

Présence et devenir d'absorbants ultraviolets et d'antioxydants industriels dans le fleuve Saint-Laurent

Mémoire présenté
dans le cadre du programme de maîtrise en océanographie
pour l'obtention du grade de maître en sciences

PAR
© **Abigaëlle Dalpé Castilloux**

[16 mai 2022]

Composition du jury :

Richard St-Louis, président du jury, UQAR

Zhe Lu, directeur de recherche, UQAR-ISMER

Youssef Djibril Soubaneh, codirecteur de recherche, UQAR

Valérie Langlois, examinatrice externe, INRS-ETE

Dépôt initial le [15 décembre 2021]

Dépôt final le [16 mai 2022]

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 toutes ces femmes scientifiques et pour toi
majestueux fleuve Saint-Laurent*

« On protège ce qu'on aime et on aime ce
qu'on connaît ». -Jacques Cousteau

Remerciements

Je remercie mon directeur de recherche le professeur Zhe Lu, pour ce projet inspirant, sa patience à mon égard, la confiance et le partage de son savoir. J'ai énormément appris auprès de vous et c'est une fierté d'avoir passé par votre groupe de recherche. J'en ressors grandi. Vous m'avez permis de prendre confiance en mes moyens et de devenir une scientifique. Je remercie mon codirecteur le professeur Youssouf Djibril Soubaneh pour ses conseils, son optimisme et les belles opportunités de terrain. Ce fut un plaisir d'avoir évolué à vos côtés. J'ai également une pensée spéciale pour tous ces professeur.es qui ont cru en moi et fait de moi la scientifique que je suis aujourd'hui. Je salue donc le professeur Richard Saint-Louis pour avoir été une inspiration et un modèle tout au long de mon parcours universitaire.

Je remercie tous mes coéquipiers et partenaires du programme d'océanographie. Un merci spécial va à ces étudiants formidables qui m'ont aidée et supportée pendant ce projet, alors merci à Romy Léger-Daigle, Jérôme Lemelin, Xavier Chartrand et Théau Leclercq pour toutes les « djés » qui ont été d'une grande aide. Je remercie également ma famille pour le soutien moral ainsi que les encouragements. Je suis choyée de vous avoir auprès de moi. Une pensée particulière revient à mon amoureux Olivier Lavoie pour son écoute et sa patience. Merci à tous d'avoir été un support moral, social et une source de motivation.

Je tiens finalement à remercier tous les organismes qui ont rendu ce projet possible grâce à leur financement, soit le Fonds de recherche du Québec- Nature et Technologie (FRQNT), le regroupement des écotoxicologues du Québec (ÉcotoQ), l'institut des sciences de la mer à l'Université du Québec à Rimouski (ISMER-UQAR) et le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie au Canada (CRSNG). Je remercie les partenaires du projet à environnement Canada pour leur aide et leur conseil. Je remercie également l'auxiliaire de recherche Mathieu Babin pour son aide, sa patience et pour toute la confiance démontré tout au long de ma formation. Je remercie également tous les techniciens qui m'ont aidé.

Résumé

Les absorbants ultraviolets (UVAs) et les antioxydants industriels (IAs) sont des contaminants émergents préoccupants. Dans cette étude, la distribution et la répartition, des UVAs et des IAs dans les eaux de surface, les sédiments et les différents tissus de deux espèces de poisson, soit l'esturgeon jaune (*Acipenser fulvescens*) - un omnivore benthique - et le grand brochet (*Esox lucius*) - un piscivore pélagique - du fleuve Saint-Laurent (SLR), Québec, Canada ont été étudiées. Les résultats indiquent que le 2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone (BHTQ), un produit de transformation des antioxydants phénoliques synthétiques, est le contaminant dominant dans les eaux de surface, avec des concentrations médianes de 43, 15 et 123 ng/L pour les trois sites d'échantillonnages. Les comparaisons spatiales ont été réalisées et des niveaux plus élevés de différents UVAs, BHTQ et diphénylamine dans les eaux de surface recueillies en aval de Longueuil et de Montréal par rapport au site en amont, suggérant l'influence des activités urbaines sur la contamination de ces contaminants émergents dans le SLR. Les coefficients de partage sédiment-eau normalisés par rapport au carbone organique sur le terrain (log K_{oc}) des composés cibles détectables sont généralement plus élevés (4,4-6,2) que les résultats de modélisation (2,8-5,4) du programme d'estimation du devenir environnemental (EPI) (Estimation Programs Interface). Ce résultat indique que la modélisation actuelle du devenir environnemental de ces produits chimiques peut sous-estimer leur distribution dans les sédiments. Des profils de contamination différents ont été trouvés chez l'esturgeon jaune et le grand brochet, ce qui suggère une différence entre les voies d'absorptions et d'élimination deux espèces. Les facteurs de bioaccumulation (BAF) sur le terrain pour les contaminants fréquemment détectés (log BAF 1.5-4.2) sont généralement comparables ou inférieurs aux résultats de la modélisation de l'EPI (1.4-5.0), ce qui indique que certains de ces contaminants peuvent être moins bioaccumulables que prévu.

Mots clés : Absorbants UVs, antioxydants industriels, fleuve Saint-Laurent, Distribution, Devenir, Bioaccumulation

Abstract

UV absorbents (UVAs) and industrial antioxidants (IAs) are contaminants of emerging concern. However, the occurrence and fate of these contaminants, which are key factors affecting their toxicities, are poorly understood. In this study, we investigated the distribution and partitioning of UVAs and IAs in surface water, sediment, and various tissues of two fish species, the lake sturgeon (*Acipenser fulvescens*) a benthic omnivore and the northern pike (*Esox lucius*) a pelagic piscivore, from the St. Lawrence River (SLR), Quebec, Canada. Results indicated that, 2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone (BHTQ), a transformation product of synthetic phenolic antioxidants, was the dominant contaminant in surface water, with median concentrations of 43, 15, and 123 ng/L for three sampling sites, respectively. Spatial comparisons were characterized by higher levels of various UVAs, BHTQ and diphenylamine in surface water collected downstream of a major city compared to the upstream site, suggesting the influence of the urban activities on the contamination of these emerging contaminants in the SLR. The SLR field-based organic carbon normalized sediment–water partition coefficients ($\log K_{oc}$) of detectable target compounds were generally greater (4.4-6.2) than the modeling results (2.8-5.4) from Estimation Programs Interface (EPI) Suite, indicating that the current modeling of the environmental fate of these chemicals may underestimate their distribution in the sediment. Different contamination profiles were found in lake sturgeon and northern pike, implying the differences in the uptake and elimination of these contaminants between two species. The field-based bioaccumulation factors (BAF) for those frequently detected contaminants (\log BAF 1.5-4.2) were generally comparable or lower than the EPI modeling results (1.4-5.0), indicating that some of these contaminants may be less bioaccumulative than previously expected.

Key Words: UV absorbents, industrial antioxidants, St. Lawrence River, Distribution, Partitioning, Bioaccumulation

Table des matières

Remerciements	6
Résumé	7
Abstract.....	8
Table des matières.....	9
Liste des tableaux.....	12
Liste des figures.....	13
Liste des abréviations, sigles, acronymes.....	14
Chapitre 1 : Introduction générale.....	16
1. Problématique et mise en contexte.....	16
2. Les absorbants UVs	17
2.1 Stabilisateurs benzotriazoles.....	22
2.1.1 Structure et propriétés.....	22
2.1.2 Distribution et devenir dans l'environnement	24
2.1.2.1 Centre de traitement des eaux usées	25
2.1.2.2 Air	26
2.1.2.3 Eau.....	27
2.1.2.4 Sédiments et la matière particulaire	27
2.1.2.5 Organismes	28
2.1.2.5.1 Bioaccumulation	28
2.1.2.5.2 Trophodynamique	29
2.1.2.6 Dégradation abiotique et biotique.....	30
2.1.3 Toxicité.....	31
2.1.3.1 Toxicocinétique.....	31
2.1.3.1.1 Absorption et excrétion	31
2.1.3.1.2 Distribution dans les tissus	32
2.1.3.1.3 Métabolisation.....	33
2.1.3.2 Mode d'action	33
2.1.3.2.1 Récepteur aryl hydrocarbure	33
2.1.3.2.2 Toxicité aiguë	34
2.1.3.2.3 Toxicité chronique	34
2.1.3.2.3.1 Hépatotoxicité.....	35
2.2 Filtres ultraviolets.....	36
2.2.1 Structure et propriétés.....	36
2.2.2. Distribution dans l'environnement.....	37
2.2.2.1 Centre de traitement des eaux usées	39
2.2.2.2 Air	40
2.2.2.3 Eau.....	41
2.2.2.4 Sédiments et la matière particulaire	41
2.2.2.5 Organismes aquatiques	42
2.2.2.5.1 Bioaccumulation	42
2.2.2.5.2 Trophodynamique	42
2.2.2.6 Dégradation abiotique et biotique.....	43
2.2.3 Toxicité.....	44
2.2.3.1 Toxicocinétique.....	44
2.2.3.1.1 Absorption et excrétion	44
2.2.3.1.2 Distribution dans les tissus	45

2.2.3.1.3 Métabolisation.....	46
2.2.3.2 Mode d'action	47
2.2.3.2.1 Blanchiment des coraux	47
2.2.3.2.2 Perturbateur endocrinien	47
2.2.3.2.3 Génotoxicité.....	48
2.2.3.2.4 Toxicité aiguë	49
2.2.3.2.5 Toxicité chronique	50
3. Les antioxydants industriels	50
3.1 Antioxydants synthétiques phénoliques.....	54
3.1.1 Structures et propriétés	54
3.1.2 Distribution dans l'environnement	55
3.1.2.1 Centre de traitement des eaux usées	56
3.1.2.2 Air	58
3.1.2.3 Eau	59
3.1.2.4 Sédiments	60
3.1.2.5 Organismes aquatiques	60
3.1.2.5.1 Bioaccumulation	60
3.1.2.5.2 Trophodynamique	61
3.1.2.6 Dégradation abiotique et biotique.....	61
3.1.3 Toxicité.....	62
3.1.3.1 Toxicocinétique	62
3.1.3.1.1 Absorption et excrétion	62
3.1.3.1.2 Distribution dans les tissus	63
3.1.3.1.3 Métabolisation.....	63
3.1.3.2 Mode d'action	64
3.1.3.2.1 Toxicité aiguë	64
3.1.3.2.2 Toxicité chronique	65
3.1.3.2.3 Cancérogénicité et génotoxicité	65
3.2 Amines secondaires aromatiques	66
3.2.1 Structure et propriétés.....	66
3.2.2.1 Centre de traitement des eaux usées	69
3.2.2.2 Air	70
3.2.2.3 Eau	71
3.2.2.4 Sédiments	71
3.2.2.5 Organismes aquatiques	72
3.2.2.5.1 Bioaccumulation	72
3.2.2.5.2 Trophodynamique	73
3.2.2.6 Dégradation abiotique et biotique	73
3.2.3 Toxicité.....	73
3.2.3.1 Toxicocinétique	74
3.2.3.1.1 Absorption	74
3.2.3.1.2 Distribution dans les tissus	74
3.2.3.1.3 Métabolisation et excrétion	75
3.2.3.2 Mode d'action	76
3.2.3.2.1 Toxicité aiguë et chronique	76
4. Objectifs de la recherche.....	76
Chapitre 2: Distribution and Fate of Ultraviolet Absorbents and Industrial Antioxidants in the St. Lawrence River, Quebec, Canada	79
1.1 Contribution à la recherche et présentation	79
1.2 Résumé.....	80
1.3 Introduction	81

1.4 Material and methods	83
1.4.1 Study sites and sample collection	83
1.4.2 Materials and Sample Preparation.....	84
1.4.3 Instrumental analysis.....	85
1.4.4 Quality Assurance/Quality Control.....	85
1.4.5 Data analysis.....	86
1.5 Results and discussion	86
1.5.1 Spatial Distribution in Water.....	86
1.5.2 Concentrations in SPM and Sediment.....	89
1.5.3 Water-Particle Partitioning.....	91
1.5.4 Tissue Distribution in Fish	92
1.5.5 Bioaccumulation Factors	95
Conclusion générale	99
Bibliographie	102
Annexe Supporting Information	114

Liste des tableaux

TABLEAU 1: PRODUCTION DE DIFFÉRENTS UVAS EN EUROPE ET AUX ÉTATS-UNIS.....	18
TABLEAU 2 : CONCENTRATIONS D'UVAS RAPPORTÉES DANS PLUSIEURS ÉTUDES ET DIFFÉRENTES MATRICES.....	20
TABLEAU 3: STRUCTURES ET ESTIMATION DE CERTAINES CARACTÉRISTIQUES CHEZ LES BENZOTRIAZOLES *	23
TABLEAU 4: MODÉLISATION DE LA DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT DE CERTAINS BENZOTRIAZOLES*.....	24
TABLEAU 5: STRUCTURES ET ESTIMATION DE CERTAINES CARACTÉRISTIQUES CHEZ LES FILTRES UVs *	37
TABLEAU 6: MODÉLISATION DE LA DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT DE CERTAINS FILTRES UV*	38
TABLEAU 7: PRODUCTION DE DIFFÉRENTS ANTIOXYDANTS INDUSTRIELS EN EUROPE ET AUX ÉTATS-UNIS	51
TABLEAU 8 : DÉTECTION DES ANTIOXYDANTS INDUSTRIELS RAPPORTÉE DANS DIFFÉRENTES MATRICES	53
TABLEAU 9: STRUCTURES ET ESTIMATION DE CERTAINES CARACTÉRISTIQUES CHEZ LES SPAS *	55
TABLEAU 10: MODÉLISATION DE LA DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT DE CERTAINS SPAS*	56
TABLEAU 11: STRUCTURES ET ESTIMATION DE CERTAINES CARACTÉRISTIQUES CHEZ LES AR-SAS*	67
TABLEAU 12: MODÉLISATION DE LA DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT DE CERTAINS AR-SAS*	68

Liste des figures

FIGURE 1: STRUCTURE DE BASE DES STABILISATEURS BENZOTRIAZOLES	22
FIGURE 2: STRUCTURES DE BASE DES FAMILLES DES FILTRES UVs ⁵²	36
FIGURE 3: STRUCTURE MOLÉCULAIRE DU BHT (2,6-DI- <i>TERT</i> -BUTYL-4-METHYLPHENOL).....	54
FIGURE 4: RÉACTION DE MÉTABOLISATION DANS LES SOURIS FEMELLES PROPOSÉE PAR ZHANG ET AL. ¹⁰⁴	64
FIGURE 5: STRUCTURE DE BASE DES AMINES SECONDAIRES AROMATIQUES	66
FIGURE 6: RÉACTION D'OXYDATION D'UN AR-SA AVEC UN RADICAL LIBRE (AMBROGI ET AL., 2017) ¹⁰	67
FIGURE 7: SAMPLING LOCATIONS IN THE ST. LAWRENCE RIVER.	84
FIGURE 8: SPATIAL DISTRIBUTIONS OF UVFs, SPAs AND AR-SAs IN SURFACE WATER SAMPLES FROM THREE SITES OF THE ST. LAWRENCE RIVER.	87
FIGURE 9: WATER-PARTICLE PARTITIONING IN THE ST. LAWRENCE RIVER (SLR)	89
FIGURE 10 : RELATIONSHIP OF FIELD-BASED LOG BAF VERSUS ESTIMATED LOG K_{ow} FOR NORTHERN PIKE AND LAKE STURGEON..	97

Liste des abréviations, sigles, acronymes

Abréviations	Définitions
AhR	Récepteur arhyl hydrocarbore
Ar-SAs	Amines secondaires aromatiques
BAF	Facteur de bioaccumulation $BAF = \text{Concentration}_{\text{organisme}} / \text{Concentration}_{\text{milieu}}$
BMF	Facteur de bioamplification $BMF = \text{Concentration}_{\text{organisme}} / \text{Concentration}_{\text{proie}}$
BSAF	Facteur d'accumulation entre les organismes et les sédiments $BSAF = \text{Concentration}_{\text{organisme}} / \text{Concentration}_{\text{sédiments normalisés OC}}$
BZT-UVs	Stabilisateurs ultraviolets – benzotriazoles
IAs	Antioxydants industriels
K_d	Constante de distribution entre les sédiments et l'eau $K_d = \text{Concentration}_{\text{sédiment}} / \text{Concentration}_{\text{eau}}$
K_{oc}	Constante de distribution entre l'eau et le carbone organique $K_{oc} = K_d \times 100 / f_{oc}$; où f_{oc} est la fraction de carbone organique
K_{ow}	Constante de distribution entre l'octanol et l'eau $K_{ow} = \text{Concentration}_{\text{octanol}} / \text{Concentration}_{\text{eau}}$
nd	Non détecté
ROS	Espèces réactives de l'oxygène
SPAs	Antioxydants phénoliques synthétiques
T_{1/2}	Temps de demi-vie
UV	Ultraviolet
UVAs	Absorbants ultraviolets
WWTP	Usine de traitement des eaux usées
<MDL	Inférieur à la limite de détection
<MQL	Inférieur à la limite de quantification

Acronymes	Composés	Numéros CAS
UVFs		
BP	Benzophenone	119-61-9
BP-3	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone	131-57-7
EHMC	Ethylhexyl methoxycinnamate	5466-77-3
4-MBC	4-Methylbenzylidene camphor	36861-47-9
EHS	2-Ethylhexyl salicylate	118-60-5
HMS	3,3,5-Trimethylcyclohexyl salicylate	118-56-9
OC	2-Ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate	6197-30-4
BZT-UVs		
UV-P	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol	2440-22-4
UV-090	2-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]ethyl methacrylate	96478-09-0
UV-9	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-propenyl)phenol	2170-39-0
UV-234	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol	70321-86-7
UV-320	2-Benzotriazole-2-yl-4,6-di- <i>tert</i> -butylphenol	3846-71-7
UV-326	2- <i>tert</i> -Butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	3896-11-05
UV-327	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl) phenol	3864-99-1
UV-328	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di- <i>tert</i> -pentylphenol	25973-55-1
UV-329	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethyl butyl)phenol	3147-75-9
UV-350	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(<i>tert</i> -butyl)-6-(<i>sec</i> -butyl)phenol	36437-37-3
Ar-SAs		
DPA	Diphenylamine	122-39-4
AO-A	N-Phenyl-1-naphthylamine	90-30-2
AO-D	N-Phenyl-2-naphthylamine	135-88-6
C4C4	Bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)amine	4627-22-9
diAMS	Bis[4-(2-phenyl-2-propyl)phenyl]amine	10081-67-1
C8C8	Bis(4-(2,4,4-trimethylpenta-2-yl)phenyl)amine	15721-78-5
SPAs		
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	128-37-0
BHTQ	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-benzoquinone	719-22-2

Chapitre 1 : Introduction générale

1. Problématique et mise en contexte

Les additifs sont des composés ajoutés aux biens de consommation afin d'en améliorer les propriétés ou la durée de vie. Les applications des additifs sont multiples; ils peuvent servir de retardateurs de flammes, de stabilisateurs thermiques, de plastifiants, de fongicides, de pigments, d'antioxydants, de stabilisateurs ultraviolets, etc. Ils sont donc utilisés pour divers produits finis tels que les lubrifiants, les cosmétiques, les vêtements, les emballages alimentaires, les matériaux de construction et l'essence. L'industrie du plastique utilise également beaucoup d'additifs afin de rendre leur produit stable et durable. En considérant uniquement ce secteur d'utilisation, les émissions vers l'environnement sont élevées. En effet, la production de plastiques est estimée à 311 millions de tonnes par an (2014) et augmenterait à un taux de 3% à 4% par année¹, ce qui entraîne une décharge de plastiques dans les écosystèmes aquatiques estimée à 13 millions de tonnes par an². Plusieurs recherches démontrent d'ailleurs que ces débris de plastiques jouent un rôle de vecteur de transfert pour les additifs dans les écosystèmes³⁻⁵. Ils peuvent également entrer dans l'environnement grâce aux centres de traitement des eaux usées⁶ et aux sites de décharge⁵.

Dès leur rentrée dans l'environnement, les additifs peuvent se disperser dans plusieurs compartiments (sédiments, eau, matière particulaire, organismes) et ainsi nuire à la biodiversité et la santé des écosystèmes. Les deux familles d'additifs sélectionnés dans ce travail en sont de bons exemples, soit les absorbants ultraviolets, dont les stabilisateurs benzotriazoles et les filtres UVs et les antioxydants industriels qui comprennent les antioxydants synthétiques phénoliques et les amines secondaires aromatiques. En effet, ces familles d'additifs sont préoccupantes pour l'environnement en raison de leur toxicité⁷, leur caractère semi-persistant⁸ et leur potentiel de bioaccumulation⁹.

Toutefois, un manque de connaissance subsiste quant aux impacts de ces polluants sur les environnements aquatiques, par exemple peu d'informations sont disponibles sur la répartition, le devenir et les voies d'expositions pour les organismes aquatiques, ce qui nuit à l'évaluation du risque présentement encouru. Les hauts volumes de production et le manque de connaissance au

niveau de la toxicité chronique engendrent également des préoccupations émergentes pour ces contaminants

Ce mémoire vise donc dans un premier temps à répertorier brièvement les informations disponibles dans la littérature pour mieux comprendre le devenir de ces additifs dans l'environnement, soit principalement au niveau de la distribution et du potentiel toxique qu'ils représentent pour les écosystèmes. Dans un second temps, un aperçu de la problématique au niveau du fleuve Saint-Laurent (Québec, Canada) est dressé, en s'intéressant essentiellement aux concentrations présentes dans le fleuve au niveau de Montréal, à la distribution de ces polluants dans les différentes matrices (eau, sédiments et poissons) ainsi que la bioaccumulation.

2. Les absorbants UVs

Les absorbants UVs (UVAs), y compris les filtres benzophénones et les stabilisateurs benzotriazoles, sont fréquemment utilisés comme additifs industriels pour de nombreux produits tels que les produits de soins personnels (PCP), les écrans solaires, les caoutchoucs, les lubrifiants et les plastiques⁶. Ils sont utilisés pour protéger les produits d'un vieillissement prématuré, d'une décoloration ou de la photodégradation suite à une exposition aux rayons UVs¹⁰. Ils peuvent également limiter les conséquences de l'exposition de la peau aux rayonnements ultraviolets du soleil tels que les coups de soleil, le vieillissement prématuré et le cancer de la peau⁶. Les propriétés photostabilisantes de ces composées proviennent de leur capacité à absorber les longueurs d'ondes situées entre 290 nm - 400 nm et ensuite dissiper l'énergie par des radiations infrarouges ou de la chaleur. Ces longueurs d'ondes absorbées sont nocives pour plusieurs polymères puisqu'elles favorisent la photo-oxydation¹⁰. Différents UVAs sont généralement utilisés simultanément dans les produits pour obtenir une meilleure protection des matériaux ou des tissus biologiques comme la peau dans le cas des crèmes solaires.

Cette demande mène à une grande production mondiale. Plusieurs UVAs se retrouvent sur des listes de composés organiques à surveiller de programmes gouvernementaux, comme la liste de composés à haut volume de production (HPV) aux États-Unis¹¹ et la liste de substance à très haute préoccupation (SVHC) en Europe. Les principaux composés visés sont l'UV320, l'UV327, l'UV328 et l'UV350¹². Il est d'ailleurs possible de retrouver dans le tableau 1 les volumes de

productions pour différents composés en Occident. De plus, certains UVAs sont soumis à des législations plus sévères tel que l'UV320 (2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-butyl-phenol) qui a été interdit au Japon en raison de sa toxicité et de son potentiel de bioaccumulation⁹. L'UV328 a également été ajouté à l'annexe de la convention de Stockholm et il est présentement en processus d'évaluation pour son classement dans la liste de l'annexe a. Au Canada, on retrouve notamment des UVAs comme l'UV234, l'UV329, le BP, le BP3 et plusieurs autres sur la liste des substances domestiques (DSL), ce qui signifie que ces composés peuvent être produits ou importés au Canada sous certaines conditions¹³.

Tableau 1: Production de différents UVAs en Europe et aux États-Unis

Composés	Production Europe 2020 (Tonne/an)¹²	Production É.-U. 2015 (Tonne/an)¹¹
UV234	1 000- 10 000	454-9072
UV320	ND	ND
UV327	18	ND
UV328	100- 1 000	454-<4536
UV329	1 000- 10 000	227- < 454
UV350	ND	ND
BP	> 1 000	454- < 4536
BP3	100- 1 000	151

ND : non disponible

Une source et un vecteur important de pollution de ces contaminants dans les écosystèmes sont les stations d'épuration (WWTP) et les plastiques. Les centres de traitement des eaux usées reçoivent tous les déchets ménagers, les PCP et certains déchets industriels. Malgré les traitements physico-chimiques présents dans les WWTP, certaines molécules ne sont pas dégradées, de sorte que les boues et les effluents deviennent une voie de contamination pour les UVAs dans l'environnement⁶. Les plastiques qui contiennent ces additifs peuvent aussi devenir une source de contamination¹⁴. En effet, lorsque les polymères sont dégradés par des processus d'altération physico-chimiques, ils peuvent former des fragments et ainsi libérer les additifs contenus. Il est estimé que la décharge importante de plastique représente une contamination dans les océans de l'ordre des millions de tonnes d'additifs¹⁴. Une autre source pouvant affecter les zones plus touristiques provient de l'utilisation des crèmes solaires, en effet la baignade dans ces zones peut être un moyen de contamination directe pour l'écosystème aquatique⁶.

Après leur entrée dans l'environnement, les composés peuvent se répartir dans différentes matrices. Plusieurs UVAs ont notamment été quantifiés dans l'eau douce⁷, les sédiments^{8,17} les organismes vivants^{8,18} et même dans les matrices humaines^{19,20}. Le Tableau 2 recense plusieurs études ayant rapportées des concentrations d'UVAs de différentes matrices et locations, comme il est possible de le constater les concentrations demeurent généralement dans un ordre de grandeur des ng/g ou ng/L. Cependant ces études apportent souvent une quantification de ces contaminants dans l'environnement et de leur distribution spatiale, mais peu d'études se sont intéressées à leur répartition entre les matrices biotiques et abiotiques des écosystèmes.

Les UVAs sont considérés comme des contaminants de préoccupations émergentes en raison de leur présence dans l'environnement et de leur potentiel toxique. Certains d'entre eux sont connus pour induire des effets néfastes comme l'UV327 qui a pour effet d'augmenter la masse du foie des rats et ce, principalement chez les mâles²¹. Quelques UVAs présents dans les crèmes solaires encouragent également le blanchiment des coraux, dont le BP3 par des effets génotoxique⁶⁷. Cependant, le manque de connaissances sur le devenir et la distribution dans l'environnement rend difficile la prévision de leur comportement dans la nature et l'évaluation précise de leurs risques. Certaines études se penchent sur le problème, mais plusieurs concepts restent méconnus, notamment au niveau des coefficients de partition et les processus de bioaccumulation. Cette section a donc pour but de mettre en évidence les connaissances acquises, mais aussi les lacunes sur les UVAs. Cette revue de la littérature se concentre sur le devenir de ces contaminants dans l'environnement, y compris leur distribution, leur partage, leur bioaccumulation, leur trophodynamique, leur transformation et divers effets toxicologiques de ces contaminants sur les organismes vivants. Cette revue distinguera séparément les deux grandes familles d'UVAs fréquemment utilisées en industrie, soit les stabilisateurs benzotriazoles et les filtres ultraviolets. Cette séparation est principalement due aux structures chimiques distinctes et aux applications différentes qui leur confèrent des comportements et des caractéristiques singulières.

Tableau 2: Concentrations d'UVAs rapportées dans plusieurs études et différentes matrices					
Matrices	Lieux	Composés	Concentrations	Études	
Eau	Espagne (Robinet)	EHMC	Moyenne ± ÉT: 870 ± 46 ng/L	(Díaz-Cruz et al., 2012) ¹⁶	
		OC	Moyenne ± ÉT: 290 ± 59 ng/L		
		BP3	Maximum ± ÉT: 295 ± 59 ng/L		
		4MBC	Maximum ± ÉT: 115 ± 11 ng/L		
	Japon (Rivière)	BP3	2-43 ng/L	(Kameda et al., 2011) ²³	
		EHMC	12-91 ng/L		
		UV326	1-22 ng/L		
		UV327	1-6 ng/L		
		UV328	30-583 ng/L		
	Chine (Rivière)	BP3/HMS/ EHMC/4MBC	0,764 ng/L-11,6 ng/L	(Ma et al., 2016) ²⁴	
Angleterre (Rivière)	BP1	<0,3-9 ng/L	(Kasprzyk- Hordern et al., 2008) ²⁵		
	BP3	<15-44 ng/L			
Inde (Rivière)	UV9	Nd-26,5 ng/L	(Vimalkumar et al., 2018) ²⁶		
	UVP	Nd-2,7 ng/L			
	UV326	Nd-5,7 ng/L			
	UV327	Nd-9,5 ng/L			
	UV328	Nd-5,2 ng/L			
	UV329	Nd-31,3 ng/L			
Sédiments	Mer Baltique	EHS	Maximum: 0,42 ng/g dw	(Apel et al., 2018) ¹⁷	
		OC	Maximum: 9,7 ng/g dw		
		UV328	Maximum: 0,88 ng/g dw		
		UV360	Maximum: 4,0 ng/g dw		
	Norvège	EHMC	9,9-19,8 ng/g	(Langford et al., 2015) ²⁷	
		UV328	3,2-25,1 ng/g		
		UV327	<4-8,1 ng/g		
	Allemagne	UV326	Médiane: 12 ng/g dw	(Wick et al., 2016) ⁸	
		UV234	Médiane: 6,1 ng/g dw		
		UV328	Médiane: 4,6 ng/g dw		
		UV327	Médiane: 3,4 ng/g dw		
		UV329	Médiane: 2,2 ng/g dw		
	Japon	UV320	0,3-15 ng/g dw	(Nakata et al., 2009) ⁹	
		UV326	1,5-200 ng/g dw		
		UV327	1,6-190 ng/g dw		
UV328		2,8-320 ng/g dw			
Brésil	BP3	<LOQ-50,9 ng/g dw	(Mizukawa et al., 2017) ²⁸		
	4MBC	<LOQ-49,3 ng/g dw			
	EHMC	<LOQ-166,8 ng/g dw			
	OC	<LOQ-322,2 ng/g dw			
Poussière	États-Unis	6 BZT-UVs	2,01-186 ng/g	(Wang et al. 2013) ²⁹	
		5 Bp-UVs	121-37400 ng/g		
	Chine	6 BZT-UVs	1,62-1980 ng/g		
		5 Bp-UVs	9,17-3870 ng/g		
	Japon	6 BZT-UVs	11,00-1090 ng/g		
		5 Bp-UVs	36,8-3360 ng/g		
	Corée	6 BZT-UVs	19,0-415 ng/g		
		5 Bp-UVs	31,8-8950 ng/g		
	Philippines	UV234	Moyenne : 148 ng/g		(Kim et al., 2012) ³⁰
		UV326	Moyenne : 53 ng/g		
UV327		Moyenne : 28 ng/g			
UV328		Moyenne : 50 ng/g			

Tableau 2: Concentrations d'UVAs rapportées dans plusieurs études et différentes matrices (suite)				
Matrices	Lieux	Composés	Concentrations	Études
Organismes aquatiques	Norvège (Foie de morue)	OC	<20-11875 ng/g	(Langford et al., 2015) ²⁷
		BP3	<20-1037 ng/g	
		EHMC	<30-36,9 ng/g	
		UV328	<10-19,5ng/g	
	Allemagne (Foie de brème)	UV327	Maximum: 65 ng/g dw	(Wick et al.,2016) ⁸
	Chine (Muscles de mullet Bleu)	BP3	9,99 ng/g lw	(Peng et al., 2017) ¹⁸
		OC	18,6 ng/g lw	
		UVP	4,57 ng/g lw	
		UV329	20,788 ng/g lw	
		UV234	14,540 ng/g lw	
		UV328	258,9 ng/g lw	
	Japon (Huîtres)	UV326	Moyenne:2,1 ng/g ww	(Nakata et al.,2009) ⁹
		UV327	Moyenne: 1,3 ng/g ww	
		UV328	Moyenne : 2,2 ng/g ww	
	Japon (Foie de requins marteaux)	UV320	Moyenne ± ÉT: 7,0 ± 7,5 ng/g ww	(Lu et al., 2018) ³¹
		UV326	Moyenne ± ÉT: 4,5 ± 6,1 ng/g ww	
		UV327	Moyenne ± ÉT: 13 ± 9,9 ng/g ww	
		UV328	Moyenne ± ÉT : 55 ± 46 ng/g ww	
	Canada (Truite de lac homogénéisée)	UV328	1,0-6,4 ng/g ww	(Lu et al., 2018) ³¹
UV324		0,23-2,0 ng/g ww		
Inde (7 poissons)	UV9	0,69-79,4 ng/g	(Vimalkumar et al., 2018) ²⁶	
	UVP	0,33-41,2 ng/g		
	UV326	Nd-6,9 ng/g		
	UV327	Nd-13,4 ng/g		
	UV328	Nd-6,1 ng/g		
	UV329	0,6-28 ng/g		
Canada (Foie de meunier noir)	UV328	Moyenne ± ET : 4,8 ± 1,5 ng/g ww	(Lu et al. 2017) ³²	
	UV234	Moyenne ± ET : 13 ± 5 ng/g ww		
Chine (Muscle de Carpe asiatique)	EHS	<0,46-1,24 ng/g dw	(Tang et al., 2019) ³³	
	HMS	1,09-2,04 ng/g dw		
	BP3	<0,25-100 ng/g dw		
	4MBC	0,95-3,77 ng/g dw		
	EHMC	<0,14-14,8 ng/g dw		
	UV326	<0,10-14,6 ng/g dw		
	UV329	0,75-2,05 ng/g dw		
	OC	<0,73-2,93 ng/g dw		
	UV327	2,62-5,14 ng/g dw		
Humains	Japon (Lait)	UVP	Moyenne : 21ng/g lw	(Kim et al., 2019) ¹⁹
		UV326	Moyenne : 0,08 ng/g lw	
		UV328	Moyenne : 0,2 ng/g lw	
		UV329	Moyenne : 3,8 ng/g lw	
	Philippines (Lait)	UVP	Moyenne : 16 ng/g lw	
		UV320	Moyenne : 0,6 ng/g lw	
		UV326	Moyenne : 34 ng/g lw	
		UV328	Moyenne : 2,4 ng/g lw	
	Vietnam (Lait)	UVP	Moyenne : 91 ng/g lw	
		UV320	Moyenne : 0,31 ng/g lw	
		UV326	Moyenne : 0,53 ng/g lw	
		UV328	Moyenne : 0,9 ng/g lw	
		UV329	Moyenne : 9,6 ng/g lw	

ÉT : Écart type ; ET : Erreur type

2.1 Stabilisateurs benzotriazoles

2.1.1 Structure et propriétés

Les stabilisateurs benzotriazoles (BZT-UVs) partagent la même structure de base, il s'agit du groupe 2-hydroxyphényl benzotriazole (Figure 1). Cette structure commune est souvent substituée avec des groupements alkyles, des cycles aromatiques et/ou des halogènes dont le chlore. Les groupements R représentés sur la figure 1 sont les endroits où les substitués préalablement mentionnés peuvent se retrouver. Ce type d'agencement moléculaire avec des liaisons doubles conjuguées favorise une délocalisation des électrons efficace et leur confère donc une longueur d'onde d'absorbance maximale spécifique³⁴. Cette capacité d'absorption leur procure leur propriété photostabilisante, puisqu'ils absorbent certaines longueurs d'ondes nuisibles comprises entre 290 nm et 350 nm, en les changeant en chaleur inoffensive³⁵.

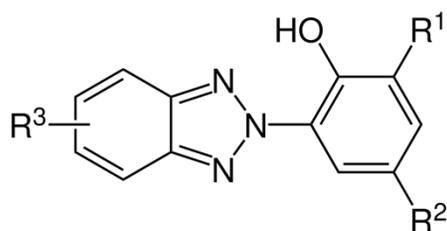


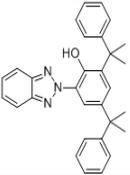
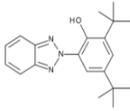
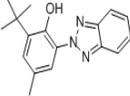
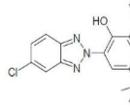
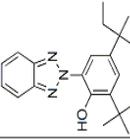
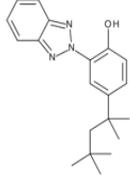
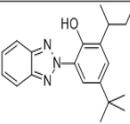
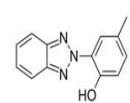
Figure 1: Structure de base des stabilisateurs benzotriazoles

La structure apolaire de ces composés organiques influence également leur affinité pour certaine matrice, dont une faible solubilité dans l'eau comme l'indique les constantes de solubilité situées entre $1,65 \times 10^{-3}$ mg/L et 0,17 mg/L. Cependant, l'UVP est l'exception puisqu'il démontre une plus grande affinité pour l'eau avec une solubilité de 25,29 mg/L, cette différence est probablement induite par la structure qui comprend un substitut moins hydrophobe (Tableau 3).

La convention de Stockholm détermine habituellement qu'une substance est persistante lorsque son temps de demi-vie est supérieur à 180 jours dans les sédiments, 60 jours dans l'eau et 2 jours dans l'air. Selon ces critères, les BZT-UVs sont considérés comme des polluants semi-persistants dans l'environnement, puisqu'ils sont principalement persistants dans les sédiments. En effet, les durées de demi-vie des BZT-UVs sont comprises entre 340 et 583 jours dans les sédiments, 38 et 60 jours dans l'eau et 0,5 et 1,2 jour dans l'air¹⁹. Selon la modélisation EPI

(Estimation Program Interface) (V4.11) (Tableau 4), les coefficients estimés de partage entre l'octanol et l'eau (log K_{ow}) pour les BZT-UVs se situent entre 4,3 et 7,7, indiquant un potentiel de bioaccumulation de ces contaminants (Tableau3).

Tableau 3: Structures et estimation de certaines caractéristiques chez les benzotriazoles *

Nom	CAS	Molécule	Point d'ébullition (°C)	Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau* (mg/L)	Pression de vapeur* (kPa)	Log K_{ow} ^{*1}	Log BAF ^{*2}	Log Koc ^{*3}
UV234	70321-86-7		599	447,58	$1,65 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-15}$	7,67	4,73	5,41
UV320	3846-71-7		454	323,44	0,15	$1,5 \times 10^{-10}$	6,27	4,07	4,63
UV326	3896-11-5		450	315,81	0,68	$2,0 \times 10^{-10}$	5,55	3,07	4,24
UV327	3864-99-1		473	357,89	$2,63 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-11}$	6,91	3,86	4,99
UV328	25973-55-1		477	351,50	$1,48 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-11}$	7,25	4,97	5,18
UV329	3147-75-9		454	323,44	0,17	$1,5 \times 10^{-10}$	6,21	4,07	4,60
UV350	36437-37-3		459	323,44	0,14	$1,0 \times 10^{-10}$	6,31	3,61	4,66
UVP	2440-22-4		396	225,25	25,29	$2,5 \times 10^{-8}$	4,31	2,56	3,55

* Les valeurs présentées dans le tableau sont issues du programme de modélisation suivant : É.-U. EPA. [2020]. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

¹Constante de distribution entre l'eau et l'octanol

²Facteur de bioaccumulation

³Constante de distribution entre l'eau et le carbone organique

2.1.2 Distribution et devenir dans l'environnement

Une fois présents dans l'environnement, les benzotriazoles peuvent se disperser et ainsi s'accumuler dans différentes matrices. Il est effectivement possible de le constater avec l'étendue des études qui les quantifient dans différents milieux comme l'eau, les sédiments, la poussière et les organismes vivants (Tableau 2). Des outils de modélisation tels que la fugacité peuvent permettre de prévoir les préférences de ces molécules pour certaines matrices. En effet, la fugacité peut être définie comme la capacité d'un composé à migrer d'une phase ou d'un milieu à un autre selon ces propriétés physico-chimiques, lorsque la fugacité est équivalente entre deux compartiments alors l'équilibre est atteint. C'est d'ailleurs ce concept qui a permis d'obtenir les valeurs présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4: Modélisation de la distribution dans l'environnement de certains benzotriazoles*

Molécules	Modélisation à l'équilibre							
	Air		Eau		Sédiment		Sol	
	Masse ¹ (%)	T ^{1/2} (Heures)	Masse ¹ (%)	T ^{1/2} (Jours)	Masse ¹ (%)	T ^{1/2} (Jours)	Masse ¹ (%)	T ^{1/2} (Jours)
UV234	7,8 x10 ⁻⁴	12	1,1	60	57,2	583	41,7	120
UV320	2,4x10 ⁻⁵	19	4,8	60	32,3	541	63,3	120
UV326	5,8x10 ⁻⁶	1	6,1	60	19,5	541	74,5	120
UV327	5,4x10 ⁻⁵	20	4,0	60	35,4	541	60,7	120
UV328	1,5x10 ⁻⁴	16	3,0	60	42,5	541	54,4	120
UV329	2,8x10 ⁻⁵	8	4,2	60	33,9	541	61,9	120
UV350	4,6x10 ⁻⁵	15	5,2	38	36,3	337	58,5	75
UVP	5,3x10 ⁻⁷	8	11,0	38	2,5	337	86,6	75

* Les valeurs présentées dans le tableau sont issues du programme de modélisation suivant : É.-U. EPA. [2020]. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

¹Proportion d'une masse de contaminants qui se retrouveraient dans cette matrice

Selon les valeurs obtenues dans le Tableau 4, tous les composés s'accumulent préférentiellement dans les sols et les sédiments. Ces deux matrices représentent plus de 90% de distribution de la masse pour la majorité des composées, soit tous à l'exception de l'UVP. De

plus, le potentiel de persistance est plus important au niveau de ces matrices avec des temps de demi-vie de l'ordre des 2-4 mois pour le sol et de l'année pour les sédiments. Avec ces valeurs d'accumulation et de demi-vie, la modélisation prévoit donc que les sédiments et le sol sont les milieux les plus susceptibles d'accumuler les benzotriazoles. Les prochaines sections traitent principalement des connaissances acquises dans la littérature sur les différentes matrices.

