

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES ACTIVITÉS AGRICOLES SUR LA QUALITÉ DE L'HABITAT DES
SALAMANDRES AU MONT COVEY HILL

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ(E)

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE DE LA TERRE

PAR

YANCY LANIEL

NOVEMBRE 2024

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.12-2023). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal 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 Montréal 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.»

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mes deux encadrants Violaine Ponsin et David Widory d'avoir cru en moi, de m'avoir donné cette opportunité et de m'avoir aidé et soutenu tout au long de ce processus.

Viens ensuite bien sûr ma famille et mon chien qui m'ont aidé à ne pas abandonner et soutenu émotionnellement tout au long de ce parcours.

À mes deux employeurs qui ont été super compréhensifs et qui m'ont permis de continuer de travailler tout en continuant ma maîtrise à temps plein.

À ma meilleure amie qui a été ma confidente et ma coloc dans le dernier coup a donné avec qui je travaillais lorsqu'elle était en télétravail et qui me motivait à rester concentré.

À ma psychoéducatrice qui m'a aidé à trouver des méthodes de travail et d'études ainsi qu'à mieux gérer mon anxiété.

Et à moi-même, d'avoir persévéré et jamais avoir abandonné dans les moments de doutes.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	x
RÉSUMÉ.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
CHAPITRE 1 Introduction.....	15
1.1 Problématique	15
1.2 Pesticides et salamandres.....	19
1.2.1 Pesticides dans la pomiculture	19
1.2.2 Effets des pesticides sur les salamandres	20
1.2.3 Normes canadienne et québécoise sur les eaux de surface et souterraine.....	24
1.3 Objectifs de l'étude.....	26
CHAPITRE 2 Description du site d'étude.....	28
2.1 Contexte général et localisation.....	28
2.2 Géologie du roc et géologie quaternaire du site d'étude.....	28
2.2.1 Géologie du substratum rocheux	28
2.2.2 Géologie quaternaire.....	32
2.3 Réseaux hydrographiques.....	34
2.4 Occupation du territoire	35
2.5 Présence de salamandres au mont Covey Hill.....	36
2.6 Connaissances sur la qualité de l'eau de Covey Hill	37
CHAPITRE 3 Méthodologie	40
3.1 Stratégie d'échantillonnage	40
3.2 Méthodes d'échantillonnage	42
3.2.1 Eau de surface	42
3.2.2 Eau souterraine	43

3.2.3 Sol.....	44
3.2.4 Résurgence	44
3.2.5 Informations complémentaires sur les points d'échantillonnage.....	46
3.3 Analyses hydrogéochimiques.....	46
3.3.1 Paramètres physico-chimiques.....	46
3.3.2 Anions, cations et alcalinité	46
3.3.3 Pesticides et produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP)	49
3.3.4 Blanc et duplicata	51
CHAPITRE 4 Résultats et discussion	52
4.1 Contrôle qualité	52
4.2 Hydrochimie.....	55
4.2.1 Résultats P-C, anions, cations et alcalinités	55
4.2.2 Dépassement des normes	65
4.2.2.1 Eau.....	65
4.2.2.2 Sol.....	69
4.3 Pesticides et PPSP	69
4.3.1 Composés ciblés	72
4.3.1.1 Eau.....	72
4.3.1.2 Sol.....	85
4.3.2 Composés non ciblés	89
4.3.2.1 Eau.....	90
4.3.2.2 Sol.....	93
4.3.3 Comparaison avec les pesticides appliqués à Covey Hill.....	93
4.3.4 Effet sur les salamandres et norme québécoise	97
CONCLUSION	100
BIBLIOGRAPHIE.....	103
ANNEXE A : Normes Québécoises pour l'eau souterraine et de surface	109
ANNEXE B : Questionnaire soumis aux particuliers	111
ANNEXE C : Limite de détection et quantification des composés chimiques.....	113
ANNEXE D : Protocole d'analyse de l'alcalinité.....	117
ANNEXE E : Protocole de la mise en solution dans l'eau	123
ANNEXE F : Protocole d'estimation de la teneur en matière organique	124

ANNEXE G : Préparations les échantillons d'eau et de sols pour les analyses de pesticide et PPSP à l'Université Sherbrooke	125
ANNEXE H : Tableau des résultats pour les blancs et duplicatas des différentes analyses	126
ANNEXE I : Information concernant la balance ionique.....	129
ANNEXE J : Diagrammes pour tous les autres cations analysés non présentés	131
ANNEXE K : Diagramme de Piper pour les eaux de surface	133
ANNEXE L : Comparaison des résultats de cations des sols avec le bruit de fond géochimique et les critères A.....	134
ANNEXE M : Tableau des résultats pour le glyphosate, glufosinate et AMPA	135

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Localisation de Covey Hill et de ces cours d'eau principaux	17
Figure 2 : Carte géologique d'une partie des basses terres du Saint-Laurent tiré de Nastev (2010)	29
Figure 3 : Coupe stratigraphique de la rivière des Anglais à Saint-Chrysostome tiré de Globensky (1986)	31
Figure 4: Carte du quaternaire de Covey Hill (SIGEOM)	33
Figure 5 : Modèle conceptuel de l'écoulement régional (Lamontagne,2010)	34
Figure 6 : Occupation du territoire de Covey Hill (Bissonnette et al., 2023)	36
Figure 7 : Zones et lieux d'observations des salamandres (CNC & Larocque et al. 2006)	37
Figure 8 : Carte représentant le contexte général ainsi que les lieux d'échantillonnage	41
Figure 9 : Schéma d'échantillonnage de l'eau souterraine	43
Figure 10 : Photo de la résurgence 3	45
Figure 11 : Photo de la résurgence 1	45
Figure 12 : Répartition de la concentration d'alcalinité.....	57
Figure 13 : Répartition de la concentration de chlorure.....	58
Figure 14 : Répartition de la concentration de nitrate	58
Figure 15 : Répartition de la concentration de sulfate	58
Figure 16 : Répartition de la concentration de calcium	59
Figure 17 : Répartitions des concentrations de potassium, de sodium et de magnésium	59
Figure 18 : Répartitions des concentrations de manganèse et de fer	59
Figure 19 : Diagramme de Piper pour l'eau souterraine 2022	61
Figure 20 : Diagramme de Piper pour les résurgences 2022	61
Figure 21 : Schéma des types d'eau retrouvés au Québec (RQES).....	63

