en milieu côtier estuarien. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 23(4), 820-837.

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. *Limnology and Oceanography*, 50(5), 1654-1666.

Gouvernement du Québec (2015) *Règlement sur les matières dangereuses : Loi sur la qualité de l'environnement (chapitre Q-2, a. 31, 46, 70.19, 115.27, 115.34 et 124.1)*

Gouvernement du Québec (2015), Règlement sur l'enfouissement et l'incinération de matières résiduelles, Loi sur la qualité de l'environnement, chapitre Q-2, r. 19 [en ligne, http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2R19.htm] (consulté le 29 Septembre 2015)

Harvey, D. (2000). *Modern analytical chemistry* (Vol. 798). New York: McGraw-Hill. P. 95-96.

Hennebert, P., Avellan, A., Yan, J., & Aguerre-Chariol, O. (2013). Experimental evidence of colloids and nanoparticles presence from 25 waste leachates. *Waste management*, 33(9), 1870-1881.

Hirose, K. (2007). Metal–organic matter interaction: ecological roles of ligands in oceanic DOM. *Applied Geochemistry*, 22(8), 1636-1645.

Hoornweg, D., & Bhada-Tata, P. (2012). What a waste: a global review of solid waste management. World Bank, Washington, 98 p.

Hopkinson, C. S., Buffam, I., Hobbie, J., Vallino, J., Perdue, M., Eversmeyer, B., ... & Foreman, K. (1998). Terrestrial inputs of organic matter to coastal ecosystems: An intercomparison of chemical characteristics and bioavailability. *Biogeochemistry*, 43(3), 211-234.

Huset, C. A., Barlaz, M. A., Barofsky, D. F., & Field, J. A. (2011). Quantitative determination of fluorochemicals in municipal landfill leachates. *Chemosphere*, 82(10), 1380-1386.

Jernberg, J., Pellinen, J., & Rantalainen, A. L. (2013). Qualitative nontarget analysis of landfill leachate using gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Talanta*, 103, 384-391.

Jones, M. N., & Bryan, N. D. (1998). Colloidal properties of humic substances. *Advances in colloid and interface science*, 78(1), 1-48.

Jørgensen, B. B. (1990). A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments. *Science*, 249(4965), 152-154.

Juneau, N.; Chatagnier, H.; Tapin, L.; Roberge, R. (2004) Rapport d'analyse environnementale Projet d'agrandissement du lieu d'enfouissement sanitaire de Rimouski par la Ville de Rimouski. *Ministère de l'Environnement Direction des évaluations environnementales*

Kalcíková, G., Vávrová, M., Zagorc-Koncan, J., & Zgajnar Gotvajn, A. (2011). Seasonal variations in municipal landfill leachate quality. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 22(5), 612-619.

Kalmykova, Y., Björklund, K., Strömvall, A. M., & Blom, L. (2013). Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachates and stormwater. *Water research*, 47(3), 1317-1328.

Kang, K. H., Shin, H. S., & Park, H. (2002). Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water research*, 36(16), 4023-4032.

Kawai, M., Purwanti, I. F., Nagao, N., Slamet, A., Hermana, J., & Toda, T. (2012). Seasonal variation in chemical properties and degradability by anaerobic digestion of landfill leachate at Benowo in Surabaya, Indonesia. *Journal of environmental management*, 110, 267-275.

Kjeldsen, P., Barlaz, M. A., Rooker, A. P., Baun, A., Ledin, A., & Christensen, T. H. (2002). Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 32(4), 297-336.

Krachler, R., Jirsa, F., & Ayromlou, S. (2005). Factors influencing the dissolved iron input by river water to the open ocean. *Biogeosciences*, 2(4), 311-315.

Kulikowska, D., & Klimiuk, E. (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99(13), 5981-5985.

Kumar, D., & Alappat, B. J. (2003, October). A technique to quantify landfill leachate pollution. In *Proc., 9th International Waste Management Landfill Symposium, Cagliari, Italy, Paper* (Vol. 400).

Kumar, D., & Alappat, B. J. (2005). Evaluating leachate contamination potential of landfill sites using leachate pollution index. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 7(3), 190-197.

Lezoma (2015), Rapport annuel d'exploitation 2014 – Lieu d'enfouissement technique de Ragueneau. 30 pages et 8 annexes.