2.1.2.1 Centre de traitement des eaux usées

Les centres de traitements des eaux usées reçoivent différentes sources de contaminants d'origine domestique et parfois même industrielle. Les effluents qui contiennent de la matière en suspension et des eaux traitées, sont donc un vecteur de pollution pour l'ensemble du milieu récepteur aquatique et ce, pour plusieurs contaminants comme les BZT-UVs. Cependant, dans le cas de ces polluants, les concentrations et les profils de contaminations semblent variés d'un emplacement à l'autre³⁶. Au Canada, une étude a dévoilé que les deux principaux contaminants de cette famille dans neuf centres de traitement des eaux usées sont l'UV234 (moyenne \pm erreur type, eaux grises: $35,0 \pm 7$ ng/L et effluents: $5,7 \pm 1,6$ ng/L) et l'UV328 (moyenne \pm erreur type, eaux grises: $51,6 \pm 6$ ng/L et effluents: $7,8 \pm 2,1$ ng/L)³⁷. Les concentrations moyennes reçues chez les neuf WWTPs sont de 76,2 ng/L pour le total de 5 BZT-UVs, soit l'UV328, l'UV329, l'UV327, l'UV326 et l'UV234, alors que les concentrations présentes dans les effluents et les biosolides pour les mêmes contaminants totaux représentent respectivement 4,84 ng/L et 457 ng/g dw³⁷. Il a été évalué que les neuf centres de traitement des eaux usées ont généralement des taux d'élimination efficaces pour les BZTs-UVs avec une médiane supérieure à 90%³⁷. Ce qui est confirmé par d'autres études réalisées en Chine, où la majorité des BZT-UVs sont difficilement quantifiables dans les effluents à l'exception de l'UVP (moyenne \pm écart type, $10,5 \pm 6,61$ ng/L) et de l'UV328 (moyenne \pm écart type, $2,74 \pm 1,73$ ng/L)³⁶, puisque les taux d'élimination vont de 89,7% pour l'UVP à 99,7% pour l'UV234. Plusieurs autres études quantifient les BZT-UVs dans les boues de centre de traitement des eaux usées et semblent miser sur une affinité de ces composés pour la matrice solide, comme en Norvège où l'UV329 et l'UV327 ont atteint des concentrations de 3303 ng/g dw et 160 ng/g dw respectivement⁶. De plus, les deux études mentionnées préalablement^{36,37} concluent que l'élimination de ces composés dans la phase aqueuse est réalisée principalement par les processus de sorption, soit pour un total de 96,3% de l'élimination total

dans le cas du WWTP en Chine³⁶. Malgré le fait que les études montrent généralement de bons taux d'élimination pour ces composés, il en reste une partie qui n'est pas supprimée, particulièrement par le processus de dégradation physico-chimique des WWTPs et trouve ainsi un chemin vers l'environnement.

2.1.2.2 Air

Il y a peu d'informations disponible sur la présence et/ou les concentrations de ces contaminants dans l'air. Cependant, les benzotriazoles ont un faible caractère volatil. En effet, il est possible de le constater avec certaines caractéristiques physico-chimiques telles que les températures d'ébullition qui se situent entre 396,60 °C et 599,73 °C et les pressions de vapeurs qui sont comprises entre $2,5 \times 10^{-8}$ kPa et $2,1 \times 10^{-15}$ kPa (Tableau 3). De plus, les temps de demi-vie (0,5 jour et 1,2 jour) n'indiquent pas un caractère persistant dans l'air.

Cependant une étude a détecté différents BZT-UVs, soit l'UV324, l'UV328, l'UV329 et l'UVP, dans des particules aériennes de Chicago³⁸. Les composés les plus couramment détectés avec 95% de fréquence de détection sont l'UV328 et l'UV234 et les concentrations rapportées se situaient entre <MDL et $12,5 \text{ pg/m}^3$ ³⁸. Des études ont également détecté la présence de certains UVAs dans la poussière à l'intérieur des maisons (Tableau 2). Aux Philippines, sept BZT-UVs ont été quantifiées, les valeurs varient entre nd à 1020 ng/g pour la ville de Malate et de nd à 277 ng/g pour la ville de Payatas³⁰. Onze UVAs ont également été détectés dans la poussière en Chine, au Japon, en Corée et aux États-Unis²⁹. Les moyennes géométriques de six BZT-UVz dans ces pays varient de 20 à 90 ng/g. La présence de ces contaminants peut être expliquée par des sources internes comme des plastiques, mais elle peut également provenir d'une pollution extérieure. Quoiqu'il en soit, les particules peuvent être une voie d'exposition. De plus, ces études suggèrent que les molécules pourraient aéroporter dans l'air grâce à leur affinité pour les particules qui y sont présentes, ce qui indique qu'une introduction dans différents écosystèmes est possible par la voie aérienne.

2.1.2.3 Eau

Les BZT-UVs sont des composés hydrophobes comme l'indique leur constante de répartition entre l'eau et l'octanol ($\log K_{ow} > 5$, sauf pour UVP : 4,3) (Tableau 3). Ils ont également une mauvaise capacité à s'y solubiliser, puisque leur indice de solubilité est situé entre $1,65 \times 10^{-3}$ mg/L et 0,17mg/L, à l'exception du composé UVP qui a une constante de solubilité supérieure, soit de 25,29 mg/L, ce qui lui indique une plus grande affinité pour la matrice (Tableau 3). Cependant, la majorité des composés demeurent plus soluble que certains contaminants connus tel que le benzo(a)pyrène qui a une solubilité de $1,62 \times 10^{-3}$ mg/L et le BPC-126 $9,39 \times 10^{-3}$, selon les données de EPA Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. Malgré leur faible affinité avec l'eau, plusieurs études ont quantifié des benzotriazoles dans l'eau et principalement à des concentrations dans l'ordre des ng/L^{23,26}(Tableau 1). De plus, les signatures des principaux contaminants semblent variées d'une étude à l'autre et d'une région à l'autre.

2.1.2.4 Sédiments et la matière particulaire

Les BZT-UVs sont connus pour avoir une affinité élevée avec les sédiments, comme il est possible de le constater avec les valeurs des constantes de $\log K_{oc}$, soit la répartition entre l'eau et la teneur absorber selon la quantité de carbone organique, qui sont comprises entre 3,55 et 5,41 (Tableau 3). Une étude a d'ailleurs révélé de fortes corrélations ($r^2 = 0,95-0,97$) entre la concentration totale de carbone organique et la teneur en BZT-UVs dans les sédiments tels que l'UV320, l'UV326, l'UV327 et l'UV328⁹. En plus d'avoir une affinité élevée avec cette matrice, une étude démontre qu'ils ont une grande persistance dans cet environnement⁸. Cette expérience réalisée dans un système eau-sédiments aéré a permis d'établir que les BZT-UVs ont une préférence à s'accumuler dans les sédiments. En effet, 16 jours après le début de l'expérience, l'équilibre a été trouvé et le rapport pour chaque BZT-UVs ajouté à l'environnement clôt, soit l'UV326, l'UV350, l'UV329, l'UV328, l'UV327, l'UV928 et l'UV234 était supérieur à 99% dans les sédiments. Par la suite, la dégradation abiotique/biotique des composés était négligeable encore après le 100^e jour d'exposition. Ces observations permettent donc d'établir la forte affinité de sorption et la persistance de ces composés. Cependant, il y a un manque de connaissance au niveau

des processus de dégradation dans les sédiments, ce qui influence sa bioaccumulation dans cette matrice.

Au niveau de la matière particulaire, une étude s'est penchée sur les BZT-UVs présents dans les sédiments et dans la matière en suspension en Allemagne. Les conclusions sont que les concentrations et les profils des contaminants sont similaires pour les deux matrices (ng/g dw)⁸. Une autre étude réalisée au Canada a regardé la relation entre les concentrations sur la matière particulaire en fonction des pluies ou de la fonte de la neige. Les constatations sont que les concentrations dans le bassin versant augmentent lors de précipitation ou de la fonte de la neige, contrairement aux concentrations qui diminuent pour la matière en suspension puisqu'il y a un apport de sédiments relativement propres. Cependant, dans les milieux urbains pendant la fonte de la neige, il y a un maximum au niveau des concentrations de BZT-UVs dans les particules qui corrélerent avec un pic de matière en suspension. Les auteurs pensent que l'augmentation du débit permettrait de mettre en suspension ou d'éroder de matériel plus contaminé³⁹.

2.1.2.5 Organismes

Plusieurs études ont réussi à quantifier des BZT-UVs dans des organismes différents comme les gobies (UVP: 1,05 ng/g dw)¹⁸, le poisson *Eupleurogrammus muticus* (UVP: 3,3 ng/g dw)¹⁸, les goélands argentés (UV328: 233-2200 pg/g)³¹ et bien d'autres (Tableau 2), souvent dans un ordre de grandeur des ng/g et ce, un peu partout dans le monde. Ils ont également été quantifiés dans des matrices humaines telles que le lait maternel à des concentrations comprises entre <MQL et 1 110 ng/g lw¹⁹, ce qui démontre un risque d'exposition supplémentaire chez les mammifères pour les jeunes enfants. Toutes ces études démontrent que les BZT-UVs sont déjà omniprésents dans le biote.

2.1.2.5.1 Bioaccumulation

La bioaccumulation est la capacité d'un contaminant à s'accumuler préférentiellement dans un organisme vivant par rapport à son milieu environnant. Le facteur de bioaccumulation est déterminé à l'aide de la formule suivante : $BAF = \text{Concentration}_{\text{organisme}} / \text{Concentration}_{\text{milieu}}$. Le

rapport effectué entre les concentrations mesurées dans le biote et dans le milieu permet de déterminer si les organismes s'enrichissent par rapport à leur milieu.

Les processus de bioaccumulation des BZT-UVs sont peu étudiés. Cependant, plusieurs études conviennent que ces composés représentent un haut potentiel de bioaccumulation chez les organismes aquatiques à cause de leur forte hydrophobicité ($\log K_{ow} > 5$). Les valeurs de BAF modélisées (Tableau 3) reflètent également cette hypothèse avec des valeurs situées entre 2,56 et 4,97.

De plus, les expérimentations présument également d'un potentiel de trophoamplification, puisque les concentrations mesurées sont généralement plus élevées chez les prédateurs^{9,27,40}. Le composé UV327 est un bon exemple, car il est souvent suspecté de bioamplification, puisqu'on le trouve en plus grande quantité dans les organismes au sommet de la chaîne trophique tels que les oiseaux marins^{9,40}. Cependant, une étude conclut que le potentiel d'accumulation de ces composés émergents serait spécifique aux espèces et au type de composés¹⁸. En effet, cette étude réalisée sur le potentiel de bioaccumulation de 13 UVAs a quantifié des concentrations plus importantes de certains composés tels que l'UV328 et l'UV234 chez les poissons qui se nourrissent de détritus en comparaison avec les carnivores et les planctivores¹⁸. Cela suggère que les habitudes alimentaires des espèces peuvent influencer les voies d'exposition à ces contaminants. Ces résultats permettent de conclure que le potentiel de bioaccumulation peut changer selon les espèces ciblées¹⁸.

En ce qui concerne les spécificités des composés, cette étude a déterminé que les voies principales d'exposition sont la nourriture et les sédiments¹⁸. Le facteur d'accumulation du biote et des sédiments (BSAF) pour les 13 UVAs ciblés dans cette étude se situait entre 0,003 et 2,152.

2.1.2.5.2 Trophodynamique

Le phénomène de bioamplification des BZT-UVs dépend largement de la molécule ou de l'espèce. Pour la plupart, les composés arrivent avec un facteur de bioamplification (BMF) ou un facteur d'amplification trophique (TMF) inférieur à un, ce qui indique un faible potentiel de

bioamplification. Par exemple, une étude a calculé le TMF pour 11 UVAs et les résultats se situaient entre 0,35 et 1,70. Seuls deux composés ont montré une corrélation entre le niveau trophique de l'espèce et les concentrations qu'ils contiennent. Il s'agit de l'UV329 et l'UV531 qui possèdent respectivement des facteurs d'amplification trophique de 1,70 et 1,61¹⁸. Les résultats obtenus pour le canard Bombay et les anchois grenadiers pour les facteurs de biomagnifications (BMF) varient entre 0,27 et 1,05. Ils ont été comparés aux valeurs obtenues pour les mêmes espèces dans le même milieu, mais pour des différentes classes de contaminants (PBC, PBDE, DDT) et la conclusion des auteurs est que le potentiel de bioamplification est faible par rapport aux autres polluants organiques. De plus, le potentiel de bioamplification obtenu varie d'une espèce à l'autre¹⁸.

2.1.2.6 Dégradation abiotique et biotique

Une étude *in vitro* menés sur différents UVAs dont deux BZT-UVs, soit l'UV329 et l'UV326 a révélé que les deux molécules sont biodégradables dans un milieu aquifère et ce, soumis à différente interaction rédox avec les roches⁴¹. Les temps demi-vie obtenus expérimentalement sont, respectivement pour l'UV326 et l'UV329, de 52 et de 34 jours sous des conditions aérobiques et comprises entre 72 à 126 jours et entre 47 à 65 jours sous différentes conditions anaérobiques⁴¹. Ces résultats démontrent une meilleure capacité à être biodégradé par des bactéries sous des conditions aérobiques. De plus, l'UV326 démontre un caractère un peu plus persistant sous des conditions anaérobiques.

Au niveau de la dégradation abiotique, une étude menée sur la photodégradation de la molécule UVP a démontré une grande importance au niveau du pH de l'eau⁴². En effet, les résultats démontrent une photodégradation plus lente de la molécule lorsqu'elle se retrouve sous sa forme neutre comparée à son temps de dégradation en milieu alcalin ou acide. De plus, la présence de matière organique dissoute (DOM) présente dans l'eau salée augmente les taux de dégradation de la molécule, ce qui est principalement lié à la présence de triplet DOM excité (³DOM*)⁴². Les prévisions de temps de demi-vie obtenus en milieu naturel, soit pour l'estuaire de la rivière Jaune sont situés entre 24,38-49,66 heures⁴². Selon les critères de persistance de la convention de

Stockholm lorsque le temps de demi-vie est supérieur à 60 jours, le temps de demi-vie obtenu dans cette étude ne démontre pas un caractère persistant dans l'eau.

2.1.3 Toxicité

Plusieurs études ont démontré différents effets sur les organismes vivants lorsqu'ils sont exposés à certains BZT-UVs. En effet, certaines toxicités commencent à être ciblées, telles que leur hépatotoxicité et l'affinité de certaines molécules avec le récepteur aryl hydrocarboné (AHR). Cependant, un manque d'informations important persiste et limite la compréhension des mécanismes qui conduisent à différents effets observés, et ce, principalement au niveau des risques d'exposition chronique. Malgré le fait que ces composés ne soient pas nécessairement toxiques à faibles doses, les lacunes sur la distribution rendent parfois difficile l'interprétation au niveau des risques encourus. Les sections suivantes se veulent un résumé des connaissances acquises sur la toxicité des BZT-UVs.

2.1.3.1 Toxicocinétique

La toxicocinétique s'intéresse aux mécanismes d'exposition et d'accumulation des substances toxiques chez les organismes vivants. Cela comprend principalement les phénomènes d'absorption, de distribution, de métabolisation et d'excrétion des contaminants. Dans le cas des benzotriazoles, il y a un intérêt émergent pour ce type d'étude, mais plusieurs notions demeurent embryonnaires. Les prochaines sections se veulent donc un résumé des informations disponibles dans la littérature.

2.1.3.1.1 Absorption et excrétion

Une étude *in vitro* a exposé pendant 28 jours des poissons, soit des truites arc-en-ciel juvéniles (*Oncorhynchus mykiss*), à une alimentation enrichie en BZT-UVs. Quatre groupes ont été formés avec des expositions différentes, soit le premier uniquement à l'UV234, le deuxième uniquement à l'UV328, le troisième à un mélange des deux BZT-UVs et le quatrième uniquement à l'acétonitrile comme groupe témoin. Les résultats obtiennent des concentrations moyennes dans

le foie de $1,06 \pm 0,05$ ng/g ww pour l'UV234, de $0,96 \pm 0,51$ ng/g ww pour l'UV328 et respectivement de $0,37 \pm 0,33$ ng/g ww et $0,78 \pm 0,01$ ng/g pour le mélange⁴³. Les grandes variations dans l'incertitude peuvent indiquer de la biotransformation ou que l'équilibre n'est pas encore atteint⁴³. Par contre, les résultats démontrent qu'il est possible d'accumuler ces contaminants suite à une exposition alimentaire.

Une partie des groupes a été gardée en vie après les 28 jours d'exposition et a été soumise à 5 jours de dépuración. Les concentrations moyennes présentes dans le foie ont chuté de 27% par jour pour l'UV234, de 20,9% par jour pour l'UV328 et ce, peu importe le type d'exposition. Les temps de demi-vie estimés pour des poissons soumis à une exposition de 50 ng/g ww sont de 2,2 jours pour l'UV234 et de 3 jours pour l'UV328⁴⁴. Ces résultats démontrent un potentiel de métabolisation de ces polluants dans le foie.

2.1.3.1.2 Distribution dans les tissus

Les travaux tendent à montrer que les composés ont une certaine affinité avec le foie. Par exemple, une étude a démontré que la concentration en BZT-UVs dans le foie de certains organismes dépassait près de trois à quatre fois la concentration des composés dans le reste de la carcasse homogénéisée⁹. De plus, la présence et l'absence de ces composés dans différents tissus peuvent donner des indices sur leur métabolisation. En effet, l'absence de BZT-UVs dans la bile à l'exception du composé UV234 peut suggérer que l'excrétion biliaire est une voie limitée pour l'élimination de ces composés³². Une étude plus récente (2019) conclut que les UVAs ont des voies métaboliques différentes selon les organismes, car le rapport entre les tissus change d'une espèce à l'autre³³. En général, ils ont constaté que le rapport de distribution entre les muscles et les branchies indiquait une facilité à se loger dans les muscles. Cependant, la majorité des composés étudiés par cette étude, dont les BZT-UVs (4 sur 6) avaient tendance à s'accumuler dans le foie, cela pourrait s'expliquer par le fait que les BZT-UVs peuvent potentiellement se lier à l'albumine sérique, ce qui pourrait impliquer un mécanisme spécial de bioaccumulation dans le tissu hépatique^{33,45}.

2.1.3.1.3 Métabolisation

Les mécanismes de métabolisation ne sont pas bien compris. Pour le moment, les études portent principalement sur la distribution de ces composés dans les organismes. Cependant, une étude a révélé que deux benzotriazoles, soit l'UVP et l'UV328 peuvent être métabolisés par l'enzyme CYP3A4⁴⁶. Les métabolites formés chez l'UV328 sont majoritairement mono et di alcoolisés. De plus l'étude a comparé les potentiels antiandrogéniques entre les métabolites et les deux composés. Les résultats démontrent une plus grande toxicité chez les métabolites de l'UV328, soit dans ce cas un effet antiandrogénique plus important que celui de l'UV328⁴⁶. Une désactivation est cependant remarquée au niveau des métabolites de l'UVP en comparaison avec l'effet initial de la molécule⁴⁶. Ces résultats démontrent donc l'importance d'une meilleure compréhension de la métabolisation de ces composés afin d'améliorer la compréhension de leur effet toxique et de leur devenir dans les organismes.

2.1.3.2 Mode d'action

2.1.3.2.1 Récepteur aryl hydrocarbure

Une étude menée sur les BZT-UVs a révélé que certaines molécules ont la capacité de se lier au récepteur aryl hydrocarbure (AhR), soit une protéine qui a la capacité de se lier aux composés xénobiotiques. Ce récepteur gère l'expression des enzymes du CYP450 qui métabolisent les produits chimiques xénobiotiques. L'activation de l'AhR peut induire des activités toxiques dans les organismes ⁴⁷.

Dans le cas des BZT-UVs, les résultats révèlent que les molécules UVP et UV326 ont la capacité de se lier au récepteur.⁷ L'exposition à ces composés conduits à l'activation de la voie AhR et donc à la modulation des enzymes de phase I et de phase II. Cependant, l'étude indique également que ces effets sont observés à des concentrations élevées, à l'occurrence de 84 µg/L pour l'UV326 et 71µg/L pour l'UVP chez le poisson-zèbre (*Danio rerio*)⁷. Une autre étude menée un an plus tard confirme l'affinité des composés UVP et UV326 pour le récepteur et ajoute également à cette liste les composés UV9 et UV090⁴⁷. De plus, les résultats ont également démontré que les composés continuaient à se lier au récepteur malgré la présence du CYP 1A1.

Selon les auteurs, cela démontre un potentiel d'accumulation et de dommages physiologiques, un peu comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui ont la même caractéristique⁴⁷. Cependant, dans ce cas, plus d'informations sont nécessaires avant de conclure les effets directement générés par la liaison de ces composés avec l'AhR.

2.1.3.2.2 Toxicité aiguë

Une étude menée sur des daphnies (*Daphnia pulex*) a tenté de mesurer les valeurs de LC₅₀ (Concentration létale pour 50% de la population) sur 24 h et 48 h pour différents BZT-UVs (UV9, UV320, UV326, UV327, UV328, UV329, UV360 (2,2'-Méthylènebis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol)) et UV571 ((2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodécyl-4-méthylphénol)). Le composé UV571 est le seul à avoir obtenu des valeurs inférieures à 10 mg/L, soit respectivement pour 24 h et 48 h de 6,35 mg/L et de 2,59 mg/L⁴⁸.

2.1.3.2.3 Toxicité chronique

Une étude menée sur des daphnies (*Daphnia magna*) et des algues vertes (*Chlamydomonas reinhardtii*) a exposé ces organismes à l'UV234 et l'UV328 ainsi qu'au mélange des deux composés à des concentrations de 0,01 µg/L ou de 10 µg/L⁵⁰. Les valeurs mesurées sont la viabilité, la reproduction, la grandeur et la quantification de biomarqueurs reliés au stress oxydatif. Les résultats n'ont montré aucune différence après l'exposition de 21 jours sur les daphnies. Au niveau des algues, une peroxydation lipidique a été constatée après l'exposition à l'UV234 alors qu'une augmentation de la production des espèces réactives de l'oxygène suite à l'exposition à l'UV328⁵⁰. Les observations démontrent également une possibilité d'un effet synergétique suite à l'exposition au mélange de benzotriazoles puisqu'une différence a été remarquée au niveau de la transcription avec l'expression des glutathionne peroxydase qui étaient de 2 à 6 fois plus importante, ce qui peut induire en trop grande concentration des dommages oxydatifs⁵⁰.

Une autre étude sur les effets toxiques liés à une exposition chronique a été menée chez le poisson-zèbre juvénile (*Danio rerio*). Les poissons ont été exposés à l'UV234, l'UV326, l'UV329, l'UVP à des concentrations de 10 µg/L ou de 100 µg/L sur une période de 28 jours⁴⁹. Par la suite,

des analyses de RNA-seq ont été réalisées sur les tissus du cerveau. Après l'exposition, il y avait entre 390 et 470 gènes différents exprimés. Sur le total de ces gènes, uniquement 59 étaient en commun pour l'ensemble des benzotriazoles UVs étudiés, ce qui suggère des réponses uniques pour chaque composé. Cependant, 10% des gènes identifiés étaient reliés à l'inflammation et aux réactions immunitaires.

2.1.3.2.3.1 Hépatotoxicité

Les BZT-UVs semblent avoir une plus grande affinité pour le foie qui serait probablement induite par la capacité des BZT-UVs à se lier à la protéine de l'albumine sérique⁴⁵. Certaines études ont montré que l'exposition aux BZT-UVs, notamment l'UV327, peut avoir des effets néfastes sur le foie. Un exemple de ces effets provient d'une étude toxicologique réalisée sur des rats. Les rats ont reçu des doses de l'UV327 pendant 28 jours à une concentration de 250 mg/kg/jour par gavage⁵¹. Suite à cette exposition, le foie de plusieurs échantillons avait une masse plus élevée que le groupe témoin. Cette différence était encore plus importante chez les mâles. En effet, la masse hépatique des mâles exposée était près du double de la taille du groupe témoin, tandis que les femelles subissaient une augmentation de moins de 10% en masse. Pour une si grande différence par rapport au genre, les auteurs ont soupçonné que les hormones sexuelles pouvaient interagir ou influencer un mécanisme dans cette toxicité⁵¹. L'expérience a donc été réalisée sur des échantillons castrés. Pour cette expérience, le foie a augmenté de 40%, ce qui est encore un gain de masse, mais il est moins marqué que pour les mâles non castrés. L'hypothèse est que la testostérone peut avoir une importance dans le mécanisme hépatotoxique de ce composé⁵¹. Cependant, une étude plus récente suggère une autre hypothèse pour cette différence liée au sexe²¹. Selon cette théorie, le composé UV327 a généré l'activité de l'acide laurique 12-hydroxylase dans le foie et ce changement a été plus intense chez les mâles que chez les femelles. Cela suggère que l'UV327 activerait la prolifération des peroxyosomes hépatiques, ce qui pourrait expliquer la différence entre les sexes parce que les mâles ont des taux plus élevés de récepteur alpha PRAR²¹. La castration du jeune mâle aurait également pu affecter ce ratio. Le mécanisme responsable de l'hépatotoxicité de ces composés n'est pas encore clair. Cependant, il est certain qu'il y existe des effets négatifs à l'exposition à l'UV327, puisqu'elle peut provoquer des effets hépatiques néfastes sur certains organismes vivants tels que les rats.

2.2 Filtres ultraviolets

2.2.1 Structure et propriétés

Les filtres ultraviolets sont des composés chimiques qui ont pour but d'absorber les rayonnements ultraviolets. Tout comme les BZT-UVs, les structures moléculaires contiennent des cycles aromatiques, des liaisons doubles conjuguées ainsi que des groupements donneurs et/ou receveur d'électrons afin de favoriser une circulation efficace des électrons et ainsi l'absorbance³⁴. Les substitués, représentés par les groupements R à la figure 2, ont les mêmes caractéristiques, donc cela peut comprendre des groupements alkyles, sulfoniques, des éthers et des alcools. Il existe plusieurs familles de filtres ultraviolets, dont les dérivées de camphors, les salicylates et les cinnamates qui absorbent principalement les rayonnements de type UVB (290-320 nm) et les benzophénones qui ont la particularité d'absorber les rayonnements de l'UVA (320-400 nm) ainsi que l'UVB³⁴. Il est d'ailleurs possible d'observer la structure de base de ces différentes familles dans la Figure 2.

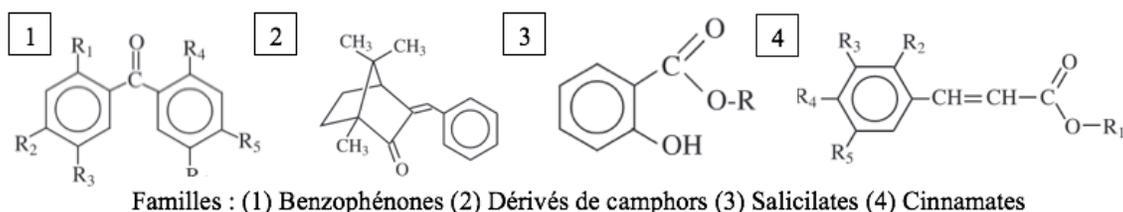
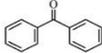
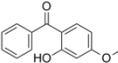
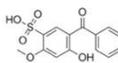
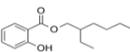
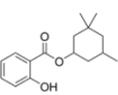
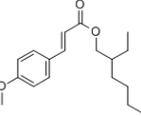
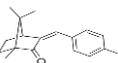
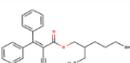


Figure 2: Structures de base des familles des filtres UVs⁵²

Ce type de molécule est souvent utilisé dans les produits d'hygiène personnelle. Elles sont d'ailleurs les principaux ingrédients actifs des crèmes solaires. Il y a environ une cinquantaine de molécules qui sont acceptées à travers le monde pour jouer ce rôle dans les écrans solaires, cependant 10 composés sont principalement ciblés pour cette application puisqu'ils ont la particularité d'être acceptés par la majorité des législations telles qu'aux États-Unis, l'Union européenne, l'Australie, le Canada, le Japon et l'Afrique du sud³⁴. Parmi ces dix molécules, il est possible de retrouver le BP3, l'EHMC, l'EHS, l'HMS et l'OC, dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 5. Il est possible de voir que les composés de la famille des benzophénones présentent un caractère plus hydrophile en comparaison aux autres filtres UVs et

aux BZT-UVs et cela leur confère des particularités au niveau de leur distribution et leur devenir dans l'environnement.

Tableau 5: Structures et estimation de certaines caractéristiques chez les filtres UVs *

Nom	CAS	Molécule	Point d'ébullition (°C)	Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau* (mg/L)	Pression de vapeur* (kPa)	Log Kow ¹	Log BAF ²	Log Koc ³
Benzophéones									
BP	119-61-9		299	182,22	137	1,2x10 ⁻⁴	3,18	1,38	2,63
BP3	131-57-7		363	228,25	68,56	8,8x10 ⁻⁷	3,79	1,82	3,44
BP4	4065-45-6		497	308,31	2,50x10 ⁵	1,8x10 ⁻¹¹	0,37	-0,03	1,55
Salicilates									
EHS	118-60-5		344	250,34	0,72	9,5x10 ⁻⁷	5,97	2,07	4,33
HMS	118-56-9		355	262,35	0,42	3,7x10 ⁻⁷	6,16	2,35	4,34
Cinnamates									
EHMC	5466-77-3		360	290,41	0,15	1,9x10 ⁻⁶	5,80	2,81	4,12
Dérivés de camphors									
4-MBC	36861-47-9		349	254,38	0,20	2,0x10 ⁻⁶	5,92	4,67	4,40
Autres									
OC	6197-30-4		472	361,49	3,80x10 ⁻³	4,2x10 ⁻¹⁰	6,88	2,49	5,52

* Les valeurs présentées dans le tableau sont issues du programme de modélisation suivant : É.-U. EPA. [2020]. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

¹Constante de distribution entre l'eau et l'octanol

²Facteur de bioaccumulation

³Constante de distribution entre l'eau et le carbone organique

2.2.2. Distribution dans l'environnement

Il est possible de prévoir et de comprendre où seront préférentiellement accumulés les composés par des outils tels que la modélisation. Cette modélisation a donc été réalisée et les résultats sont illustrés dans le Tableau 6.

Tableau 6: Modélisation de la distribution dans l'environnement de certains filtres UV***Modélisation à l'équilibre**

Molécules	Air		Eau		Sédiment		Sol	
	Masse ¹	T ^{1/2}	Masse ¹	T ^{1/2}	Masse ¹	T ^{1/2}	Masse ¹	T ^{1/2}
	(%)	(Heures)	(%)	(Jours)	(%)	(Jours)	(%)	(Jours)
BP	3,1	72	23,4	3	0,9	133	72,5	30
BP3	3,8x10 ⁻²	1	16,2	37	0,9	337	82,9	75
BP4	6,1x10 ⁻⁵	3	19,5	37	0,1	337	80,4	75
EHS	1,1	12	21,9	15	3,5	133	73,5	30
HMS	0,26	6	15,4	37	5,7	337	78,7	75
EHMC	0,40	4	22,5	15	5,7	133	71,5	30
OC	0,15	8	8,1	15	42,4	133	49,4	30
4-MBC	3,1x10 ⁻²	1	11,9	60	10,8	542	77,3	121

* Les valeurs présentées dans le tableau sont issues du programme de modélisation suivant : É.-U. EPA. [2020]. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

¹Proportion d'une masse de contaminants qui se retrouveraient dans cette matrice

Les résultats obtenus (Tableau 6), démontrent que les composées ont une plus grande affinité pour les sols avec 49,4-82,9% d'accumulation de la masse totale. Les temps de demi-vie reflètent également une persistance plus importante dans les sédiments, soit de 8-22 fois plus importante que dans l'eau. Ces caractéristiques sont similaires à celles observées chez les BZT-UVs. Cependant si l'on compare les résultats pour les filtres UVs et les BZT-UVs, il est possible de conclure que les comportements seront différents dans l'environnement puisqu'ils sont généralement moins persistants et moins absorbés par les sédiments (Tableau 4; Tableau 6). En effet, ils sont généralement plus hydrophiles, hormis l'ocrylène (OC) et le 4-MBC qui présente des distributions plus similaires à celle des BZT-UVs. Par ailleurs, il est aussi possible de constater que certaines molécules démontrent un caractère persistant plus important dans un milieu spécifique comme le composé BP dans l'air. Le composé 4-MBC a quant à lui un caractère dit semi-persistant puisqu'il est persistant dans plusieurs matrices comme les sédiments, le sol et l'eau, mais pas dans l'air. La persistance d'un composé dans un milieu joue un rôle important sur sa capacité d'accroissement, puisqu'un faible taux d'élimination encourage l'accumulation.

2.2.2.1 Centre de traitement des eaux usées

Plusieurs études se sont penchées sur les sources de contamination vers les milieux aquatiques et semblent cibler les centres de traitement des eaux usées comme un vecteur important. En effet, les conclusions sont souvent que les concentrations présentes dans les eaux grises sont plus élevées que celles des eaux traitées. Certaines études démontrent également une tendance saisonnière pour les composés utilisés dans les cosmétiques, dont principalement les crèmes solaires, comme l'ocrylène, l'oxybenzone (BP3) et le sulisobenzone (BP4)⁶. Leur présence dans les centres de traitement des eaux usées est donc plus importante lors de la saison estivale, puisque l'utilisation des produits qui protège la peau est en hausse. Cependant, la quantification de filtres UVs dans les effluents indique que tous les composés ne sont pas détruits par les processus physicochimiques des centres de traitements des eaux usées.

L'efficacité à enlever ces contaminants des eaux usées dépend fortement du type de traitements utilisés. En effet, les filtres UVs ont des points d'ébullition élevés, ce qui limite leur élimination par les processus de volatilisation. Les composés demeurent généralement stables suite au processus de dégradation biologique ou chimique. Par contre, certains composés sont éliminés par des processus de sorption sur les boues. Les composés benzophénones ont une faible capacité à être retirés par la sorption, soit une capacité d'élimination inférieure à 5% chez le BP3. Les autres filtres UVs -plus hydrophobes- comme le 4-MBC et l'OC sont retirés plus facilement par ce processus, soit avec une efficacité entre 44% et 82%⁶. L'utilisation de flocculant dans les processus peut augmenter l'efficacité de la suppression de ces polluants dans les eaux grises, mais l'osmose inverse semble être le processus qui obtient les meilleurs résultats pour l'ensemble des filtres UVs⁶. Par contre, ce type de technologie n'est pas mis en place aux deux stations d'intérêts dans le projet, qui ont des traitements physico-chimiques.

En effet, les composés dérivés du benzophénone (BP3 et BP4) sont détectés en grande concentration, soit à un maximum de 700 ng/L pour le BP3 et un maximum de 6,3 mg/L⁶ pour le BP4 dans les effluents, ce qui indique une faible efficacité pour l'éliminer et une bonne affinité avec l'eau comme l'indique leur faible log K_{ow} (respectivement 3,79 et 0,37) et leur facteur de solubilité dans l'eau (Tableau 5). D'autres filtres UVs comme l'OC et le 4-MBC ont également

été quantifiés dans les effluents à des concentrations respectives de 18 ng/L à 7000 ng/L et de 3 ng/L à 2128 ng/L⁶. Ces composées qui demeurent présent dans les effluents sont donc directement rejeté dans les milieux aquatiques et il est possible de les quantifier en aval des WWTP, comme pour le BP3 qui a été quantifié à des concentrations entre 68,5 ng/L et 5,01µg/L dans l'eau de surface de la rivière qui reçoit les rejets du WWTP de Shanghai (Chine)⁵³.

Habituellement, les composées plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 5$) ont tendance à sorber sur les boues. Il est donc conseillé de faire attention, car ces boues peuvent parfois être utilisées pour le compostage ou pour l'agriculture et cela peut devenir une nouvelle route de contamination pour ceux qui consomment les produits⁶. Cependant, les filtres UVs sont généralement détectés en plus grande concentration et plus fréquemment dans les eaux grises que dans les boues⁶. Chez les dérivées benzophénones, le BP3 est le composé le plus détecté avec des concentrations pouvant atteindre un maximum de 2,1 µg/g dw dans les boues traitées⁶. Les autres filtres UVs comme le 4-MBC et l'OC sont détectés plus fréquemment⁵⁴ et à des concentrations pouvant atteindre respectivement 3,1 µg/g dw et 41,6 µg/g dw dans les boues traitées⁶.

2.2.2.2 Air

Une étude a réussi à mesurer certains filtres UVs tels que EHS, HMS, BP-3 et 4-MBC dans une usine de traitement des eaux usées sous forme d'émissions atmosphériques⁵⁵. La concentration dans l'air était de l'ordre de grandeur de ng/m³. Le HMS représentait 78% des filtres UVs détectés. Il a également été constaté que la concentration dans l'air avait une tendance saisonnière comme les apports dans les centres de traitements des eaux usées, soit plus importante, en été par rapport à l'hiver. Une source potentielle d'émissions de ces composés dans l'air pourrait provenir de l'éjection d'aérosols à la suite de processus d'aération ou de vagues provenant de bassins de rétention des eaux usées⁵⁵. Une autre étude a quantifié du BP3 dans des particules aériennes de Chicago, et ce à une fréquence de détection de 55% et des concentrations comprises entre <MDL et 13,3 pg/m³³⁸. Ces résultats suggèrent que certaines molécules pourraient voyager dans l'air à l'aide des particules. Une recherche a quantifié des stabilisateurs ultraviolets dans la poussière d'environnements intérieurs, comme des bureaux, des maisons en milieu urbain et des maisons en milieu rural, et ce, à travers 4 pays, soit les États-Unis, la Corée, la Chine et le Japon. Les États-

Unis étaient le pays avec la plus grande concentration en benzophénone suivi de la Corée, du Japon et de la Chine²⁹. Il a d'ailleurs été observé que les composés étaient moins nombreux dans les environnements intérieurs ruraux que les bureaux et les maisons en milieu urbain. Chez les 5 benzophénones étudiés, le BP3 représentait entre 60%-70% de la concentration moyenne totale en benzophénones²⁹.

2.2.2.3 Eau

À l'exception des benzophénones, les familles des filtres UVs sont hydrophobes ($\log K_{ow} > 5$), cependant les composés sont généralement plus solubles dans l'eau que les BZT-UVs, à l'exception de l'OC (tableau 5). Pour cette raison, les filtres UVs sont souvent quantifiés en plus grande concentration dans l'eau que les BZT-UVs, principalement dans l'ordre des ng/L, mais il peut arriver pour certains composés de se retrouver en $\mu\text{g/L}$. Une étude qui s'est déroulée en Espagne a d'ailleurs quantifié l'EHMC, le BP3, le 4-MBC et l'OC, respectivement à des concentrations de 260 ng/L, 290 ng/L, 35 ng/L et 170 ng/L dans l'eau du robinet de Barcelone¹⁶. Ces résultats suggèrent que l'eau potable peut être un vecteur de contamination important et que les humains peuvent l'ingérer directement, ce qui est dans l'ordre d'idée d'une étude qui a quantifié un filtre UV, soit l'EHS et ces métabolites dans l'urine des humains⁵⁶, et ce, bien que d'autres sources d'exposition puissent expliquer ces résultats.

2.2.2.4 Sédiments et la matière particulaire

Plusieurs études font référence aux sédiments comme une puit^{28,57} pour les composés plus hydrophobes chez les filtres UVs. En effet, une étude réalisée au Brésil a détecté certains filtres UVs dans les sédiments. Le composé le plus fréquemment détecté est l'OC avec 72,2% de détection et une concentration maximale de 322 ng/g dw. Il y a également eu la détection des composés BP3 et EHMC avec des concentrations maximales respectives de 67,2 ng/g dw et 166,8 ng/g dw. Les composés ont été plus fréquemment détectés dans les sites à proximité des centres de traitement des eaux usées plus urbain et où il y a des décharges de boues non traitées²⁸. Dans le nord de l'Europe et la mer Baltique, le composé le plus fréquemment détecté était également l'OC avec 79% et une concentration maximale de 82,1 ng/g dw²⁷. L'OC est d'ailleurs le filtre UV ayant

la plus grande valeur de log de Koc (5,52) parmi ceux étudiés, ce qui lui confère une plus grande affinité pour le carbone organique. Finalement, une étude a mesuré dans un centre de traitement des eaux usées la concentration en BP3, EHMC et OC dans la matière particulaire des influents et elles étaient similaires aux concentrations dans la phase liquide⁵⁷. Après tout le système de filtration, les effluents sont faibles en matière particulaire, l'étude a uniquement détecté l'OC sur cette matière particulaire à une concentration de 3 977 ng/g⁵⁷. La matière particulaire résiduelle des centres de traitements des eaux usées peut donc jouer un rôle de vecteur pour les filtres UVs vers l'environnement.