Figure 22 : Comparaison historique des types d'eaux à Covey Hill et la présente étude (Blanchette, 2010)	64
Figure 23 : Fréquence de détections de chacun des pesticides selon la période d'échantillonnage et du type d'échantillon.....	73
Figure 24 : Fréquence de détections des pesticides pour le printemps 2021.....	75
Figure 25 : Fréquence de détections des pesticides pour le printemps 2022.....	76
Figure 26 : Fréquence de détections des pesticides pour l'automne 2022.....	76
Figure 27 : Carte illustrant les concentrations de glyphosate retrouvées dans les eaux et les sols en 2022.....	84
Figure 28 : Carte illustrant les concentrations d'AMPA retrouvées dans les eaux et les sols en 2022	84
Figure 29 : Nombre de détections dans les sols en 2021.....	86
Figure 30 : Nombre de détections dans les sols au printemps 2022	86
Figure 31 : Nombre de détections dans les sols à l'automne 2022.....	87
Figure 32 : Fréquence de détections des pesticides non ciblés selon la période d'échantillonnage et du type d'échantillon.....	91
Figure 33 : Fréquence de détection des pesticides non ciblés pour le printemps 2022	92
Figure 34 : Fréquence de détection des pesticides non ciblés pour l'automne2022	92

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Résumé de différentes variables d'articles scientifiques sur les effets des pesticides sur les amphibiens.....	22
Tableau 2 : Comparatifs des concentrations maximales pour l'eau potable pour le Canada, les États-Unis et l'Europe	25
Tableau 3 : Concentrations maximales des pesticides retrouvés dans deux études d'Isabelle Giroux.....	39
Tableau 4 : Analyses et flacons pour les eaux.....	47
Tableau 5 : Moyenne des paramètres physico-chimiques selon le type d'échantillonnage	55
Tableau 6 : Différence des concentrations des ions principaux entre les deux types d'eaux souterraines	62
Tableau 7 : Nombre de dépassement des normes selon les cations et les normes pour les résurgences	66
Tableau 8 : Nombre de dépassement des normes selon les cations et les normes pour l'eau de surface.....	66
Tableau 9 : Comparaison entre la valeur des normes, du bruit de fond des eaux souterraines et de la moyenne des cations de l'eau de surface	67
Tableau 10 : Nombre de dépassement des normes selon les cations pour la CMA.....	68
Tableau 11 : Présentation générale des pesticides.....	71
Tableau 12 : Concentration moyenne des pesticides selon la période d'échantillonnage.....	78
Tableau 13 : Données pertinentes sur les pesticides ciblés.....	80
Tableau 14 : Données hydriques des années 2021 et 2022 près de Covey Hill	82
Tableau 15 : Concentration moyenne des pesticides détectés dans les sols.....	88
Tableau 16 : Valeur des concentrations d'AMPA et glyphosate au printemps 2022	89
Tableau 17 : Données pertinentes sur les pesticides utilisés sur la colline	94
Tableau 18 : Pesticides détectés, homologation et fiabilité des données	96

Tableau 19 : Comparaison des moyennes et maximums retrouvés dans les pesticides avec différentes normes québécoises 98

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AE	Équivalent acide
AI	Ingrédient actif
AQ/CQ	Assurance qualité/ contrôle qualité
ARLA	Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire
CE50	Concentration efficace médiane 50%
CFTP	Protection de la faune terrestre piscivore
CL50	Concentration limite 50%
CMA	Concentration maximale acceptable
CNC	Conservation de la nature Canada
CPC	Prévention de la contamination
CVAA	Critère de vie aquatique aiguë
CVAC	Critère de vie aquatique chronique
DEFH	Direction de l'expertise sur la faune et ses habitats et Forêt Québec
EEA	European Environment Agency
EPA	Environmental Protection Agency
GLY	Glyphosate
IRDA	Institut de recherche et de développement en agroenvironnement
LC-MS/MS	Chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse en tandem
LD	Limite de détection
LQ	Limite de quantification
MAPAQ	Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation (Québec)
MELCCFP	Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs
OE	Objectif esthétique
OGM	Organismes génétiquement modifiés
P-C	Physico-chimique
PFI	Production fruitière intégrée
PPSP	Produits pharmaceutiques et de soins personnels
RQES	Réseau québécois sur les eaux souterraines
TD50	Temps de demi-vie
SAgE	Santé agriculture Environnement
VAFe	Valeur aiguë finale à l'effluent

RÉSUMÉ

Le mont Covey Hill est un sanctuaire pour les salamandres. Il s'agit de l'un des deux endroits au Canada où l'on retrouve le plus d'espèces de salamandres menacées comme la salamandre pourpre et la salamandre sombre des montagnes. Covey Hill est aussi une région où la pomiculture est importante et les vergers sont nombreux. Les pommiers font partie des arbres fruitiers qui demandent le plus de pesticides. L'objectif de cette étude est donc de caractériser l'état environnemental des habitats de salamandres via l'analyse de la présence de pesticides et des paramètres physico-chimiques dans les eaux de surface, souterraines, et les sols. Afin de faire un portrait général d'une potentielle exposition, des échantillons d'eau de surface (ruisseaux, rivières, lac et tourbière) et souterraine (puits et résurgences) ainsi que des sols ont été récoltés. L'analyse des paramètres physico-chimiques, des anions, de cations et de l'alcalinité a été effectuée sur ceux-ci. Pour certains échantillons, pesticides et produits pharmaceutiques et de soins personnels (72 composés au total) ont aussi été quantifiés, en partenariat avec l'université de Sherbrooke. Certains échantillons ont aussi fait l'objet d'une analyse qualitative (non ciblée), pour détecter la présence de composés parmi une liste de plus de 6000 molécules. Les résultats de la géochimie indiquent une bonne qualité d'eau en général, avec 6 composés sur 28 qui présentent de légers dépassements de normes (CPC, VAFé, CVAA, CVAC, CFTP et CMA) : nitrates, phosphates, aluminium, fer, manganèse et plomb. Pour les pesticides, ce sont 8 matières actives de pesticides quantifiables/ciblés (atrazine, boscalid, simazine, chlorantranilprole, cyantranilprole, diazinon, s-métolachlore et pyrimethanil) qui ont été détectées en 2021 et 2022, et 7 (amitrole, atrazine-desisopropyl, bromuconazole, carbétamide, cymoxanil, éthiophencarbe et fénuconazole) pour les pesticides qualitatifs/non ciblés. La concentration la plus forte détectée pour les échantillons d'eau est de 63,7 $\mu\text{g/l}$ correspondant au chlorantranilprole et la deuxième 4,67 $\mu\text{g/l}$ pour le même composé. Les concentrations sont donc très basses en comparaison avec les zones de grandes cultures, où les concentrations mesurées sont généralement plus élevées. Il est à noter que l'atrazine et le s-métolachlore sont présents un peu partout sur la colline, ce qui est attendu pour le s-métolachlore, puisqu'il s'agit d'un pesticide homologué en pomiculture. En revanche, la présence de l'atrazine est un peu plus surprenante, car elle n'est pas homologuée.