Li, G., Sang, N., Guo, D. (2006). Oxidative damage induced in hearts, kidneys and spleens of mice by landfill leachate. *Chemosphere* 65, 1058-1063.

Ludwig, W., Amiotte Suchet, P., & Probst, J. L. (1996). River discharges of carbon to the world's oceans: determining local inputs of alkalinity and of dissolved and particulate organic carbon. *Sciences de la terre et des planètes (Comptes rendus de l'Académie des sciences)*, 323, 1007-1014.

Matura, M., Ettler, V., Ježek, J., Mihaljevič, M., Šebek, O., Sýkora, V., & Klementová, M. (2010). Association of trace elements with colloidal fractions in leachates from closed and active municipal solid waste landfills. *Journal of hazardous materials*, 183(1), 541-548.

Martinez, E., Vélez, S. M., Mayo, M., & Sastre, M. P. (2016). Acute toxicity assessment of N, N-diethyl-m-toluamide (DEET) on the oxygen flux of the dinoflagellate *Gymnodinium instriatum*. *Ecotoxicology*, 25(1), 248-252.

Matejczyk, M., Płaza, G. A., Nałęcz-Jawecki, G., Ulfig, K., & Markowska-Szczupak, A. (2011). Estimation of the environmental risk posed by landfills using chemical, microbiological and ecotoxicological testing of leachates. *Chemosphere*, 82(7), 1017-1023.

Mercer, T. G., & Frostick, L. E. (2012). Leaching characteristics of CCA-treated wood waste: a UK study. *Science of the Total Environment*, 427, 165-174.

Ministère du Développement durable, de l'Environnement de la Faune et des Parcs (MDDEFP), (2013). Critères de qualité de l'eau de surface, 3e édition, Québec, *Direction du suivi de l'état de l'environnement*, ISBN 978-2-550-68533-3 (PDF), 510p. et 16 annexes.

Ministère du Développement durable, de l'Environnement de la Faune et des Parcs (MDDEFP) (2015), Fichier de calcul des critères de qualité de l'eau de surface pour les métaux [en ligne] : http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/EAU/criteres_eau/index.asp. Consulté le 1^{er} mars 2016

Musson, S. E., & Townsend, T. G. (2009). Pharmaceutical compound content of municipal solid waste. *Journal of hazardous materials*, 162(2), 730-735.

Nordberg, G., Fowler, B., Nordberg, M., & Friberg, L. F. (2007). Handbook on the Toxicity of Metals. *Elsevier, Amsterdam*, 743-758.

Öman, C., & Hynning, P. Å. (1993). Identification of organic compounds in municipal landfill leachates. *Environmental Pollution*, 80(3), 265-271.

Öman, C. B., & Junestedt, C. (2008). Chemical characterization of landfill leachates—400 parameters and compounds. *Waste management*, 28(10), 1876-1891.

Ozkaya, B., Demir, A., & Bilgili, M. S. (2006). Soluble substrate concentrations in leachate from field scale MSW test cells. *Journal of hazardous materials*, 134(1), 19-26.

Pelletier, E., Campbell, P. G., & Denizeau, F. (Eds.). (2004). *Écotoxicologie moléculaire: Principes fondamentaux et perspectives de développement*. PUQ.

Pérez, K. F. B., Charlatchka, R., & Féraud, J. F. (2013). Assessment of the LuminoTox leachate phase assay as a complement to the LuminoTox solid phase assay: Effect of fine particles in natural sediments. *Chemosphere*, 90(3), 1310-1315.

Ratte, H. T. (1999). Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1), 89-108.

Recyc-Québec (2014). Bilan 2012 de la gestion des matières résiduelles au Québec, Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 32 p.

Saulnier, I., & Mucci, A. (2000). Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry*, 15(2), 191-210.

Schwartz, M. L., Curtis, P. J., & Playle, R. C. (2004). Influence of natural organic matter source on acute copper, lead, and cadmium toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental toxicology and chemistry*, 23(12), 2889-2899.

Schwarzbauer, J., Heim, S., Brinker, S., & Littke, R. (2002). Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill. *Water Research*, 36(9), 2275-2287.