2.2.2.5 Organismes aquatiques

2.2.2.5.1 Bioaccumulation

La modélisation de la capacité de bioaccumulation a été réalisée et les résultats sont présentés dans le Tableau 5. Les valeurs obtenues pour le facteur de bioaccumulation, log de BAF, se situent entre 1,38 et 4,67, ce qui indique un potentiel de bioaccumulation à l'exception de la molécule BP4 avec -0,03. D'ailleurs les études se servent souvent de ce type de modélisation ou du fait que les concentrations en filtres UVs sont souvent plus importantes chez les prédateurs pour souligner un risque de bioaccumulation/bioamplification^{18,58}. Une étude a rapporté différentes valeurs de BSAF, soit le facteur d'accumulation biote-sédiment. Les résultats pour le BP3, l'EHMC, l'OC et le 4-MBC sont compris entre 0,04 et 0,3, ce qui démontre un faible caractère de bioaccumulatif⁵⁸. Les résultats obtenus sur le terrain semblent montrer un moins grand potentiel de bioaccumulation en comparaison des valeurs obtenues par la modélisation EPI, ce qui peut être lié à des mécanismes d'élimination efficaces.

2.2.2.5.2 Trophodynamique

Une étude a calculé les facteurs de bioamplification chez deux poissons, soit le canard Bombay et l'anchois grenadier. Les résultats obtenus sont de 1,05 pour l'OC, 0,85 pour le 4-MBC et de 0,42 pour le BP3¹⁸, ce qui indique un faible potentiel de bioamplification pour l'OC et un facteur de biodilution pour les deux autres composés. Par contre, l'étude conclue que le BP3 semble s'accumuler préférentiellement chez les poissons mangeurs de détritus que chez les

poissons planctivores et carnivores¹⁸ et par le fait même que les habitudes de vie des poissons peuvent influencer les voies d'ingestion.

D'un autre côté, une étude a regardé le potentiel de bioamplification en comparant les concentrations accumulées par les organismes avec leur niveau dans la chaîne trophique. Des corrélations ont été constatées pour quatre composés (r^2 entre 0,60 et 0,67), soit l'OC, l'EHMC, le BP3 et le HMS⁵⁹. Les TMF, facteurs de bioamplification trophique, calculés sont de 1,41 pour l'HMS, 1,51 pour l'EHMC, 1,23 pour le BP3 et 2,04 pour l'OC⁵⁹. Ils sont tous supérieurs à 1, ce qui indique un potentiel de bioamplification dans la chaîne alimentaire et ainsi un risque de contamination plus accrue pour les prédateurs.

2.2.2.6 Dégradation abiotique et biotique

Au niveau de la dégradation abiotique, certaines études se sont penchées sur la photodégradation et les effets de la chloration. Chez les benzophénones, la molécule BP3 a une grande stabilité suite à l'exposition à des rayonnements naturels ou artificiels, puisqu'aucun signe de dégradation n'a été perçu après plusieurs tests³⁴. Cependant, l'exposition à la lumière naturelle, lorsque le BP3 est en contact à du benzotriazole et de l'acide humique, mène à une dégradation significativement plus efficace. De plus, lorsque la molécule est en contact avec des atomes libres de chlore, elle réagit significativement³⁴. Suite à l'exposition à la lumière des dérivées de camphors et des cinnamates, les composés 4-MBC et EHMC subissent une photo-isomérisation de sa forme *E* à sa forme *Z*³⁴. Cette réaction mène à une diminution de l'efficacité d'absorption dans le spectre UVB pour la molécule EHMC. De plus, la molécule EHMC peut réagir avec le chlore et former des produits mono et dichlorés³⁴. Cependant, la toxicité de ces composés n'est pas connue et cela peut causer un risque dans un environnement comme une piscine publique puisqu'il y a une grande concentration de personnes qui utilisent des produits de types écrans solaires et que les moyens de décontamination sont souvent basés sur la chloration.

Au niveau de la dégradation abiotique, une étude *in vitro* a observé la biodégradation de 3 filtres UVs sous des conditions aérobiques et anaérobiques dans un microcosme aquifère. En général, les filtres UVs montrent une dégradation plus efficace sous des conditions aérobiques et

les différents systèmes rédox jouent un rôle sur les temps de demi-vie⁴¹. Les résultats obtenus pour le BP3 démontrent un caractère facilement biodégradable sous les différentes conditions avec des temps de demi-vie compris entre 1,5 jour et 8,8 jours⁴¹. L'OC peut également être biodégradé efficacement avec des temps de demi-vie compris entre 10,3 jours et 24,1 jours⁴¹. Cependant, le 4-MBC démontre un caractère plus persistant sous des conditions anaérobiques avec des temps de demi-vie compris entre 75 jours et 85 jours⁴¹. Une autre étude a également remarqué que le 4-MBC pouvait être plus persistant, puisqu'elle a monitoré la dégradation biotique et abiotique de cette molécule dans des microcosmes pendant 16 mois et les constatations sont une dégradation lente et incomplète⁶⁰.

2.2.3 Toxicité

La toxicité des filtres UVs est un sujet d'étude qui a un intérêt émergent. En effet, plusieurs recherches tendent à montrer un lien entre l'exposition à certains filtres UVs et le blanchiment des coraux²². De plus, ils sont souvent ciblés comme une classe de perturbateur endocriniens⁶¹. Afin de mieux comprendre ces effets toxiques, les prochaines sous-sections vont principalement se baser sur la toxicocinétique de ces polluants et les modes d'action auprès des organismes.

2.2.3.1 Toxicocinétique

2.2.3.1.1 Absorption et excrétion

Une étude a exposé des moules méditerranéenne (*Mytilus galloprovincialis*) à 10 µg de filtres UVs (OC et EHMC) via leur alimentation, soit l'algue *T. suecica*⁶². Les doses ont été administrées une fois par jour sur une durée de deux jours. Les résultats montrent une augmentation rapide de la concentration en filtres UVs dans les tissus des moules après la première dose. Les maximums mesurés après la première heure sont de 138 ng/g dw pour l'EHMC et de 839 ng/g dw pour l'OC. Les concentrations décroissent par la suite pour atteindre un minimum de 25 ng/g pour l'EHMC et de 33 ng/g pour l'OC après 24 h. Suite à la seconde exposition, le même phénomène est remarqué, soit un maximum après une heure et une décroissance pour le reste du cycle. Par contre, les concentrations finales, après 48 h, sont supérieures à celles obtenues après 24 heures,

avec des valeurs de 38 ng/g dw pour l'EHMC et 60 ng/g dw pour l'OC. Suite à cette observation, les auteurs concluent à une faible accumulation des composés dans les tissus⁶².

Une autre étude a exposé le même type de moule méditerranéenne à une concentration 1 µg/L pour différents filtres UVs (4-MBC, OC, BP3 et BP4) pendant 30 jours⁶³. Après l'exposition, les moules ont été mises en dépuración pour 20 jours dans une eau exempte de filtres UVs. Les résultats ont également montré une augmentation rapide de la concentration en contaminants dans les tissus des moules après 24 h, avec des valeurs de 418 ng/g dw en 4-MBC, 263 ng/g dw en BP4, 327 ng/g dw en OC et 80 ng/g dw en BP3. Pour les 30 jours qui ont suivis, les concentrations en BP3 ont diminué pour atteindre un minimum de 59 ng/g dw. Le composé 4-MBC a subi une augmentation jusqu'au jour 14 pour une concentration maximale de 810 ng/g dw puis une diminution pour atteindre une concentration de 9,5 ng/g dw au 30^e jour. Les composés OC et BP4 ont eu un comportement qui ressemble à un modèle asymptotique et ont respectivement atteint des maximums de 833 ng/g dw et de 615 ng/g dw après 30 jours. Pour l'étape de dépuración, tous les composés ont eu une diminution de leur concentration pour atteindre des concentrations finales de 5,5 ng/g dw pour le 4-MBC, de <LOQ pour le BP3, de 186,5 ng/g dw pour le BP4 et de 32 ng/g dw pour l'OC. Les résultats obtenus permettent de conclure que les modèles basés sur le log K_{ow} ne correspondent pas à ce qui est observé dans les expérimentations *in vitro*. Cela a d'ailleurs été observé avec des polluants comme les perfluoroalkyle qui ont une affinité avec les protéines et non les lipides⁶³. Malgré le fait que d'autres processus peuvent interférer, cela suggère une affinité avec un autre tissu ou une autre matrice que les lipides. De plus, le BP3 a obtenu un maximum après une journée suivi d'une diminution, ce qui suggère une capacité de biotransformation⁶³.

2.2.3.1.2 Distribution dans les tissus

Une étude a regardé la distribution de 12 UVAs, dont sept UVFs dans six espèces de poissons³³. Pour l'ensemble des composés, les résultats ont montré une accumulation plus importante au niveau du foie avec une somme totale comprise 26,4 ng/g dw et 359 ng/g dw comparée aux branchies (10,1 ng/g dw à 281 ng/g) et aux muscles (7,65 ng/g à 120 ng/g)³³. Chez les UVFs les composés les plus abondants dans le foie sont le 4-MBC et le HMS. Au niveau des branchies, les UVFs qui ont le plus contribué sont l'EHMC et l'HMS. Finalement, les composés

les plus dominants dans les muscles sont l'EHMC (19,8%), le 4-MBC (13,1%) et l'OC (11,5%). Cependant, l'étude souligne que la capacité d'accumulation des composés varie d'une espèce à l'autre et que la distribution peut varier en fonction des organismes³³, ce qui a également été rapporté pour les BZT-UVs.

Une autre étude s'est intéressé à la distribution de 12 UVAs dans neuf espèces de poissons d'eau douce, dont quatre UVFs⁶⁴. Les UVFs BP3 et OC ont été détectés à une fréquence supérieure à 50% dans les tissus. Plusieurs observations ont été effectuées suite à ces résultats. Premièrement, une relation faible relation a été établie entre le poids des poissons et sa concentration BP3, ce qui pourrait suggérer une dilution induite par la croissance⁶⁴. Deuxièmement, les poissons qui se nourrissent principalement de détritits et de sédiments ont montré des concentrations plus importantes en BP3 que les espèces carnivores ou planctivores, ce qui suggère une voie d'exposition supplémentaire pour les benthivores⁶⁴. Finalement, le métabolisme est suspecté de jouer un rôle important dans l'élimination des composés puisqu'ils semblent s'accumuler préférentiellement dans le foie⁶⁴.

2.2.3.1.3 Métabolisation

Les procédés de métabolisation des filtres UVs ne sont pas bien compris. Cependant, certaines études développent des méthodes pour utiliser certains métabolites connus comme des biomarqueurs d'expositions. Par exemple, une étude réalisée en Chine a quantifié le BP3 ainsi que deux métabolites, soit le BP1 et le BP8 (2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone) dans l'urine et le plasma d'adultes, d'enfants et de femmes enceintes⁶⁵. Le BP3 et le BP1, soit son métabolite principal, ont été quantifiés respectivement dans 57% et 25% des échantillons d'urine avec des concentrations supérieurs dans les échantillons provenant des femmes⁶⁵. Une autre étude a quantifié trois métabolites de l'OC, soit le CPAA (2-cyano-3,3-diphenylacrylic acide), le 5OH-OC (2-ethyl-5-hydroxyhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate) et le DOCCA (2-9carboxymethyl)butyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate), dans l'urine de 35 candidats âgés entre 23 et 59 ans⁶⁶. Le CPAA, le 5OH-OC et le DOCCA ont été détectés respectivement à des fréquences supérieures à 91%, 37% et 17% dans l'urine des participants⁶⁶. Il y a donc un manque de connaissances au niveau de la métabolisation des filtres UVs, mais il est possible de détecter

certaines métabolites dans les déchets d'organismes comme l'humain, ce qui démontre donc une capacité de métabolisation et d'élimination de ces composés par les organismes.

2.2.3.2 Mode d'action

2.2.3.2.1 Blanchiment des coraux

Les filtres UVs représentent majoritairement les composés actifs utilisés dans les écrans solaires, ce qui explique qu'on en retrouve dans des lieux touristiques. Depuis quelques années, des études trouvent un lien entre le blanchiment des coraux et l'exposition à certaines molécules actives des crèmes solaires, ce qui peut être problématique pour des endroits fortement touristiques comme la grande barrière de corail. Il y a donc un intérêt émergent au niveau des mécanismes qui encouragent le blanchiment de ces écosystèmes. En effet, une étude semble avoir trouvé un lien entre l'exposition des coraux à certains filtres UVs et les processus de blanchiment qui affectent la biodiversité²². L'exposition *in situ* et *in vitro* de coraux à différentes concentrations d'écrans solaires ou aux ingrédients actifs suivants, soit le 4-MBC, l'EHMC et le BP3, a montré un blanchiment complet à des concentrations de 10 µg/L, alors que l'exposition à l'OC et à l'EHS a montré que des effets mineurs. L'étude démontre que l'exposition aux filtres UVs dommege l'algue qui vie en symbiose avec les coraux, soit dans ce cas la *zooxanthellae* et cela pourrait être la cause du blanchiment observé²². L'étude suggère que ces molécules favorisent le cycle lytique de certains virus dans l'algue, ce qui peut accélérer le processus de blanchiment²². D'autres études ont révélé différents effets toxiques observables chez les coraux lorsqu'ils sont en contact avec les filtres UVs. Par exemple, une étude a démontré que le composé BP3 a une influence génotoxique chez les coraux et qu'il y a une corrélation entre les lésions réalisées sur l'ADN et les concentrations à laquelle est exposé le corail⁶⁷. Ces résultats suggèrent que l'exposition des coraux aux filtres UVs peut avoir un impact toxique et favoriser leur blanchiment, cependant ils restent encore plusieurs questionnements au niveau des mécanismes d'action de ces filtres.

2.2.3.2.2 Perturbateur endocrinien

Plusieurs filtres UVs sont suspectés de jouer un rôle sur le système hormonal. Effectivement, certains filtres UVs ont été identifiés comme perturbateur endocrinien. Une étude

a testé plusieurs filtres UVs et a obtenu des résultats attestant des activités anti-androgéniques et anti-estrogénique chez le BP3, le BP4, l'EHMC, l'OC et l'HMS⁶⁸. De plus, un test a été réalisé avec des mélanges de 8 filtres UVs et les résultats démontrent un effet synergétique avec une augmentation de 10% de l'activité estrogénique, et ce, même si la majorité des filtres démontraient individuellement une faible activité estrogénique ou aucun effet observable⁶⁸. Plusieurs études ciblent la famille des benzophénones comme perturbateur endocrinien, dont principalement les molécules qui sont substituées avec un groupe hydroxyle à la position 3 ou 4 avec un effet encore plus marqué chez les molécules qui sont substitués en position 2 et 4 avec des groupements hydroxyles ou simplement l'ajout d'un chlore⁶¹. Cependant, aucune des trois molécules étudiées ne présente ces caractéristiques, mais il est mentionné que certaines molécules ciblées comme ayant une forte activité estrogénique peuvent être produites suite à la métabolisation de benzophénone et de ces dérivés⁶¹. Une autre étude réalisée sur l'activité hormonale des benzophénones a identifié que le benzophénone présentait des effets inhibiteurs sur l'activité androgénique de l'hormone dihydrotestostérone dans la lignée cellulaire de fibroblastes NIH3T3 de rat⁶⁹. Elles confirment aussi que l'activité hormonale est accrue chez les molécules qui ont des groupements hydroxyles en 4^e position. Cependant lors de l'évaluation du risque présentement encouru, l'étude conclut que la concentration testée peut être similaire à celle appliquée sur la peau lors de l'utilisation d'un écran solaire, mais le risque résultant de perturbation hormonale chez l'homme est faible puisque les phénomènes d'excrétion et de métabolisation permettent de réduire rapidement la dose et donc de réduire les risques⁶⁹.

2.2.3.2.3 Génotoxicité

Une étude menée sur le poisson d'eau douce *Poecillia reticulata* a révélé un caractère mutagène et génotoxique au filtre UV BP3⁷⁰. En effet, les poissons ont été exposés pendant 96 h à des concentrations croissantes de 10 ng/L, 100 ng/L et 1000 ng/L. Les résultats ont montré des dommages au niveau de l'ADN à partir de 100 ng/L et une augmentation des anomalies nucléaires érythrocytaires à partir de 1000 ng/L⁷⁰. Une autre recherche a étudié le potentiel génotoxique de la famille des benzophénones et elle a obtenu des valeurs pour les concentrations ayant un effet pour 14 types de benzophénones comprises entre 81,97 mg/L et > 1000 mg/L⁷¹. Le potentiel génotoxique en fonction du positionnement des groupements a par la suite été observé. Les

résultats démontrent une augmentation de la toxicité avec le nombre de groupement hydroxyle qui sont situés sur le même cycle aromatique. Cependant pour le même nombre de groupement hydroxyle la toxicité augmente en fonction de la position dans cet ordre $2 < 3 < 4$ ⁷¹. Un potentiel génotoxique a également été observé pour les deux isomères de l'EHMC, soit le *cis* et le *trans*⁷². Le composé ajouté aux produits est principalement le *trans*, cependant suite à l'exposition aux rayonnements UV, il peut prendre la forme *cis*. La concentration sans effet observable a été mesurée pour les deux isomères et les résultats sont de 0,038 mg/mL pour le *cis*-EHMC et 0,064 mg/mL pour le *trans*-EHMC⁷². Le risque statistique a ensuite été calculé et l'isomère *cis* est 1,7 fois plus toxique que le *trans*, ce qui signifie que la dégradation du filtre UV couramment utilisé vers son isomère augmente son potentiel génotoxique⁷².

2.2.3.2.4 Toxicité aiguë

Des expérimentations ont exposé des daphnies (*Daphnia magna*) pendant 48 h à 4 filtres UVs différents (4-MBC, EHMC, BP3 et le BP4) afin de mesurer les concentrations létales pour 50% de la population (LC₅₀) et les résultats obtenus sont respectivement de 0,56 mg/L, 0,29 mg/L, 1,9 mg/L et de 50 mg/L. Une autre étude a regardé l'impact de l'exposition des crustacés *Daphnia magna* et des algues vertes *Desmodesmus subspicatus* aux filtres UVs, 4-MBC, BP3 et EHMC⁷³. Les résultats obtenus au niveau de la concentration d'inhibition de la croissance (IC₁₀) pour l'algue verte sont de 0,56 mg/L pour le BP3, 0,24 mg/L pour l'EHMC et 0,21 mg/L pour le 4-MBC⁷³. Les valeurs mesurées pour la concentration médiane efficace au niveau de l'immobilisation (EC₅₀) chez les daphnies sont de 1,67 mg/L pour le BP3, de 0,57 mg/L pour l'EHMC et de 0,80 mg/L pour le 4-MBC⁷³.

Finalement, une étude a exposé des poissons d'eau douce *Poecillia reticulata* femelles pour 96 h au BP3 à trois différentes concentrations, soit 10 ng/L, 100 ng/L et 1000 ng/L⁷⁰. Les résultats n'ont montré aucune modification au niveau physiologique, cependant des dommages au niveau de l'ADN et une augmentation des anomalies nucléaires érythrocytaires ont été constatées, et ce respectivement aux concentrations de 100 ng/L et 1000 ng/L⁷⁰. En somme, certains filtres UVs ont montré des impacts au niveau de la mobilité, de la mortalité et de la croissance à des concentrations

dans l'ordre des mg/L et des µg/L. De plus, le BP3 démontre un caractère génotoxique à des concentrations de l'ordre des ng/L.

2.1.3.2.5 Toxicité chronique

Au niveau chronique, des daphnies (*Daphnia magna*) ont été exposées pour une durée de 21 jours à trois différents types de filtres UVs, 4-MBC, BP4 et EHMC et les effets sur la reproduction ont été monitorés⁷⁴. Aucun effet sur le sexe ou la taille n'a été répertorié après l'exposition à 5 concentrations différentes, soit de 0,128-5 mg/L pour le BP4 et de 1,28-20 µg/L pour l'EHMC⁷⁴. Le 4-MBC a montré une réduction de la reproduction et de la taille à la dernière concentration de 50 µg/L⁷⁴.

Une autre étude a exposé les daphnies pendant 21 jours à des filtres UVs, l'EHMC, le 4-MBC et le BP3 afin d'observer les effets sur la reproduction, les valeurs obtenues pour la concentration sans effet observable est de 0,04 mg/L pour l'EHMC et 0,1 mg/L pour le 4-MBC⁷³. Le BP3 n'a montré aucun effet après l'exposition à une concentration maximale de 0,5 mg/L pour 21 jours⁷³. En somme, l'exposition chronique peut mener à des effets sur la reproduction des daphnies⁷⁴.

3. Les antioxydants industriels

Les antioxydants industriels, dont les amines secondaires aromatiques et les antioxydants synthétiques phénoliques, sont des additifs ajoutés aux biens de consommation afin de limiter les effets de la dégradation par les agents oxydants. Effectivement, il y a naturellement dans l'air des radicaux libres qui sont des molécules ayant des électrons appariés sur leur couche de valence, ce qui leur confère un caractère instable et réactif. Ces radicaux libres peuvent réagir en présence d'oxygène pour former des hydroperoxydes (ROOH) qui sont principalement responsables des changements structuraux chez les polymères et cela peut se manifester sous forme de modifications au niveau de la flexibilité, de la transparence, de l'élongation, ect.¹⁰ Les antioxydants industriels utilisés dans les polymères peuvent être séparés en deux grandes catégories selon leur mécanisme réactionnel, soit les antioxydants primaires et les secondaires. Les primaires sont de bons donneurs

de proton, ce qui permet de stabiliser les radicaux, alors que les secondaires vont aider à transformer les hydroperoxydes en produits non réactifs et stables thermiquement¹⁰. Pour les deux classes étudiées, soit les amines secondaires aromatiques et les antioxydants synthétiques phénoliques, ils sont classés parmi les antioxydants primaires puisqu'ils possèdent des groupements donneurs hydroxyles (OH) ou amines secondaires (R₂NH) qui sont réactifs^{3,10}. Dans les produits, il est possible de retrouver une seule molécule jouant ce rôle, mais il n'est pas rare de voir une combinaison de plusieurs types d'antioxydants afin d'optimiser les effets³.

Les antioxydants sont utilisés dans la majorité des plastiques commerciaux et leur teneur peut aller jusqu'à 2% w/w (20 000 mg/Kg ou ppm) du polymère³. Ils sont aussi présents dans plusieurs produits tels que les textiles, les emballages alimentaires, l'essence, les cosmétiques et les fertilisants¹². En 2000, le BHT était utilisé dans ces différents secteurs, soit à 27% dans le caoutchouc, à 27% dans le plastique, à 17% dans les huiles de type minérales ou les additifs de l'essence, à 12% dans l'alimentation/cosmétiques/médicaments, à 12% dans l'alimentation des animaux et à 6% dans les encres d'impression^{75,76}. Cette grande utilisation mène à une forte production de ce type d'additif, comme il est possible de le constater dans le Tableau 7 qui liste les quantités produites ou importées de certains composés d'intérêt.

Tableau 7: Production de différents antioxydants industriels en Europe et aux États-Unis

Composés	Production É.-U. 2015 (Tonne/an) ¹¹	Production Europe 2020 (Tonne/an) ¹²
BHT	4536-22680	10 000- 100 000
diAMs	453-4536	100- 1 000
C8C8*	-	1000-10 000
DPA	22680-45359	10- 100

*Le C8C8 est également une composante de certains UVCBs (composition inconnue ou variable, produits de réaction complexes ou matériaux biologiques). La quantité réelle de la production est probablement supérieure à la valeur présentée dans le tableau.

Tous les composés présentés dans le Tableau 7 sont inscrits sur la liste des composés à haut volume de production (HPV) aux États-Unis¹¹ et la liste restrictive des substances domestiques (DSL) du Canada¹³, ce qui signifie que ces composés peuvent être produits ou importés au Canada sous certaines conditions. Le BHT est le composé d'intérêt avec les plus grands volumes de production et il est d'ailleurs sous investigation par l'ECHA (European Chemicals Agency) afin de déterminer son risque et son potentiel toxique comme perturbateur endocrinien¹².

Tout comme les absorbants UVs, les principaux vecteurs de contamination ciblés sont les centres de traitement des eaux usées^{37,77} et la pollution par les plastiques¹⁴. En effet, la présence des antioxydants dans les cosmétiques comme les crèmes anti-âge ou les shampoings mènent à un point de concentration dans les centres de traitements des eaux usées, puisque les processus n'éliminent pas l'entière des composés, il y a des rejets directs dans l'environnement aquatique^{37,77}. La dégradation des plastiques favorise la libération des additifs et entraîne une pollution des milieux autant par les microplastiques que par les contaminants qu'ils contiennent¹⁴. Avec ces points d'entrées dans l'environnement, il a été possible d'en quantifier dans plusieurs matrices différentes, eau, sédiments, organismes vivants, à différents endroits dans le monde, bien que les études soient limitées (Tableau 8). Leur omniprésence dans les biens de consommation et l'environnement en font des contaminants avec un intérêt émergent.

De plus, les antioxydants sont reconnus pour engendrer une certaine toxicité. En effet, le BHT est principalement reconnu comme cancérigène chez les souris⁷⁸ et un perturbateur endocrinien chez les poissons⁷⁹. Certains métabolites du BHT ont une plus grande toxicité, dont le BHT-Q qui pourrait faire des clivages sur l'ADN⁷⁵. Les amines secondaires aromatiques ont aussi montré des effets néfastes au niveau du foie, du sang et du système reproducteur suite à une exposition chronique³⁷. Cependant, il subsiste encore plusieurs questionnements quant au mode d'action de ces antioxydants industriels et il manque plusieurs informations, notamment au niveau de la distribution, de leur devenir, de leur persistance, de leur potentiel de bioaccumulation et de leur risque suite à une exposition chronique pour pouvoir conclure des risques encourus et de la véritable toxicité de ces polluants émergents.

Brièvement, les antioxydants sont des additifs préoccupants pour l'environnement dû à leur large domaine d'utilisation, leur grande production, leur toxicité et leur omniprésence dans l'environnement. Une meilleure compréhension, suite à leur devenir et leur répartition dans l'environnement est donc de mise afin de mieux évaluer les risques encourus. Les sous-sections qui suivent se veulent un résumé des connaissances disponibles dans la littérature au niveau de la présence dans l'environnement et des effets suite à l'exposition à ces molécules. Pour ce faire, les deux grandes familles d'antioxydants étudiées, soit les SPAs et les AR-SAs, seront abordées selon trois grandes catégories. Premièrement, la structure et les propriétés chimiques des molécules.

Deuxièmement, la distribution dans l'environnement et ainsi déterminer les matrices les plus aptes à l'accumulation des polluants. Troisièmement, la toxicité des contaminants afin de comprendre, quels sont les risques et qui sont à risques.

Tableau 8: Détection des antioxydants industriels rapportée dans différentes matrices				
Matrices	Lieux	Composés	Concentrations	Études
Eau	Allemagne (Rivière)	BHT	25-365 ng/L	(Fries et al., 2004) ⁸⁰
	Colombie (Rivière)	BHT	Étude non ciblée 84% fréquence de détection	(Hernández et al., 2012) ⁸¹
	Chine (Rivière)	C8C8 C4C4	11,9-19,91 ng/L ND-0,05 ng/L	(Zhang et al., 2020) ⁸²
	Espagne (Rivière)	BHT	Moyenne ± ÉT: 112 ± 12 ng/L	(Rodil et al., 2010) ⁸³
Sédiments	Canada	diAMS C8C8 C4C4	Maximum: 191 ng/g dw Maximum: 57 ng/g dw Maximum: 4,7 ng/g dw	(Lu et al., 2016) ⁸⁴
	Chine	BHT BHT-Q	76,6-2510 ng/g dw <MQL-4190 ng/g dw	(Wang et al., 2018) ⁸⁵
	Canada	C4C4 C8C8	<MDL-6,48 ng/g dw 0,34-765,53 ng/g dw	(Zhang et al., 2016) ⁸⁶
Poussière	Chine (Intérieur)	DPA AO-A AO-D diAMS 6PPD	8,71-129 ng/g 4,56-120 ng/g 3,30-170 ng/g <MQL- 254 ng/g <MQL-180 ng/g	(Liu et al., 2019) ⁸⁷
	Chine (Terrain de jeux extérieur)	DPA AO-A AO-D diAMS 6PPD	2,33-32,6 ng/g <MQL-299 ng/g <MQL-137 ng/g 3,37-290 ng/g <MQL-685 ng/g	
	Canada (Intérieur)	BHT BHT-Q	<MQL-15178 ng/g <MQL-4770 ng/g	(Liu et Mabury, 2019) ⁸⁸
	Canada (Carcasse de meunier blanc)	diAMS C9	Moyenne : 2,20 ± 0,44 ng/g ww Moyenne : 0,21 ± 0,05 ng/g ww	(Lu et al., 2017) ³²
	Chine (Mollusque)	BHT BHT-Q	Médiane: 3100 ng/g dw Médiane: 967 ng/g dw	(Wang et al., 2018) ⁸⁹
	Allemagne (Anguille européenne)	DPA	Étude non ciblée Ordre des µg/g-ng/g ww	(Sühling et al., 2016) ⁹⁰
Organismes aquatiques	Arctique (Foie de phoque)	C4C4 C8C8 diAMS	<14-30 pg/g <40-45 pg/g <10-49 pg/g	(Lu et al., 2019) ⁹¹
	États-Unis (Sérum)	BHT BHT-Q	<MQL-22,6 ng/mL <MQL-1,08 ng/mL	(Liu et al., 2018) ⁹²
	Allemagne (Urine d'enfants)	BHT-acide	Médiane: 2,18 µg/L Maximum: 248 µg/L	(Murawski et al., 2020) ⁹³
Humains	Chine (Lait)	BHT	0,17-6,31 ng/mL	(Zhang et al., 2020) ⁹⁴

ÉT : Écart type

3.1 Antioxydants synthétiques phénoliques

3.1.1 Structures et propriétés

Parmi la famille des antioxydants synthétiques phénoliques uniquement une molécule est étudiée, soit le BHT ainsi qu'un de ses métabolites le BHT-Q. Comme il a été mentionné préalablement dans l'introduction, le BHT est un antioxydant de type primaire, dont le mécanisme implique principalement de désamorcer les radicaux libres (molécules ayant un électron apparié) en s'oxydant¹⁰. Plus précisément, dans le cas du BHT les propriétés antioxydantes proviennent de sa structure moléculaire (Figure 3). En effet, la molécule possède un atome d'hydrogène labile sur son groupement hydroxyle (OH)⁷⁶. Cet atome d'hydrogène a la capacité d'aller se lier avec les radicaux libres afin de les stabiliser et par le fait même les empêcher de faire la propagation de réactions d'oxydations. Le BHT est quant à lui est stabilisé par la présence du cycle aromatique qui peut délocaliser ses électrons⁹⁵. Pour ces raisons, la majorité des SPAs ont donc une structure similaire au BHT caractérisée par la présence d'un cycle aromatique avec des groupements alkyles en position ortho⁷⁶.

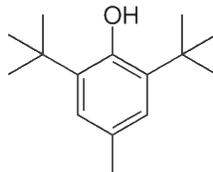
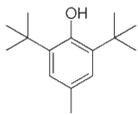
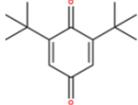


Figure 3: Structure moléculaire du BHT (2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol)

Par la suite, la structure des molécules leur confère des caractéristiques physico-chimiques spécifiques. Dans le Tableau 9, il est possible de trouver les propriétés d'intérêts modélisées des deux molécules étudiées. Les caractéristiques influencent le comportement de ces molécules dans l'environnement et ainsi leur devenir dans différents milieux.

Tableau 9: Structures et estimation de certaines caractéristiques chez les SPAs *

Nom	CAS	Molécule	Point d'ébullition (°C)	Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau* (mg/L)	Pression de vapeur* (kPa)	Log Kow ¹	Log BAF ²	Log Koc ³
BHT	128-37-0		265	220,36	5,75	2,4x10 ⁻⁴	5,10	2,91	3,91
BHT-Q	719-22-2		314	220,31	5,76	9,9x10 ⁻⁵	4,42	2,54	4,27

* Les valeurs présentées dans le tableau sont issues du programme de modélisation suivant : É.-U. EPA. [2020]. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

¹Constante de distribution entre l'eau et l'octanol

²Facteur de bioaccumulation

³Constante de distribution entre l'eau et le carbone organique

3.1.2 Distribution dans l'environnement

Le BHT est premièrement apparu dans les années 1940 afin de protéger le pétrole de l'oxydation^{76,95}. Il s'est par la suite imposé sur les marchés afin de devenir l'antioxydant industriel le plus utilisé^{76,95}. À la fin des années 40, il a trouvé une place dans le secteur alimentaire afin de limiter l'oxydation des lipides et ainsi augmenter la durée de vie des aliments⁹⁵. En Europe, le BHT peut être ajouté aux huiles à un maximum de 100 mg/Kg, aux condiments et sauces à un maximum de 200 mg/Kg et aux gommes à mâcher ou aux autres suppléments alimentaires à un maximum de 400 mg/Kg⁹⁵. Il est également accepté dans la nourriture destinée à la consommation animale et dans les emballages alimentaires⁹⁵. Cette molécule est aussi produite naturellement par certaines algues vertes et cyanobactéries, de plus une étude montre une corrélation positive entre l'intensité lumineuse à laquelle sont soumises les algues et la production de BHT⁹⁶. Les capacités antioxydantes du BHT en font une molécule utile, donc largement produite pour couvrir tous les domaines d'applications, et cela crée plusieurs portes d'entrée pour cette molécule dans l'environnement.

Dès son entrée dans l'environnement, la molécule peut se répartir dans plusieurs matrices, mais selon ces affinités elle aura tendance à s'accumuler préférentiellement dans certaines. Dans le Tableau 10, il est donc possible de trouver les résultats d'une modélisation qui prévoit les milieux d'accumulation suite aux émissions de BHT et de BHT-Q dans

l'environnement en prenant compte des caractéristiques physico-chimiques de celle-ci. Comme il est possible de le constater, les molécules auront tendance à s'accumuler préférentiellement dans le sol. Il est aussi possible de constater que le BHT et le BHT-Q ont une plus grande affinité avec l'eau que les benzotriazoles UVs (Tableau 4). Cependant tout comme les BZT-UVs, le BHT et le BHT-Q sont qualifiés de semi-persistants, sur la base des critères de la convention de Stockholm, puisqu'ils démontrent un caractère persistant dans les sols et les sédiments, contrairement à leur persistance dans l'eau et l'air.

Tableau 10: Modélisation de la distribution dans l'environnement de certains SPAs*

Modélisation à l'équilibre								
Molécules	Air		Eau		Sédiment		Sol	
	Masse ¹ (%)	T ^{1/2} (Heures)	Masse ¹ (%)	T ^{1/2} (Jours)	Masse ¹ (%)	T ^{1/2} (Jours)	Masse ¹ (%)	T ^{1/2} (Jours)
BHT	0,46	14	14,7	37	12,5	337	72,3	337
BHT-Q	0,06	10	10,1	60	1,4	542	88,5	542

* Les valeurs présentées dans le tableau sont issues du programme de modélisation suivant : É.-U. EPA. [2020]. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

¹Proportion d'une masse de contaminants qui se retrouveraient dans cette matrice

3.1.2.1 Centre de traitement des eaux usées

Deux études se sont principalement penchées sur le devenir des SPAs dans les centres de traitement des eaux usées et elles concluent que les effluents représentent un vecteur de contamination^{77,97}. En effet, la première étude menée sur deux WWTPs dans l'état de New York, USA, a observé que la concentration en BHT est de 2 à 3 fois inférieure dans les effluents que les influents, contrairement au total des métabolites du BHT qui est de 2 à 5 fois supérieur⁷⁷. En d'autres termes, les concentrations en métabolites dans l'effluent sont supérieures à celles mesurées dans l'influent. Effectivement, les taux d'élimination obtenus pour le BHT sont entre 62,3% et 76,2% alors que les taux de remédiation pour les métabolites sont négatifs, comme les valeurs obtenues pour le BHTQ comprises entre -3020% et -2610%, ce qui suggère une création de métabolites lors des processus physico-chimiques⁷⁷. Des calculs basés sur la masse reçue par les centres de traitements des eaux usées a permis d'approximer que les WWTPs reçoivent entre 4-10% du volume total produit aux É.-U. et que les effluents sont des émissions directes de près

de 1% de la masse totale de BHT annuellement produite aux USA⁷⁷. Il est aussi estimé que ce qui est reçu dans les WWTPs représente près de 91% de la quantité utilisée en BHT pour les produits de soins personnels⁷⁷.

Il a d'ailleurs été souligné que le BHT a une forte affinité pour les boues avec des concentrations comprises entre 3210 ng/g dw et 4170 ng/g dw pour les WWTPs des USA⁷⁷ et comprises entre 1400 ng/g et 2325 ng/g pour le WWTP en Chine⁹⁷. Les métabolites du composé sont aussi détectés en grande concentration dans les boues avec des concentrations moyennes en BHT-Q de 68,8 et 73,7 ng/g dw pour les WWTPs des USA⁷⁷ et un maximum de 938 ng/g pour le BHT-Q en Chine⁹⁷.

De plus, l'étude menée aux É.-U. a également mesuré les concentrations en BHT dans la matière particulaire en suspension et les résultats montrent une affinité encore plus importante avec des concentrations allant jusqu'à 3010 µg/g dw et une fréquence de détection de 100%⁷⁷. Les concentrations en métabolites sont particulièrement élevées dans la matière particulaire en suspension des effluents avec des concentrations médianes du total des métabolites de 82,4µg/g dw et 489 µg/g dw⁷⁷. Les concentrations dans la matière particulaire sont donc 1000 fois plus importantes que dans les sédiments.

L'étude réalisée en Chine a regardé les concentrations dans la rivière qui recevait les effluents des centres de traitement des eaux usées. Les résultats démontrent une augmentation de la concentration en BHT et ses métabolites après le centre de traitement des eaux usées⁹⁷. Les concentrations maximales sont mesurées à 500 m en aval du WWTP puis une dilution est observée à 1000 m et 1500 m en aval⁹⁷. La diminution en concentration est, selon les auteurs, observée à cause de la sorption des contaminants sur la matière particulaire ou les sédiments⁹⁷.

Une étude a été menée dans 12 WWTPs au Canada et a quantifié des SPAs⁹⁸. Le BHT est parmi les composés les plus couramment détectés, avec des fréquences de détection de 62% pour les influents, 8% pour les effluents et 76% les boues⁹⁸. Les concentrations rapportées sont respectivement situées entre <MQL-1978 ng/L, <MQL-520 ng/L et <MQL-1074 ng/g dw⁹⁸. Les résultats de cette étude démontrent une forte affinité pour les boues et une élimination efficace du

rejet liquide par les processus de sorption⁹⁸. Une analyse préliminaire du risque pour les organismes a également révélé que les concentrations quantifiées en BHT dans certains effluents pourraient comporter un risque faible⁹⁸.

3.1.2.2 Air

Il n'y a pas beaucoup d'informations disponibles sur la teneur en BHT mesurée dans l'air. Cependant, différentes modélisations estiment une faible affinité pour la matrice, comme il est possible de le constater avec les valeurs présentées dans les Tableaux 9 et 10 ou encore avec une modélisation réalisée à l'aide de *Aspen PLUS* qui estime que 98,32% se retrouvent sous forme liquide aux conditions normales d'atmosphère et de température⁷⁵. Le manque d'affinité pour cette matrice est probablement la cause du manque d'informations au niveau des concentrations actuellement présentes et le devenir du BHT dans l'air.

Cependant, une étude réalisée à Chicago a détecté du BHT et différents produits de dégradation dans des particules aériennes³⁸. Le BHT a été détecté avec une fréquence de détection de 95% et une concentration médiane de 46,5 pg/m³,³⁸. Pour les quatre produits de dégradation, la concentration médiane totale est de 1450 pg/m³,³⁸. Le principal produit de dégradation détecté est le BHTQ avec une fréquence de détection de 100% et une concentration médiane de 1350 pg/m³,³⁸. Ces résultats démontrent une omniprésence de ce contaminant dans les particules aériennes et une voie potentielle de propagation dans l'environnement.

Une étude réalisée dans la ville de Toronto (Canada) a regardé la teneur en SPAs dans 83 échantillons de poussière provenant de maisons ou de bureaux. Le composé dominant est le BHT avec 96% de fréquence de détection et une concentration moyenne de 685 ng/g⁸⁸. De plus, 4 produits de transformation du BHT ont été détectés avec des concentrations moyennes allant de 40,4 ng/g à 1,24x10⁴ ng/g, soit le BHT-quinol (2,6-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-4-méthyl-2,5-cyclohexadiénone), le BHT-OH (2,6-di-*tert*-butyl-4-(hydroxyméthyl)phénol), le BHT-CHO(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzaldehyde) et le BHT-Q⁸⁸. Finalement, aucune différence significative n'a été constatée entre les deux milieux au niveau des concentrations en SPAs⁸⁸. La poussière joue donc un rôle au niveau de l'exposition au BHT et de vecteur de contamination.

Une autre étude a quantifié des concentrations en BHT et différents produits de transformation dans la poussière provenant de l'intérieur de différentes maisons en Ontario, Canada et en Indiana, États-Unis³⁸. Les résultats démontrent que les concentrations mesurées aux États-Unis sont supérieures d'un ordre de 10 par rapport à celles mesurées au Canada avec des concentrations médianes en BHT respectives de 1100 ng/g et 198 ng/g³⁸. Les concentrations rapportées sont inférieures à celles de l'étude précédemment mentionnée. Cependant, les concentrations en BHTQ sont similaires avec des concentrations médianes de 449 ng/g³⁸ et 370 ng/g⁸⁸. De plus, les deux études démontrent bien la présence du BHT dans la poussière des maisons canadiennes ainsi que celle de ces produits de transformation. Il a également été rapporté dans la littérature que différents antioxydants comme l'Irganox 1076 et l'Irganox 1135 peuvent former du BHTQ lors de leur dégradation, ce qui augmente les sources de ce composé et apporte une explication supplémentaire aux grandes concentrations et à la détection fréquente de ce contaminant dans les particules aériennes⁹⁹.