Ce dernier est toutefois souvent utilisé dans les cultures de maïs, que l'on retrouve davantage en périphérie de la colline. Selon la littérature, une exposition à de faibles concentrations (mg/l à µg/l majoritairement) à long terme de plusieurs composés affecterait les salamandres. Toutefois, l'étude sur les effets des pesticides sur les amphibiens à une gamme de concentrations de ng/l avec plus de 3 ou 4 composés n'est encore que parcellaire.

Mots clés : Salamandre, pesticide, hydrogéochemie, Covey Hill

ABSTRACT

Covey Hill is a sanctuary for salamanders. This is indeed one of the two place in Canada where it is possible to observe the most endangered species of salamanders, such as the purple salamander and the dusky mountain salamander. Covey Hill is also an area where apple production is important with numerous orchards. Apple trees are among the fruit trees that require the most pesticides. The objective of this study is therefore to characterize the environmental state of the salamander habitat using an approach that couples the presence of pesticides and classical physico-chemical parameters measured in surface water, groundwater and soil samples. To draw a general portrait of a potential exposure, surface water (streams, rivers, lake and bog) and groundwater (wells and resurgences) as well as soil samples were collected. The analysis of physico-chemical parameters, anions, cations and alkalinity was performed. For some samples, pesticides and personal care products (total of 72 compounds) were also analyzed, in collaboration with the Université de Sherbrooke. The geochemistry results indicate generally good water quality, with 6 out of 28 compounds showing slight exceedances of standards (CPC, VAFe, CVAA, CVAC, CFTP, and CMA): nitrates, phosphates, aluminum, iron, manganese, and lead. Regarding pesticides, 8 quantifiable/targeted pesticide active ingredients (atrazine, boscalid, simazine, chlorantraniliprole, cyantraniliprole, diazinon, s-metolachlor, and pyrimethanil) were detected in 2021 and 2022, and 7 (amitrole, atrazine-desisopropyl, bromuconazole, carbetamide, cymoxanil, ethiofencarb, and fenuron) for qualitative/non-targeted ones. The highest concentration detected for water samples is 63.7 $\eta\text{g/l}$ corresponding to chlorantraniliprole, and the second highest is 4.67 $\eta\text{g/l}$ for the same compound. These concentrations are very low compared to areas with large-scale farming, where measured concentrations are generally higher. It is worth noting that atrazine and metolachlor are found throughout the hill, which is expected for s-metolachlor since it is an approved pesticide in fruit growing. However, the presence of atrazine is somewhat more surprising, as it is not approved. The latter is often used in corn crops, which are found more on the outskirts of the hill. According to the literature, long-term exposure to low concentrations (mostly mg/l to $\mu\text{g/l}$) of several compounds would affect salamanders.

However, the study on the effects of pesticides on amphibians at a concentration range of $\eta\text{g/l}$ with more than 3 or 4 compounds is still partial.

Keywords : Salamander, pesticide, hydrogeochemistry, Covey Hill

CHAPITRE 1

Introduction

1.1 Problématique

Le Mont Covey Hill (Montérégie, Québec) est un habitat important pour plusieurs espèces de salamandres de ruisseaux du Canada (voir Figure 1 pour localisation). Il est l'habitat de 4 espèces de salamandres de ruisseaux, dont la salamandre sombre des montagnes (*Desmognathus ochrophaeus*), la salamandre sombre du Nord (*Desmognathus fuscus*), la salamandre pourpre (*Gyrinophilus porphyriticus*) et la salamandre à deux lignes (*Eurycea bislineata*) (Frenette, 2008). Parmi ces espèces, les salamandres sombres des montagnes et sombres du Nord sont considérées en voie de disparition, la salamandre pourpre est menacée et la salamandre à deux lignes est commune (MELCCFP, 2021). La salamandre sombre des montagnes n'est retrouvée qu'à Covey Hill et en Ontario près de l'escarpement de Niagara (*Covey Hill - Un site emblématique de notre patrimoine naturel*, 2024).

Les salamandres sont des amphibiens dépourvus de poumon, elles respirent par leur peau et leur palais en absorbant l'oxygène. Afin que cette respiration soit possible, les salamandres doivent rester constamment humides. Un habitat très humide pouvant se situer près de petits cours d'eau à faible débit, près de résurgences d'eau souterraine ou d'affleurement rocheux humides est donc nécessaire pour celles-ci. Les cours d'eau à plus fort débit ne sont pas idéaux puisqu'ils hébergent régulièrement des prédateurs des salamandres tels que des serpents ou des écrevisses (*Gouvernement du Canada*, 2014). Les salamandres de ruisseaux sont donc très sensibles à la qualité et aux débits des cours d'eau/résurgences qui constituent leur habitat (DEFH, 2008).

La colline de Covey Hill est un habitat idéal pour les salamandres de ruisseaux. La tourbière au sommet de la colline assure un approvisionnement constant pour l'eau souterraine et de surface. Cela permet à plusieurs ruisseaux d'être toujours alimentés en eau, même en période d'étiage (Fournier, 2008). L'aquifère se situe dans les grès de Potsdam qui constitue la colline. Ceux-ci sont

sous forme de plaques horizontales avec des fissures verticales. L'eau se déplace dans ces fissures, ce qui crée plusieurs résurgences lorsque le grès affleure en bris de pente (Nastev et al., 2008).