Sedeño-Díaz, J. E., & López-López, E. (2007). Water quality in the Río Lerma, Mexico: an overview of the last quarter of the twentieth century. *Water Resources Management*, 21(10), 1797-1812.

Seo, J., Lee, Y. G., Kim, S. D., Cha, C. J., Ahn, J. H., & Hur, H. G. (2005). Biodegradation of the insecticide N, N-diethyl-m-toluamide by fungi: identification and toxicity of metabolites. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 48(3), 323-328.

Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., & Avudainayagam, S. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment international*, 31(5), 739-753.

Shouliang, H., Beidou, X., Haichan, Y. U., Liansheng, H. E., Shilei, F. A. N., & Hongliang, L. I. U. (2008). Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. *Journal of Environmental Sciences*, 20(4), 492-498.

Skoog D.A., West D. M. , Holler F.J. , Crouch S.R. (2012) *Chimie analytique*, Bruxelles, Belgique, Groupe de Boeck, 168-169

Slack, R. J., Gronow, J. R., & Voulvoulis, N. (2005). Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate. *Science of the total environment*, 337(1), 119-137.

Sormunen, K., Ettala, M., & Rintala, J. (2008). Internal leachate quality in a municipal solid waste landfill: Vertical, horizontal and temporal variation and impacts of leachate recirculation. *Journal of hazardous materials*, 160(2), 601-607.

Statistique Canada. 2012. Bas-Saint-Laurent, Québec (Code 2415) (tableau). Profil du recensement, Recensement de 2011, produit n° 98-316-XWF au catalogue de Statistique Canada. Ottawa. Diffusé le 24 octobre 2012. <http://www12.statcan.gc.ca/census-recensement/2011/dp-pd/prof/index.cfm?Lang=F> (site consulté le 14 août 2015).

Steudel, R. (1994). Sulfur: organic polysulfanes. *Encyclopedia of inorganic chemistry*.

Sun, L., Perdue, E. M., Meyer, J. L., & Weis, J. (1997). Use of elemental composition to predict bioavailability of dissolved organic matter in a Georgia river. *Limnology and Oceanography*, 42(4), 714-721.

Tipping, E. (1998). Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic geochemistry*, 4(1), 3-47.

Tsarpali, V., & Dailianis, S. (2012). Investigation of landfill leachate toxic potency: An integrated approach with the use of stress indices in tissues of mussels. *Aquatic toxicology*, 124, 58-65.

U.S. Environmental Protection Agency, (1998). Reregistration eligibility decision (RED) DEET. EPA738-R-98-010.

U.S. Environmental Protection Agency, (2005) Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria - Nonylphenol – Final

U.S. Environmental Protection Agency (2007) Screening-level hazard characterization of high production volume chemicals Tetrakis-(methylene-(3,5-di-tertbutyl-4-hydrocinnamate) methane (IRGANOX 1010, CAS No. 6683-19-8).

U.S. Geological Survey, (2015), Mineral commodity summaries 2015: *U.S. Geological Survey*, 196 p., <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.

Vega-Morales, T., Sosa-Ferrera, Z., & Santana-Rodríguez, J. J. (2010). Determination of alkylphenol polyethoxylates, bisphenol-A, 17 α -ethynylestradiol and 17 β -estradiol and its metabolites in sewage samples by SPE and LC/MS/MS. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1), 701-711.

Vincze, K., Gehring, M., & Braunbeck, T. (2014). (Eco) toxicological effects of 2, 4, 7, 9-tetramethyl-5-decyne-4, 7-diol (TMDD) in zebrafish (*Danio rerio*) and permanent fish cell cultures. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(13), 8233-8241.

White, S., Anandraj, A., & Trois, C. (2013). The effect of landfill leachate on hydrogen production in *Chlamydomonas reinhardtii* as monitored by PAM Fluorometry. *international journal of hydrogen energy*, 38(33), 14214-14222.

Yan, H., Cousins, I. T., Zhang, C., & Zhou, Q. (2015). Perfluoroalkyl acids in municipal landfill leachates from China: Occurrence, fate during leachate treatment and potential impact on groundwater. *Science of The Total Environment*, 524, 23-31.

Yoshinaga, J., Kida, A., & Nakasugi, O. (2001). Statistical approach for the source identification of boron in leachates from industrial landfills. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 3(1), 60-65.