3.1.2.3 Eau

Une étude réalisée en Allemagne a regardé les concentrations en BHT dans les différents types d'eaux. Elle a également étudié les sources de contamination en BHT dans les aquifères. En effet, le BHT a été quantifié dans l'eau de pluie (moyenne : 308 ng/L), l'eau de rivière (moyenne : 178 ng/L), l'effluent du centre de traitement des eaux usées (moyenne : 132 ng /L), l'eau de gouttière (moyenne : 92 ng/L) et finalement l'eau souterraine (moyenne : 356 ng/L)⁸⁰. Les résultats démontrent une omniprésence de ce contaminant dans les matrices aqueuses. De plus, ils démontrent que les centres de traitement des eaux usées et les précipitations sont des sources de contaminations pour les milieux aqueux. La présence de ces contaminants dans les eaux souterraines démontre également que les processus naturels ne sont pas suffisants pour éliminer la molécule et que la percolation des eaux de surface comme les précipitations ou les rivières sont une source de contamination pour les aquifères⁸⁰.

3.1.2.4 Sédiments

Une étude réalisée en Chine a mesuré la concentration en BHT et ses métabolites dans 144 sédiments de surface et trois carottes en milieu côtier afin de mieux comprendre la distribution spatiale. Le BHT a été quantifié dans 100% des échantillons de sédiments de surface à des concentrations situées entre 76,7 ng/g et 2510 ng/g⁸⁵. Quatre métabolites ont également été quantifiés dans les sédiments de surface avec des pourcentages de détection de 100% pour le BHT-Q, BHT-OH et le BHT-CHO ainsi qu'un pourcentage de 71,5% pour le BHT-COOH (3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoic acid)⁸⁵. Les concentrations moyennes des métabolites sont de 258 ng/g pour le BHT-Q, 60,4 ng/g pour le BHT-CHO, 5,38 ng/g BHT-COOH et 3,60 ng/g pour le BHT-OH⁸⁵. Au niveau de la distribution dans l'espace, les résultats obtenus montrent une diminution des concentrations totales en SPAs plus on s'approche de l'océan, ce qui démontre un impact des activités humaines sur la contamination en SPAs dans l'environnement.

3.1.2.5 Organismes aquatiques

Il y a peu d'études qui quantifient le BHT dans les organismes aquatiques, cependant une étude rapporte avoir quantifié le BHT dans 100% de ces 274 échantillons de mollusques à une concentration moyenne de 3,45 µg/g⁸⁹. Malgré le manque de données, ces résultats démontrent une présence inquiétante de ce contaminant dans les organismes aquatiques. De plus, plusieurs études ont quantifié le BHT dans les matrices humaines, dont le lait⁹⁴ et le placenta¹⁰⁰, ce qui suggère une exposition supplémentaire pour les mammifères, soit de la mère vers les enfants et donc un risque plus important pour les mammifères marins.

3.1.2.5.1 Bioaccumulation

Une étude a regardé la distribution et l'accumulation de 5 SPAs et de 4 métabolites du BHT chez différents mollusques⁸⁹. Le contaminant dominant de cette étude est le BHT qui compte pour 98,0% de la concentration totale en SPAs mesurée chez les mollusques et 79,4% de la concentration totale en SPAs et métabolites mesurés. Les concentrations obtenues pour le BHT varient de 383 ng/g à 501 000 ng/g. Au niveau de la concentration en métabolites, le BHT-Q est

le dominant avec une concentration représentant 93,9% de la concentration en métabolites dans les mollusques. Les concentrations moyennes mesurées pour les métabolites sont de 236 ng/g pour le BHT-Q, 4,48 ng/g pour le BHT-OH, 17,1 ng/g pour le BHT-COOH et de 14,1 pour le BHT-CHO. Les concentrations en métabolites covarient en fonction des concentrations en BHT, ce qui suggère que la dégradation du BHT soit la principale source des métabolites dans les organismes. Cependant, l'étude constate que les 6 espèces de mollusques étudiés n'accumulent pas les mêmes proportions de métabolites, ce qui suggère une accumulation spécifique des métabolites en fonction de l'espèce. Finalement, l'étude constate que les concentrations totales en SPAs tendent à augmenter avec les années, puisque la moyenne est de 2410 ng/g en 2006 et de 6970 ng/g en 2016, ce qui est près de 3x les valeurs obtenues en 2006 et suggère une détérioration du milieu étudié⁸⁹.

3.1.2.5.2 Trophodynamique

La même étude réalisée sur les mollusques a aussi observé la relation entre la taille des organismes et les concentrations totales accumulées en SPAs⁸⁹. Les résultats montrent une relation inverse avec l'augmentation de la taille, ce qui signifie que le phénomène de dilution par la croissance de l'individu peut jouer un rôle dans les phénomènes de bioaccumulation⁸⁹. De plus, la relation entre le niveau trophique des mollusques et les concentrations totales accumulées en SPAs a été observée et les résultats montrent une corrélation significative $r^2 = 0,9$ entre les deux paramètres⁸⁹. Une relation a aussi été observée pour les concentrations en molécules BHT et BHT-CHO en fonction du réseau trophique avec des corrélations de $r^2 = 1$ et de $r^2 = 0,866$, significativement⁸⁹. Les valeurs obtenues démontrent donc un potentiel de biomagnification au sein de la chaîne trophique.

3.1.2.6 Dégradation abiotique et biotique

Des tests menés en laboratoire sur la dégradation du BHT en milieu aérobique, anoxique et enrichi en azote ont été menés¹⁰¹. Les résultats ont montré que le milieu aérobique enrichi en azote est le milieu le plus propice pour la dégradation du BHT avec un pourcentage de

biodégradation de 75% en comparaison avec les résultats des milieux uniquement aérobiques 70% et anaérobiques 4%¹⁰¹.

Une modélisation réalisée par Wang *et al.* en 2019, a calculé que plus que 90% du BHT se trouvait préférentiellement dans les milieux aqueux que dans l'air ambiant⁷⁵. De plus la modélisation révèle que la réaction la plus probable dans le milieu aquatique est la réaction avec des radicaux OH qui mène à l'addition d'un groupement hydroxyle au BHT, soit au niveau des groupements ou du cycle aromatique⁷⁵. Au niveau de la photodégradation du BHT, une étude a révélé que la lumière dans le spectre du visible accélère la dégradation du BHT en présence de vitamine B₂¹⁰².

3.1.3 Toxicité

Plusieurs études se sont penchées sur la toxicité du BHT, il est d'ailleurs reconnu pour être un perturbateur endocrinien⁷⁹ et potentiellement cancérigène⁷⁸. L'omniprésence de ce contaminant dans l'environnement peut soulever des questionnements quant au risque encouru par les organismes. De plus, certaines études démontrent que les additifs des plastiques comme les SPAs peuvent avoir une toxicité plus accrue lorsque les organismes sont exposés à ces additifs par les microplastiques¹⁰³. La prochaine section se veut donc un résumé des connaissances acquises sur la toxicocinétique du BHT ainsi que son potentiel toxique dans l'objectif de mieux comprendre les risques présentement encourus.

3.1.3.1 Toxicocinétique

3.1.3.1.1 Absorption et excrétion

Une étude a gavé des souris avec 200 mg/kg de BHT pour ensuite étudier les taux d'élimination de la molécule¹⁰⁴. Le temps de demi-vie a été calculé pour différents tissus, soit le foie, les reins et les tissus adipeux. Les résultats obtenus sont respectivement de 38,7±19,7 h, de 31,8 ±10,5 h et de 22,0 ±6,49 h. Près de 120 heures après l'ingestion de la dose, 22,3± 1,90% du BHT a été quantifié dans les fèces comparativement à 0,65 ±0,38 % dans l'urine. Les fèces ont aussi été la voie d'élimination préférentielle des 5 métabolites étudiés, soit le BHT-quinol, le BHT-

Q, le BHT-COH, le BHT-COOH et le BHT-OH. Le métabolite le plus facilement excrété est le BHT-COOH, puisqu'une bonne proportion de l'élimination se fait également par l'urine (38,6%), cela pourrait provenir de sa plus grande polarité ou simplement par le fait qu'il s'accumule dans les reins.

3.1.3.1.2 Distribution dans les tissus

Une étude a exposé des souris à une dose unique de 200 mg/kg de BHT par gavage pour ensuite observer la répartition dans les tissus¹⁰⁴. Les concentrations ont rapidement augmenté dans les tissus jusqu'à l'obtention d'un maximum autour de 6 heures qui a été suivi d'une diminution. Les tissus ont accumulé des concentrations maximales en BHT de 3187 ± 715 ng/g ww dans le foie, 2811 ± 1294 ng/g ww dans les reins, 1348 ± 388 ng/g ww dans les tissus adipeux et $72,8 \pm 43,7$ dans le sang. Les résultats démontrent donc une plus grande affinité pour les tissus qui sont reliés à la métabolisation, soit le foie et les reins. Au niveau des métabolites, les 5 métabolites du BHT étudiés (BHT-quinol, BHT-Q BHT-OH, BHT-COH et BHT-COOH), a suivi la même tendance soit une accumulation rapide pendant 6 heures suivie d'une diminution avec le temps. Le BHT-quinol a eu une répartition entre les tissus similaires au BHT avec une accumulation significative dans le foie, alors que le BHT-COOH est le métabolite dominant dans les reins et le sang. Pour les trois autres métabolites, ils sont présents en moins grande concentration, mais ils s'accumulent préférentiellement dans les reins et le foie.

3.1.3.1.3 Métabolisation

Selon la même étude citée, soit celle qui a étudié des souris gavées avec 200 mg/kg de BHT, le métabolite BHT-quinol représente 41,3% des composés présent dans le foie en comparaison avec le BHT qui représente 56,7%¹⁰⁴. La proposition est donc que le BHT-quinol est principalement formé dans le foie. Dans le même ordre d'idée, le métabolite BHT-COOH a principalement été quantifié dans les reins, ce qui suggère la formation du BHT-COOH dans les reins. Cette réaction peut être réalisé à l'aide de l'enzyme aldehyde dehydrogenases présente dans les reins qui permet de catalyser une réaction d'oxydation d'un groupement aldéhyde pour former un acide carboxylique. De plus l'étude a réussi à quantifier 7 autres métabolites du BHT dans les

fèces, ce qui a permis de suggérer des réactions de métabolisations qui sont présentées dans la Figure 4, soit principalement l'oxydation des groupements alkyles ou l'oxydation du cycle aromatique.

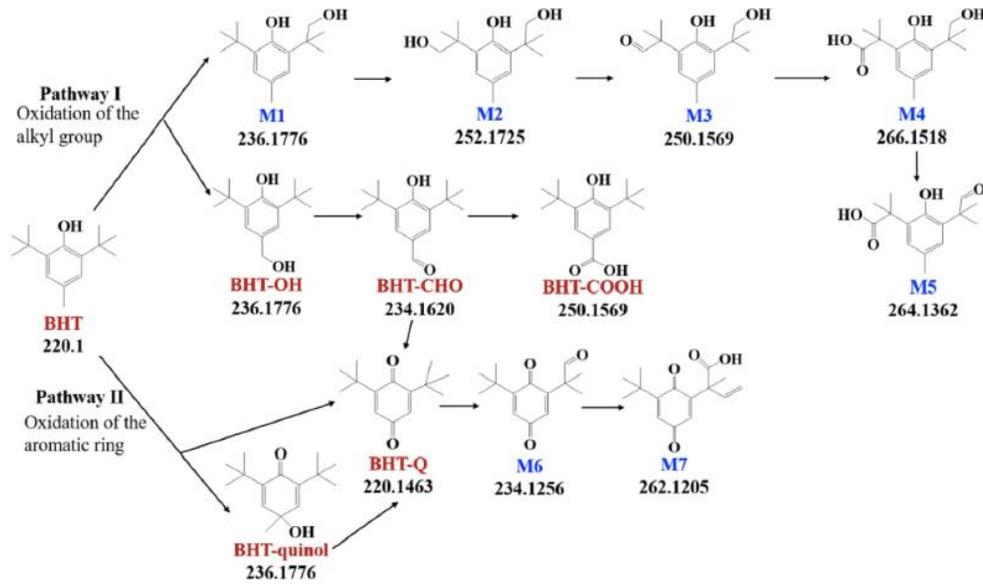


Figure 4: Réaction de métabolisation dans les souris femelles proposée par Zhang et al.¹⁰⁴

3.1.3.2 Mode d'action

3.1.3.2.1 Toxicité aiguë

Plusieurs études sur la toxicité aiguë du BHT ont été produites sur de petits mammifères tels que les souris, les rats, les lapins, les cochons d'Inde et les chats, pour obtenir la DL50 orale entre 0,9 et > 10 g BHT/kg avec une moyenne de 2 g/kg¹⁰⁵. Suite à des expositions dans l'ordre des 100 mg/Kg plusieurs effets ont aussi été remarqués chez les souris et les rats, comme une augmentation des irrégularités au niveau des tissus pulmonaires, une augmentation des lactates déshydrogénases dans le liquide de lavage bronchoalvéolaire et une augmentation de l'activité sérique de l'alanine aminotransférase¹⁰⁵.

Une étude plus récente suggère que les effets observés au poumon chez les souris proviendraient principalement du métabolite BHTOH-QM⁷⁸. Effectivement, à la suite d'une exposition de 25 mg/kg de BHTOH-QM, le ratio de masse calculé entre le corps et les poumons a

été grandement modifié. L'exposition à ce composé chimique a aussi mené à une augmentation de tumeurs sur les poumons⁷⁸.

Une étude réalisée *in vitro* a démontré que les SPAs, dont le BHT ont une faible affinité pour le récepteur d'œstrogène, cependant leur présence amène une augmentation en enzymes stéroïdogènes, incluant StAR, 3 β HSD, CYP11B1 et CYP11B3 et en E₂ dans les cellules H295R⁷⁹. Cette étude démontre donc un risque de perturbation au niveau de système endocrinien suite à l'exposition aux SPAs.

3.1.3.2.2 Toxicité chronique

Une étude a observé les effets d'une exposition chronique sur les larves de poissons-zèbres, soit après les avoir soumis à une dose comprise entre 0,01-100 μ M pour un maximum de 6 jours¹⁰⁶. Une valeur de LC50 a été obtenue à 57,61 μ M pour 96 heures d'exposition. Pour les larves exposées sous cette dose, soit de 0,01-60 μ M, une diminution du rythme cardiaque a été observée pour 25-30% des larves. De plus des effets ont été constatés au niveau de la respiration basale et maximale pour respectivement 59,3% et 41,4% des embryons après une exposition de 24h à une concentration de 100 μ M de BHT. Une autre conclusion de l'étude est que le BHT affecte l'expression de la dopamine, ce qui pourrait être relié à la régulation de l'anxiété, et ainsi potentiellement expliquer les changements comportementaux observés¹⁰⁶.

3.1.3.2.3 Cancérogénicité et génotoxicité

Plusieurs études ont été réalisées sur le potentiel cancérogène du BHT dans les années 1970-1990, cependant la littérature est divisée sur cette question. Effectivement, le BHT est parfois souligné comme un promoteur ou un inhibiteur de tumeurs, et ce, dépendamment des organes ciblés¹⁰⁷. Le mécanisme suggéré qui explique l'effet curatif du BHT est qu'il joue un rôle d'antioxydant ce qui limite les dommages effectués à l'ADN par les radicaux¹⁰⁷. Cependant, les effets négatifs observés et promoteurs de tumeurs ont laissé comprendre qu'il ne s'agit pas du seul mécanisme possible du BHT dans le corps¹⁰⁷. Les études plus récentes se sont mises à cibler les métabolites du BHT comme les produits nocifs. En effet, une étude réalisée sur la génotoxicité du

polluant a constaté que le BHT ne comportait pas de risque pour l'ADN¹⁰⁸. Cependant, les résultats ont démontré que le BHT-Q, soit un métabolite important du BHT, pouvait effectuer des clivages sur l'ADN¹⁰⁸. Cet effet proviendrait potentiellement des atomes radicaux d'oxygène qui sont générés par le métabolite. Les radicaux seraient les responsables de la génotoxicité¹⁰⁸. Une étude encore plus récente a ciblé différents métabolites, soit le BHTOH et le BHTOH-QM, comme promoteurs de tumeurs dans les poumons⁷⁸. Après l'injection d'une dose de BHT ou BHT-OH ou BHTOH-QM et 6 jours d'attentes, les résultats démontrent une augmentation des tumeurs dans les poumons, et ce, pour les deux métabolites et le BHT⁷⁸.

3.2 Amines secondaires aromatiques

3.2.1 Structure et propriétés

Les amines secondaires aromatiques, AR-SAs, sont une famille de molécule ayant comme structure commune un groupement amine, soit NH, dit secondaire puisqu'il est doublement substitué, soit par un groupement aromatique et un groupement alkyle quelconque représenté par la R (Figure 5 (1)). Dans le cas des molécules étudiées, les deux groupements substitués sont des cycles aromatiques (Figure 5 (2)). Cette structure de base (Figure 5 (2)) est aussi la structure d'une molécule étudiée, soit le DPA. Le DPA est utilisé pour diverse application comme stabilisateur dans certains types d'explosif et comme antioxydant chez les polymères¹⁰⁹. Au niveau des propriétés antioxydantes, les AR-SAs sont des antioxydants de type primaire, ce qui signifie qu'ils ont la capacité de stabiliser les agents oxydants à l'aide d'un proton réactif¹⁰. Cette réaction oxyde l'amine secondaire aromatique et désactive les radicaux libres, comme il est possible de le constater avec la réaction présentée à la Figure 6¹⁰. Les cycles aromatiques du DPA peuvent également être substitués avec des groupements alkyles ou aromatiques qui vont favoriser la stabilité de la molécule, suite à la déprotonation.

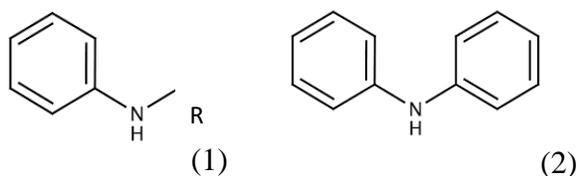


Figure 5: Structure de base des amines secondaires aromatiques

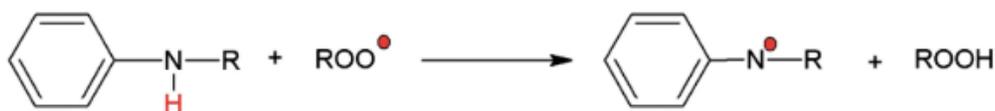


Figure 6: Réaction d'oxydation d'un AR-SA avec un radical libre (Ambrogi et al., 2017)¹⁰

La structure apolaire des AR-SAs confère à ces composés organiques un caractère peu volatile et potentiellement bioaccumulable (log BAF compris entre 2,19 et 6,21). Certaines propriétés physico-chimiques des molécules ciblées dans cette famille sont d'ailleurs rapportées dans le Tableau 11, dont le log K_{ow} qui témoigne leur caractère hydrophobe, et ce, principalement pour le C8C8, le C4C4 et le diAMS avec des valeurs comprises entre 7,11 et 10,82.

Tableau 11: Structures et estimation de certaines caractéristiques chez les AR-SAs*

Nom	CAS	Molécule	Point d'ébullition (°C)	Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau* (mg/L)	Pression de vapeur* (kPa)	Log K_{ow} ¹	Log BAF ²	Log K_{oc} ³
DPA	122-39-4		283	169,23	63,61	1,3x10 ⁻⁴	3,50	2,39	2,78
AO-A	90-30-2		363	219,22	8,99	3,9x10 ⁻⁶	4,20	2,77	3,23
AO-D	135-88-6		363	219,29	6,31	2,2x10 ⁻⁷	4,38	2,19	3,33
C8C8	15721-78-5		431	393,66	1,94x10 ⁻⁶	6,7x10 ⁻⁹	10,82	4,65	6,87
C4C4	4627-22-9		362	281,44	1,33x10 ⁻²	9,1x10 ⁻⁶	7,11	6,21	4,82
diAMS	10081-67-1		507	405,59	1,52x10 ⁻⁴	2,3x10 ⁻¹¹	8,51	5,98	5,59

* Les valeurs présentées dans le tableau sont issues du programme de modélisation suivant : É.-U. EPA. [2020]. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

¹Constante de distribution entre l'eau et l'octanol

²Facteur de bioaccumulation

³Constante de distribution entre l'eau et le carbone organique

3.2.2 Distribution dans l'environnement

Les AR-SAs sont des contaminants subissant un intérêt émergent au niveau de la recherche scientifique. En effet, plusieurs études récemment menées ont réussi à les quantifier dans plusieurs matrices différentes, dont l'eau, les sédiments, certains organismes et la poussière (Tableau 8). Cependant, les études présentement menées sont encore au niveau de développer des méthodes analytiques et les utiliser pour essayer de quantifier ces contaminants dans l'environnement. Il y a donc un manque de données terrains et de connaissances quant à la distribution et au devenir de ces polluants dans l'environnement. La modélisation est donc un outil pertinent pour palier à ces lacunes et ainsi obtenir de l'information sur les données manquantes. Effectivement la fugacité est un bon outil de modélisation, puisqu'elle se base sur les valeurs physico-chimiques des molécules, pour évaluer la distribution et la persistance des composés organiques dans l'environnement. Les résultats de cette modélisation sont présentés dans le Tableau 12. Les résultats démontrent un faible caractère volatile et un caractère persistant dans les sédiments.

Tableau 12: Modélisation de la distribution dans l'environnement de certains AR-SAs*

Molécules	Modélisation à l'équilibre							
	Air		Eau		Sédiment		Sol	
	Masse ¹ (%)	T ^{1/2} (Heures)	Masse ¹ (%)	T ^{1/2} (Jours)	Masse ¹ (%)	T ^{1/2} (Jours)	Masse ¹ (%)	T ^{1/2} (Jours)
DPA	6,2x10 ⁻²	1	18,5	38	0,84	338	80,6	75
AO-A	2,6 x10 ⁻²	0,7	12,7	38	21,5	338	65,7	75
AO-D	2,6 x10 ⁻²	0,7	12,8	38	21,2	338	65,9	75
C8C8	1,3 x10 ⁻²	1	6,3	180	0,58	1621	93,1	360
C4C4	3,2 x10 ⁻²	1	10,3	60	18,8	542	70,9	120
diAMS	1,3 x10 ⁻²	1	1,9	60	65,1	542	32,9	120
6PPD	1,5 x10 ⁻²	1	10,8	38	14,2	338	75,0	75

* Les valeurs présentées dans le tableau sont issues du programme de modélisation suivant : É.-U. EPA. [2020]. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

¹Proportion d'une masse de contaminants qui se retrouveraient dans cette matrice

3.2.2.1 Centre de traitement des eaux usées

Des études ont quantifié des AR-SAs dans les influents, les biosolides et les effluents de WWTPs^{37,82,86}. Ces découvertes permettent de cibler les WWTPs comme des vecteurs de contamination. D'ailleurs les données recueillies par une étude située en Chine démontrent une augmentation des concentrations totales en AR-SAs, soit avec des valeurs 1,2 fois plus concentrées en aval des rejets des WWTPs⁸². Cette même étude, c'est principalement attardé au devenir des AR-SAs dans les WWTPs, elle a d'abord quantifié les AR-SAs dans les influents pour obtenir des concentrations totales comprises entre 2,2 ng/L et 590 ng/L⁸². Le composé dominant des influents est le C8C8 avec des valeurs moyennes de 320 ± 36 ng/L pour le WWTP1 et de 590 ± 70 ng/L pour le WWTP2⁸². Par la suite, les taux de remédiations ont été calculés pour obtenir des valeurs entre 57,9% et 84,2%⁸². Cependant, l'étude rapporte des changements au niveau de l'efficacité à éliminer les contaminants en fonction des saisons⁸². En effet, le centre de traitement des eaux usées 1 a obtenu des taux d'éliminations plus faibles en hiver qu'à l'automne⁸². Cette constatation serait liée, selon les auteurs, à la plus faible température qui pourrait influencer l'efficacité des processus biologiques qui était selon les calculs l'étape la plus efficace pour l'élimination des AR-SAs⁸². Au contraire, le centre de traitement des eaux usées 2 a quant à lui augmenter sa capacité d'élimination durant la saison froide⁸². Le traitement utilisé est l'addition d'une cuve d'acidification d'hydrolyse et boues activées cyclique⁸². Selon les calculs, l'étape de la boue activée est celle qui obtient le plus grand pourcentage de remédiation⁸². La différence entre les processus utilisés pourrait expliquer cette variabilité entre les saisons.

Une étude réalisée au Canada a également quantifié des AR-SAs dans les différentes matrices d'un centre des traitements des eaux usées, soit les influents, les biosolides et les effluents⁸⁶. Le composé prédominant est également le C8C8 avec 100% de détection toutes matrices confondues et des concentrations maximales de 257 ng/L et 6,32 ng/L respectivement dans les influents et les effluents⁸⁶. Une autre étude réalisée au Canada, a quantifié des AR-SAs à des concentrations totales moyennes de 483 ng/L pour les influents, 28,4 ng/L pour les effluents et 2750 ng/g dw pour les biosolides³⁷. Cependant, le composé prédominant est le C9C9, il représente plus de 40% de la masse totale dans chaque matrice alors que C8C8 représente un peu plus de 8,8%³⁷. Les pourcentages de remédiations dans les 9 WWTPs différents à travers le Canada

sont supérieurs à 90% pour la majorité des AR-SAs étudiés, sauf pour le composé diAMS qui a obtenu un 56% et une valeur négative dans deux WWTPs³⁷.

En résumé, les trois études citées ont toutes réussi à quantifier des AR-SAs dans les effluents, ce qui démontre que certains contaminants échappent encore aux traitements utilisés et qu'ils se trouvent par le même fait un passage vers l'environnement.

3.2.2.2 Air

Il y a peu d'informations sur les concentrations présentes dans l'air ambiant. Cependant, une étude a mesuré la concentration de 9 AR-SAs dans les particules présentes dans l'air de Chicago³⁸. Les valeurs totales obtenues sont comprises entre 0,39 pg/m³ et 995 pg/m³ et ce, avec une valeur médiane de 8,00 pg/m³³⁸. Le composé qui a le plus contribué est le C8C8 avec une fréquence de détection de 100% et une valeur médiane de 4,63 pg/m³³⁸.

Des études ont mesuré les concentrations en AR-SAs dans la poussière présente dans les environnements intérieurs. La première a été réalisée en Chine et elle a également étudié la concentration en AR-SAs dans la poussière provenant des parcs⁸⁷. Les résultats de cette étude montrent des profils de contamination différents en AR-SAs entre les milieux intérieurs et les parcs⁸⁷. Effectivement, la poussière provenant de l'intérieur est majoritairement composée des molécules de faible poids moléculaire, soit le DPA, l'AO-A et l'AO-D en comparaison avec la poussière provenant des aires de jeux extérieurs qui est principalement composé de diAMS, de C4C4 et de C8C8⁸⁷. Les différents profils de contamination peuvent indiquer différents types d'émissions d'AR-SAs dans ces deux types d'environnement. De plus, les aires de jeux extérieurs comportaient une plus grande concentration moyenne totale en AR-SAs que les milieux intérieurs avec des valeurs de 422 ng/g et 102 ng/g respectivement⁸⁷. La seconde étude a mesuré les concentrations dans la poussière provenant de résidences canadiennes, américaines et des dépotoirs électroniques³⁸. Les valeurs moyennes totales sont respectivement de 19,5 ng/g, 50,4 ng/g et 436 ng/g³⁸. Les composés dominants sont le DPA principalement pour les résidences américaines avec une valeur moyenne de 13,4 ng/g et les dépotoirs où il représente 44% du total et le C8C8 qui est le dominant au niveau des résidences canadiennes avec une moyenne 10,2

ng/g³⁸. La différence entre les profils de contamination peut également souligner une différence régionale entre les sources d'exposition d'AR-SAs³⁸.

3.2.2.3 Eau

Une étude réalisée sur un lac urbain canadien a quantifié dans l'eau les composés C9, C9C9 et diAMS avec des fréquences de détections supérieures à 67% et ce, à des valeurs comprises entre <MQL et 99 ng/L⁸⁴. De plus, la distribution spatiale des contaminants montre des concentrations plus importantes pour les sites en milieu urbain et ceux en aval du centre de traitement des eaux usées comparativement aux sites situés en amont du WWTP⁸⁴. Cela démontre donc la présence de sources d'AR-SAs dans le secteur tel que des activités industrielles et/ou le WWTP⁸⁴.

3.2.2.4 Sédiments

Une étude réalisée dans un lac canadien a quantifié des AR-SAs dans les sédiments de surface⁸⁴. Les AR-SAs suivants ont été détectés dans tous les échantillons, et ce à des concentrations maximales de 191 ng/g dw pour diAMS, 76 ng/g dw pour C9C9 (dinonyl diphenylamine), 57 ng/g dw pour C8C8, 34 ng/g dw pour C4C8 (monobutyl monoocetyl diphenylamine) et 10 ng/g dw C8 (monoocetyl diphenylamine)⁸⁴. Les composés C4C4 et C4 (monobutyl diphenylamine) ont été moins détectés en amont, mais ils ont été quantifiés en aval du centre urbain avec des concentrations maximales respectives de 4,7 ng/g dw et 0,24 ng/g dw⁸⁴. Les principaux contaminants détectés dans tous les sédiments sont le diAMS et le C9C9 qui représentent un peu moins de 50% des AR-SAs quantifiés⁸⁴. Au niveau de la distribution spatiale, les concentrations sont maximales près du centre urbain alors qu'en amont et en aval les concentrations sont inférieures, ce qui permet de cibler les activités du centre urbain comme une source de AR-SAs⁸⁴. De plus les profils de contaminations changent en aval du centre urbain, effectivement les composés C8C8, C9 ET C4C8 prennent une plus grande proportion⁸⁴. Finalement, l'étude de la répartition entre l'eau et les sédiments permet de conclure que les sédiments sont un puits pour les AR-SAs⁸⁴.

3.2.2.5 Organismes aquatiques

En 2016, Sühring et *al.* publiaient une étude non ciblée sur les contaminants présents dans les anguilles européennes¹¹⁰. Cette étude a déterminé que les AR-SAs représentaient le groupe de contaminants dominants dans les échantillons de gonades des anguilles¹¹⁰. En effet, les concentrations détectées pouvaient aller à des concentrations de l'ordre des $\mu\text{g/g}$ ¹¹⁰. Les résultats présentés permettent donc de conclure qu'il y a une présence importante et insoupçonnée dans certains organismes aquatiques. Il est donc important d'acquérir plus de connaissances sur ce groupe de contaminants émergents.

3.2.2.5.1 Bioaccumulation

Une étude a regardé la distribution des AR-SAs dans l'environnement aquatique et la bioaccumulation dans trois organismes différents⁸⁴. Les résultats obtenus montrent un lien entre les comportements des organismes aquatiques et leur tendance à accumuler les AR-SAs⁸⁴. En effet, les écrevisses ont accumulé plus de AR-SAs ($1030 \pm 214 \text{ ng/g lw}$) que les deux types de ménés étudiés avec des concentrations totales en AR-SAs de $34 \pm 26 \text{ ng/g lw}$ et de $49 \pm 19 \text{ ng/g lw}$ ⁸⁴. Une explication apportée par les auteurs provient du fait que les sédiments sont le compartiment qui ont la plus grande concentration en AR-SAs et les écrevisses sont des crustacés benthiques, donc qui vivent principalement dans cette matrice en comparaison avec les poissons étudiés qui sont des prédateurs pélagiques⁸⁴. Par la suite, les valeurs calculées de BSAFs, soit le facteur d'accumulation entre le biote et les sédiments, ont également révélé un plus grand potentiel d'accumulation suite à l'exposition aux sédiments des écrevisses avec des valeurs comprises entre 0,09 et 2,68 en comparaison avec les valeurs comprises entre 0,002 et 0,59 pour les deux types de ménés⁸⁴. Finalement, l'étude a comparé les valeurs de BAF, le facteur de bioaccumulation, avec celles du log de K_{ow} , le facteur de partition entre l'eau et l'octanol, et les résultats montrent que les composées ayant un comportement apolaire moyen (Log K_{ow} entre 7-9) ont une plus grande biodisponibilité⁸⁴. Selon les auteurs, cela pourrait être engendré par une faible capacité de diffusion ou encore une faible absorption par les organismes des composées hautement apolaire⁸⁴.

3.2.2.5.2 Trophodynamique

Une étude menée sur l'accumulation des AR-SAs dans différents organismes aquatiques a permis d'observer le comportement de ces polluants organiques en fonction de la chaîne trophique³¹. Le seul composé de la famille ayant été quantifiée avec une fréquence satisfaisante pour pouvoir déceler des tendances est le C8C8³¹. Les résultats démontrent une corrélation négative entre les concentrations accumulées et le niveau trophique des espèces, ce qui peut aussi être qualifié de biodilution³¹. En effet, les facteurs de magnification trophique obtenus sont faibles avec des valeurs comprises entre 0,1-0,3³¹. Les résultats obtenus par cette étude démontrent donc un impact faible du niveau trophique sur l'accumulation des AR-SAs³¹.

3.2.2.6 Dégradation abiotique et biotique

Une étude a observé la dégradation du DPA dans un système fermé anoxique contenant de l'eau et des sédiments¹¹¹. Ce système a été enrichi en bactérie capable de faire de la minéralisation ou possédant une métabolisation efficace¹¹¹. Après 6 semaines d'incubation, près de 60% du DPA ajouté a été dégradé, alors qu'aucune dégradation n'a été observée dans le contrôle¹¹¹. Cette information indique donc la présence de dégradation biotique. Les résultats démontrent que le principal produit formé par la dégradation du DPA est l'aniline¹¹¹. Une autre étude menée avec du ¹⁴C-DPA dans un modèle d'incubation aérobique rappelant certain traitement utilisé dans les centres de traitements des eaux usées, a mesuré que plus de 35% du ¹⁴C-DPA restait présent après 6 heures d'incubation¹⁰⁹. Les résultats présentent donc le risque d'une élimination partielle du DPA dans les WWTPs qui utilisent ce processus, et ce parfois avec des temps de rétention moindre tels que 2 heures¹⁰⁹. Au niveau de la dégradation abiotique, une étude a démontré que le temps de demi-vie dans l'eau suite à l'exposition aux rayonnements solaires se situe entre 2-33 heures dépendamment des saisons¹⁰⁹.

3.2.3 Toxicité

L'étude non ciblée réalisée sur les anguilles européennes ayant découvert que les AR-SAs étaient présents en grade concentration, soit à un ordre de grandeur allant au µg/g a permis de

mettre en lumière l'importance de s'intéresser à ce groupe de contaminant émergent⁹⁰. Effectivement, depuis quelques années plus d'études sont réalisées sur ce groupe de polluants organiques. Cependant, il y a peu d'informations disponibles sur la toxicité des AR-SAs et cela est encore plus marqué au niveau des risques encourus par l'exposition chronique à ces contaminants. Les prochaines sections se veulent donc un simple résumé des connaissances acquises à ce jour.

3.2.3.1 Toxicocinétique

3.2.3.1.1 Absorption

Une étude *in vitro* a exposé des moules (*Lampsilis siliquoidea*) et des vers (*Tubifex tubifex*) pendant 28 jours à un environnement aquatique ayant des sédiments enrichis en AR-SAs, soit le DPA, l'AOA et le 6PPD (N-1,3-di-méthylbutyl-N'-phényl-p-phénylènediamine)¹¹². Les résultats ont montré une accumulation plus marquée en AR-SAs chez les vers que chez les moules¹¹². En effet, les valeurs de 28-d BSAFs (facteur de bioaccumulation entre le biote et les sédiments) sont majoritairement inférieures à un pour toutes les matrices échantillonnées chez les moules, soit les branchies, les gonades et les viscères restantes¹¹². En comparaison, les vers ont obtenu des valeurs comprises entre 0,38 et 2,13 pour le DPA et entre 1,54 et 33,24 pour l'AOA¹¹². Cette différence est probablement expliquée par le fait que les vers sont des espèces benthiques qui se nourrissent de la matière organique des sédiments¹¹². Les résultats suggèrent donc que les sédiments peuvent constituer une voie d'exposition à ces contaminants organiques¹¹².

3.2.3.1.2 Distribution dans les tissus

Une étude s'est penchée sur la quantification des AR-SAs dans différentes matrices du meunier noir (*Catostomus commersonii*), soit le foie, le plasma, la bile et un homogénat de la carcasse (excluant les branchies et les organes internes)³². Les résultats démontrent que la majorité des composés détectés suivent la distribution suivante, soit avec des concentrations plus importantes dans le foie, des concentrations similaires dans l'homogénat de la carcasse et la bile et des concentrations plus faibles dans le plasma³². En effet, la plus grande concentration totale en AR-SAs a été détectée dans un foie avec une valeur de $19,8 \pm 2,9$ ng/g ww³². Cette valeur est 40

fois plus grande que les concentrations moyennes détectées dans les autres matrices³². Le foie est donc un organe ciblé pour l'accumulation des AR-SAs, ce qui peut suggérer un mécanisme spécifique d'accumulation au niveau du foie³². Au niveau de la détection des composées, le C9C9 est le composé dominant dans le foie (39%) avec une contribution notable du diAMS (27%), du C8C8 (19%) et du C4C8 (10%)³². Au niveau des autres tissus, le composé dominant est le diAMS (44-59%)³². Cependant, les proportions des composés dépendent de la localisation des échantillons puisque les espèces situées en aval du milieu urbain ont accumulés significativement plus de diAMS et de C9 que celles situées en amont³². Par contre, le foie demeure la matrice où il y a eu une plus grande accumulation, et ce, indépendamment de la localisation³².

3.2.3.1.3 Métabolisation et excrétion

Il y a vraiment peu d'informations sur la métabolisation de ces contaminants organiques. Cependant, un article publié en 2003 par Drzyzga, qui se veut une revue de la littérature sur le DPA, a fait une compilation de plusieurs articles et l'aniline est souvent citée comme le produit de dégradation microbienne final du DPA¹⁰⁹.

Une étude penchée sur la distribution des AR-SAs entre les tissus du meunier noir a regardé la capacité de migration du plasma vers le foie et d'élimination par la bile³². En effet, les logs des rapports de distribution entre le foie et le plasma pour les AR-SAs ainsi que les logs des rapports de distribution entre le foie et la bile pour les AR-SAs ont été calculés³². Les résultats obtenus pour déterminer la capacité de migration des composés du plasma vers le foie sont majoritairement supérieurs à 0,5, ce qui démontre un potentiel de magnification dans le foie³². De plus, les fonctions logarithmiques calculées pour le plasma ont été corrélées de façon significative avec le log K_{ow} , ce qui démontre une influence du caractère apolaire des molécules dans leur capacité à s'accumuler dans le foie³². Le même traitement a été réalisé pour le rapport entre le foie et la bile³². Les résultats démontrent une capacité d'élimination pour le C4, le C4C4 et le C9³². Par contre, les ratios démontrent que les autres composés tendent à s'accumuler dans le foie avec des valeurs comprises entre $0,36 \pm 0,14$ pour le diAMS et $1,65 \pm 0,60$ pour le C9C9³². Une corrélation significative a aussi été trouvée entre le log K_{ow} et ce ratio, ce qui suggère que les composés plus hydrophiles ont une plus grande facilité à être excrétés par la bile³². Les résultats démontrent donc que le foie est

un tissu favorable à l'accumulation des AR-SAs puisqu'ils tendent à s'y accumuler préférentiellement et que l'excrétion biliaire joue un faible rôle d'élimination³².

3.2.3.2 Mode d'action

3.2.3.2.1 Toxicité aiguë et chronique

Il y a vraiment peu d'informations au niveau de la toxicité des AR-SAs dans la littérature. Cependant, une étude s'est intéressée à la toxicité encourue par les œufs et les larves de vairon à grosse tête dans les sédiments artificiellement contaminés en AR-SAs, dont l'AOA, le DPA et le 6PPD¹¹³. Suite à une exposition de 21 jours, les données obtenues pour les LC₅₀ sont respectivement de 1920 µg/L pour le DPA, de 74 µg/L pour l'AOA et de 35 µg/L pour le 6PPD¹¹³. En comparaison les données de mortalité pour 50% de la population dans les sédiments démontrent une plus grande sensibilité, avec des valeurs de 101 µg/g dw pour le DPA, de 54 µg/g dw pour l'AOA et de 111 µg/g dw pour le 6PPD¹¹³. Par la suite, des difformités ont également été observées chez les larves et embryons qui ont été exposés à des concentrations de 500 µg/g dw et 1000 µg/g dw d'AOA dans les sédiments¹¹³. Parmi les difformités, les larves et les embryons présentaient des troubles cardiaques, des troubles oculaires, une scoliose, un cœur tubulaire et une mâchoire fusionnée¹¹³. Cependant, les mécanismes expliquant ces difformités sont encore inconnus¹¹³.

4. Objectifs de la recherche

Suite à la revue de littérature précédemment réalisée, un manque de connaissances a été mis de l'avant pour les différentes familles de contaminants. En considérant le potentiel de toxicité des UVAs et des IAs, il est essentiel d'avoir une meilleure compréhension des risques liés à l'exposition des organismes à ces contaminants. Par contre, il est présentement difficile de répondre à cette question puisque des lacunes persistent, notamment au niveau de la compréhension des phénomènes de distribution et de bioaccumulation. À cette fin, l'étude réalisée veut pallier ce manque d'informations en déterminant pour la première fois les teneurs de fond dans les sédiments, la distribution et la bioaccumulation des UVAs et des IAs dans le fleuve Saint-Laurent puisque la préservation de l'écosystème du Saint-Laurent est importante au Québec. En effet, le fleuve Saint-Laurent approvisionne environ 4 millions de personnes en eau potable chaque année, et ce, en plus d'être un écosystème riche.