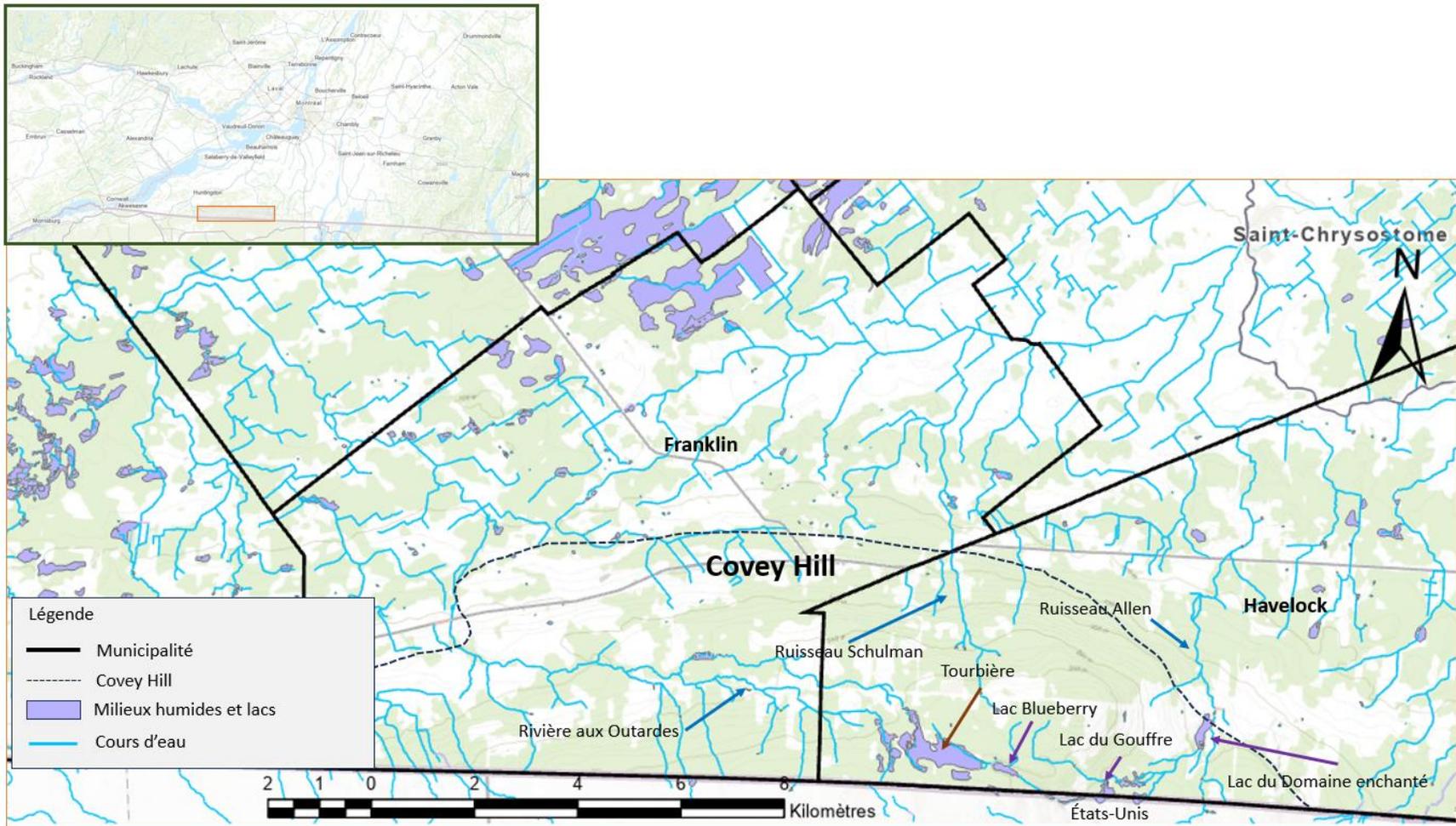


Figure 1 : Localisation de Covey Hill et de ces cours d'eau principaux

Toutefois, Covey Hill est aussi un lieu idéal pour la pomiculture. Celle-ci est concentrée davantage sur les pentes de la colline, constituées d'un sol majoritairement sableux/graveleux/loameux, ce qui est optimal pour la croissance des pommiers (Dupont, 2017). La pomiculture est l'une des cultures qui utilisent le plus de pesticides. La pomme fait partie des "Dirty Dozen", une liste des 12 produits alimentaires qui sont les plus susceptibles de contenir une grande quantité de pesticides (EWG, 2019). Dans la pomiculture, l'épandage de divers pesticides (par exemple, Entrust, Calypso, Imidan, Trounce, Altacor, Manzate, Decis, etc.) a lieu à plusieurs reprises du printemps à l'automne. Les pommiers sont sensibles à la présence de plusieurs ravageurs, d'où la nécessité d'utiliser un cocktail de pesticides comprenant généralement fongicides, insecticides et herbicides (Martin, 2008). Une fois épandus, ces pesticides peuvent se retrouver facilement dans l'environnement que ce soit dans l'air, dans les sols, dans les eaux de surface ou souterraines.

La pomiculture peut donc altérer de manière significative la qualité de l'eau de surface et souterraine, dont le maintien à un niveau acceptable est indispensable à la survie des salamandres. Plusieurs études ont démontré les effets délétères des pesticides sur différents amphibiens et salamandres, incluant un dysfonctionnement du système endocrinien et du système nerveux, pouvant mener à la mort des individus (Crayton et al., 2020; Eroschenko, 2002; Kerby & Storfer, 2009; Metts et al., 2005).

La surveillance de la qualité de l'eau de Covey Hill ainsi que la caractérisation du bilan hydrique sont donc deux aspects très importants à suivre dans le temps, autant pour les salamandres que pour la population qui utilise cette eau quotidiennement. Plusieurs études du bilan hydrique du système hydrologique de Covey Hill ont été effectuées, que ce soit au niveau de la tourbière, de l'échange nappe-rivière ou de l'aquifère (Fournier, 2008; Gagné, 2010; Nastev et al., 2004; Nastev et al., 2008; Pellerin et al., 2007). Il y a toutefois beaucoup moins d'étude sur la qualité de l'eau à Covey Hill. La géochimie de l'eau du bassin versant de la rivière Châteauguay, qui abrite le mont Covey Hill situé en tête du bassin versant, a été réalisée en 2004 dans le cadre de la Caractérisation

hydrogéologique du bassin versant de la rivière Châteauguay (Côté et al., 2006). La qualité était généralement bonne sur l'ensemble du bassin, seuls des critères concernant l'esthétique de l'eau dépassaient les normes. L'étude menée par le Ministère Développement durable, Environnement et Parcs en 2010 (Giroux, 2010) n'a détecté aucun pesticide dans les eaux souterraines de 17 puits de la région de Covey Hill dont 14 étaient situés dans des vergers, et 3 dans des zones maraichères. Bien que ces données couvrent une bonne partie de Covey Hill, elles datent de 13 ans et concernent seulement l'eau souterraine. Il y a encore moins d'études concernant les pesticides dans les eaux de surface et les sols du secteur de Covey Hill. L'une des seules études disponibles concerne une partie du bassin versant de la rivière Châteauguay qui se situe dans les «terres noires», effectuées aussi par le Ministère du Développement durable, Environnement et Parcs en 2010 (Giroux & Fortin, 2010), à environ 6 km au nord de Covey Hill. À ce jour, la connaissance de la qualité de l'eau et des sols à Covey Hill apparaît donc limitée, et les connaissances disponibles sont anciennes et pourraient ne plus refléter l'état actuel de la qualité de l'habitat des salamandres de ruisseaux.