Le site étudié dans le fleuve Saint-Laurent se situe dans la région de Montréal où trois stations ont été échantillonnées. La première se retrouve dans un lac fluvial, lac Saint-Louis, à l'ouest de l'île de Montréal à la confluence du fleuve Saint-Laurent et de la rivière des Outaouais. Le second site d'échantillonnage, soit à l'est de l'île de Montréal, se retrouve aux îles-de-Boucherville. Il a également la particularité d'être influencé par l'effluent du centre de traitement des eaux usées de la ville de Longueuil qui est muni d'un traitement physicochimique. Le troisième site est situé en aval de la ville de Montréal, à l'îlet Vert, soit parmi les îles de l'archipel de Varennes. Cette station est également située en aval des points de rejets des centres de traitement des eaux usées de la ville de Montréal et de Varennes qui sont respectivement munis d'un traitement physicochimique et d'étangs aérés. Deux espèces de poissons ont également été échantillonnées à ces sites, soit l'esturgeon jaune (*Acipenser fulvescens*) au lac Saint-Louis et le grand brochet (*Esox lucius*) aux îles-de-Boucherville et à l'îlet Vert. L'esturgeon jaune est une espèce grégaire. La population s'étend du lac Saint-Louis au lac Saint-Pierre, mais il ne s'agit pas d'une population particulièrement homogène¹¹⁴. Il s'agit également d'omnivore benthique. En opposition, le grand brochet est un carnivore opportuniste, plutôt solitaire à l'exception des plus jeunes qui peuvent se regrouper.

L'objectif principal de mon projet est de comprendre la présence et le devenir de quatre familles d'additifs, en l'occurrence les BZT-UVs, les filtres UVs, les SPAs et les Ar-SAs, dans le fleuve Saint-Laurent et d'évaluer les impacts des apports anthropiques provenant, notamment des centres de traitement des eaux usées, sur les teneurs actuelles en additifs de cet écosystème. Pour y parvenir, des sous-objectifs ont été établis; ils sont présentés chronologiquement :

- 1- Mise en place de méthodes analytiques pour quantifier à l'aide d'un GC-MS les contaminants ciblés dans les 4 familles présentées, et ce, pour des matrices différentes, soit l'eau, les sédiments, la matière particulaire et les tissus de poissons.
 - a. Mise en place d'une méthode analytique sur le GC-MS
 - b. Mise en place de protocole pour extraire et purifier les composés des différentes matrices.

- 2- Traitement des échantillons d'eau, de poissons, de matière particulaire et de sédiments. Pour la MPS et les sédiments, une extraction liquide-solide a été réalisée et une purification à l'aide d'une cartouche de SPE (extraction en phase solide). Pour l'eau, les échantillons ont été extraits et purifiés à l'aide d'une cartouche de SPE. Pour les matrices biologiques, une extraction assistée d'ultrasons a été effectuée et une purification à l'aide d'une colonne de chromatographie par perméation sur gel.
- 3- Réaliser un traitement statistique des données afin de déterminer s'il y a une différence entre les concentrations détectées en amont et en aval des CTEU.
- 4- Détermination des coefficients de partages moyens entre les différentes matrices, soit le K_d pour les sédiments et l'eau et pour la matière particulaire et l'eau, le facteur de bioaccumulation (BAFs) entre l'eau et les organismes aquatiques, le facteur d'accumulation entre les sédiments et les matrices biologiques (BSAFs) de ces contaminants pour le fleuve Saint-Laurent.

Les sous-objectifs mentionnés ont été répondus lors de ce projet de maîtrise et les conclusions sont présentées au chapitre suivant. Les hypothèses pour ce projet sont que: (1) l'eau, les MPS et les sédiments en aval des CTEU ont des niveaux plus élevés d'IAs et d'UVAs que ceux en amont; (2) Les MPS jouent un rôle important dans le transport des IAs et des UVAs dans la colonne d'eau; et (3) Les profils de contamination sont différents dans le brochet (carnivore-opportuniste) et l'esturgeon jaune (benthivore).

Chapitre 2: Distribution and Fate of Ultraviolet Absorbents and Industrial Antioxidants in the St. Lawrence River, Quebec, Canada

Abigaëlle Dalpé Castilloux[†], Magali Houde[#], Andrée Gendron[#], Amila De Silva[⊥], Youssouf Djibril Soubaneh^{//}, Zhe Lu^{+*}

[†] Institut des Sciences de la Mer de Rimouski, Université du Québec à Rimouski, Rimouski, Québec G5L 3A1, Canada

[#] Aquatic Contaminants Research Division, Environment and Climate Change Canada, Montréal, Québec H2Y 2E7, Canada

[⊥] Aquatic Contaminants Research Division, Environment and Climate Change Canada, Burlington, Ontario L7S 1A1, Canada

^{//} Département de Biologie, Chimie et Géographie, Université du Québec à Rimouski, Rimouski, Québec G5L 3A1, Canada

1.1 Contribution à la recherche et présentation

Dans ce projet, j'ai mis en place les différentes méthodes pour quantifier les absorbants ultraviolets et les antioxydants industriels dans plusieurs matrices biologiques et abiotiques. Ces méthodes ont permis de confirmer la présence de ces contaminants dans l'écosystème du Saint-Laurent et d'établir les teneurs. J'ai également procédé au traitement et à l'analyse des différents échantillons afin de fournir les résultats et l'interprétation qui suivra dans les prochaines sections. J'ai également rédigé les premières versions de l'article publié dans le journal *Environmental Science et Technology*. Les coauteures de cet article, Amila Da Silva, Andrée Gendron et Magali Houde, sont des partenaires travaillant pour Environnement et Changement Climatique Canada. Leur contribution a été essentielle pour mener ce projet puisqu'elles ont permis de fournir les échantillons pour les différentes matrices et les données biologiques pour les spécimens étudiés. De plus, elles ont participé à la révision de l'article et les différentes présentations qui ont été

effectuées pour ce projet, notamment aux colloques Canadian Chemistry Conference and Exhibition 2019, Society of Environmental Toxicology and Chemistry 2019 et 2021 et Chapitre Saint-Laurent 2021. Les deux autres coauteurs de cet article forment l'équipe de direction de ce projet de maîtrise. Youssouf Djibril Soubaneh, codirecteur, a révisé l'ensemble des documents et présentations qui ont été émis tout au long de cette maîtrise. Il a également apporté un soutien pour tout ce qui est relié à l'enjeu des plastiques. Zhe Lu, directeur, a été un pilier à la réalisation de ce projet. Il a activement participé à la mise en place des méthodes analytiques, l'interprétation des résultats et la révision de l'ensemble des produits du projet.

1.2 Résumé

Les absorbants ultraviolets (UVAs) et les antioxydants industriels (IAs) sont des contaminants émergents préoccupants. Dans cette étude, la distribution et la répartition, des UVAs et des IAs dans les eaux de surface, les sédiments et les différents tissus de deux espèces de poisson, soit l'esturgeon jaune (*Acipenser fulvescens*) - un omnivore benthique - et le grand brochet (*Esox lucius*) - un piscivore pélagique- du fleuve Saint-Laurent (SLR), Québec, Canada ont été étudiées. Les résultats indiquent que le 2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone (BHTQ), un produit de transformation des antioxydants phénoliques synthétiques, est le contaminant dominant dans les eaux de surface, avec des concentrations médianes de 43, 15 et 123 ng/L pour les trois sites d'échantillonnages. Les comparaisons spatiales ont été réalisées et des niveaux plus élevés de différents UVAs, BHTQ et diphénylamine dans les eaux de surface recueillies en aval de Longueuil et de Montréal par rapport au site en amont, suggérant l'influence des activités urbaines sur la contamination de ces contaminants émergents dans le SLR. Les coefficients de partage sédiment-eau normalisés par rapport au carbone organique sur le terrain ($\log K_{oc}$) des composés cibles détectables sont généralement plus élevés (4,4-6,2) que les résultats de modélisation (2,8-5,4) du programme d'estimation du devenir environnemental (EPI) (Estimation Programs Interface). Ce résultat indique que la modélisation actuelle du devenir environnemental de ces produits chimiques peut sous-estimer leur distribution dans les sédiments. Des profils de contamination différents ont été trouvés chez l'esturgeon jaune et le grand brochet, ce qui suggère une différence entre les voies d'absorptions et d'élimination deux espèces. Les facteurs de bioaccumulation (BAF) sur le terrain pour les contaminants fréquemment détectés ($\log BAF$ 1.5-4.2) sont généralement comparables ou inférieurs aux résultats de la modélisation de l'EPI (1.4-

5.0), ce qui indique que certains de ces contaminants peuvent être moins bioaccumulables que prévu.

1.3 Introduction

Ultraviolet absorbents (UVAs) and industrial antioxidants (IAs) are additives used in various industrial and consumer products. Given the UV light absorbing properties of UVAs, they are used in products such as personal care products, sunscreens, rubbers, lubricants and plastics to protect materials from UV-light induced degradation or color change.^{6,10} Once absorb UV radiation, UVAs can rapidly rearrange their intramolecular conformation, emit the radiation at a higher wavelength, and/or release the energy as heat.¹¹⁵ Organic UV filters (UVFs) and benzotriazole UV stabilizers (BZT-UVs) are two groups of UVAs. Organic UVFs typically contain a carbonyl group and absorb only a restricted spectrum of UV light, whereas BZT-UVs have a common 2-hydroxyphenyl benzotriazole structure and exhibit broad-spectrum absorption.¹¹⁵ Synthetic phenolic antioxidants (SPAs) and aromatic secondary amines (Ar-SAs) are IAs added in products such as plastics (including food packaging and storage), rubbers, fuels, lubricants, adhesives and sealants to prevent materials from oxidative degradation.^{5,76} These antioxidants can donate their reactive hydrogen atoms (N-H, O-H) to scavenge free radicals and thus inhibit material degradation.¹¹⁶

The multiple uses of these chemicals lead to their large production volumes as summarized in Table S1.^{11,12} Most of these compounds are included in the Toxic Substances Control Act Inventory and some of them are listed in the High Production Volume Challenge Program by the United States or classified as Substances of Very High Concern in Europe (Table S1).^{11,12} The potential pseudo-persistent, bioaccumulative and toxic properties of UVAs and IAs have garnered increasing environmental concern. For example, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-pentylphenol (UV328) has recently been considered to satisfy all criteria set out in Annex D to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs).^{117,118}

Because UVAs and IAs are not covalently bonded to materials, they can leach into the environment from industrial/consumer products/waste, which contribute as non-point sources.¹⁴ Another major non-point source is urban runoff. For example, urban runoff during rainfall and

snowmelt in Toronto (Canada) have been found to be sources of BZT-UVs to the Lake Ontario.³⁹ Wastewater treatment plant (WWTP) also release these contaminants to the aquatic environment^{6,36,37} and many of these contaminants do not significantly degrade during treatment processes, therefore sludge and effluent become routes of contamination for UVAs and IAs to the environment.^{6,77} These contaminants have been detected in environmental matrices such as WWTP influent, effluent and sewage sludge in China and Canada,^{36,98,119} dust (indoor and playground) in Asian countries and the United States,^{29,87,120} river sediment in Canada and Germany and marine sediment in Europe and China,^{17,84,89} fresh surface water in Canada, Germany and China^{15,80,84}, tap water in Spain¹⁶ and biota samples in the Great Lakes of North America and the Pearl River Estuary of China^{31,84} (a review of selected published results is presented in Table S2). A non-target study also revealed that Ar-SAs were the main group of contaminants detected in the muscle, gonads and eggs of European eel (*Anguilla anguilla*) in Germany with concentrations in the order of µg/g (wet weight, ww).⁹⁰

The ecological risks of these contaminants are not certain, but there is some evidence showing their adverse effects on organisms. As summarized in the literature,^{76,120} benzophenone-type UVFs may lead to endocrine-disrupting effects *in vitro* and *in vivo* (e.g., rats and fish), while SPAs and their transformation products may be related to hepatic toxicity, endocrine disrupting effects (e.g., in fish), and carcinogenicity (e.g., in mice). *In vitro* studies have reported that BZT-UVs are endocrine disruptors and may be associated with the aryl hydrocarbon receptor (AhR) mediated effects in humans and fish,^{7,47,121} indicating the possibility for dioxin-like toxicity. Ar-SAs might lead to liver, blood, reproductive and developmental toxicities in mammals, as summarized by Lu et al.³⁷ Given these potential toxicities of UVAs and IAs, it is essential to understand the environmental exposure of organisms to these contaminants and the affecting factors.

Previous research has mostly focused on the distribution and partitioning of UVAs in limited matrices (e.g., water, sediment, and biota) in the aquatic system under investigation.^{8,84} Water-suspended particulate matter (SPM) partitioning, which is a crucial factor affecting the bioavailability and exposure pathway (e.g., via water or ingestion), is poorly understood for UVAs and IAs. In addition, the bioaccumulation of SPAs in the tissues of wild fish is unknown. Furthermore, recent laboratory exposure studies found that BZT-UVs can be biotransformed

relatively quickly and had a short half-life in fish when compared to the Estimation Programs Interface (EPI) Suite estimated results.^{44,122} The whole body based bioconcentration factor (BCF) of UV328, for example, was measured to be 490-2080 L/kg in zebrafish (*Danio rerio*),¹²² which was lower than the EPI predicted 6006 L/kg. UV328 had a half-life of about 3 days in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) that are exposed to this contaminant via food,⁴⁴ which was much shorter than the 14 days predicted by EPI. As a result, some of these contaminants may be less bioaccumulative in wild fish than previously thought.

To address these knowledge gaps, the present study aimed to investigate the concentrations, partitioning and bioaccumulation of UVAs and IAs in various matrices, including water, SPM, sediments, and the tissues of two fish species, the northern pike (*Esox lucius*) a top predator, and the lake sturgeon (*Acipenser fulvescens*) a benthic omnivorous feeder, in the St. Lawrence River (SLR). The SLR is a large, high flow river that flows from the Great Lakes and discharge into the Atlantic Ocean. Montreal is the second largest city in Canada by population and its wastewater treatment plant (WWTP) discharges primary treated effluent into the SLR. The SLR basin is one of Canada's priority ecosystems, and it is an important source of drinking water for about four millions people.¹²³ Thus, understanding the sources and fate of these emerging contaminants in the SLR is crucial for protecting the health of its aquatic ecosystems. In the SLR, northern pike and lake sturgeon are also important for sportive and commercial fisheries. To our knowledge, this is the first study to report the concentration of a suite of UVAs and IAs in the SLR and in the lake sturgeon which is considered a threatened species by the Committee on the Status of Endangered Wildlife in Canada in this ecosystem.¹²⁴ We hypothesized that (1) water, SPM, and sediments downstream of the WWTPs have higher levels of IAs and UVAs than those upstream; (2) SPM plays an important role in carrying IAs and UVAs in the water column; and (3) these contaminants are less bioaccumulative in the tissues of northern pike and lake sturgeon compared to the EPI predicted results.

1.4 Material and methods

1.4.1 Study sites and sample collection

Water ($n = 22$), SPM ($n=19$; prepared from water filtration) and sediment ($n=16$) samples were collected in glass bottles/jars from Lake St. Louis (LSL), Îles de Boucherville (IB), and Îlet

Vert (IV) between 2018 and 2020 (Figure 7). Lake sturgeons were captured by a commercial fisherman using gill nets in June 2018, in LSL, a widening of the SLR located upstream of Montreal. Paired muscle and liver tissues were collected on-site from 15 adult specimens and frozen in the field. Northern pike were collected using a beach seine, 4 km upstream (IB, $n = 16$) and 4 km downstream (IV, $n = 16$) of the point of discharge of Montreal's primary WWTP in the SLR in May 2016 (Figure 7). Another WWTP is located near the city of Longueuil, nearby site IB (Figure 7). The paired tissues of muscle, liver, brain and blood plasma of northern pike were collected and frozen in the field. Details for fish age determination are presented in supporting information (SI). The biometric data of fish samples are summarized in the Table S3 & S4. All samples were stored at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ until extraction.

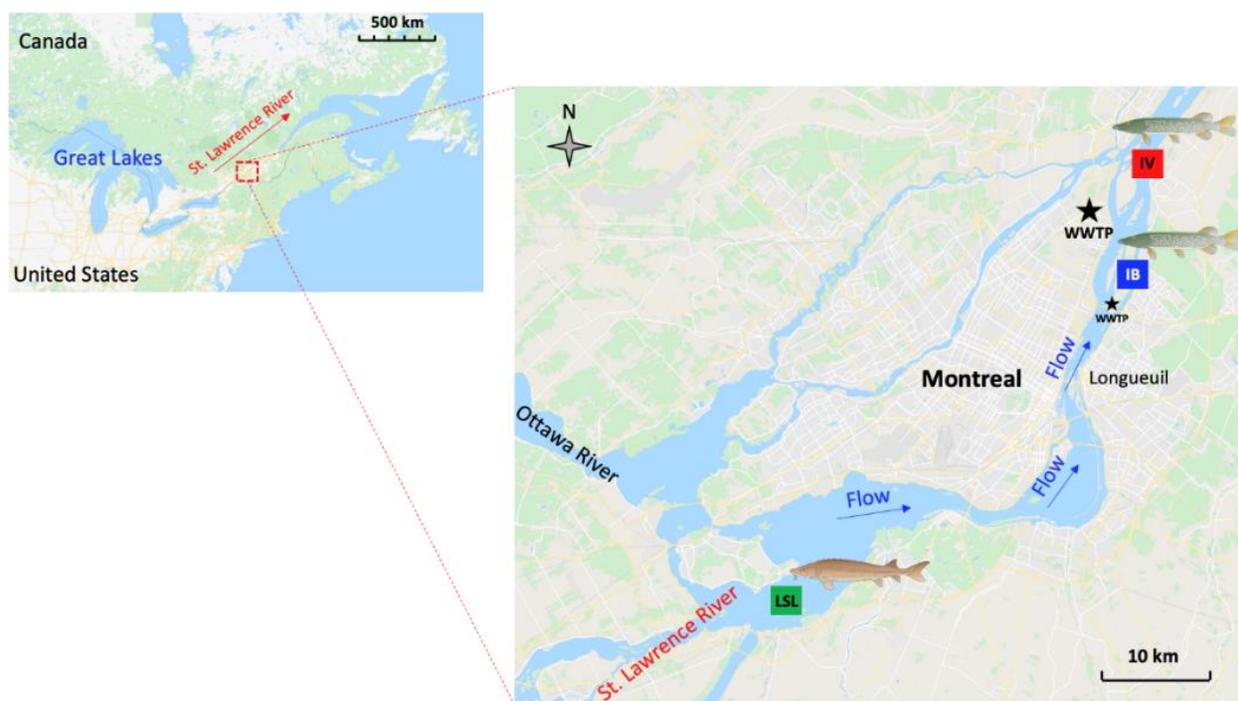


Figure 7: Sampling locations in the St. Lawrence River including Lake St. Louis (LSL; water: $n=6$; SPM: $n=5$; sediment: $n=6$; lake sturgeon: $n=15$), Îles de Boucherville (IB; water: $n=8$; SPM: $n=7$; sediment: $n=5$; northern pike: $n=16$), and Îlet Vert (IV; water: $n=8$; SPM: $n=7$; sediment: $n=5$; northern pike: $n=14$). Location of Montreal's wastewater treatment plant (WWTP) is indicated by the large star and the smaller star corresponds to the city of Longueuil WWTP.

1.4.2 Materials and Sample Preparation

The names, properties and structures of target contaminants including 7 UVFs, 10 BZT-UVs, 6 Ar-SAs and 2 SPAs are presented in Table S1 and Figure S1. Details of chemicals and

material used in this study are shown in the SI. The sample extraction and clean-up were based on previously published methods with some modifications.⁸⁴ Briefly, water samples were prepared using solid phase extraction (SPE), while sediment, SPM and fish samples were processed using ultrasonic bath assisted extraction. The extracts of sediment and SPM were cleaned by SPE cartridges, and the fish samples were cleaned using gel permeation chromatography. Details are described in the SI.

1.4.3 Instrumental analysis

Detection and quantification were performed with a gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS) was used for all sample analysis based on published methods with some modifications.^{23, 40} Details are presented in the SI and the GC-MS parameters are shown in the Table S5. Quantitation was done by relative response to the surrogate standards using a solvent standard curve corrected by deuterated standard. BP3 was not quantifiable in SPM and sediment samples due to coelution issues.

1.4.4 Quality Assurance/Quality Control

HPLC grade water and Ottawa sand were used to prepare one water field blank and one sediment field blank, respectively. Only BHTQ was detected from the field blank of water and the concentration in the blank was subtracted from the water samples. Contact with plastics was limited whenever possible by using glass materials such as tubes, syringes, cartridges and vessels. For every 6-10 samples, two procedure blanks and two spike-recovery samples were prepared and analyzed. The method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL) were defined as the concentration of standard that produces a peak in the matrix with signal-to-noise (S/N) ratio of 3 and 10, respectively. For analytes that were detectable in the method blanks, MQLs were based on 3 times the standard deviation (SD) of the procedural blanks. The concentrations of all quantifiable analytes were corrected by the average background contamination in blanks. Recoveries, detected analytes in blank and MQLs of target contaminants are presented in Table S6.

1.4.5 Data analysis

Field-based sediment–water distribution coefficients K_d (L/kg, d.w.) were derived from the equation $K_d = C_{\text{sediment}}/C_{\text{water}}$, where C_{sediment} and C_{water} are the contaminant concentration in paired sediment (ng/kg, dw) and water (ng/L) for each sampling site, respectively. Organic carbon-normalized sediment–water partitioning coefficients (K_{oc}) for each sampling site were estimated by the equation $K_{oc} = K_d \times 100/f_{oc}$, where f_{oc} is the organic carbon content fraction for each sampling site by weight. Bioaccumulation factors (BAF; L/kg, ww) was determined by $BAF = C_{\text{biota}}/C_{\text{water}}$, where C_{biota} is the contaminant concentration (ng/kg, ww) in each organism sample and C_{water} is the mean concentration of water samples from corresponding site in ng/L.

Data was analyzed using GraphPad Prism 9.1 (La Jolla, CA). The statistics were conducted for target contaminants with detection frequency higher than or equal to 50% and results under MQL or MDL were replaced by $\frac{1}{2}$ MQL or $\frac{1}{2}$ MDL, respectively. Concentration data is reported as based on dry weight (dw) for SPM and sediment and based on ww for fish tissues unless otherwise indicated. The normality and homogeneity of variances of data were tested using Shapiro-Wilk and Bartlett's tests. The comparisons of concentrations were performed using the nonparametric Mann–Whitney test or Kruskal-Wallis test followed by Dunn's multiple comparisons test. The correlation hypotheses were tested by two tailed Spearman or Pearson correlation analyses, depending on data distribution. The significant level was set as $p = 0.05$.

1.5 Results and discussion

1.5.1 Spatial Distribution in Water

For the LSL site, the most frequently detected contaminants (>50%) were five UVFs (Benzophenone (BP), 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone (BP3), 2-Ethylhexyl salicylate (EHS), 3,3,5-Trimethylcyclohexyl salicylate (HMS), and Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)), one BZT-UV (UV328), and two SPAs (2-6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) and 2,6-Di-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone (BHTQ)) (Table S7 and Figure 8). In addition to these contaminants, the UVF 2-Ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate (OC) and the Ar-SA Diphenylamine (DPA) were also frequently detected (>50%) in the samples from IB and IV (Table S7 and Figure 8). At each site, BHTQ showed the highest concentrations, with the median of 43 ng/L for LSL, 15 ng/L for

IB and 123 ng/L for IV. At site IB, BHTQ was positively correlated with HMS ($r = 0.912$, $p < 0.01$) and UV328 ($r = 0.814$, $p < 0.05$), while BP3 was correlated to OC ($r = 0.925$, $p < 0.01$) (Table S8). In addition, BP3 was positively correlated with BP ($r = 0.734$, $p < 0.05$) and EHMC ($r = 0.933$, $p < 0.01$) at site IV (Table S8). Positive correlation was also found for OC vs. BP ($r = 0.805$, $p < 0.5$) and OC vs. EHMC ($r = 0.900$, $p < 0.01$) at site IV (Table S8). The positive correlations suggest that these contaminants may have similar sources in the SLR.

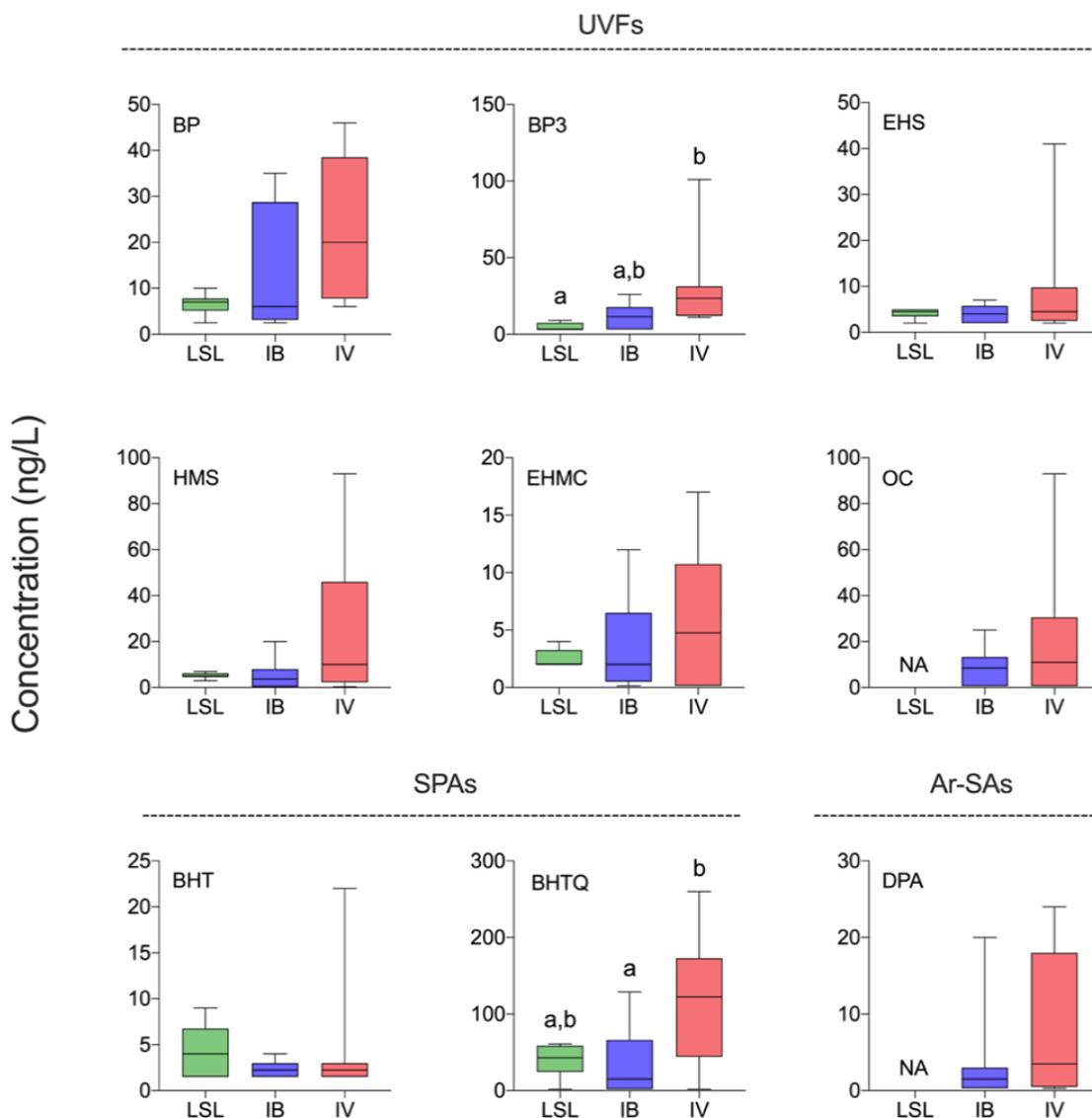


Figure 8: Spatial distributions of UVFs, SPAs and Ar-SAs in surface water samples from three sites of the St. Lawrence River. Boxplots are defined as follows: center line, median; boxplot edges, 25th and 75th percentiles; whiskers, 5th and 95th percentiles of the distribution. NA: not available due to low detection frequency (<50%).

In the present study, all of the 6 frequently detected UVFs (BP, BP3, EHS, HMS, EHMC, and OC), as well as BHTQ and DPA were found at higher concentrations at the downstream site (Figure 8). For UV328, the concentration in water at site IB was significantly higher than the upstream site LSL, but the concentration decreased further at the downstream site of IV. These results suggest that the WWTP effluents of surrounding cities could elevate the dissolved concentrations of these target contaminants in the downstream water. Some of the target contaminants such as UV328 and BHT in this study have been previously detected in Canadian WWTP effluents.^{37,98} In addition, it has been reported that the WWTP processes could produce BHT metabolites (e.g., BHTQ) and increase their concentration in effluents.⁷⁷ Since the BHTQ levels in the IV water was higher than other sampling sites, the WWTP at Montreal may be sources/vectors of these contaminants to the SLR. Another possible source of these contaminants is urban runoff. For example, Parajulee et al.³⁹ reported that the concentrations of BZT-UVs in an urban watershed (Toronto, Canada) were about 4-90 times and 3-21 times greater during rainfall and snowmelt, respectively. However, there is currently no information about levels of UVAs and IAs in urban runoff along the SLR, which warrants future investigation. For BHT, there was no spatial differences among the three sampling sites, implying non-point sources of this contaminant along the SLR.

The concentrations of UVAs and IAs in the SLR surface water were generally at the lower end in the reported data worldwide. For BZT-UVs, UV328 was detected from <MQL to 40 ng/L with a median concentration of 4 ng/L for the SLR, which was comparable with the level of UV328 in a river in India (ND-5.2 ng/L),²⁶ but lower than the concentrations detected in surface water of a river in Japan (30-583 ng/L).²³ For UVFs, higher concentrations have been detected in surface marine water from other locations such as Hong Kong and Shantou (China) (BP3: 39-5429 ng/L; OC: 75-6812 ng/L; EHMC: 52-4043 ng/L), New York and Los Angeles (USA) (BP3: 23-601 ng/L; OC: 117-377 ng/L; EHMC: 89-150 ng/L)¹²⁵, as well as freshwater from Romania (EHS: up to 139 ng/L (mean 48 ng/L)).¹²⁶ However, concentrations of BP3 (up to 101 ng/L), OC (up to 93 ng/L) and EHMC (up to 17 ng/L) in the water of SLR were comparable with the levels in Japan (BP3 up to 86 ng/L; OC up to 108 ng/L; freshwater) and Spain (EHMC up to 16 ng/L; marine water).^{125,127} For IAs, although BHT was detected in all SLR water samples, its level (<MQL-22 ng/L) was

lower than what was detected in the freshwater from Spain (mean: 112 ± 12 ng/L)⁸³ and in Germany (25-365 ng/L).⁸⁰

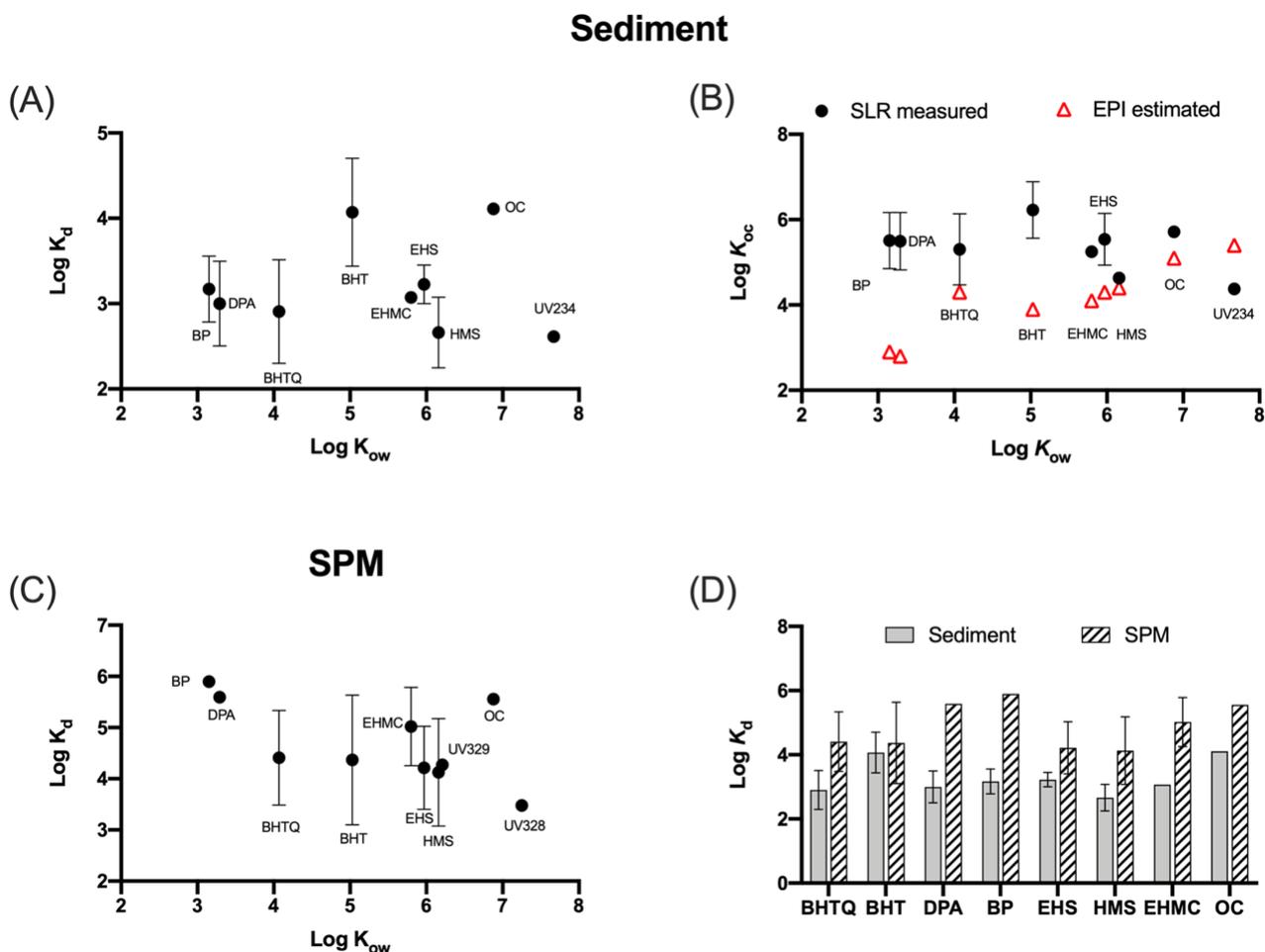


Figure 9: Water-particle partitioning (mean \pm standard deviation) in the St. Lawrence River (SLR). (A) EPI modeled $\log K_{ow}$ vs measured $\log K_d$ in the sediment; (B) EPI modeled $\log K_{ow}$ vs measured $\log K_{oc}$ in the sediment and the EPI predicted $\log K_{oc}$; (C) EPI modeled $\log K_{ow}$ vs measured $\log K_d$ in suspended particulate matter (SPM); (D) Comparison of measured $\log K_d$ in the sediment and SPM in the SLR.

1.5.2 Concentrations in SPM and Sediment

The median concentrations of SPM was 27, 8, and 148 mg/L for the samples from LSL, IB and IV, respectively. Five UVFs (BP, EHS, HMS, EHMC, OC), 5 BZT-UVs (2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol (UV234), 2-*tert*-Butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol (UV326), 2,4-Di-*tert*-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl) phenol (UV327), UV328, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethyl butyl)phenol (UV329)), 2 SPAs (BHT, BHTQ), and 3 Ar-SAs (DPA, Bis(4-*tert*-butylphenyl)amine (C4C4), Bis(4-(2,4,4-

trimethylpenta-2-yl)phenyl)amine (C8C8)) were detected in SPM samples (Table S7). The concentrations of most frequently detected (>50%) contaminants (EHS, HMS, EHMC, BHT, BHTQ and C8C8) are shown in Figure S2. Akin to the surface water, the dominant contaminant was BHTQ, with the median concentrations of 119 ng/g, 1180 ng/g and 495 ng/g for LSL, IB and IV, respectively. Different from the rare detection of C8C8 in the water (0-13%), C8C8 was frequently detected (60-100%) in the SPM (median 4 ng/g for LSL; 59 ng/g for IB; 16 ng/g for IV), which is consistent with its high hydrophobicity ($\text{Log } K_{ow} = 10.8$). The contaminant EHMC in the SPM at LSL (median: <2 ng/g) and IB (12 ng/g) was comparable to reported levels in the SPM from Germany rivers (median 13 ng/g in 2005-2006 and <2.7 ng/g in 2017) and Spain rivers (<6.5 ng/g); but the EHMC level at SLR IV site (median: 209 ng/g) was much greater than the SPM from these European rivers.¹²⁸ For BHT, concentrations detected in SPM from WWTP effluents in the United States were up to 122 $\mu\text{g/g dw}$ ⁷⁷ which is in the same order of what was detected in SPM from the SLR surface water (up to 95 $\mu\text{g/g dw}$). The very high concentrations of UVAs and IAs suggest that SPM is a significant carrier of these contaminants in the SLR. Although the downstream sites IB and IV showed higher median concentrations than the upstream LSL site, overall there was no clear spatial trend of the target contaminants associated with SPM (Figure S2).

In sediments, the concentrations of detectable contaminants were generally much lower than the SPM (Table S7 and Figure S3). BHT (<5 (MQL)-181 ng/g) and BHTQ (<6 (MQL)-620 ng/g) were detectable (>MDL) in all sediment samples, but they were not quantified in some samples because the concentrations were between MDL and MQL. Higher levels of BHT and BHTQ were found for site IV (BHT: 9 ng/g; BHTQ: 98 ng/g; median) compared with LSL (BHT: 2.5 ng/g; BHTQ: 18 ng/g; median) and IB (BHT: 2.5 ng/g; BHTQ: <6 ng/g). These results follow the same trend as the dissolved concentrations in water. The concentrations were generally lower than that of the sediment from the coastal area of northern China (BHT: 197 ng/g; BHTQ: 188 ng/g; median).⁸⁵ For BZT-UVs, UV234 was more frequently detected (20-80%) and at greater concentrations in sediment (median 7.5-24 ng/g) than in all other matrices studied, suggesting that sediment is a major sink of UV234. Higher median level of UV234 was found at the downstream site IV, suggesting possible impact of the Montreal's WWTP release on the distribution of UV234 in sediment (Figure S3). In contrast, UV328 was detected more frequently in the sediment from

LSL (67%) compared to the two other sites (40%) and the concentrations for all sites (<2 ng/g -13 ng/g) were lower than UV234. For UVFs and Ar-SAs, BP, EHS and C8C8 were frequently detected without clear spatial pattern (Figure S3). The concentrations of UV328 (up to 13 ng/g dw) and EHS (up to 15 ng/g dw) in the SLR sediment were higher than that of the Baltic Sea (UV328, up to 0.88 ng/g dw and EHS, up to 0.42 ng/g dw)¹⁷, but UV328 concentrations were lower than the levels reported in sediments from Japan (up to 320 ng/g dw).²³ The levels for C8C8 in the SLR sediments (median <0.9 ng/g – 7 ng/g) were lower than the previously reported data in Ontario, Canada (an urban creek: median up to 31 ng/g;⁸⁴ unknown locations: median 10 ng/g⁸⁶).

Total organic carbon (TOC) content in the sediment was in the range of 0.15-0.93%, 1.73-3.50% and 0.17-2.13% for LSL, IB and IV, respectively. The TOC of site IB was significantly higher than that of LSL and IV. However, no significant correlation was found between sediment TOC and any quantifiable contaminants at each site. This result is in line with previous observations of the sediment collected from Europe and east Asia,^{17,85} indicating that the distribution of these contaminants may be affected by many factors (e.g., composition of organic carbon; sources of contaminants) but not significantly by TOC.

1.5.3 Water-Particle Partitioning

The mean $\log K_d$ of BP, DPA, BHTQ, BHT, EHS, HMS, EHMC and OC was in the range of 2.7-4.1 for sediment and 4.1-5.9 for SPM (Figure 9), indicating a higher affinity of SPAs and UVFs with SPM compared to sediment. There was no significant differences of $\log K_d$ among the three sampling sites. The measured sediment-water mean $\log K_{oc}$ ranged from 4.4-6.2, which was generally higher than the EPI predicted values and did not correlate with $\log K_{ow}$ (Figure 9). It has been reported that the field-based sorption coefficients of some organic contaminants may be greater than what is expected from the K_{ow} based equilibrium models.^{129,130} The sediment-water distribution of chemicals is not only a partition process but is also controlled by organic carbon mineralization of the specific sampling sites.^{129,130}

1.5.4 Tissue Distribution in Fish

Given the hydrophobicity of the target contaminants ($\log K_{ow}$: 3.0-10.8), the lipid content may affect their distribution in fish tissue, but no correlation was found between the concentrations of most target contaminants and the lipid content of fish tissues. This result implies that lipid content is not the dominant factor affecting the accumulation of these contaminants. Other factors such as biotransformation¹²² and binding with proteins⁴⁵ may be involved in regulating the tissue distribution of these contaminants in the studied fish. Therefore, the data was not lipid-normalized and ww based data was used for comparison.

1.5.4.1 Lake sturgeon

Liver. In liver, the most frequently detected UVAs was UV328 for BZT-UVs (53%) and BP3 for UVFs (67%) (Table S9 & Figure S4). The levels of UV328 in the liver of lake sturgeon (3.2 ± 0.9 ng/g ww) was comparable with previously reported concentrations in white sucker (*Catostomus commersonii*) from an urban creek in Ontario, Canada (4.8 ± 1.5 ng/g ww)³² and the liver of sea bass from the Ariake Sea (Japan) (2.4-2.5 ng/g ww),⁹ but lower than the concentrations in the liver of eagle ray (*Aetobatus flagellum*) (8.1 ± 3.2 ng/g ww) and hammerhead shark (*sphrna lewini*) (55 ± 46 ng/g ww) from the Ariake Sea.⁹ Negative correlations were found between the concentration of BP3 in liver and the length of lake sturgeons (total length: $r^2 = 0.43$, $p < 0.05$ and fork length: $r^2 = 0.45$, $p < 0.05$) (Table S10). The negative correlation highlights a biodilution which could be induced by the phenomena of growth dilution.⁶⁴ The concentration range and the 90th percentile level of BP3 in the liver of lake sturgeon (<30 -783 ng/g; 657ng/g ww) was comparable to the liver of Atlantic cod (*Gadus morhua*) in Norway (<20 -1037; 700 ng/g ww), but the median levels of BP3 was much higher in the lake sturgeon (194 ng/g) than that of cod (< 20 ng/g).²⁷ In addition, BP3 levels in lake sturgeon was much higher compared to the liver of lebranche mullet (*Mugil liza*) from Brazil (7.6-74.4 ng/g dw)¹³¹ and various freshwater fish species from Lake Chaohu in China (<0.25-100 ng/g dw),⁴⁰ suggesting relatively high contamination of BP3 in the lake sturgeon. For IAs, BHT (47%) and C8C8 (87%) showed the highest detection frequency for SPAs and Ar-SAs, respectively. Their concentrations were up to 9 ng/g ww for BHT and 17 ng/g ww for C8C8 in the liver of lake sturgeon. BHT levels in lake sturgeon liver were lower than what

was usually detected in other aquatic organisms with value in the order of $\mu\text{g/g dw}$.⁸⁹ C8C8 levels in the liver of lake sturgeon ($< 0.2\text{-}17\text{ ng/g}$; median: 3.0 ng/g ww) was greater than the concentrations measured in white sucker's liver from the upstream ($0.5\text{-}1.4\text{ ng/g}$; median: 0.7 ng/g) of an urban creek in Ontario (Canada), but comparable with the white sucker from the same river downstream of a city/WWTP ($0.7\text{-}6.8\text{ ng/g}$; median: 3.9 ng/g ww).³²

Muscle. For BZT-UVs, UV328 was the dominant compound and it was detected in 73% of muscles samples with the concentration as high as 117 ng/g ww (median: 19 ng/g ww). This concentration was much higher than previously reported UV328 in fish samples from the Great Lakes ($<0.08\text{-}6.7\text{ ng/g}$).^{31,84} BHT was detected in 60% of the samples with a maximum concentration of 41 ng/g ww (median: 2 ng/g ww ; mean: 8 ng/g ww). The BHT concentrations in lake sturgeon muscle were lower than that of farmed salmon, trout and halibut muscle from Norway with levels from 122 ng/g ww to 2607 ng/g ww , but were in the range of farmed cod muscle with a mean concentration of 11 ng/g ww .¹³² C8C8 was the most frequently detected (73%) Ar-SA with a median concentration of 0.1 ng/g (ww) . A positive correlation was found between age and the C8C8 concentration in muscle ($r^2= 0.33$; $p =0.02$) (Table S10), which indicated a tendency for this contaminant to accumulate in this tissue over time.

1.5.4.2 Northern pike

Liver. In northern pike, the most frequently detected compounds in liver were UVFs and SPAs (Table S9 & Figure S5) including BP (50% IB and IV), BP3 (69% IB and 64% IV), BHT (69% IB and 43% IV) and BHTQ (81% IB and 78% IV). The contaminant BP3 (median: 317 ng/g ww) in the pike liver were higher than in liver of lake sturgeon from LSL (median: 194 ng/g ww) and many other fish previously reported, possibly because these fish were collected close to WWTPs. For SPAs, contrary to the results obtained in lake sturgeon, BHTQ was detected more frequently and in greater concentration than BHT. Since the BHTQ levels in the water of LSL and IB were similar and BHTQ is a metabolite of BHT, the high levels of BHTQ in pike may indicate a faster uptake of BHTQ or rapid biotransformation of BHT in this fish. It has been reported that BHT can be biotransformed to BHT-quinol in the liver of mice, and BHT-quinol can be transformed into BHTQ following an oxidation reaction.¹⁰⁴ BHTQ is known to induce greater

toxicity than BHT, mainly due to its ability to damage DNA,¹⁰⁸ which can potentially pose risks to pike. As a pelagic fish, northern pike may uptake BHTQ from the SPM which is known to have much greater levels of BHTQ (median: 1180 ng/g for IB and 495 ng/g for IV, dw) compared to sediment (median: 18 ng/g for LSL, dw) (Figure S2 & S3). This could be another possible reason for higher levels of BHTQ in pike than in the lake sturgeon which are mainly exposed to sediment.

Muscle. In the muscle of northern pike, the dominant contaminants were BP and BHTQ (Table S9) and they were more frequently detected in the samples from site IB.

Brain. Unlike liver and muscle, BHT was the dominant compound in the brain of northern pike (Table S9 & Figure S5), with concentrations up to 48 ng/g (ww) and 37 ng/g (ww) for IB and IV, respectively. BHTQ was also found in pike's brain (up to 35 ng/g) (Table S9). These results suggest that BHT and BHTQ may cross the blood-brain barrier of fish. It has been reported that BHT accumulates in the brain of male Sprague-Dawley rats exposed by diet (1.2%) for two weeks¹³³ and that BHT could lead to the increased number of dead cells in the cerebellum of pups suckled by the dosed female rats.¹³⁴ However, the neurotoxicity of BHT and BHTQ in aquatic organisms is not clear and worth further investigation.

Plasma. In plasma, BP3, UV329, BHT and BHTQ showed higher detection frequency in northern pike. It is known that UV329 can bind to serum albumin, which could be a possible reason for higher detection frequency of UV329 in the plasma than other tissues.⁴⁵ A positive correlation was found between the concentration of BHT and BHTQ measured in plasma ($r^2 = 0.31$; $p < 0.005$), indicating the similar partitioning process for BHT and BHTQ.

1.5.4.3 Comparisons between lake sturgeon and northern pike

Lake sturgeon and northern pike showed different contamination patterns of the target analytes. The most frequently detected contaminants in lake sturgeon tissues were BP3, UV328, BHT and C8C8, whereas the dominant target contaminants in northern pike were BP, BP3, UV329, BHT and BHTQ. These differences are probably related to the different habitat, feeding ecology and life span of these two fish species. Northern pike is an opportunistic pelagic piscivore, whereas

lake sturgeon is an omnivorous bottom feeder. The accumulation of these contaminants are considered to be diet specific.^{18,40,64} Some studies have suggested that bottom feeders tend to accumulate more BZT-UVs and Ar-SAs than fishes with other feeding habits.^{54,64,84} In addition, lake sturgeon from this study were older (16 to 25 years old) than northern pike (2 to 7 years old), suggesting different exposure histories to contaminants.

In northern pike, most detectable target contaminants (except for UV329) were mainly found in liver. This distribution pattern is in line with previous studies that reported higher affinity of these compounds to liver in different fish species.^{32,40,135} It is known that UV329 could bind to serum albumin,⁴⁵ which might be related to the accumulation of these contaminant in the plasma. Similarly, BP3 and C8C8 in the liver of lake sturgeon were also greater than their levels in the muscle (Figure S4). In contrast, muscle accumulated more UV328 and BHT compared to the liver of lake sturgeon (Figure S4). To our knowledge, the toxicokinetics data for these contaminants in lake sturgeon are currently not available. Previous *in vivo* research discovered a higher accumulation level of decabrominated diphenyl ether (BDE 209) in the muscle of Chinese sturgeon (*Acipenser sinensis*) compared to the liver during the spawning and stop feeding period.¹³⁶ This result was attributed to the rapid biotransformation of BDE 209 in the liver, which result in a faster concentration decreasing rate in the liver than in the muscle.¹³⁶ Lake sturgeon spawning typically begins in May and ends in June, and they stop feeding completely during this time (i.e., limited contaminants uptake and mainly a contaminants elimination phase).¹³⁷ The lake sturgeon samples for this study were collected in June 2018, which might coincide with the clearance period for some of the sampled specimens. The mechanisms underlying such tissue distribution patterns for UV328 and BHT in lake sturgeon should be investigated further.

1.5.5 Bioaccumulation Factors

BAF for fish liver and muscle are presented in Figure S6. While muscle can be more representative of whole body accumulation, the high concentrations and more frequent detections in liver (Figure S4 & S5) provide rationale for also calculating the liver-based BAF. Overall, BP3 (log BAF 4.2±0.3) in fish liver showed the highest bioaccumulation potential. The mean log BAFs for BHT, BHTQ, UV329, UV328 and C8C8 in fish tissues were in the range of 2.3-3.5, 1.5-2.2,

3.4-4.2, 2.6-3.4 and 1.6-2.3, respectively. These contaminants showed comparable or lower field-based log BAF compared to the predicted log BAF (with biotransformation; EPI suite) (Figure S6), implying faster elimination rate of target SPAs, BZT-UVs and Ar-SAs in these two species. These comparisons between the field-based log BAF and the EPI predicted log BAF should be interpreted with caution because the EPI estimated log BAF is based on the whole body of fish, whereas the present study only obtained tissue-specific log BAF. Additional uncertainty exists because water exposure varies continuously throughout the entire lifespan of these long-lived fish in the field; thus, the water concentration obtained by 1-2 times of sampling may contribute to error for the log BAF calculation.

Giraud et al.⁴⁴ reported that the measured half-life was 3.0 days for UV328 and 2.2 days for UV234 in the juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), which were much shorter than the EPI modelling results (14 days for UV328 and 13 days for UV234). Thus, these contaminants may be less persistent and bioaccumulative in the SLR compared to the modeling results. In contrast, the BAF of BP and BP3 in fish liver were close/greater than the predicted BAF without considering biotransformation, suggesting the longer retention or lack of biotransformation of benzophenone type UVFs in liver of lake sturgeon and northern pike. It has been reported that part of BP3 can be biotransformed to BP1 (2,4-dihydroxybenzophenone) in adult zebrafish, but the biotransformation was undetected in embryos.¹³⁸ The toxicokinetics and biotransformation potential of benzophenone UVFs in lake sturgeon and northern pike is an important data gap.

In the muscle of lake sturgeon, a parabolic relationship was found between log BAF and log K_{ow} (Figure 10), demonstrating the low bioavailability or fast elimination of extremely hydrophobic C8C8. A similar relationship was previously found for substituted diphenylamine antioxidants in the crayfish (*Orcoescties spp.*), hornyhead chub (*Nocomis biguttatus*) and common shiner (*Luxilus cornutus*) in a creek in Ontario, Canada,⁸⁴ as well as for organochlorine compounds (OCs) in juvenile rainbow trout in a laboratory controlled experiment via diet exposure.¹³⁹ In the muscle and plasma of pike, log BAF and log K_{ow} of BP, BP3, BHT, BHTQ and UV329 showed positive correlations; thus, results suggest that log K_{ow} may be a key factor influencing the partitioning of these contaminants in muscle and plasma. In contrast, there was no clear trend

between log BAF and log K_{ow} in fish liver, which might be due to the different biotransformation processes of these contaminants in this organ which warrant further investigation.

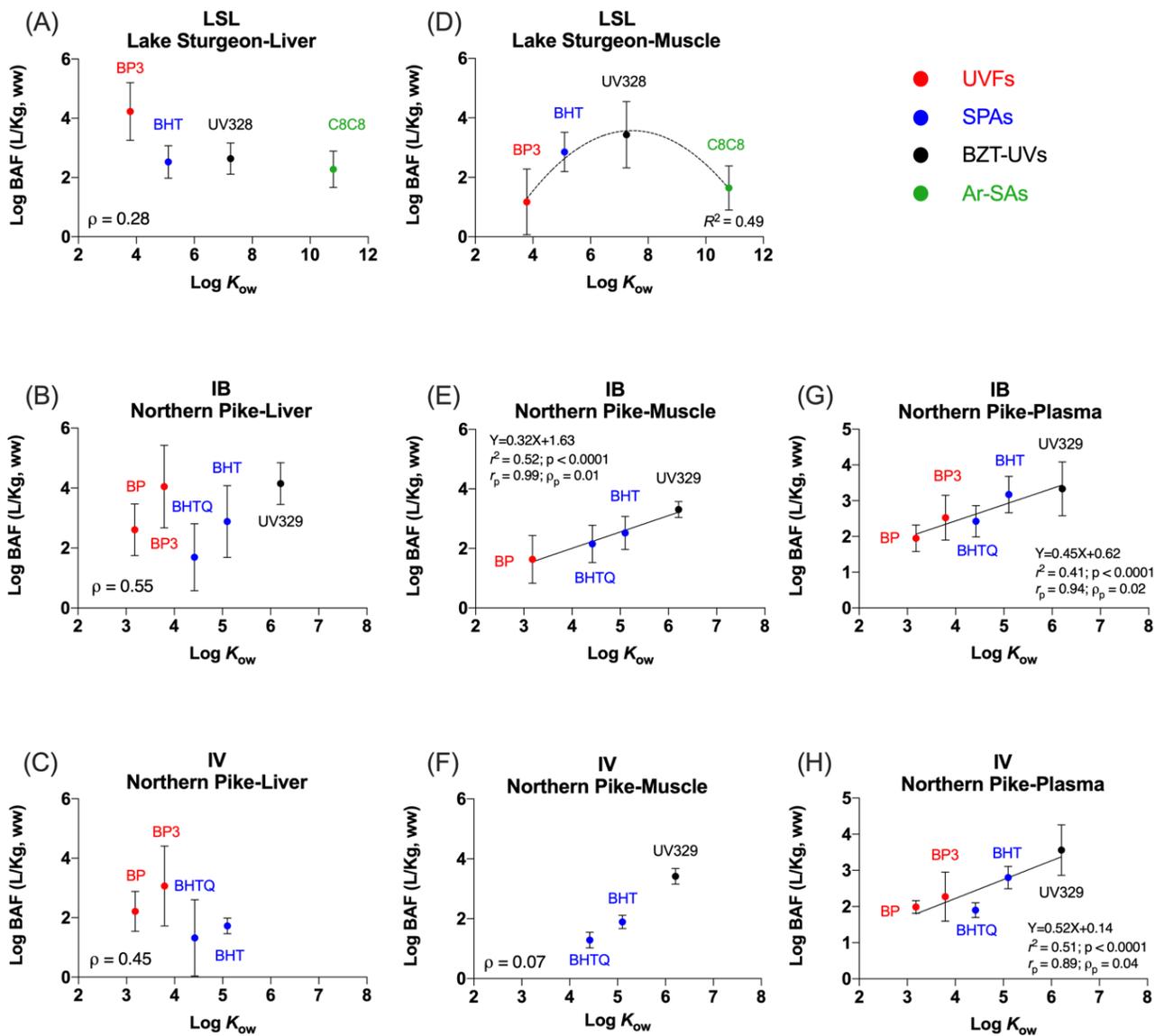


Figure 10 : Relationship of field-based log BAF (ww) versus estimated log K_{ow} for northern pike and lake sturgeon. In (E) (G) (H), r^2 is linear regression coefficient; p is the probability for the observed linear regression to be caused by random sampling; r_p represents the Pearson correlation coefficient; ρ_p represents the probability for the Pearson correlation to be caused by random sampling. In (D), the line of best fit indicates the parabolic relationship between log BAF and log K_{ow} for fish. Modeling-based log K_{ow} values were estimated by EPI Suite software.

This study revealed the presence of UVAs and IAs in surface water, SPM, sediments as well as piscivorous pelagic and omnivorous bottom feeder fish from the SLR, indicating the accumulation of these contaminants of emerging concern in the SLR. In comparison to Ar-SAs

and BZT-UVs, SPAs and UVFs were detected more frequently and at higher concentrations in the surface water. These results highlight the priority to assess the ecological risks of SPAs and UVFs in aquatic ecosystems and the potential risks that these chemicals may pose to humans. SPM had greater sorption capacities of these contaminants than that of the sediment, suggesting that the ingestion and gill uptake of SPM could be an important exposure pathway of aquatic organisms to UVAs and IAs. The accumulation pattern of these contaminants in fish was species-specific and may be affected by the age and size of fish. Lake sturgeon tended to accumulate BP3, UV328, BHT and C8C8, whereas northern pike showed accumulation of BP, BP3, UV329, BHT and BHTQ. The field-based tissue specific BAF of detected SPAs, BZT-UVs and Ar-SAs were generally lower than the EPI modelling results, implying that these contaminants may be less bioaccumulative than previously expected. Liver was a major tissue to accumulate most of these compounds in fish and BHT/BHTQ could distribute into fish brain. Future research should investigate the adverse effects of these contaminants on aquatic species.

Conclusion générale

Les additifs sont des molécules synthétisées dans le but de préserver les biens de consommation industriels et commerciaux. Ils sont donc utilisés dans divers produits nécessitant leur caractéristique comme les produits personnels, les essences, les caoutchoucs, les vêtements et les plastiques. Cette grande variété d'applications mène à de grands volumes de production ainsi qu'à plusieurs voies de contaminations vers les milieux aquatiques telles que les dépotoirs, les centres de traitements des eaux usées et les débris de plastiques. Dès leur entrée dans l'environnement, les additifs peuvent se répartir dans différentes matrices selon leur affinité et ainsi nuire à la biodiversité des écosystèmes aquatiques, en fonction leur toxicité spécifique. Cette problématique s'applique également à deux grandes familles d'additifs ciblées par ce mémoire, soit les absorbants ultraviolets et les antioxydants industriels.

La revue de littérature a permis de mettre de l'avant certaines lacunes, au niveau du devenir de ces contaminants dans l'environnement aquatique. En effet, il y a un manque de connaissance touchant la répartition de ceux-ci dans les compartiments. Une meilleure compréhension des processus de distribution favoriserait ultimement une modélisation représentative du devenir de ces polluants dans l'environnement. Les connaissances en termes de processus de bioaccumulation et de biomagnification sont également limitées ainsi que les mécanismes causant de la toxicité, et ce, principalement au niveau de l'exposition chronique à ces polluants. L'ensemble de ces lacunes nuit à l'évaluation du risque présentement encouru par les espèces.

L'étude réalisée sur la distribution et le devenir de ces contaminants dans le fleuve Saint-Laurent à la hauteur de Montréal a permis de dresser un premier aperçu dans cet écosystème puisqu'à notre connaissance aucune donnée n'était disponible. Les résultats de ce projet de maîtrise permettent de conclure que les contaminants sont présents dans le fleuve Saint-Laurent. Ils ont également permis de mettre en lumière l'omniprésence du BHT et de son métabolite le BHTQ dans le système avec des fréquences de détections plus importantes que 50% pour minimalement un de ces composés, et ce pour toutes les matrices confondues. De plus, la majorité des molécules ont démontré une plus grande affinité avec la matière particulaire en suspension comparativement aux sédiments, notamment les SPAs avec des concentrations de l'ordre des $\mu\text{g/g}$.

Au niveau des matrices abiotiques, une distribution spatiale a pu être observée pour la majorité des composés, dont notamment les filtres UVs, puisque les concentrations détectées en aval des centres de traitement des eaux usées de Montréal et de Longueuil étaient supérieures à celles détectées en amont pour l'eau et la MPS. Cette constatation suggère que les centres de traitement des eaux usées constituent un vecteur potentiel et une source de contaminants pour l'écosystème du fleuve Saint-Laurent. Cependant, des composés comme l'UV328 - au niveau des concentrations dissoutes n'ont pas suivi cette tendance, ce qui souligne l'importance de mieux comprendre la multitude de sources de ces contaminants dans l'environnement afin de mieux comprendre leur répartition.

Pour ce qui est de la bioaccumulation, l'esturgeon jaune a accumulé principalement du BP3, de l'UV328, du BHT et de C8C8, tandis que le grand brochet a accumulé du BP, du BP3, de l'UV329, du BHT et du BHTQ. Les résultats obtenus pour les différents tissus analysés chez le brochet, soit le cerveau, le foie et les muscles, n'ont pas reflété cette tendance spatiale puisque les concentrations étaient similaires pour les espèces provenant de l'amont et de l'aval du centre de traitement des eaux usées de la ville de Montréal, ce qui peut suggérer des processus d'élimination efficace comme la métabolisation. De plus, le tissu ayant accumulé le plus de composés chez le brochet est le foie. Il est également intéressant de noter la haute fréquence de détection (80%) du BHT dans le cerveau du brochet qui permet de soumettre l'hypothèse que cette molécule peut traverser la barrière hématoencéphalique. Au niveau des résultats chez l'esturgeon jaune, le poisson a accumulé plus de BP3 et de BHT dans le foie que les muscles. Cependant, les concentrations converties en poids lipidiques ont permis d'inverser la tendance pour le BHT. En effet, les esturgeons ont des muscles plus gras que le foie, ce qui pourrait expliquer cette différence. L'esturgeon a également accumulé plus d'UV328 dans les muscles que dans le foie, ce qui pourrait être expliqué par un processus spécifique à cette espèce engendrée par les conditions suivantes, soit sa longévité, la teneur lipidique dans ses muscles, son régime alimentaire benthivore et des processus d'éliminations/biotransformations différents. Le profil d'accumulation de ces contaminants dans les poissons est propre à l'espèce et peut être influencé par l'âge et la taille des poissons. Par exemple, une corrélation positive a été observée entre les concentrations en C8C8 accumulées dans les muscles du brochet et son âge, ce qui suggère une accumulation au fil de temps et une corrélation négative a été trouvée entre les concentrations en BP3 dans le foie et la

longueur des individus chez l'esturgeon qui suggère des processus de biodilution induite par la croissance. Pour cette recherche, le log BAF obtenu pour les espèces du Saint-Laurent en SPA, BZT-UVs et Ar-SAs détectés est généralement inférieur aux résultats de la modélisation EPI, ce qui implique que ces contaminants peuvent être moins bioaccumulables qu'anticipé.

La différence entre les profils de contamination du brochet et de l'esturgeon permet de renforcer les hypothèses émises par plusieurs études, qui stipulent que l'accumulation des BZT-UVs est spécifique au régime alimentaire des espèces aquatiques, soit benthique par rapport à pélagique. Plus spécifiquement dans cette étude, la matière particulaire en suspension a démontré une plus grande capacité de sorption de ces contaminants que celle des sédiments, ce qui suggère que l'ingestion et l'absorption par les branchies des SPM pourraient être d'importantes voies d'exposition des organismes aquatiques aux UVAs et aux IAs. Les résultats obtenus dans ce projet de recherche permettent de mieux comprendre la capacité d'accumulation de l'UV328 qui est une molécule qui soulève de plus en plus d'intérêt et qui est notamment en discussion par la convention de Stockholm.

Cependant, des études supplémentaires comprenant plus d'individus et se concentrant principalement sur l'UV328 et le BHT seraient nécessaires pour comprendre les risques encourus par l'accumulation de ces composés. Le projet réalisé permet d'exposer la présence de ces contaminants dans le fleuve Saint-Laurent et de les cibler comme plus préoccupants. En revanche, des études réalisés dans un environnement contrôlé seraient plus pertinentes pour répondre à ces questions. De plus, le projet réalisé ne prend pas en compte l'évolution temporelle. Or, les facteurs de bioaccumulation ou de distribution calculés lors du projet ne sont pas aussi précis que ceux qui pourraient être obtenus dans un environnement statique. Il serait donc intéressant de pouvoir échantillonner à différents moments afin d'observer les variations saisonnières et temporelles sur les concentrations mesurées et la distribution dans le milieu aquatique. Une plus grande attention devrait également être portée sur la matière particulaire, puisque plusieurs contaminants ont été mesurés avec des teneurs importantes dans cette matrice. En effet, il serait pertinent d'avoir une meilleure compréhension des processus de sorption de ces contaminants pour mieux comprendre leur devenir et leur distribution dans les milieux aquatiques.

Bibliographie

1. Lambert, S. & Wagner, M. *Freshwater Microplastics. Freshwater Microplastics The Handbook of Environmental Chemistry* **58**, (2018).
2. United Nations Environment Programme (UNEP). Marine plastic debris and microplastics-global lessons and research to inspire action and guide policy change. (2016).
3. Rani, M., Shim, J. W., Han, G. M., Jang, M., Al-Odaini, N. A., Song, Y. K. & Hong, S. H. Qualitative analysis of additives in plastic marine debris and its new products. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **69**, 352–366 (2015).
4. Sheavly, S. B. & Register, K. M. Marine debris & plastics: Environmental concerns, sources, impacts and solutions. *J. Polym. Environ.* **15**, 301–305 (2007).
5. Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E. & Purnell, P. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *J. Hazard. Mater.* **344**, 179–199 (2018).
6. Ramos, S., Homem, V., Alves, A. & Santos, L. A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants. *Environ. Int.* **86**, 24–44 (2016).
7. Fent, K., Chew, G., Li, J. & Gomez, E. Benzotriazole UV-stabilizers and benzotriazole: Antiandrogenic activity in vitro and activation of aryl hydrocarbon receptor pathway in zebrafish eleuthero-embryos. *Sci. Total Environ.* **482–483**, 125–136 (2014).
8. Wick, A., Jacobs, B., Kunkel, U., Heininger, P. & Ternes, T. A. Benzotriazole UV stabilizers in sediments, suspended particulate matter and fish of German rivers: New insights into occurrence, time trends and persistency. *Environ. Pollut.* **212**, 401–412 (2016).
9. Nakata, H., Murata, S. & Filatreau, J. Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea, Japan. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 6920–6926 (2009).
10. Ambroggi, V., Carfagna, C., Cerruti, P. & Marturano, V. Additives in Polymers. *Elsevier Inc.* 87-108 (2017).
11. United States Environmental Protection Agency. Chemview. Available at: <https://chemview.epa.gov/chemview>.
12. European Chemicals Agency. ECHA. Available at: <https://echa.europa.eu/fr/home>.
13. Chemical Inspection and Regulation Service. Asia-Pacific Chemical Inventory Search System. Available at: <http://apciss.cirs-group.com/>.
14. Gallo, F., Fossi, C., Weber, R., Santillo, D., Sousa, J., Ingram, I., Nadal, A. & Romano, D. Marine litter plastics and microplastics and their toxic chemicals components: the need for urgent preventive measures. *Environ. Sci. Eur.* **30**, (2018).

15. Liu, R.; Ruan, T.; Wang, T.; Song, S.; Guo, F. & Jiang, G. Determination of nine benzotriazole UV stabilizers in environmental water samples by automated on-line solid phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography – tandem. *Talanta* **120**, 158–166 (2014).
16. Díaz-Cruz, M. S., Gago-Ferrero, P., Llorca, M. & Barceló, D. Analysis of UV filters in tap water and other clean waters in Spain. *Anal. Bioanal. Chem.* **402**, 2325–2333 (2012).
17. Apel, C., Joerss, H. & Ebinghaus, R. Environmental occurrence and hazard of organic UV stabilizers and UV filters in the sediment of European North and Baltic Seas. *Chemosphere* **212**, 254–261 (2018).
18. Peng, X.; Fan, Y.; Jin, J.; Xiong, S.; Liu, J. & Tang, C. Bioaccumulation and biomagnification of ultraviolet absorbents in marine wildlife of the Pearl River Estuarine, South China Sea. *Environ. Pollut.* **225**, 55–65 (2017).
19. Kim, J. W., Chang, K-H., Prudente, M., Viet, P. H., Takahashi, S., Tanabe, S., Kunisue, T. & Isobe, T.. Occurrence of benzotriazole ultraviolet stabilizers (BUVVs) in human breast milk from three Asian countries. *Sci. Total Environ.* **655**, 1081–1088 (2019).
20. Bury, D., Brüning, T. & Koch, H. M. Determination of metabolites of the UV filter 2-ethylhexyl salicylate in human urine by online-SPE-LC-MS/MS. *J. Chromatogr. B* **1110–1111**, 59–66 (2019).
21. Hirata-Koizumi, M., Matsuyama, T., Imai, T., Hirose, A., Kamata, E. & Ema, M. Disappearance of gender-related difference in the toxicity of benzotriazole ultraviolet absorber in juvenile rats. *Congenit. Anom. (Kyoto)*. **49**, 247–252 (2009).
22. Danovaro, R., Bongiorno, L., Corinaldesi, C., Giovannelli, D., Damiani, E., Astolfi, P., Greci, L. & Pusceddu, A. Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections. *Environ. Health Perspect.* **116**, 441–447 (2008).
23. Kameda, Y., Kimura, K. & Miyazaki, M. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. *Environ. Pollut.* **159**, 1570–1576 (2011).
24. Ma, B., Lu, G., Liu, F., Nie, Y., Zhang, Z. & Li, Y. Organic UV filters in the surface water of Nanjing, China: Occurrence, distribution and ecological risk assessment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **96**, 530–535 (2016).
25. Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M. & Guwy, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Res.* **42**, 3498–3518 (2008).
26. Vimalkumar, K.; Arun, E. & Krishna-Kumar, S. Occurrence of triclocarban and benzotriazole ultraviolet stabilizers in water, sediment, and fish from Indian rivers. *Sci. Total Environ.* **625**, 1351–1360 (2018).

27. Langford, K. H., Reid, M. J., Fjeld, E., Øxnevad, S. & Thomas, K. V. Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway. *Environ. Int.* **80**, 1–7 (2015).
28. Mizukawa, A., Molins-Delgado, D., Rodrigues de Azevedo, J. C., Scapulatempo Fernandes, C.V., Diaz-Cruz, S. & Barcelo, D. Sediments as a sink for UV filters and benzotriazoles: the case study of Upper Iguaçú watershed, Curitiba (Brazil). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24**, 18284–18294 (2017).
29. Wang, L., Asimakopoulos, A. G., Moon, H. B., Nakata, H. & Kannan, K. Benzotriazole, benzothiazole, and benzophenone compounds in indoor dust from the United States and East Asian countries. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 4752–4759 (2013).
30. Kim, J. W., Isobe, T., Malarvannan, G., Sudaryanto, A., Chang, K. H., Prudence, M. & Tanabe, S. Contamination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in house dust from the Philippines: Implications on human exposure. *Sci. Total Environ.* **424**, 174–181 (2012).
31. Lu, Z.; De Silva, A. O.; McGoldrick, D.J.; Zhou, W.; Peart, T.E.; Cook, C.; Tetreault, G.R.; Martin, P.A. & R. de Solla, S. Substituted diphenylamine antioxidants and benzotriazole UV stabilizers in aquatic organisms in the Great Lakes of North America: Terrestrial exposure and biodilution. *Environ. Sci. Technol.* (2018). doi:10.1021/acs.est.7b05214
32. Lu, Z., De Silva, A. O., Peart, T. E., Cook, C. J. & Tetreault, G. R. Tissue distribution of substituted diphenylamine antioxidants and benzotriazole ultraviolet stabilizers in white sucker (*Catostomus commersonii*) from an Urban Creek in Canada. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **4**, 433–438 (2017).
33. Tang, Z.; Zhong, F.; Cheng, J.; Nie, Z.; Han, X.; Han, Y. & Yang, Y. Concentrations and tissue-specific distributions of organic ultraviolet absorbents in wild fish from a large subtropical lake in China. *Sci. Total Environ.* **647**, 1305–1313 (2019).
34. Santos, A. J. M., Miranda, M. S. & Esteves da Silva, J. C. G. The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions. *Water Res.* **46**, 3167–3176 (2012).
35. Renz, W., Wood, M. G., Suhadolnik, J., Ravichandran, R., Iyengar, R. & Hall, L.A.R. Stabilized adhesive compositions containing highly soluble, red-shifted, photostable benzotriazole UV absorbers and laminated articles derived therefrom. *United States Pat.* **1**, (2001).
36. Song, S., Ruan, T., Wang, T., Liu, R. & Jiang, G. Occurrence and removal of benzotriazole ultraviolet stabilizers in a wastewater treatment plant in China. *Environ. Sci. Process. Impacts* **16**, 1076–1082 (2014).
37. Lu, Z., Smyth, S. A., Peart, T. E. & De Silva, A. O. Occurrence and fate of substituted diphenylamine antioxidants and benzotriazole UV stabilizers in various Canadian wastewater treatment processes. *Water Res.* **124**, 158–166 (2017).
38. Wu, Y., Venier, M. & Hites, R. A. Broad exposure of the north american environment to

- phenolic and amino antioxidants and to ultraviolet filters. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 9345–9355 (2020).
39. Parajulee, A., Lei, Y. D., Kananathalingam, A., Mitchell, C. P. J. & Wania, F. Investigating the sources and transport of benzotriazole UV stabilizers during rainfall and snowmelt across an urbanization gradient. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 2595–2602 (2018).
 40. Nakata, H., Shinohara, R. I., Murata, S. & Watanabe, M. Detection of benzotriazole UV stabilizers in the blubber of marine mammals by gas chromatography-high resolution mass spectrometry (GC-HRMS). *J. Environ. Monit.* **12**, 2088–2092 (2010).
 41. Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A. & Kookana, R. S. Degradation of six selected ultraviolet filters in aquifer materials under various redox conditions. *Groundw. Monit. Remediat.* **33**, 79–88 (2013).
 42. Chen, X., Wang, J., Chen, J., Zhou, C., Cui, F. & Sun, G. Photodegradation of 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole (UV-P) in coastal seawaters: Important role of DOM. *J. Environ. Sci. (China)* **85**, 129–137 (2019).
 43. Giraud, M.; Colson, T.L.L.; De Silva, A. O.; Lu, Z.; Gagnon, P.; Brown, L. & Houde, M. Food-borne exposure of juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to benzotriazole ultraviolet stabilizers alone and in mixture induces specific transcriptional changes. *Environ. Toxicol. Chem.* **39**, 852–862 (2020).
 44. Giraud, M.; Colson, T.L.L.; De Silva, A. O.; Lu, Z.; Gagnon, P.; Brown, L. & Houde, M. Food-borne exposure of juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to benzotriazole ultraviolet stabilizers alone and in mixture induces specific transcriptional changes. *Environ. Toxicol. Chem.* **39**, 852–862 (2020).
 45. Zhuang, S.; Wang, H. & Ding, K. Interactions of benzotriazole UV stabilizers with human serum albumin: Atomic insights revealed by biosensors, spectroscopies and molecular dynamics simulations. *Chemosphere* **144**, 1050–1059 (2016).
 46. Zhuang, S. Lv, X., Pan, L., Lu, L., Ge, Z., Wang, J., Wang, J., Liu, J., Liu, W. & Zhang, C. Benzotriazole UV 328 and UV-P showed distinct antiandrogenic activity upon human CYP3A4-mediated biotransformation. *Environ. Pollut.* **220**, 616–624 (2017).
 47. Nagayoshi, H.; Kakimoto, K.; Takagi, S.; Konishi, Y.; Kajimura, K. & Matsuda, T. Benzotriazole ultraviolet stabilizers show potent activities as human aryl hydrocarbon receptor ligands. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 578–587 (2015).
 48. Kim, J. W., Chang, K. H., Isobe, T. & Tanabe, S. Acute toxicity of benzotriazole ultraviolet stabilizers on freshwater crustacean (*Daphnia pulex*). *J. Toxicol. Sci.* **36**, 247–251 (2011).
 49. Li, Z., Li, W., Zha, J., Chen, H., Martyniuk, C.J. & Liang, X. Transcriptome analysis reveals benzotriazole ultraviolet stabilizers regulate networks related to inflammation in juvenile zebrafish (*Danio rerio*) brain. *Environ. Toxicol.* **34**, 112–122 (2019).

50. Giraudo, M., Cottin, G., Esperanza, M., Ganon, P., O. De Silva, A. & Houde, M. Transcriptional and cellular effects of benzotriazole UV stabilizers UV-234 and UV-328 in the freshwater invertebrates *Chlamydomonas reinhardtii* and *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* **36**, 3333–3342 (2017).
51. Hirata-Koizumi, M., Matsuyama, T., Imai, T., Hirose, A., Kamata, E. & Ema, M. Gender-related difference in the toxicity of ultraviolet absorber 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5- chlorobenzotriazole in rats. *Drug Chem. Toxicol.* **31**, 383–398 (2008).
52. Chisvert, A. & Salvador, A. UV Filters in Sunscreens and other Cosmetics. Regulatory Aspects and Analytical Methods. *Anal. Cosmet. Prod.* 83–120 (2008).
53. Wu, M. H., Li, J., Xu, G., Ma, L. D., Li, J. J., Li, J. S. & Tang, L. Pollution patterns and underlying relationships of benzophenone-type UV-filters in wastewater treatment plants and their receiving surface water. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **152**, 98–103 (2018).
54. Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, M. S. & Barceló, D. Occurrence of multiclass UV filters in treated sewage sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* (2011). doi:10.1016/j.chemosphere.2011.04.003
55. Shoeib, M., Schuster, J., Rauert, C., Su, K., Smyth, S. A., & Harner, T. Emission of poly and perfluoroalkyl substances, UV-filters and siloxanes to air from wastewater treatment plants. *Environ. Pollut.* **218**, 595–604 (2016).
56. Bury, D., Modick-Biermann, H., Leibold, E., Brüning, T. & Koch, H. M. Urinary metabolites of the UV filter octocrylene in humans as biomarkers of exposure. *Arch. Toxicol.* **93**, (2019).
57. Molins-Delgado, D., Távora, J., Silvia Díaz-Cruz, M. & Barceló, D. UV filters and benzotriazoles in urban aquatic ecosystems: The footprint of daily use products. *Sci. Total Environ.* **601–602**, 975–986 (2017).
58. Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, M. S. & Barceló, D. UV filters bioaccumulation in fish from Iberian river basins. *Sci. Total Environ.* **518–519**, 518–525 (2015).
59. Yang, H., Lu, G., Yan, Z., Liu, J., Dong, H., Bao, X., Zhang, X. & Sun, Y. Residues, bioaccumulation, and trophic transfer of pharmaceuticals and personal care products in highly urbanized rivers affected by water diversion. *J. Hazard. Mater.* **391**, 122245 (2020).
60. Volpe, A., Pagano, M., Mascolo, G., Grenni, P. & Rossetti, S. Biodegradation of UV-filters in marine sediments. *Sci. Total Environ.* **575**, 448–457 (2017).
61. Kawamura, Y., Ogawa, Y., Nishimura, T., Yakta, K., Nishikawa, J. I., Nishihara, T. & Tanamoto, K. Estrogenic activities of UV stabilizers used in food contact plastics and benzophenone derivatives tested by the yeast two-hybrid assay. *J. Heal. Sci.* **49**, 205–212 (2003).
62. Gomez, E., Bachelot, M., Boillot, C., Munaron, D., Chiron, S., Casellas, C. & Fenet, H.