1.2 Pesticides et salamandres

1.2.1 Pesticides dans la pomiculture

Il y a trois types de pratiques utilisées dans la pomiculture, la pomiculture conventionnelle, la pomiculture biologique et la production fruitière intégrée (PFI). L'agriculture conventionnelle permet l'utilisation de pesticides de synthèse et de l'engrais chimique, comparé à l'agriculture biologique où ils sont interdits ainsi que les organismes génétiquement modifiés (OGM), les hormones de croissance, les antibiotiques, les irradiations et les agents de conservation de synthèse (*Agriculture, environnement et ressources naturelles*, 2024; Québec, 2024). Sur le site de SAgE pesticide, il est possible de trouver la liste des pesticides homologués en pomiculture. On retrouve donc 265 pesticides autorisés dont 107 insecticides/acarides, 55 herbicides et 103 fongicides (SAgE, 2024). Pour la liste des pesticides autorisés en PFI, il est possible de consulter l'institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA), (IRDA, 2024). L'IRDA

présente aussi une liste de 71 insectes (Ex : punaise terne, cécidomye du pommier, hoplocampe des pommes) et acariens (Ex : tétranyque rouge du pommier et à deux points, ériophyrie du pommier) nuisibles à la pomiculture, ainsi que 27 maladies (Ex : moisissure bleue, Alternariose, Jaunisse de l'aster), 6 mammifères (Ex : Cerf de Virginie, Lapin à queue blanche), 5 virus (Ex : virus de la mosaïque du pommier) et 6 autres types de ravageurs (Ex : dindon sauvage, corneille d'Amérique). La PFI implique d'avoir un respect général autant pour l'environnement que pour les citoyens et la durabilité des entreprises (IRDA, 2024). Celle-ci se base en fait sur le principe de lutte intégrée qui est une approche centrée sur l'expérimentation et l'observation (MAPAQ, 2011). Cela a donc pour effet de supprimer des épandages de pesticides, de routine ou de prévention lorsqu'ils ne sont pas nécessaires et d'assurer une meilleure harmonie avec l'environnement. Les pesticides homologués en pomiculture conventionnelle ne sont pas tous permis en PFI. Finalement, il y a aussi l'éco-responsabilité, bien qu'elle ne constitue pas un type d'agriculture, qui représente davantage un geste en faveur de l'environnement. Elle repose sur la pratique des principes du RRRVE, à savoir réduire à la source, réemployer, recycler, valoriser et éliminer (*Écoresponsabilité*, 2024). Sur la colline de Covey Hill, il y a des producteurs utilisant les 3 types de pratiques dont 6 qui sont en pratique biologique, 1 en PFI, 1 éco-responsable et 4 en pratique conventionnelle.

1.2.2 Effets des pesticides sur les salamandres

Il existe plusieurs études des effets induits sur les amphibiens par l'exposition aux différents pesticides (Crayton et al., 2020; Hayes et al., 2006; Kerby & Storfer, 2009). Hayes et Kerby abordent les effets de l'immunosuppression, Crayton l'augmentation générale du stress et Hayes aborde en plus les retards de développement et de métamorphose. Bien qu'effectuées sur différents types d'amphibiens, ces études concernent majoritairement différentes espèces de crapauds ou de salamandres. Ces études se sont intéressées soit à l'effet d'un seul pesticide ou parfois à une combinaison d'entre eux. L'un des paramètres très utilisés lors des études est la CL50 correspondant à la concentration provoquant 50% de décès dans la population étudiée. La concentration

efficace médiane (CE50) est aussi utilisée et celle-ci correspond à la concentration nécessaire pour provoquer un effet spécifique (autre que léthal) sur 50% d'une population. Dépendamment des objectifs, les études vont souvent se servir de la CL50 ou la CE50 comme points de références.

Les études concernant l'effet d'un ou d'un ensemble de composés sur une espèce dans un environnement contrôlé, mettent généralement en évidence qu'il existe 5 composés très étudiés, dont l'atrazine (herbicide), le glyphosate (herbicide le plus vendu au Québec en 2022 (MELCCFP, 2024)), le chlorpyrifos (insecticide/acaricide), le carbaryl (insecticide) et l'endosulfan (insecticide). Ceux-ci sont des matières actives présentes dans des pesticides souvent à énormément utilisés et ont donc tendance à être régulièrement dans l'environnement. Ceux-ci peuvent causer plusieurs effets, mais quelques-uns sont récurrents telles des malformations au niveau de la tête, de la queue, des yeux, ou une augmentation du taux de mortalité (Lajmanovich et al., 2003; Metts et al., 2005; Rohr et al., 2003). Une diminution de l'efficacité du système nerveux a aussi été démontrée (Ex : diminution du déplacement, réflexe plus lent) (Eroschenko, 2002; Rohr et al., 2003). Toutes ces études ont été effectuées sur différentes espèces de salamandres, à l'exception de celle de Lajmanovich, qui a été réalisée sur une espèce de crapaud. Il est aussi intéressant de noter que l'atrazine produit un effet différent sur les amphibiens, il agit comme perturbateur endocrinien, qui a pour résultat une augmentation de l'hermaphrodisme due à une baisse de la testostérone (Freake & Lindquist, 2008; Hayes et al., 2002; Orton et al., 2006). Dans ces études, le temps d'exposition était majoritairement inférieur à 2 semaines avec des renouvellements d'eau assez variable contenant des concentrations entre 0 à 10 mg/l. Il y a quelques exceptions à cette gamme de concentration comme l'étude de R. M. Manm et al. en 1999, utilisant des concentrations allant jusqu'à 1000 mg/l de glyphosate pour une durée de 48h, ou celle de Jacob. L. Kerby et al. effectuée en 2009 avec des concentrations maximales de 200 µg/l d'atrazine et chlorpyrifos, mais l'expérimentation durait plus longtemps pour un total de deux semaines. Le tableau 1 représente quelques-unes de ces variables pour 9 articles.