- Bioconcentration of two pharmaceuticals (benzodiazepines) and two personal care products (UV filters) in marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*) under controlled laboratory conditions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19**, 2561–2569 (2012).
63. Vidal-Liñán, L., Villaverde-de-Sáa, E., Rodil, R., Quintana, J. B. & Beiras, R. Bioaccumulation of UV filters in *Mytilus galloprovincialis* mussel. *Chemosphere* **190**, 267–271 (2018).
 64. Peng, X.; Zhu, Z.; Xiong, S.; Fan, Y.; Chen, G. & Tang, C. Tissue distribution, growth dilution, and species-specific bioaccumulation of organic ultraviolet absorbents in wildlife freshwater fish in the Pearl River catchment, China. *Environ. Toxicol. Chem.* **39**, 343–351 (2020).
 65. Zhang, T., Sun, H., Qin, X., Wu, Q., Zhang, Y., Ma, J. & Kannan, K. Benzophenone-type UV filters in urine and blood from children, adults, and pregnant women in China: Partitioning between blood and urine as well as maternal and fetal cord blood. *Sci. Total Environ.* **461–462**, 49–55 (2013).
 66. Bury, D., Bruning, T. & Koch, H. Determination of urinary metabolites of the emerging UV filter octocrylene by online-SPE-LC-MS/MS. *Anal. Chem.* **90**, 944–951 (2018).
 67. Downs, C., Kramarski-Winter, E. & Segal, R. Toxicopathological effects of the sunscreen UV filter, oxybenzone (benzophenone-3), on coral planulae and cultured primary cells and its environmental contamination in Hawaii and the U.S. virgin islands. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **70**, 265–288 (2016).
 68. Fent, K., Kunz, P. Y. & Gomez, E. UV filters in the aquatic environment induce hormonal effects and affect fertility and reproduction in fish. *Chimia (Aarau)*. **62**, 368–375 (2008).
 69. Suzuki, T., Kitamura, S., Khota, R., Sugihara, K., Fujimoto, N. & Ohta, S. Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **203**, 9–17 (2005).
 70. Almeida, S. dos S., Lopes Rocha, T., Qualhato, G., Ribeiro Oliveira, L. de A., Amaral, C. L., Cardoso da Conceicao, E., Texeira de Saboia-Morais, S. M. & Luiz Cardoso Bailo, E. F. Acute exposure to environmentally relevant concentrations of benzophenone-3 induced genotoxicity in *Poecilia reticulata*. *Aquat. Toxicol.* **216**, 105293 (2019).
 71. Zhao, H., Wei, D., Li, M. & Du, Y. Substituent contribution to the genotoxicity of benzophenone-type UV filters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **95**, 241–246 (2013).
 72. Necasova, A., Banyiova, K., Literak, J. & Cupr, P. New probabilistic risk assessment of ethylhexyl methoxycinnamate: comparing the genotoxic effects of trans- and cis-EHMC. *Environ. Toxicol.* **32**, 569–580 (2017).
 73. Sieratowicz, A., Kaiser, D., Behr, M., Oetken, M. & Oehlmann, J. Acute and chronic toxicity of four frequently used UV filter substances for *Desmodesmus subspicatus* and *Daphnia magna*. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **46**,

- 1311–1319 (2011).
74. Fent, K., Kunz, P. Y., Zenker, A. & Rapp, M. A tentative environmental risk assessment of the UV-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor. *Mar. Environ. Res.* **69**, S4–S6 (2010).
 75. Wang, Y., He, L., Lv, G., Liu, W., Liu, J., Ma, J. & Sun, X. Distribution, transformation and toxicity evaluation of 2,6-di-*tert*-butyl-hydroxytoluene in aquatic environment. *Environ. Pollut.* **255**, 113330 (2019).
 76. Liu, R. & Mabury, S. A. Synthetic phenolic antioxidants: A review of environmental occurrence, fate, human exposure, and toxicity. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 11706–11719 (2020).
 77. Wang, W. & Kannan, K. Inventory, loading and discharge of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in wastewater treatment plants. *Water Res.* **129**, 413–418 (2018).
 78. Kupfer, R., Dwyer-Nield, L. D., Malkinson, A. M. & Thompson, J. A. Lung toxicity and tumor promotion by hydroxylated derivatives of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) and 2-*tert*-butyl-4-methyl-6-iso-propylphenol: Correlation with quinone methide reactivity. *Chem. Res. Toxicol.* **15**, 1106–1112 (2002).
 79. Yang, X., Song, W., Liu, N., Sun, Z., Liu, R., Liu, Q. S. Zhou, Q. & Jiang, G. Synthetic phenolic antioxidants cause perturbation in steroidogenesis *in vitro* and *in vivo*. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 850–858 (2018).
 80. Fries, E. & Puttmann, W. Monitoring of the antioxidant BHT and its metabolite BHT-CHO in German river water and ground water. **319**, 269–282 (2004).
 81. Hernández, F., Portoles, T., Ibanez, M., Bustos-Lopez, M. C., Diaz, R., Botero-Coy, A. M., Fuentes, C. L. & Penuela, G. Use of time-of-flight mass spectrometry for large screening of organic pollutants in surface waters and soils from a rice production area in Colombia. *Sci. Total Environ.* **439**, 249–259 (2012).
 82. Zhang, Z. F., Zhang, X., Sun, M. Y., Meng, B., Liu, L. Y., Song, W. W., Ma, W. L. li, W. L. & Li, Y. F. Substituted diphenylamine antioxidants (SDPAs) in typical domestic wastewater treatment plants and Songhua River in the northeast of China. *Chemosphere* **260**, 127519 (2020).
 83. Rodil, R., Quintana, J. B., Basaglia, G., Pietrogrande, M. C. & Cela, R. Determination of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in water samples by downscaled solid-phase extraction, silylation and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1217**, 6428–6435 (2010).
 84. Lu, Z.; De Silva, A. O.; Peart, T. E.; Cook, C. J., Tetreault, G. R. Servos, M.R. & Muir, D.C.G. Distribution, partitioning and bioaccumulation of substituted diphenylamine

- antioxidants and benzotriazole UV stabilizers in an urban creek in Canada. *Environ. Sci. Technol.* (2016). doi:10.1021/acs.est.6b01796
85. Wang, X., Hou, X., Zhou, Q., Liao, C. & Jiang, G. Synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in sediments from the coastal area of northern China: Spatial and vertical distributions. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 13690–13697 (2018).
 86. Zhang, Z., Sverko, E., Smyth, S. A. & Marvin, C. H. Determination of substituted diphenylamines in environmental samples. *Anal. Bioanal. Chem.* **408**, 7945–7954 (2016).
 87. Liu, R., Li, Y., Lin, Y., Ruan, T. & Jiang, G. Emerging aromatic secondary amine contaminants and related derivatives in various dust matrices in China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **170**, 657–663 (2019).
 88. Liu, R. & Mabury, S. A. Synthetic phenolic antioxidants and transformation products in dust from different indoor environments in Toronto, Canada. *Sci. Total Environ.* **672**, 23–29 (2019).
 89. Wang, X.; Hou, X.; Hu, Y.; Zhou, Q.; Liao, C. & Jiang, G. Synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in mollusks from the Chinese Bohai Sea: Occurrence, Temporal Trend, and Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 10124–10133 (2018).
 90. Sühling, R.; Ortiz, X.; Pena-Abaurrea, M.; Freese, M.; Pohlmann, J-D.; Marohn, L.; Ebinghaus, R.; Backus, S.; Hanel, R. & Reiner, E.J. Evidence for high concentrations and maternal transfer of substituted diphenylamines in European eels analyzed by two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography-Fourier transform ion cyclotron resonance mass spe. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 12678–12685 (2016).
 91. Lu, Z., O. de Silva, A., Provencher, J. F., Mallory, M. L., Kirk, J. L., Houde, M., Stewart, C., Braune, B. M. Avery-Gomm, S. & Muir, D. C.G., Occurrence of substituted diphenylamine antioxidants and benzotriazole UV stabilizers in Arctic seabirds and seals. *Sci. Total Environ.* **663**, 950–957 (2019).
 92. Liu, R. & Mabury, S. A. Synthetic phenolic antioxidants and transformation products in human sera from United States donors. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **5**, 419–423 (2018).
 93. Murawski, A., Schmied-Tobies, M. I.H., Rucic, E., Schmidtkunz, C., Kupper, K., Leng, G., Eckert, E., Kuhlmann, L., Goen, T., Daniels, A., Schwedler, G. & Kolossa-Gehring, M. Metabolites of the fragrance 2-(4-*tert*-butylbenzyl)propionaldehyde (lysmeral) in urine of children and adolescents in Germany – human biomonitoring results of the german environmental survey 2014–2017 (GerES V). *Int. J. Hyg. Environ. Health* **229**, (2020).
 94. Zhang, Y., Du, B., Ge, J., Liu, L., Zhu, M., Li, J. & Zeng, L. Co-occurrence of and infant exposure to multiple common and unusual phenolic antioxidants in human breast milk. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **7**, 206–212 (2020).
 95. Nieva-Echevarría, B., Manzanos, M. J., Goicoechea, E. & Guillén, M. D. 2,6-di-*tert*-butyl-

- hydroxytoluene and its metabolites in foods. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **14**, 67–80 (2015).
96. Babu, B. & Wu, J. T. Production of natural butylated hydroxytoluene as an antioxidant by freshwater phytoplankton. *J. Phycol.* **44**, 1447–1454 (2008).
 97. Liu, R., Ruan, T., Song, S., Lin, Y. & Jiang, G. Determination of synthetic phenolic antioxidants and relative metabolites in sewage treatment plant and recipient river by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1381**, 13–21 (2015).
 98. Lu, Z., Smyth, S. A. & De Silva, A. O. Distribution and fate of synthetic phenolic antioxidants in various wastewater treatment processes in Canada. *Chemosphere* **219**, 826–835 (2019).
 99. Wu, Y., Venier, M. & Hites, R. A. Identification of Unusual Antioxidants in the Natural and Built Environments. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **6**, 443–447 (2019).
 100. Du, B., Zhang, Y., Lam, J. C.W., Pan, S., Huang, Y., Cheng, B., Lan, S., Li, J., Luo, D. & Zeng, L. Prevalence, biotransformation, and maternal transfer of synthetic phenolic antioxidants in pregnant women from South China. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 13959–13969 (2019).
 101. Boonyaroj, V., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W. & Yamamoto, K. Enhanced biodegradation of phenolic compounds in landfill leachate by enriched nitrifying membrane bioreactor sludge. *J. Hazard. Mater.* **323**, 311–318 (2017).
 102. Criado, S., Allevi, C., Ceballos, C. & García, N. A. Visible-light promoted degradation of the commercial antioxidants butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT): A kinetic study. *Redox Rep.* **12**, 282–288 (2007).
 103. Zhao, H. J., Xu, J. K., Yan, Z. H., Ren, H. Q. & Zhang, Y. Microplastics enhance the developmental toxicity of synthetic phenolic antioxidants by disturbing the thyroid function and metabolism in developing zebrafish. *Environ. Int.* **140**, 105750 (2020).
 104. Zhang, R., Li, J. & Cui, X. Tissue distribution, excretion, and metabolism of 2,6-di-*tert*-butyl-hydroxytoluene in mice. *Sci. Total Environ.* **739**, 139862 (2020).
 105. Nielsen, G. D., Hansen, L. F., Nexø, B. A. & Poulsen, O. M. Indoor air guideline levels for phenol and butylated hydroxytoluene (BHT). *Indoor Air* **8**, 25–36 (1998).
 106. Liang, X., Zhao, Y., Liu, W., Li, Z., Souders II, C. L. & Martyniuk, C. J. Butylated hydroxytoluene induces hyperactivity and alters dopamine-related gene expression in larval zebrafish (*Danio rerio*). *Environ. Pollut.* **257**, (2020).
 107. Hocman, G. Chemoprevention of cancer: Phenolic antioxidants (BHT, BHA). *Int. J. Biochem.* **20**, 639–651 (1988).

108. Nagai, F., Ushiyama, K. & Kano, I. DNA cleavage by metabolites of butylated hydroxytoluene. *Arch. Toxicol.* **67**, 552–557 (1993).
109. Drzyzga, O. Diphenylamine and derivatives in the environment: A review. *Chemosphere* **53**, 809–818 (2003).
110. Sühring, R., Ortiz, X., Abaurrea, M. P., Jobst, K. J., Freese, M., Pohlmann, J. D., Marohn, L., Ebinghaus, R., Backus, S. M., Hanel, R. & Reiner, E. J. Evidence for high concentrations and maternal transfer of substituted diphenylamines in European eels analyzed by two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography-Fourier transform ion cyclotron resonance mass spe. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 12678–12685 (2016).
111. Drzyzga, O. & Blotevogel, K. H. Microbial degradation of diphenylamine under anoxic conditions. *Curr. Microbiol.* **35**, 343–347 (1997).
112. Prosser, R. S., Gillis, P.L., Holman, E. A., Ikert, H., Schissler, D., Toito, J., Palabrica, V., Parrott, J.L., Bartlett, A. J. & Balakrishnan, V. K. Bioaccumulation of sediment-associated substituted phenylamine antioxidants in *Tubifex tubifex* and *Lampsilis siliquoidea*. *Ecotoxicology* **27**, 578–589 (2018).
113. Prosser, R. S., Parrott, J. L., Galicia, M., Shires, K., Sullivan, C., Toito, J., Bartlett, A. J., Milani, D., Gillis, P. L. & Balakrishnan, V. K. Toxicity of sediment-associated substituted phenylamine antioxidants on the early life stages of *Pimephales promelas* and a characterization of effects on freshwater organisms. *Environ. Toxicol. Chem.* **36**, 2730–2738 (2017).
114. Dumont, P., Axelsen, F., Fournier, H., Lamoureux, P., Mailhot, Y., Pomerleau, C. & Portelance, B. Avis scientifique sur le statut de la population d'esturgeon jaune dans le système du fleuve Saint-Laurent. (1987)
115. Egambaram, O. P.; Kesavan Pillai, S. & Ray, S. S. Materials science challenges in skin UV protection: A review. *Photochem. Photobiol.* **96(4)**, 779–797 (2020).
116. Soleimani, M.; Dehabadi, L.; Wilson, L. D. & Tabil, L. G. Antioxidants classification and applications in lubricants. *Lubrication - Tribology, Lubricants and Additives*. Johnson, D2. 3-42 (2018).
117. United Nations Environment Programme (UNEP). Draft risk profile: UV-328 (UNEP/POPS/POPRC.17/4). (2021).
118. United Nations Environment Programme (UNEP). Report of the persistent organic pollutants review committee on the work of its sixteenth meeting (UNEP/POPS/POPRC.16/9). (2021).
119. Ruan, T.; Liu, R.; Fu, Q.; Wang, T.; Wang, Y.; Song, S.; Wang, P.; Teng, M. & Jiang, G. Concentrations and composition profiles of benzotriazole UV stabilizers in municipal sewage sludge in China. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 2071–2079 (2012).

120. Sujin, K. & Kyungho, C. Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: A mini-review. *Environ. Int.*, **70**, 143–157 (2014).
121. Liang, X., Li, J., Martyniuk, C. J., Wang, J., Mao, Y., Lu, H. & Zha, J. Benzotriazole ultraviolet stabilizers alter the expression of the thyroid hormone pathway in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Chemosphere* **182**, 22–30 (2017).
122. Zhang, S.; Wang, Z.; Chen, J.; Xie, Q.; Zhu, M. & Han, W. Tissue-specific accumulation, biotransformation, and physiologically based toxicokinetic modeling of benzotriazole ultraviolet stabilizers in zebrafish (*Danio Rerio*). *Environ. Sci. Technol.* **55**, 11874–11884 (2021).
123. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Available at: https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/flrivlac/fleuve_en.htm
124. Committee on the Status of Endangered Wildlife in Canada (COSEWIC). COSEWIC assessment and update status report on the lake sturgeon *Acipenser fulvescens* in Canada. Ottawa. xi + 107 (2006).
125. Tsui, M. M. P.; Leung, H.W.; Wai, T-C.; Yamashita, N.; Taniyasu, S.; Liu, W.; Lam, P.K.S. & Murphy, M.B. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in surface waters from different countries. *Water Res.* **67**, 55–65 (2014).
126. Chiriac, F. L.; Paun, I.; Pirvu, F.; Iancu, V. & Galaon, T. Distribution, removal efficiencies and environmental risk assessment of benzophenone and salicylate UV filters in WWTPs and surface waters from Romania. *New J. Chem.* **45**, 2478–2487 (2021).
127. Sánchez Rodríguez, A.; Rodrigo Sanz, M. & Betancort Rodríguez, J. R. Occurrence of eight UV filters in beaches of Gran Canaria (Canary Islands). An approach to environmental risk assessment. *Chemosphere* **131**, 85–90 (2015).
128. Nagorka, R. & Duffek, A. Under the influence of regulations: Spatio-temporal trends of the UV filter 2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamate (EHMC) in German rivers. *Environ. Sci. Eur.*, **33** (2021).
129. Mackintosh, C. E.; Maldonado, J. A.; Ikonomou, M. G. & Gobas, F. A. P. C. Sorption of phthalate esters and PCBs in a marine ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 3481–3488 (2006).
130. Gobas, F. A. P. C. & Maclean, L. G. Sediment-water distribution of organic contaminants in aquatic ecosystems: The role of organic carbon mineralization. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 735–741 (2003).
131. Molins-Delgado, D.; Muñoz, R.; Nogueira, S.; Alonso, M. B.; Torres, J. P.; Malm, O.; Ziolli, R. L.; Hauser-Davis, R. A.; Eljarrat, E.; Barceló, D. & Díaz-Cruz, M. S. Occurrence of organic UV filters and metabolites in Lebranche Mullet (*Mugil Liza*) from Brazil. *Sci. Total Environ.* **618**, 451–459 (2018).

132. Lundebye, A. K.; Hovea, H.; Mågea, A.; Bohneb, V. J. B. & Hamrea, K. Levels of synthetic antioxidants (ethoxyquin, butylated hydroxytoluene and butylated hydroxyanisole) in fish feed and commercially farmed fish. *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* **27**, 1652–1657 (2010).
133. Takahashi, O. & Hiraga, K. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylene-2,5-cyclohexadienone: A hepatic metabolite of butylated hydroxytoluene in rats. *Food Chem. Toxicol.* **17**, 451–454 (1970).
134. Meyer, O. & Hansen, E. Behavioral and developmental effects of butylated hydroxytoluene dosed to rats in utero and in the lactation period. *Toxicology* **16**, 247–258 (1980).
135. Hoolaas, E.; Bohne, V. B.; Hamre, K. & Arukwe, A. Hepatic retention and toxicological responses during feeding and depuration periods in Atlantic salmon (*Salmo salar*) fed graded levels of the synthetic antioxidant, butylated hydroxytoluene. *J. Agric. Food Chem.* **56**, 11540–11549 (2008).
136. Wan, Y.; Zhang, K.; Dong, Z. & Hu, J. Distribution is a major factor affecting bioaccumulation of decabrominated diphenyl ether: Chinese sturgeon (*Acipenser Sinensis*) as an Example. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 2279–2286 (2013).
137. Thiem, J. D.; Hatin, D.; Dumont, P.; Van Der Kraak, G. & Cooke, S. J. Biology of Lake Sturgeon (*Acipenser Fulvescens*) Spawning below a Dam on the Richelieu River, Quebec: Behaviour, Egg Deposition, and Endocrinology. *Can. J. Zool.* **91**, 175–186 (2013).
138. Blüthgen, N.; Zucchi, S. & Fent, K. Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (*Danio rerio*). *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **263**, 184–194 (2012).
139. Fisk, A. T.; Norstrom, R. J.; Cymbalisty, C. D. & Muir, D. C. G. Dietary Accumulation and depuration of hydrophobic organochlorines: Bioaccumulation parameters and their relationship with the octanol/water partition coefficient. *Environ. Toxicol. Chem.* **17** (5), 951–961 (1998).

Annexe Supporting Information

Table of Content

Table S1. Chemical names, CAS registry numbers, acronyms, physicochemical properties, production and regulations of target compounds

Table S2. Concentrations of target contaminants in environmental matrices reported in the literature.

Figure S1. Structures of target contaminants.

Table S3. Biological parameters of lake sturgeon (*Acipenser fulvescens*).

Table S4. Biological parameters of northern pike (*Esox lucius*).

Table S5: GC-MS experimental parameters.

Table S6. Recovery and method quantification limits.

Table S7. Concentrations and detection frequency of target contaminants in the water, SPM and sediment from sites LSL, IB and IV.

Table S8. Spearman's correlation matrix for the concentrations of target contaminants in the surface water samples from site IB and IV.

Figure S2. Spatial distributions of UVFs, SPAs and Ar-SAs in define (SPM) from the St. Lawrence River.

Figure S3. Spatial distributions of UVFs, BZT-UVs, SPAs and Ar-SAs in sediment samples from the St. Lawrence River.

Table S9. Concentrations and detection frequency of target contaminants in the tissues of fish from sites LSL, IB and IV.

Figure S4. Concentrations of most frequently detected UVFs, BZT-UVs, SPAs and AR-SAs in different tissues of lake sturgeon from LSL.

Table S10. Correlation between the concentrations of target contaminants in lake sturgeon and biological parameters.

Figure S5. Concentrations of UVFs, BZT-UVs and SPAs in different tissues of northern pike.

Figure S6. Log BAF in the different tissues of lake sturgeon and northern pike

Table S1: Chemical names, CAS registry numbers, acronyms, physicochemical properties, production and regulations of target compounds.

^a Predicted by Estimation Program Interface (EPI) Suite (V4.11) modeling. ^bData from USEPA ChemView (2015). ^cData from European Chemical Agency (<https://echa.europa.eu>). ^dTSCA: Toxic Substances Control Act; HPV: High Production Volume; SVHC: Substance of Very High Concern; PBT: Persistent, Bioaccumulative and Toxic. ^e C4C4 and C8C8 are also components of various Chemical Substances of Unknown or Variable Composition, Complex Reaction Products and Biological Materials (UVCB Substance).²⁰ Therefore, the real production of these two compounds should be much higher than the value listed in the table. NA: not available.

No.	Chemical Name	CAS No.	Acronyms	Molecular weight (g mol ⁻¹)	Water solubility ^a (mg L ⁻¹)	Log K _{ow} ^a	Production USA (tonnes) ^b	Production and import Europe (tonnes) ^c	Regulation ^{b,c,d}
UVFs									
1	Benzophenone	119-61-9	BP	182.2	103.3	3.15	454-<4,536	>1,000	TSCA
2	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone	131-57-7	BP3	228.3	68.6	3.52	151	100-1,000	TSCA
3	Ethylhexyl methoxycinnamate	5466-77-3	EHMC	290.4	0.15	5.80	<454	NA	TSCA
4	4-Methylbenzylidene camphor	36861-47-9	4MBC	254.4	0.2	5.92	NA	NA	TSCA
5	2-Ethylhexyl salicylate	118-60-5	EHS	250.3	0.72	5.97	36	1,000-10,000	TSCA
6	3,3,5-Trimethylcyclohexyl salicylate	118-56-9	HMS	262.4	0.42	6.16	3410	1,000-10,000	TSCA
7	2-Ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate	6197-30-4	OC	361.5	3.8×10 ⁻³	6.88	454-<4,536	1,000-10,000	TSCA
BZT-UVs									
8	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol	2440-22-4	UVP	225.3	25.6	3.00	227-<454	1,000-10,000	TSCA/HPV
9	2-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]ethyl methacrylate	96478-09-0	UV090	323.4	14.9	3.93	NA	>1	TSCA
10	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-propenyl)phenol	2170-39-0	UV9	265.3	13.1	4.39	NA	NA	TSCA
11	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol	70321-86-7	UV234	447.6	1.6×10 ⁻³	7.67	454-<9,072	1,000-10,000	TSCA/HPV
12	2-Benzotriazole-2-yl-4,6-di- <i>tert</i> -butylphenol	3846-71-7	UV320	323.4	0.15	6.27	NA	NA	TSCA/PBT/SVHC
13	2- <i>tert</i> -Butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	3896-11-05	UV326	315.8	0.68	5.55	NA	NA	TSCA
14	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)phenol	3864-99-1	UV327	357.9	0.026	6.91	18	NA	TSCA/SVHC
15	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di- <i>tert</i> -pentylphenol	25973-55-1	UV328	351.5	0.015	7.25	454-<4,536	100-1,000	TSCA/HPV/PBT/SVHC
16	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethyl butyl)phenol	3147-75-9	UV329	323.4	0.17	6.21	227-<454	1,000-10,000	TSCA/HPV
17	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(<i>tert</i> -butyl)-6-(<i>sec</i> -butyl)phenol	36437-37-3	UV350	323.4	0.14	6.31	NA	NA	TSCA/SVHC
Ar-SAs									
18	Diphenylamine	122-39-4	DPA	169.2	63.6	3.29	22,680-45,359	10-100	TSCA/HPV
19	N-Phenyl-1-naphthylamine	90-30-2	AOA	219.3	9	4.47	454-<4,536	>100	TSCA/HPV
20	N-Phenyl-2-naphthylamine	135-88-6	AOD	219.3	6.3	4.47	NA	NA	TSCA
21	Bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)amine	4627-22-9	C4C4	281.4	0.013	7.11	NA ^e	NA	TSCA
22	Bis[4-(2-phenyl-2-propyl)phenyl]amine	10081-67-1	diAMS	405.6	1.5×10 ⁻⁴	8.51	454-<4,536	100-1,000	TSCA/HPV
23	Bis(4-(2,4,4-trimethylpenta-2-yl)phenyl)amine	15721-78-5	C8C8	393.7	1.9×10 ⁻⁶	10.8	6 ^e	1,000-10,000	TSCA/HPV
SPAs									
24	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	128-37-0	BHT	220.4	10.4	5.03	4,536-<22,680	10,000-100,000	TSCA/HPV
25	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-benzoquinone	719-22-2	BHTQ	220.3	18.7	4.07	NA	NA	TSCA

Table S2: Concentrations of target contaminants in environmental matrices reported in the literature.

Matrices	Location	Compounds	Concentrations	Sources
Water	China (River)	C8C8 C4C4	11.9-19.9 ng/L Nd-0.05 ng/L	(Zhang et al.,2020) ¹
	China (River)	BP3/HMS/ EHMC/4MBC	0.76 ng/L-11.6 ng/L	(Ma et al., 2016) ²
	Colombia (River)	BHT	Non target study 84% detection frequency	(Hernández et al., 2012) ³
	England (River)	BP3	<15-44 ng/L	(Kasprzyk-Hordern et al., 2008) ⁴
	Germany (River)	BHT	25-365 ng/L	(Fries et al., 2004) ⁵
	India (River)	UV9 UVP UV326 UV327 UV328 UV329	Nd-26.5 ng/L Nd-2.7 ng/L Nd-5.7 ng/L Nd-9.5 ng/L Nd-5.2 ng/L Nd-31.3 ng/L	(Vimalkumar et al., 2018) ⁶
	Japan (River)	BP3 EHMC UV326 UV327 UV328	2-43 ng/L 12-91 ng/L 1-22 ng/L 1-6 ng/L 30-583 ng/L	(Kameda et al., 2011) ⁷
	Spain (River)	BHT	Mean:112 ± 12 ng/L	(Rodil et al., 2010) ⁸
Sediments	Baltic Sea	EHS OC UV328 UV360	Maximum: 0.42 ng/g dw Maximum: 9.7 ng/g dw Maximum: 0.88 ng/g dw Maximum: 4.0 ng/g dw	(Apel et al., 2018) ⁹
	Brazil	BP3 4MBC EHMC OC	<LOQ-50.9 ng/g dw <LOQ-49.3 ng/g dw <LOQ-167ng/g dw <LOQ-322 ng/g dw	(Mizukawa et al., 2017) ¹⁰
	Canada	diAMS C8C8 C4C4	Maximum: 191 ng/g dw Maximum: 57 ng/g dw Maximum: 4.7 ng/g dw	(Lu et al., 2016) ¹¹
	Canada	C4C4 C8C8	<MDL-6.48 ng/g dw 0.34-766ng/g dw	(Zhang et al., 2016) ¹²
	China	BHT BHT-Q	76.6-2510 ng/g dw <MQL-4190 ng/g dw	(Wang et al., 2018) ¹³
	Germany	UV326 UV234 UV328 UV327 UV329	Median: 12 ng/g dw Median: 6.1 ng/g dw Median: 4.6 ng/g dw Median: 3.4 ng/g dw Median: 2.2 ng/g dw	(Wick et al.,2016) ¹⁴
	Japan	UV320 UV326 UV327 UV328	0.3-15 ng/g dw 1.5-200 ng/g dw 1.6-190 ng/g dw 2.8-320 ng/g dw	(Nakata et al.,2009) ¹⁵
	Norway	EHMC UV328 UV327	9.9-19.8 ng/g 3.2-25.1 ng/g <4-8.1 ng/g	(Langford et al., 2015) ¹⁶
Aquatic organisms	Canada (Lake trout (<i>Salvelinus namaycush</i>))	UV328 UV324	1.0-6.4 ng/g ww 0.23-2.0 ng/g ww	(Lu et al., 2018) ¹⁸
	Canada (White sucker carcass (<i>Catostomus commersonii</i>))	diAMS C9	Mean: 2.20 ± 0.44 ng/g ww Mean :0.21 ± 0.05 ng/g ww	(Lu et al., 2017) ¹⁷
	China (Bighead Carp muscle (<i>Aristichthys nobilis</i>))	EHS HMS BP3 4MBC EHMC	<0.46-1.24 ng/g dw 1.09-2.04 ng/g dw <0.25-100 ng/g dw 0.95-3.77 ng/g dw <0.14-14.8 ng/g dw	(Tang et al., 2019) ¹⁹

		UV326 UV329 OC UV327	<0.10-14.6 ng/g dw 0.75-2.05 ng/g dw <0.73-2.93 ng/g dw 2.62-5.14 ng/g dw	
	China (Bluespot mullet (<i>Moolgarda seheli</i>))	BP3 OC UVP UV329 UV234 UV328 UV327	9.99 ng/g lw 18.6 ng/g lw 4.57 ng/g lw 20.788 ng/g lw 14.540 ng/g lw 258.9 ng/g lw 8.3 ng/g lw	(Peng et al., 2017) ²⁰
	China (6 Mollusks species)	BHT BHT-Q	Median: 3100 ng/g dw Median: 967 ng/g dw	(Wang et al., 2018) ¹³
	Germany (Bream liver (<i>Abramis brama</i>))	UV327	Maximum: 65 ng/g dw	(Wick et al., 2016) ¹⁴
	India (7 Fish species)	UV9 UVP UV326 UV327 UV328 UV329	0.69-79.4 ng/g 0.33-41.2 ng/g Nd-6.9 ng/g Nd-13.4 ng/g Nd-6.1 ng/g 0.6-28 ng/g	(Vimalkumar et al., 2018) ⁶
	Japan (Oysters (<i>Crassostrea gigas</i>))	UV326 UV327 UV328	Mean: 2.1 ng/g ww Mean: 1.3 ng/g ww Mean: 2.2 ng/g ww	(Nakata et al., 2009) ¹⁵
	Japan (Hammerhead shark liver (<i>Sphra lewini</i>))	UV320 UV326 UV327 UV328	Mean: 7.0 ± 7.5 ng/g ww Mean: 4.5 ± 6.1 ng/g ww Mean: 13 ± 9.9 ng/g ww Mean: 55 ± 46 ng/g ww	
	Norway (Cod liver (<i>Gadus morhua</i>))	OC BP3 EHMC UV328	<20-11875 ng/g <20-1037 ng/g <30-36.9 ng/g <10-19.5ng/g	(Langford et al., 2015) ¹⁶

- Zhang, Z. F.; Zhang, X.; Sun, M.Y.; Meng, B.; Liu, L.Y.; Song, W.W.; Ma, W.L.; Li, W.L.; Li, Y.F. Substituted diphenylamine antioxidants (SDPAs) in typical domestic wastewater treatment plants and Songhua River in the northeast of China. *Chemosphere*. **2020**, *260*, 127519.
- Ma, B.; Lu, G.; Liu, F.; Nie, Y.; Zhang, Z.; Li, Y. Organic UV filters in the surface water of Nanjing, China: Occurrence, distribution and ecological risk assessment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2016**, *96*, 530–535.
- Hernández, F.; Portoles, T.; Ibanez, M.; Bustos-Lopez, M.C.; Diaz, R.; Botero-Coy, A.M.; Fuentes, C.L.; Penuela, G. Use of time-of-flight mass spectrometry for large screening of organic pollutants in surface waters and soils from a rice production area in Colombia. *Sci. Total Environ.* **2012**, *439*, 249–259.
- Kasprzyk-Hordern, B.; Dinsdale, R. M.; Guwy, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Res.* **2008**, *42*, 3498–3518.
- Fries, E.; Puttmann, W. Monitoring of the antioxidant BHT and its metabolite BHT-CHO in German river water and ground water. *Science of the Total Environment*. **2004**, *319*, 269–282.
- Vimalkumar, K.; Arun, E.; Krishna-Kumar, S.; Poopal, R.K.; Nikhil, N.P.; Subramanian, A.; Babu-Rajendran, R. Occurrence of triclocarban and benzotriazole ultraviolet stabilizers in water, sediment, and fish from Indian rivers. *Sci. Total Environ.* **2018**, *625*, 1351–1360.
- Kameda, Y.; Kimura, K.; Miyazaki, M. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 1570–1576.
- Rodil, R.; Quintana, J. B.; Basaglia, G.; Pietrogrande, M. C.; Cela, R. Determination of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in water samples by downscaled solid-phase extraction, silylation and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. **2010**, *1217*, 6428–6435.
- Apel, C.; Joerss, H.; Ebinghaus, R. Environmental occurrence and hazard of organic UV stabilizers and UV filters in the sediment of European North and Baltic Seas. *Chemosphere* **2018**, *212*, 254–261.
- Mizukawa, A.; Molins-Delgado, D.; de Azevedo, J.C.R.; Fernandes, C.V.S.; Dias-Cruz, S.; Barcelo, D. Sediments as a sink for UV filters and benzotriazoles: the case study of Upper Iguacu watershed, Curitiba (Brazil). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24*, 18284–18294.
- Lu, Z.; De Silva, A.O.; Peart, T.E.; Cook, C.J.; Tetreault, G.R. Distribution, partitioning and bioaccumulation of substituted diphenylamine antioxidants and benzotriazole UV stabilizers in an urban creek in Canada. *Environ. Sci. Technol.* **2016**.
- Zhuang, S.; Ding, K.; Wang, J.; Pan, L.; Lu, Y.; Liu, O.; Zhang, C. Interactions of benzotriazole UV stabilizers with human serum albumin: Atomic insights revealed by biosensors, spectroscopies and molecular dynamics simulations. *Chemosphere*. **2016**, *144*, 1050–1059.
- Wang, X.; Hou, X.; Zhou, Q.; Liao, C.; Jiang, G. Synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in sediments from the coastal area of northern China: Spatial and vertical distributions. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 13690–13697.
- Wick, A.; Jacobs, B.; Kunkel, U.; Heininger, P.; Ternes, T. A. Benzotriazole UV stabilizers in sediments, suspended particulate matter and fish of German rivers: New insights into occurrence, time trends and persistency. *Environ. Pollut.* **2016**, *212*, 401–412.
- Nakata, H.; Murata, S.; Filatreau, J. Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea, Japan. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 6920–6926.

16. Langford, K. H.; Reid, M. J.; Fjeld, E.; Øxnevad, S.; Thomas, K. V. Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway. *Environ. Int.* **2015**, *80*, 1–7.
17. Lu, Z.; De Silva, A. O.; Peart, T. E.; Cook, C. J.; Tetreault, G. R. Tissue distribution of substituted diphenylamine antioxidants and benzotriazole ultraviolet stabilizers in white sucker (*Catostomus commersonii*) from an Urban Creek in Canada. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2017**, *4*, 433–438.
18. Lu, Z.; De Silva, A.O.; McGoldrick, D.J.; Zhou, W.; Peart, T.E.; Cook, C.; Tetreault, G.R., Martin, P.A., De Solla, S.R. Substituted diphenylamine antioxidants and benzotriazole UV stabilizers in aquatic organisms in the Great Lakes of North America: Terrestrial exposure and biodilution. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*,1280-1289.
19. Tang, Z.; Zhong, F.; Cheng, J.; Nie, Z.; Han, X.; Han, Y.; Yang, Y. Concentrations and tissue-specific distributions of organic ultraviolet absorbents in wild fish from a large subtropical lake in China. *Sci. Total Environ.* **2019**, *647*, 1305–1313.
20. Peng, X.; Fan, Y.; Jin, J.; Xiong, S.; Liu, J.; Tang, C. Bioaccumulation and biomagnification of ultraviolet absorbents in marine wildlife of the Pearl River Estuarine, South China Sea. *Environ. Pollut.* **2017**, *225*, 55–65.

Fish age determination. Pectoral fin rays of fish were preserved and sent to Englobe (Montreal, Canada) for age determination. Briefly, air-dried rays were cleaned, mounted in epoxy and transverse sections of approximately 0.5 mm thick were made using an IsoMet low speed saw. Sections were mounted on microscope slides with the mounting medium Cytoseal and examined under a dissecting microscope. Annual growth rings were counted by two independent observers.

Materials. Analytical standards of BP, EHMC, EHS, OC, UVP, UV090, UV9, UV326, DPA, BHT and BHTQ were purchased from Sigma-Aldrich (Oakville, Canada). The standards of BP3, 4MBC, HMS, UV234, UV320, UV327, UV328, UV329, UV350, DPA-d₁₀, and BP-d₁₀ were obtained from Toronto Research Chemicals (Toronto, Canada). The standards of AOA, AOD, C4C4 and diAMS were purchased from TCI America (Portland, USA), while the standard of C8C8 was purchased from Oakwood Products Inc (Estill, USA). The standards of BHT-d₂₁ and UV328-d₄ were purchased from ACP Chemical Inc. (Quebec, Canada) and ASCA GmbH (Berlin, Germany), respectively. All solvents (HPLC grade) used (hexane (HEX), dichloromethane (DCM), water, methanol (MeOH), acetone, and methyl *tert*-butyl ether (MTBE)), as well as anhydrous granulated sodium sulfate (400°C over night), the solid phase extraction (SPE) glass cartridge Supelclean™ ENVI-18 (1g) and the silica glass SPE cartridge Supelclean™ LC-Si (1g) were purchased from Sigma Aldrich (Oakville, Canada). The S-X3 biobeads was purchased from Bio-Rad Laboratories Ltd. (Mississauga, Canada), while hydrochloric acid (HCl) was from J.T. Baker (USA).

Sample preparation. *Water.* Water (500 mL) sample was filtrated with a 0.45µm Whatman GF/D glass filter (47 mm diameter). The filter was stored at -20°C for the suspended matter analyses. 50 ng of the stable isotope labelled surrogate standards (BP-d₁₀, DPA-d₁₀, BHT-d₂₁ and UV328-d₄) were added to the water before extraction. The pH of the water sample was adjusted to 4 with HCl. Then, the sample was extracted and cleaned using a SPE glass cartridge (Supelclean™ ENVI-18 SPE tubes (1g)). The SPE cartridge was conditioned using 20 mL of DCM/MTBE (v/v, 1/1), 15 mL of MeOH and 20 mL of HPLC grade water (pH 4). Then, the 500 mL sample was loaded, and the cartridge was dried under vacuum for 10 minutes. The sample was eluted with 15 mL of the DCM/MTBE (v/v, 1/1). The extract was evaporated under a gentle nitrogen stream to 3 mL. Three mL of HEX and 1g of Na₂SO₄ was added to the sample and followed by 30 seconds

vortex and 5 min centrifugation. The organic phase was transferred to a new glass tube and the sample was concentrated to 0.5mL using gentle nitrogen stream at room temperature.

SPM and sediment. For the SPM and sediment (non-sieved) (0.1g, dry weight (dw)), 50 ng of the surrogate standards (BP-d₁₀, DPA-d₁₀, BHT-d₂₁ and UV328-d₄) were added to the sample before extraction. The sample was extracted with 10 mL of a mixture of HEX/DCM (1/3, v/v) by 30 seconds vortex, 10 minutes ultrasound assisted extraction, 30 seconds vortex and finally 5 minutes of centrifugation. The steps were repeated for three times. Subsequently, the extracts were concentrated to about 1 mL using a rotary evaporator. The cleanup was carried out using a SPE glass silica cartridge (Supelclean™ LC-Si). The SPE cartridge was cleaned/conditioned by 6 mL of a mixture of HEX/DCM (v/v, 1/1), 2×6 mL of HEX and 6 mL of a mixture of acetone/DCM (v/v, 1/1). The samples were loaded onto the cartridge and elution was performed with 15 mL of the acetone/DCM (v/v, 1/1). The sample was finally concentrated to 1 mL with a gentle nitrogen stream and HEX was added to change solvent for 0.5 mL of HEX with a stream nitrogen.

Fish. Fish tissues (liver, muscle and brain) (1 g or less, ww, depending on sample availability) was homogenized with 2 g of Na₂SO₄ in a mortar. The sample was transferred to a glass test tube and 50 ng of the surrogate standards (BP-d₁₀, DPA-d₁₀, BHT-d₂₁ and UV328-d₄) were added to the sample before extraction. Five mL of HEX/DCM (v/v, 1/1) was used for extraction, followed by 30 seconds vortex, 10 minutes of ultrasonic treatment, 30 seconds vortex and 5 minutes of centrifugation, and the supernatant was transferred to a pre-weighed new glass centrifuge tube. This extraction procedure was repeated three times for each sample and the supernatants were combined into one fraction. The sample was concentrated to 2 mL using a rotary evaporator. Lipid content was measured gravimetrically using 0.5 mL of the sample and 1.5 mL of the sample was purified using a gel permeation chromatography (GPC) column. For the GPC column, 10 g of S-X3 biobeads was packed in the column and 20 mL of HEX/DCM (v/v, 1/1) was used to clean the column before use, then the sample was loaded. The sample was eluted with 30 mL HEX/DCM (v/v, 1/1), only the last 20 mL was kept. The sample was concentrated by rotary evaporator and nitrogen stream to 0.5 mL. For the plasma samples (1 g), they were spiked with 50 ng of the surrogate standards (BP-d₁₀, DPA-d₁₀, BHT-d₂₁ and UV328-d₄). Then, 3 mL of MTBE was added to the sample, followed by 30 seconds of vortex, 5 minutes of sonication, 30 seconds of vortex and

5 minutes of centrifugation. These steps were repeated three times and the supernatants of extracts were combined together. The sample was concentrated to 2 mL with a rotary evaporator, followed by the GPC cleanup as described above. The sample was concentrated to 0.5 mL using nitrogen stream.

Instrumental analysis. The GC-MS consisted of a Thermo Trace GC and an Ultra-PolarisQ MS. The GC column was a 30m RXI-5MS column (Chromatographic Specialties, Brockville, Canada) (0.25mm in diameter) with 0.25 μ m diameter for the film thickness. Three μ L of sample was injected using a Programmable Temperature Vaporization (PTV) injector. Initial injector temperature was set at 50°C, held for 0.1 min and ramped to 120 °C at a rate of 14 °C/min, then the temperature was increased to 300 °C at a rate of 2.5 °C/min (held for 10 min), followed by a cleaning process by increasing temperature to 330 °C and held for 5 min. The oven temperature program started at 80 °C and maintained for 2 min. The temperature then raised to 160 °C with a rate of 10 °C/min, then to 230 °C with a rate of 5 °C/min and finally to a temperature of 300 °C with a rate of 10 °C/min, followed by an isothermal hold of 15 min. Helium gas (1 mL/min) was used as the carrier gas. The GC-MS transfer line temperature was set to 300 °C. The mass spectrometer was operated in the Single Ion Monitoring (SIM) mode using electron impact (EI) ionization with an electron energy of 70 eV and the ion source temperature was 200 °C.

Total Organic Carbon (TOC). Dry sediments (0.1-0.2g) were first treated with HCl to remove inorganic carbon. Once dried again, the sample were weighted and encapsulated in a tin capsule. Analysis was performed with an elementary analyzer COSTECH ECS 4010, equipped with an autosampler ZERO BLANK and a sample reactor. Blanks and certified reference materials were analyzed to ensure accuracy. TOC data for SPM were not obtained due to a technical problem of the elementary analyzer.

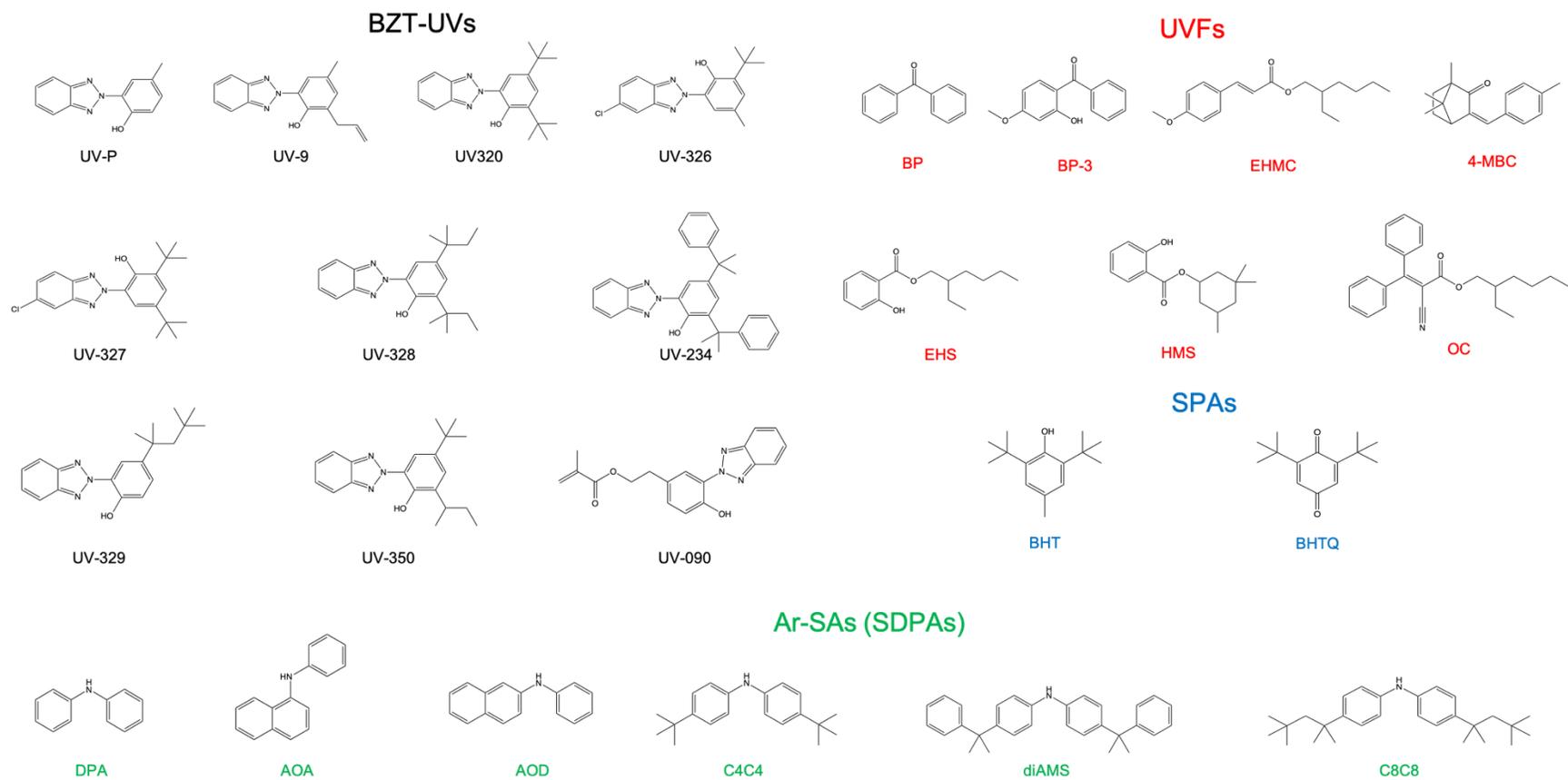


Figure S1: Structures of target contaminants.

Table S3: Biological parameters of lake sturgeon from the Lake St. Louis (LSL) located in the St. Lawrence River, Quebec, Canada.

Individual	Lipid (%)		Age (years)	Total length (cm)	Fork length (cm)	Weight (kg)	Sex
	Liver	Muscle					
LSL-1	1.90	7.32	20	111	101.1	6.86	F
LSL-2	0.37	8.38	21	118	108	7.57	M
LSL-3	0.75	5.15	22	103	94.5	5.10	F
LSL-4	0.63	6.67	19	99.5	87.5	4.45	M
LSL-5	0.17	7.23	21	110	102	6.78	M
LSL-6	1.50	0.11	18	105.5	96	5.24	M
LSL-7	0.43	13.1	20	94	87	5.19	M
LSL-8	0.17	2.37	16	95	88	4.20	F
LSL-9	0.78	0.98	16	100.5	94	5.39	F
LSL-10	0.30	1.45	22	116	103	6.49	M
LSL-11	0.25	2.54	25	117	105.5	6.97	F
LSL-12	4.72	14.1	21	117	106	7.03	F
LSL-13	6.94	3.50	20	129.5	122	12.5	M
LSL-14	0.43	4.71	24	104	95	4.79	M
LSL-15	0.35	0.75	17	110	104	5.56	M

Table S4: Biological parameters of northern pike from Iles de Boucherville (IB) and Ilet Vert (IV) located in the St. Lawrence River, Quebec, Canada. NA: Data is not available.

Individual	Lipid (%)			Age (Years)	Total length (cm)	Liver weight (g)	Gonad's weight (g)	Circumference (cm)
	Liver	Muscle	Brain					
IB-01	1.07	0.09	1.76	3	47.1	15	3	17.9
IB-02	3.95	0.88	1.69	5	71.5	16	7	21.0
IB-03	3.65	1.46	0.45	3	48.5	13	5	17.6
IB-04	0.54	0.23	1.70	5	73.5	15	10	23.5
IB-05	1.24	0.09	1.41	3	46.0	9	3	16.0
IB-06	1.51	0.73	Nd	3	45.6	10	3	18.0
IB-07	1.31	1.14	1.51	3	43.5	8	2	16.5
IB-08	2.48	0.49	1.46	6	71.0	25	10	22.7
IB-09	0.78	1.19	0.55	3	49.3	10	3	19.9
IB-10	0.49	0.39	1.14	3	50.0	11	3	18.3
IB-11	2.24	0.27	1.75	2	47.5	7	3	17.0
IB-12	3.24	0.28	1.65	3	48.7	8	3	18.4
IB-13	2.52	1.14	5.98	6	75.0	26	10	25.0
IB-14	2.11	3.07	1.47	4	60.0	13	3	21.0
IB-15	1.14	0.36	0.58	3	54.9	11	3	19.5
IB-16	1.35	0.17	1.60	4	61.2	15	6	22.3
IV-01	4.41	0.10	1.59	4	64.0	15	2	24.2
IV-02	0.85	0.42	0.97	5	72.5	38	10	25.5
IV-03	2.51	0.33	2.09	4	63.0	11	7	22.0
IV-04	0.43	0.20	2.44	4	68.5	17	9	23.5
IV-05	0.93	0.17	1.72	3	61.0	26	11	23.3
IV-06	3.14	0.57	1.16	3	57.5	7	4	29.8
IV-07	1.15	0.09	1.43	7	93.0	90	40	35.0
IV-08	5.66	0.01	1.23	4	60.5	11	8	20.2
IV-09	3.56	0.08	1.77	4	61.0	10	4	22.5
IV-10	NA	0.45	1.75	3	57.3	15	3	21.2
IV-11	0.78	NA	1.16	3	54.3	8	3	18.5
IV-12	2.87	0.21	1.48	4	56.0	10	2	19.8
IV-13	2.81	0.53	1.53	4	59.5	22	4	20.2
IV-14	1.21	0.55	1.71	2	46.6	3	1	16.6
IV-15	1.70	0.11	1.65	3	49.0	6	6	19.1

Table S5: GC-MS experimental parameters. NA: not applicable.

Name	Quantification ion (<i>m/z</i>)	Confirmation ion (<i>m/z</i>)	Retention time (min)
BHTQ	177	163	10.86
BHT-d ₂₁	222	N/A	11.19
BHT	205	220	11.49
DPA-d ₁₀	179	N/A	13.11
DPA	169	168	13.16
BP-d ₁₀	192	N/A	13.24
BP	182	105	13.32
EHS	120	92	16.25
HMS	138	120	17.68
BP3	227	151	20.17
4MBC	155	254	20.68
UVP	225	168	20.79
AOA	219	218	22.13
AOD	219	218	23.62
C4C4	266	281	24.77
EHMC	178	161	25.11
UV9	250	265	25.48
UV320	308	252	28.88
UV350	308	294	29.58
UV326	300	315	30.84
UV329	252	253	31.64
UV328-d ₄	326	N/A	34.71
UV328	322	252	34.78
UV327	342	344	35.07
OC	204	203	35.42
UV090	237	180	36.89
C8C8	322	323	39.85
UV234	432	447	48.80
diAMS	390	405	49.01

Table S6: Recovery and method quantification limits (MQL; MQLs calculated with the blanks are presented in red) (Units: ng/g ww for fish, ng/L for water and ng/g dw for sediments and SPM). SPM: Suspended Particulate Matter.

Compounds	Matrices								
	Lake sturgeon		Northern pike				Water	Sediments	SPM
	liver	muscle	liver	muscle	brain	plasma			
SPAs									
<u>BHT-Q</u>									
Recovery (%)	97±7	125±5	83±9	123±10	93±2	108±3	99±5	129±10	93±8
MQL	7	3	1	10	15	15	4	6	9
<u>BHT</u>									
Recovery (%)	93±5	65±4	112±2	76±1	73±3	106±7	83±2	70±7	68±7
MQL	4	4	1	2	16	4	3	5	7
AR-SAs									
<u>DPA</u>									
Recovery (%)	70±10	133±9	105±8	111±10	89±9	113±9	95±9	100±0.9	87±5
MQL	4	4	10	1	1	6	2	8	15
<u>AOA</u>									
Recovery (%)	88±9	103±10	92±9	88±10	94±8	104±10	94±5	100±0.5	108±2
MQL	14	9	10	4	2	3	6	5	6
<u>AOD</u>									
Recovery (%)	112±4	105±5	79±5	60±2	80±5	104±11	105±6	88±2	124±7
MQL	16	10	10	2	0.9	3	1	6	6
<u>C4C4</u>									
Recovery (%)	123±8	55±6	99±10	118±2	116±4	92±6	42±6	108±4	112±2
MQL	3	1	7	0.6	0.9	0.5	3	4	2
<u>C8C8</u>									
Recovery (%)	100±5	87±4	86±3	67±10	111±7	91±4	70±4	93±3	110±5
MQL	1	0.2	2	0.6	8	4	18	0.9	0.9
<u>diAMS</u>									
Recovery (%)	74±6	63±7	107±8	103±3	101±6	103±6	52±9	120±2	123±3
MQL	8	3	44	0.6	10	1.2	0.7	11	3
UVFs									
<u>BP</u>									
Recovery (%)	115±7	110±9	117±2	74±3	87±8	94±10	98±2	90±2	116±10
MQL	4	3	6	0.7	3	4	5	11	3
<u>EHS</u>									
Recovery (%)	114±5	107±6	111±7	67±6	103±9	100±7	65±3	87±3	104±9
MQL	9	5	1	2	0.6	4	4	0.4	2
<u>HMS</u>									
Recovery (%)	80±6	73±5	97±6	65±3	110±8	92±8	76±8	75±4	86±8
MQL	23	13	6	4	2	10	0.6	10	2
<u>BP-3</u>									
Recovery (%)	109±7	122±8	94±11	67±7	116±9	119±9	84±6	67±3	70±6
MQL	30	10	10	3	8	5	6	7	8
<u>4-MBC</u>									
Recovery (%)	88±9	124±8	117±9	98±8	91±7	112±6	90±4	103±5	91±0.9
MQL	24	12	13	3	6	4	6	15	10
<u>EHMC</u>									
Recovery (%)	120±3	70±4	105±3	71±2	97±2	108±10	81±6	96±6	104±4
MQL	6	3	0.8	6	3	1.6	0.9	6	2
<u>OC</u>									
Recovery (%)	126±7	122±5	91±8	84±6	82±2	121±9	101±8	80±3	105±10
MQL	41	8	65	4	28	6	4	11	8
BZT-UVs									
<u>UV-9</u>									
Recovery (%)	100±7	78±5	90±2	72±1	103±9	115±3	112±3	111±4	109±5
MQL	7	2	26	3	2	2	0.8	8	9
<u>UVP</u>									
Recovery (%)	82±6	107±4	108±8	82±1	92±6	106±5	87±3	93±2	107±7
MQL	9	5	8	4	3	4	6	11	7
<u>UV320</u>									
Recovery (%)	130±7	94±5	117±4	121±4	98±9	99±9	91±9	105±1	98±1
MQL	6	1	4	0.5	4	0.7	1	16	1.5
<u>UV350</u>									
Recovery (%)	70±3	85±6	99±9	106±5	96±9	109±10	104±11	95±2	95±0.1
MQL	11	2	9	0.6	8	1.6	3	16	3
<u>UV326</u>									
Recovery (%)	69±7	98±8	97±9	83±2	100±8	107±9	92±6	107±4	111±1

MQL	22	9	18	3	19	3	0.2	11	11
UV329									
Recovery (%)	123±4	126±5	85±3	109±7	99±8	121±11	106±2	102±5	100±4
MQL	5	3	9	8	8	1	2	14	4
UV328									
Recovery (%)	115±6	88±8	107±7	111±7	110±10	104±5	87±8	96±0.5	92±1
MQL	3	1	5	0.7	4	5	8	2	3
UV327									
Recovery (%)	78±4	109±9	89±8	111±8	97±6	104±8	109±8	99±1	96±1
MQL	6	1	9	11	8	0.9	1.5	8	7
UV090									
Recovery (%)	88±5	121±6	93±9	92±7	93±10	118±6	73±6	92±4	83±6
MQL	55	7	57	1	38	4	2.6	12	3
UV234									
Recovery (%)	60±5	98±3	102±9	112±7	116±6	99±8	87±9	106±2	94±0.4
MQL	28	7	31	1	16	1.5	15	15	7

Table S7: Concentrations (median and range) and detection frequency (%) of target contaminants in the water (ng/L), SPM (ng/g, dw) and sediment (ng/g, dw) from sites LSL, IB and IV. The data for AOA, 4MBC and UV090 are not shown in this table because they were not detected in any sample. ND: not detected. NA: not calculated for chemicals with detection frequency <50%.

Site	Sample	BHTQ	BHT	DPA	AOD	C4C4	C8C8	diAMS	BP	EHS	HMS	BP3	EHMC	OC	UV320	UV350	UV326	UV329	UV328	UV327	UV234	UV9	UVP	
LSL	Water	43 <MQL-61 100%	4 <MQL-9 100%	NA ND-21 17%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	7 <MQL-10 100%	5 <MQL-5 100%	5 5-7 100%	3 <MQL-9 100%	2 2-4 100%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA <MDL-13 33%	NA ND 0%	3 <MQL 50%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	
	SPM	119 ND-4.42x10 ⁴ 80%	38 ND-1.41x10 ⁴ 80%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	4 ND-921 80%	NA ND 0%	2 ND- <MQL 80%	2 ND-572 80%	1 ND-1.35x10 ³ 60%	NM NM 20%	NA ND-591 20%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND-92 20%	NA ND-499 40%	NA ND- <MQL 20%	NA ND- <MQL 20%	NA ND- <MQL 20%	NA ND 0%	NA ND 0%	
	Sediment	18 <MQL-51 100%	3 <MQL-12 100%	9 ND-47 67%	NA ND 0%	NA ND 0%	5 ND-13 67%	NA ND 0%	NA ND 0%	28 ND-35 83%	9 <MQL-11 100%	NA ND- <MQL 33%	NM NM 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND-13 67%	1 ND 0%	NA ND-20 67%	8 ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%
IB	Water	15 <MQL-129 100%	2 <MQL-4 100%	2 ND-20 63%	NA ND 0%	NA ND-3 13%	NA ND- <MQL 13%	NA ND-6 13%	6 <MQL-35 100%	4 <MQL-7 100%	4 ND-20 63%	12 <MQL-26 100%	2 ND-12 88%	9 ND-25 63%	NA ND-24 25%	NA ND-27 13%	NA ND-92 13%	NA ND-31 17%	4 <MQL-40 100%	NA ND-30 13%	NA ND-39 13%	NA ND ND%	NA ND 38%	NA ND ND%
	SPM	1.18x10 ³ ND-9.46x10 ³ 86%	522 <MQL-2.53x10 ⁴ 100%	NA ND-781 14%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND-1.84x10 ³ 100%	NA ND 0%	2 ND- <MQL 100%	244 ND-1.79x10 ³ 100%	NA ND-2.27x10 ³ 43%	NM NM 57%	12 ND-4.10x10 ³ 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND-611 14%	NA ND 0%	NA ND-30 29%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%
	Sediment	3 <MQL 100%	3 <MQL-79 100%	NA ND-10 20%	NA ND-124 20%	NA ND 0%	NA ND-15 60%	NA ND 0%	NA ND-30 80%	6 <MQL-13 100%	8 ND-19 40%	NA NM 0%	NA ND 0%	NA ND-103 20%	NA ND- <MQL 20%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND-5 40%	NA ND 0%	NA ND-16 80%	8 ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%
IV	Water	123 <MQL-260 100%	2 <MQL-22 100%	4 ND-24 75%	NA ND 0%	NA ND- <MQL 13%	NA ND- <MQL 13%	NA ND 0%	20 6-46 100%	5 <MQL-41 100%	10 <MQL-93 100%	24 11-101 100%	5 ND-17 63%	11 ND-93 63%	NA ND-4 25%	NA ND-6 13%	NA ND-12 38%	NA ND-4 17%	4 <MQL 100%	NA ND-7 13%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND-10 <MQL 13%	NA ND 25%
	SPM	495 <MQL-1.42x10 ⁴ 100%	21 <MQL-6.59x10 ⁴ 100%	NA ND-394 14%	NA ND 0%	NA ND- <MQL 14%	16 ND-1-936 100%	NA ND 0%	2 ND-5.53x10 ³ 100%	12 <MQL-15 100%	15 ND-218 71%	NM NM 86%	209 ND-13 29%	NA ND-4.32x10 ³ 29%	NA ND 0%	NA ND- <MQL 29%	NA ND-75 29%	NA ND-235 57%	10 ND 0%	NA ND 0%	NA ND-7 14%	NA ND 0%	NA ND 0%	
	Sediment	98 <MQL-620 100%	9 <MQL-181 100%	20 ND-8 40%	20 ND 0%	ND ND-17 20%	NA ND- <MQL 20%	NA ND 0%	NA ND 0%	28 <MQL-34 100%	0.2 ND-15 80%	NA ND-15 40%	NM NM 20%	NA ND-13 20%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND 0%	NA ND-5 40%	NA ND 0%	24 ND-43 80%	ND ND 0%	ND ND 0%

Table S8: Spearman's correlation matrix for the concentrations of target contaminants in the surface water samples from site IB and IV (* p < 0.05; ** p<0.01; *** p<0.0001).

IB									
	BHTQ	BHT	DPA	BP	EHS	HMS	BP3	EHMC	UV328
BHT	-0.049								
DPA	0.092	-0.888							
BP	0.180	0.548	-0.441						
EHS	-0.222	-0.511	0.728	0.056					
HMS	0.912**	-0.049	0.033	0.259	-0.204				
BP3	-0.182	0.655	-0.352	0.259	-0.176	-0.183			
EHMC	-0.013	0.587	-0.385	0.280	0.056	-0.149	0.161		
UV328	0.814*	0.299	-0.137	0.189	-0.362	0.585	0.224	0.213	
OC	-0.182	0.655	-0.302	0.198	-0.025	-0.183	0.925***	0.407	0.224
IV									
	BHTQ	BHT	DPA	BP	EHS	HMS	BP3	EHMC	
BHT	0.313								
DPA	0.097	-0.485							
BP	0.429	0.117	-0.509						
EHS	-0.325	0.370	-0.571	-0.060					
HMS	0.169	0.271	-0.571	0.422	0.463				
BP3	0.287	0.413	-0.878	0.743*	0.467	0.588			
EHMC	0.024	0.414	-0.894	0.708	0.580	0.494	0.933***		
OC	0.415	0.561	-0.820	0.805*	0.383	0.580	0.957***	0.900**	

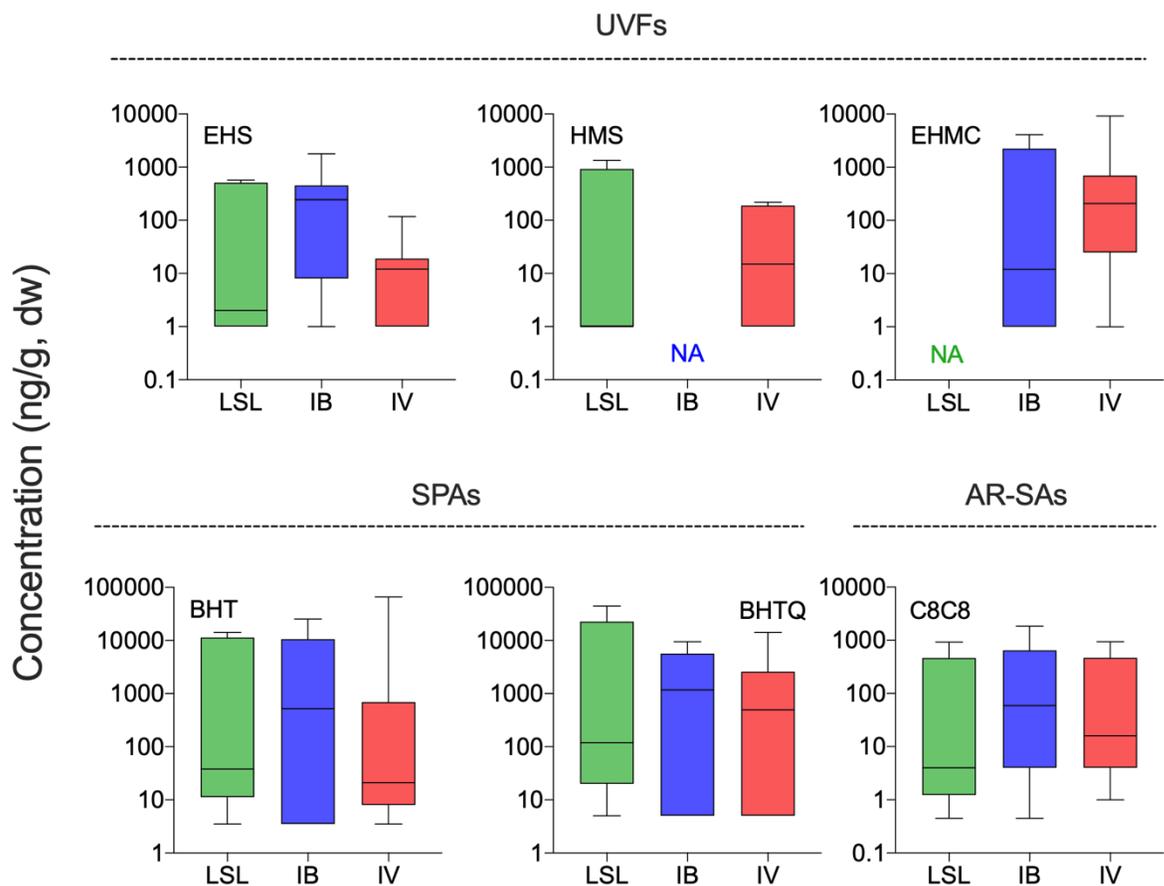


Figure S2: Spatial distributions of UVFs, SPAs and Ar-SAs in suspended particulate matter from the St. Lawrence River. Boxplots are defined as follows: center line, median; boxplot edges, 25th and 75th percentiles; whiskers, 5th and 95th percentiles of the distribution. NA: not available due to low detection frequency (<50%).

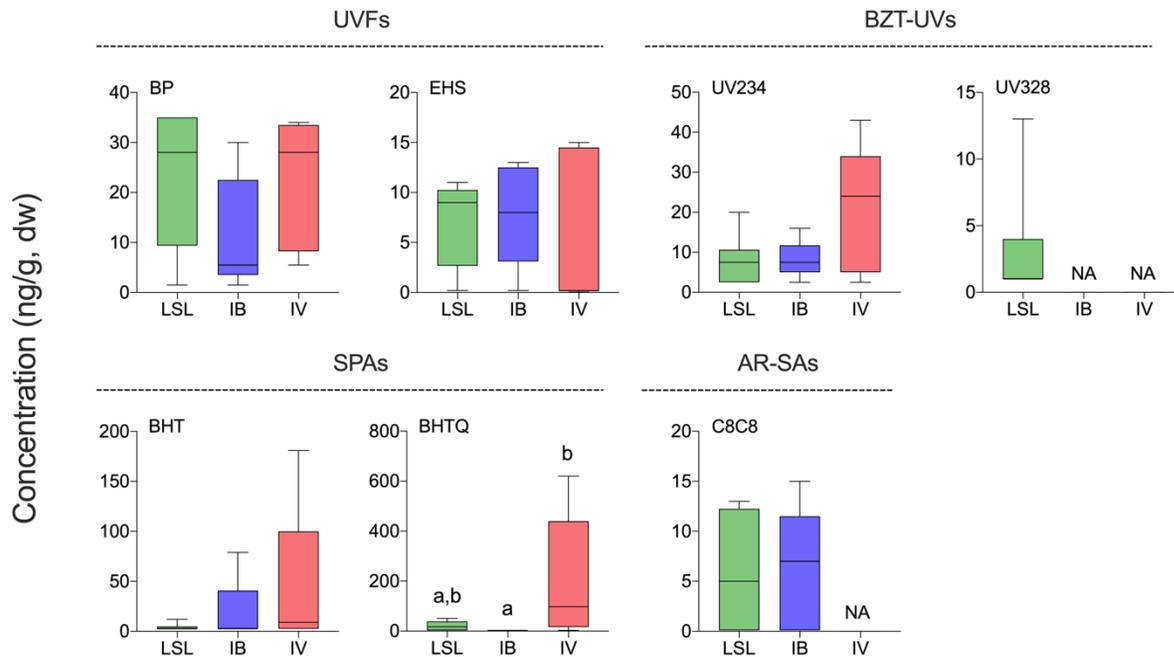


Figure S3: Spatial distributions of UVFs, BZT-UVs, SPAs and Ar-SAs in sediment samples from the St. Lawrence River. Boxplots are defined as follows: center line, median; boxplot edges, 25th and 75th percentiles; whiskers, 5th and 95th percentiles of the distribution. NA: not available due to low detection frequency (<50%).

Table S9: Concentrations (median and range) and detection frequency (%) of target contaminants in the tissues of fish (ng/g, ww) from sites LSL, IB and IV. ND: not detected. NA: not calculated for chemicals with detection frequency < 50%.

Species	Tissue	BHTQ	BHT	DPA	AOA	AOD	C4C4	C8C8	diAMS	BP	EHS	HMS	BP3	4MBC	EHMC	OC	UV320	UV350	UV326	UV329	UV328	UV327	UV090	UV234	UVP	UV9
Lake Sturgeon	Liver	NA	NA	NA	NA	NA	NA	3	NA	NA	NA	NA	194	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1.5	NA	NA	NA	NA	NA
		ND-37	ND-9	ND-2	ND-63	ND	ND- <MQL	ND-17	ND	ND	ND-49	ND	ND-783	ND-94	ND-38	ND- <MQL	ND	ND-82	ND	ND	ND-12	ND-8	ND-47	ND	ND	ND-48
		20%	47%	6%	6%	0%	6%	87%	0%	0%	6%	0%	67%	20%	6%	6%	0%	6%	0%	0%	53%	20%	6%	0%	0%	13%
Lake Sturgeon	Muscle	NA	2	NA	NA	NA	NA	0.1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	19	NA	NA	NA	NA	NA
		ND-27	ND-41	ND-22	ND-63	ND- <MQL	ND- <MQL	ND-3	ND	ND-3	ND	ND-13	ND-813	ND-12	ND- <MQL	ND	ND	ND	ND	ND-41	ND-117	ND-39	ND-111	ND- <MQL	ND	ND-34
		7%	60%	6%	13%	13%	13%	73%	0%	13%	0%	6%	47%	13%	6%	0%	0%	0%	0%	20%	73%	27%	6%	6%	0%	27%
Northern Pike upstream	Liver	0.5	0.5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	8	NA	NA	414	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
		ND-751	ND-448	ND	ND	ND	ND	ND-14	ND	ND-109	ND	ND	ND-2.91x10 ³	ND	ND	ND- <MQL	ND	ND	ND	ND-214	ND-42	ND	ND	ND	ND	ND
			81%	69%	0%	0%	0%	0%	13%	0%	50%	0%	69%	0%	0%	6%	0%	0%	0%	38%	6%	0%	0%	0%	0%	0%
	Muscle	5	NA	0.4	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA						
ND-65		ND-7	ND	ND	ND	ND	ND-2	ND	ND-26	ND	ND	ND-754	ND	ND- <MQL	ND-8	ND	ND-2	ND	ND- <MQL	ND- <MQL	ND- <MQL	ND	ND	ND	ND	
		50%	32%	0%	0%	0%	0%	6%	0%	63%	0%	0%	13%	0%	6%	19%	0%	6%	0%	44%	6%	19%	0%	0%	0%	0%
Northern Pike upstream	Brain	NA	8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA							
		ND-21	ND-48	ND	ND-74	ND	ND-102	ND-14	ND- <MQL	ND-12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND- <MQL	ND							
		20%	80%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	7%	0%	7%	7%	7%	7%	7%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	14%	0%
Northern Pike upstream	Blood	7.5	2	NA	NA	NA	NA	2	NA	2	2	NA	2.5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	5.5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
		ND-67	ND-63	ND- <MQL	ND-18	ND	ND-12	ND-21	ND-11	ND- <MQL	ND- <MQL	ND	ND-46	ND	ND	ND	ND-1	ND	ND	ND-19	ND- <MQL	ND- <MQL	ND- <MQL	ND	ND- <MQL	ND
		81%	88%	19%	19%	0%	31%	88%	44%	75%	69%	0%	56%	0%	0%	0%	13%	0%	0%	88%	31%	6%	13%	0%	6%	0%
Northern Pike downstream	Liver	0.5	NA	4	NA	NA	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA						
		ND-622	ND- <MQL	ND	ND- <MQL	ND	ND-38	ND-13	ND	ND-34	ND	ND	ND-3.40x10 ³	ND	ND	ND	ND	ND	ND-30	ND	ND	ND	ND	ND	ND- <MQL	ND
			79%	43%	0%	7%	0%	7%	14%	0%	50%	0%	64%	0%	0%	0%	0%	0%	7%	0%	0%	0%	0%	0%	7%	0%
	Muscle	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	4.5	NA	NA	NA	NA	NA	NA									
ND- <MQL		ND- <MQL	ND	ND	ND-18	ND- <MQL	ND	ND	ND- <MQL	ND	ND	ND-102	ND	ND- <MQL	ND	ND	ND	ND	ND- <MQL	ND-1	ND- <MQL	ND	ND	ND	ND	
		36%	21%	0%	0%	7%	14%	0%	0%	14%	0%	29%	0%	7%	0%	0%	0%	0%	64%	21%	7%	0%	0%	0%	0%	
Northern Pike downstream	Brain	NA	8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA							
		ND-35	ND-37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND-6	ND	ND-113	ND	ND-13	ND	ND-125	ND-8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		27%	87%	0%	0%	0%	0%	0%	13%	0%	7%	0%	14%	0%	14%	7%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Northern Pike downstream	Blood	7.5	2	NA	NA	NA	NA	2	NA	2	2	NA	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	7.5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
		<MQL-27	<MQL-15	ND- <MQL	ND- <MQL	ND	ND	ND- <MQL	ND- <MQL	<MQL-9	ND- <MQL	ND	ND-68	ND	ND	ND	ND-3	ND	ND	ND-17	ND- <MQL	ND- <MQL	ND	ND	ND- <MQL	ND
		100%	100%	7%	7%	0%	0%	86%	7%	100%	86%	0%	71%	0%	0%	0%	14%	0%	0%	86%	14%	7%	0%	0%	7%	0%

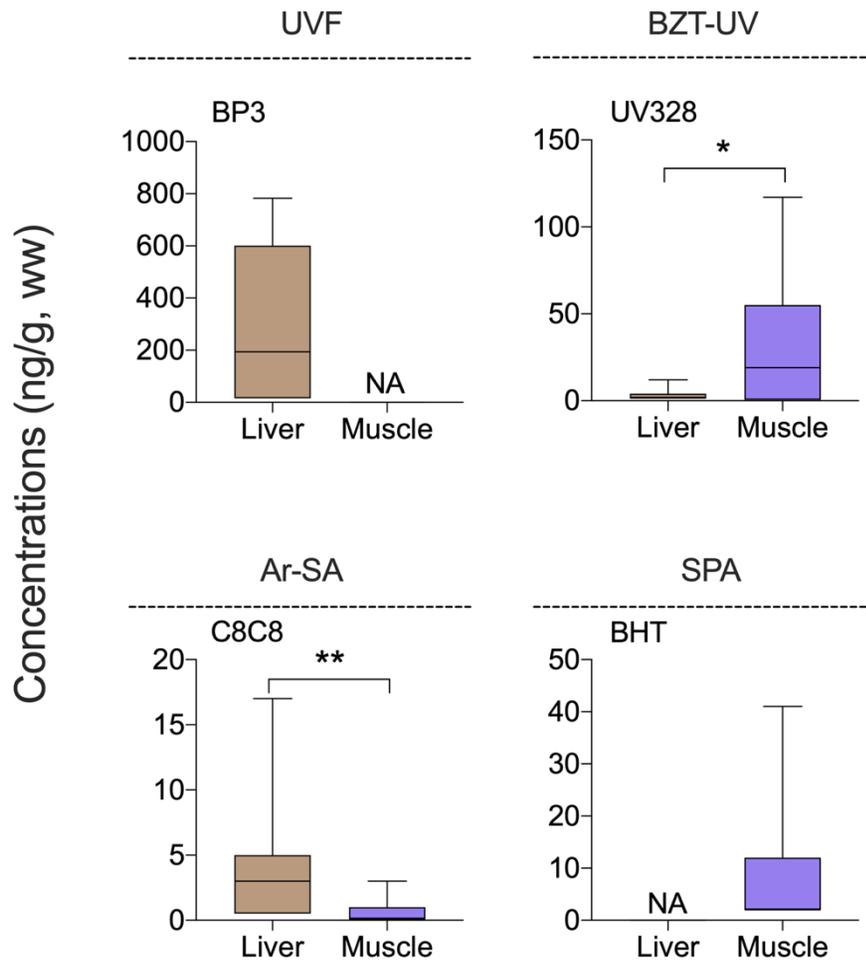


Figure S4: Concentrations of most frequently detected UVFs, BZT-UVs, SPAs and AR-SAs in different tissues of lake sturgeon from LSL. Boxplots are defined as follows: center line, median; boxplot edges, 25th and 75th percentiles; whiskers, 5th and 95th percentiles of the distribution. NA: not available due to low detection frequency (<50%).

Table S10: Correlations between the concentrations of target contaminants in lake sturgeon and biological parameters.

Compounds	Lipid ratio (%)	Age (years)	Total length (cm)	Fork length (cm)
Liver				
BHT	No	No	No	No
BP3	No	No	Yes R=-0.65 P=0.008	Yes R=-0.67 P=0.006
UV328	Yes R=0.69 P=0.004	No	No	No
C8C8	No	No	No	No
Muscle				
BHT	No	No	Yes R=-0.52 P=0.049	No
BP3	No	No	No	No
UV328	No	No	No	No
C8C8	No	Yes R=0.57 P=0.026	No	No

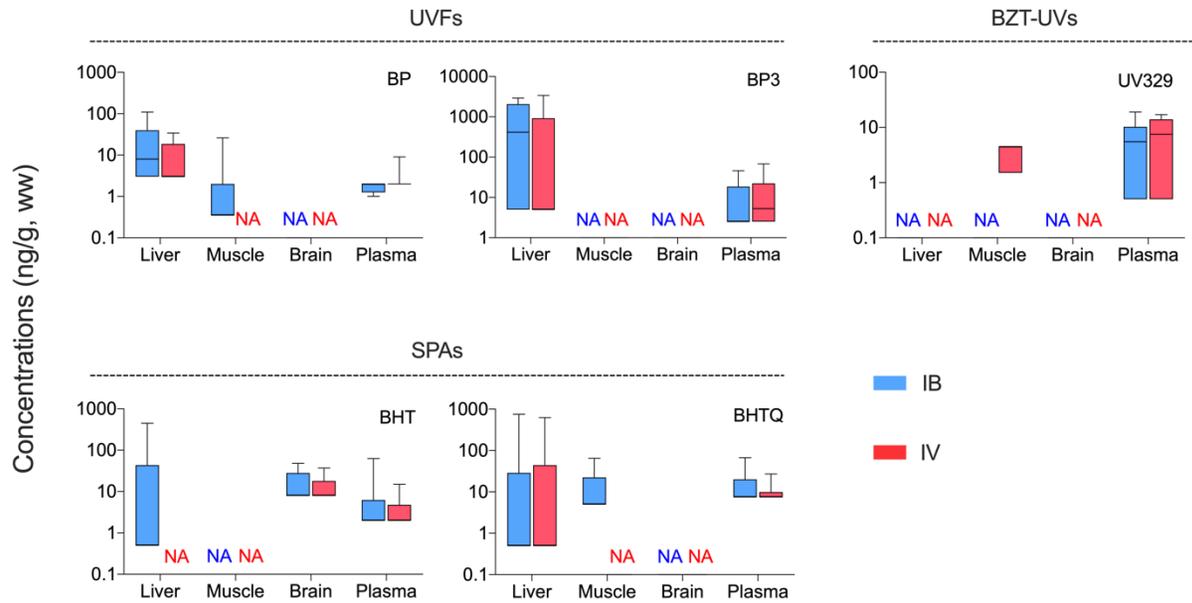


Figure S5: Concentrations of UVFs, BZT-UVs and SPAs in different tissues of northern pike. Boxplots are defined as follows: center line, median; boxplot edges, 25th and 75th percentiles; whiskers, 5th and 95th percentiles of the distribution. NA: not available due to low detection frequency (<50%).

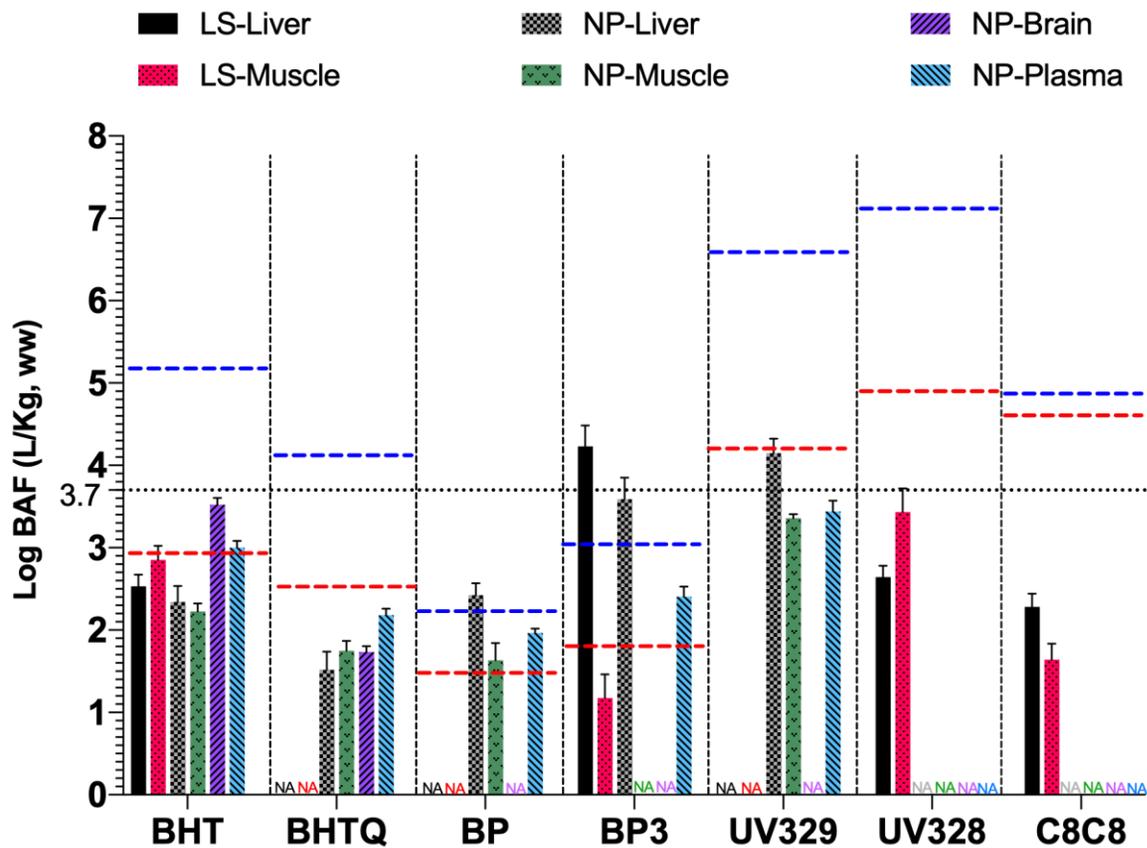


Figure S6: Log BAF of the different tissues of lake sturgeon (LS) and northern pike (NP). Since the concentrations of target contaminants in NP from upstream and downstream of WWTP were not significantly different, the data were combined for analysis. The red and blue dash lines represent the EPI suite predicted log BAF with or without biotransformation, respectively, in high trophic level fish. NA: data is not available due to the lack of detection in water or fish.