Tableau 1 : Résumé de différentes variables d'articles scientifiques sur les effets des pesticides sur les amphibiens

ESPÈCE	INGÉDIENT ACTIF	CONCENTRATION	TEMPS D'EXPOSITION	SOURCE
Salamandre (<i>Ambystoma macrodactylum</i>)	Methoxychlor	0,03 à 10 mg/l	Au cours du développement embryonnaire + 10j, solution non renouvelée	Eroschenko, V. P., Amstislavsky, S. Y., Schwabel, H., & Ingermann, R. L. (2002)
Salamandre (<i>Ambystoma tigrinum</i>)	Atrazine et chlorpyrifos	Atrazine (0, 20, 200 µg/l) et chlorpyrifos (0, 2, 20, 200 µg/l)	Total de 14j, solution renouvelée au jours 7	Kerby, J. L., & Storfer, A. (2009)
Grenouille (<i>Rana Pipiens</i>)	Atrazine	10 µg/l atrazine	Total de 10-12 semaines, solution renouvelée en partit au 48h	Orton, F., Carr, J. A., & Handy, R. D. (2006)
Crapaud (<i>Xenopus laevis</i>)	Atrazine	Atrazine (0,01–200 ppb)	Total de 9j, solution renouvelée au 72h	Hayes, T. B., Collins, A., Lee, M., Mendoza, M., Noriega, N., Stuart, A. A., & Vonk, A. (2002)
Crapaud (<i>Scinax nasicus</i>)	Glyphosate	3,07-3,84-4,8-6-7,5 mg of GLY-F/L	Total de 96h, solution renouvelée au 24h	Lajmanovich, R. C., Sandoval, M. T., & Peltzer, P. (2003)
Salamandre (<i>Ambystoma</i>)	Carbaryl	3,5 et 7,0 mg/l	Total de 14j, solution non renouvelée	Metts, B. S., Hopkins, W. A., & Nestor, J. P. (2005)
Salamandre (<i>Ambystoma Barbouria</i>)	Atrazine, carbaryl, endosulfan et octylphenol	(4, 40, et 400 µg/l), carbaryl (0,5, 5, et 50 µg/l), endosulfan (0.1, 1, et 10 µg/l pour 31j et 0,1, 10, et 100µg/l), et octylphenol (5, 50, and 500 µg/l)	Total de 37j, solution renouvelée en partit au 24h	Rohr, J. R., Elskus, A. A., Shepherd, B. S., Crowley, P. H., McCarthy, T. M., Niedzwiecki, J. H., ... & Palmer, B. D. (2003)
Grenouille (<i>Crinia insignifera, Heleioporus eyrei, Limnodynastes dorsalis et Litoria moorei</i>)	Glyphosate	1,0 mg/l à 1,000 mg/l (AE)	Total de 48h, solution non renouvelée	Mann, R. M., & Bidwell, J. R. (1999)
Grenouilles et crapauds (<i>Rana sylvatica, R. pipiens, R. clamitans, R. catesbeiana, Bufo americanus et Hyla versicolor</i>)	Glyphosate	(0, 0,1, 1, 5, 10, et 20 mg AI/L)	Total de 16j, solution renouvelée au 4j	Relyea, R. A. (2005)
AE : Équivalent acide de glyphosate				
AI : Ingrédient actif				
GLY-F/L : Glyphosate formulation				

Il y a deux âges typiques sur lesquels les expérimentations étaient majoritairement effectuées qui étaient le stade larvaire ou adulte. Le stade larvaire est le stade de croissance des différents amphibiens qui semble le plus affecté. Toutefois, cela dépend beaucoup des concentrations et du temps d'exposition des pesticides. Les concentrations des pesticides les plus faibles couplées aux temps d'exposition les plus faibles n'ont généralement aucun effet sur les amphibiens. Mais, même aux faibles concentrations, un allongement du temps d'exposition va induire des effets visibles (Kerby & Storfer, 2009; Lajmanovich et al., 2003). Lajmanovich et al. (2003) ont démontré que pour une espèce de crapaud, une exposition au glyphosate à 3,07 mg/l ne provoque pas de changement dans la mortalité comparée au groupe de contrôle pour une exposition inférieure à 48h. Pour une exposition de 96 h la CL50 devient 1,8 fois plus faible pour toutes les concentrations. Une augmentation des malformations a aussi été remarquée pour toutes les concentrations en passant de 48h à 96h d'exposition. Le mélange de pesticides ou l'implication d'un facteur environnemental externe tel que le stress (dû à un prédateur par exemple) ou un virus provoquent des effets visibles dès les plus faibles concentrations. Par exemple, l'étude menée par Relyea et al. (2005) sur l'effet létal du glyphosate combiné au stress de prédation sur des larves de 6 espèces d'amphibiens indique une baisse de la LC50 sur 16 jours d'exposition de 1,5-15,5 mg AI/L à 0,55-2,52 mg AI/L. Toutes ces concentrations sont toutefois très élevées comparées aux normes environnementales habituellement dans les microgrammes par litre.

D'autres études utilisent une approche combinant la caractérisation des pesticides détectés sur le lieu d'étude à la caractérisation des amphibiens présents dans cet environnement. Par exemple, dans l'étude réalisée par Donald W. Sparling et al. en 2015, les auteurs ont prélevé des larves de *Pseudacris regilla* (rainette du pacifique) et les ont gardées en captivité jusqu'à leur transformation. Celles-ci ont été prélevées dans 3 parcs nationaux des États-Unis (Lassen Volcanic, Yosemite et Sequoia) où une diminution dans les populations d'amphibiens était connue. Les amphibiens étaient observés physiquement (vitesse de développement et taille des différents membres) ainsi que chimiquement à chaque stade de transformation en testant divers tissus (comme le foie),

l'ADN et le profil générationnel (servant à mesurer l'expression des gènes afin d'obtenir une image globale de la fonction cellulaire (*Introduction to Gene Expression*, 2010)). Les sols et les eaux avaient eux aussi été analysés pour les pesticides. Il a été conclu que bien que les contaminants étaient inférieurs aux concentrations létales (CL50), l'exposition à plusieurs contaminants induisait tout de même des effets létaux et sublétaux. Plusieurs autres études similaires à celle-ci ont été réalisées (Crayton et al., 2020; Davidson, 2004; Freake & Lindquist, 2008; Sparling et al., 2015). Pour les études de Sparling et de Crayton, des concentrations en ng/l étaient retrouvées dans l'eau, pour les deux autres, seules les concentrations dans les lipides testés des spécimens est discuté. Dans tous les cas, des effets délétères étaient remarqués sur les différentes espèces étudiées. Cette approche semble plus adaptée aux fins de comparaison pour ce projet de maîtrise, puisqu'il implique une diversité de pesticides à plus faibles concentrations.

1.2.3 Normes canadienne et québécoise sur les eaux de surface et souterraine

Au Canada, l'utilisation des pesticides est encadrée autant au niveau fédéral qu'au niveau provincial. Le gouvernement fédéral gère l'homologation, la mise sur le marché ainsi que l'étiquetage des produits. Les gouvernements provinciaux gèrent les normes au niveau de l'entreposage, la préparation, l'utilisation, l'application ou autres (MINQuébec, 2024). Ceci est géré par le *Code de gestion des pesticides* au Québec.

Il existe plusieurs critères de qualité concernant les eaux de surfaces au Québec. Ceux-ci sont : la prévention de la contamination (pour l'eau et les organismes aquatiques) (CPC), la valeur aiguë finale à l'effluent (VAFe), les critères de vie aquatique (effet aigu ou chronique) (CVAA ou CVAC) et la protection de la faune terrestre piscivore (CFTP). La valeur de ces normes est présentée à l'annexe A pour les composés retrouvés lors de l'étude (*Agriculture, environnement et ressources naturelles*, 2024). Celle-ci sont très importantes pour cette étude puisqu'elles constituent un moyen rapide d'évaluer les risques pour les espèces vivant dans cette eau.

Pour ce qui est de la recommandation au niveau des concentrations maximales admises pour l'eau potable, il existe une entente entre les gouvernements fédéraux et provinciaux. Au Canada, les recommandations sont déterminées selon 3 aspects; les effets sur la santé de ces contaminants, du niveaux d'exposition et de la disponibilité d'un traitement pour ceux-ci (*Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada - Tableaux sommaires*, 2024). Aux États-Unis, il s'agit de l'EPA (Environmental protection Agency) qui s'occupe de la gestion de la qualité des eaux. L'Europe a aussi son équivalent étant la EEA (European Environment Agency).

Le Tableau 2 présente un comparatif de la concentration maximale acceptée (CMA) dans l'eau potable de certains composés chimiques organiques et inorganiques au Canada, aux États-Unis et en Europe.

Tableau 2 : Comparatifs des concentrations maximales pour l'eau potable pour le Canada, les États-Unis et l'Europe

Composé organique	Canada (µg/l)	États-Unis (µg/l)	UE (µg/l)
<i>Atrazine</i>	5	3	0, 1 *1
<i>Benzène</i>	5	5	1
<i>Glyphosate</i>	280	700	0, 1
<i>Simazine</i>	10	4	0, 1
Composé inorganique	Canada (mg/l)	États-Unis (mg/l)	UE (mg/l)
<i>Cuivre</i>	2	1,3	2
<i>Mercure</i>	0,001	0,002	0,001
<i>Nitrate</i>	10	10	50 *2
<i>Nitrite</i>	1	1	0,5 *2
<i>Plomb</i>	0,005	0	0,01
Source	https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/sante-environnement-milieu-travail/rapports-publications/qualite-eau/recommandations-qualite-eau-potable-canada-tableau-sommaire.html#t2	https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:01998L0083-20151027
*1 En Europe toutes les limites pour les pesticides sont à 0,1 µg/l jusqu'à un totale cumulatif de 0,5 µg/l			
*2 Canada et USA nitrate et nitrite sont sous forme d'azote, si l'on transforme le nitrate et nitrite en azote pour l'Europe cela donne 11,3 mg-N/L pour les nitrates et 0,15 mg-N/L pour les nitrites			

Pour ce qui est des pesticides, le Canada et les États-Unis ont des CMA assez similaires. L'Europe est toutefois beaucoup plus sévère avec une législation générale pour tous les pesticides qui implique qu'individuellement aucun pesticide ne peut dépasser 0,1 µg/l et que s'il y a plus d'un pesticide présent dans l'eau, ceux-ci ne peuvent dépasser cumulativement 0,5 µg/l. Cette approche se base sur le principe de précaution (*Summaries of EU Legislation, 2016*).

1.3 Objectifs de l'étude

L'objectif général de cette étude est donc d'examiner la qualité de l'eau souterraine et de surface ainsi que des sols à Covey Hill afin de déterminer l'impact éventuel de la pomiculture sur la qualité de l'habitat des salamandres. Deux objectifs spécifiques ont été définis: 1) caractériser la géochimie et la qualité de l'eau (i.e., présence de pesticides) et des sols à Covey Hill en se concentrant sur les résurgences (habitat préféré des salamandres) afin de déterminer si cela affecte l'habitat des salamandres, 2) évaluer les variations de la qualité de l'eau sur une période de 2 ans (2021-2022), en s'appuyant sur 4 campagnes d'échantillonnages de sols et des eaux.

Basée sur les études disponibles et la topographie du site d'étude, la qualité de l'eau doit varier selon les secteurs de la colline. La première hypothèse est que le sommet de la colline a une bonne qualité d'eau souterraine et de surface, et cette qualité diminue en descendant la colline, vers l'aval. Ceci résulte du fait que le sommet de Covey Hill correspond à l'amont du réseau hydrographique et que sa tourbière sert de zone de recharge pour les eaux souterraines et de surface. Les activités agricoles sont aussi beaucoup plus faibles à cet endroit. En descendant la colline, l'activité anthropique augmente avec l'apparition des premiers vergers. L'eau de moins bonne qualité doit donc être observée à la base de la colline. L'eau souterraine doit toutefois être moins affectée par ce phénomène en raison de la filtration par le substrat lorsque l'eau s'infiltré dans le sol et la roche. Cela permet à différents composés d'être adsorbé ou décomposé par le substrat. La seconde hypothèse est que l'eau de surface doit être de meilleure qualité au

printemps lorsque l'épandage des pesticides n'a pas encore débuté, et doit voir sa qualité se dégrader vers la fin de la période d'été (durant le mois d'août) lorsque les volumes d'eau sont plus faibles et que la quantité de pesticides épandus est plus grande. L'eau souterraine, ayant un temps de résidence supérieur lors de la période d'été (Fournier, 2008), se retrouverait alors peu affectée sur une demi-année. Finalement, la troisième hypothèse suggère que l'habitat des salamandres, se situant principalement au sommet de Covey Hill, aurait une bonne qualité puisqu'il est moins impacté par les activités anthropiques, se trouve sur un territoire davantage forestier et en amont topographique et hydrographique. Néanmoins cette hypothèse n'est probablement pas extensible aux populations vivant davantage en bordure de la colline puisqu'il y a là une diminution du territoire forestier couplée à une augmentation de territoire occupé par l'agriculture ou des terrains anthropisés.

CHAPITRE 2

Description du site d'étude

Ce chapitre présente le site d'étude de Covey Hill. Il présente divers contextes généraux tels que la géologie, l'hydrologie et l'occupation du territoire, puis fait état des connaissances sur les salamandres et la qualité de l'eau à Covey Hill.

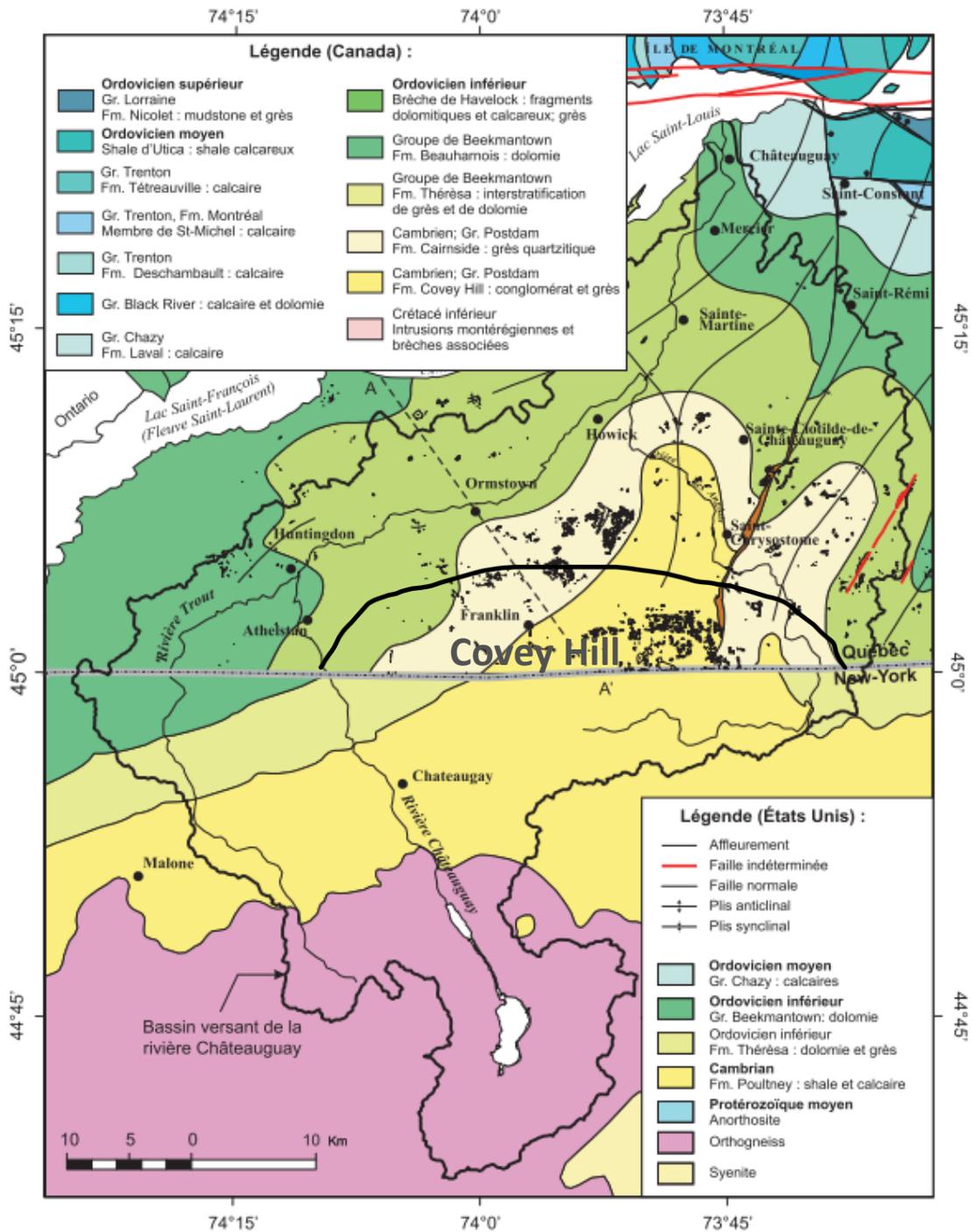
2.1 Contexte général et localisation

Le mont Covey Hill est une colline marquant la partie nord des Adirondacks, se continuant vers le Sud aux États-Unis. La colline chevauche la frontière canado-américaine au sud du Québec, à environ 55km au sud-sud-ouest de Montréal. Havelock et Franklin sont les deux principales municipalités présentes sur la colline. Celle-ci atteint un sommet de 342 m au-dessus du niveau de la mer et a des pentes plutôt abruptes sur les versants nord et est, et plus douces du côté ouest (voir Figure 1). Le système hydrologique est situé en tête du bassin versant de la rivière Châteauguay qui comporte aussi une partie aux États-Unis.

2.2 Géologie du roc et géologie quaternaire du site d'étude

2.2.1 Géologie du substratum rocheux

Le mont Covey Hill est situé dans le bassin sédimentaire des Basses-Terres du Saint-Laurent qui s'est mis en place entre le Cambrien (-541 Ma) et l'Ordovicien (-443 Ma). Le mont Covey Hill est constitué des roches les plus anciennes de la séquence qui correspondent au Groupe de Postdam, constitué des formations de Covey Hill et de Cairnside qui s'étend du précambrien supérieur (-541 Ma) au cambrien supérieur (-485 Ma) (voir Figure 2). Le groupe de Postdam est directement en discordance sur le socle précambrien. Ce groupe est le premier à se mettre en place lors de la transgression marine durant l'ouverture de l'océan Iapetus (-541 Ma à -443 Ma) pendant l'orogénèse Taconienne (Globensky, 1986, 1987; Hersi & Lavoie, 2000; Lavoie & Asselin, 2004).



Le groupe de Postdam est constitué majoritairement de grès qui passe d'origine fluviale à marine lorsque l'on avance dans la formation Covey Hill à Cairnside. La formation de Covey Hill transite d'un conglomérat à sa base à un grès feldspathique grossier majoritairement rougeâtre, parfois verdâtre au sommet. Cette formation atteint une puissance maximum de 518 m à Covey Hill (Globensky, 1987). La coupe stratigraphique réalisée à la rivière des Anglais à Saint-Chrysostome par Globensky en 1986 démontre à petite échelle ces transitions (voir Figure 3, Globensky, 1986). La formation Cairnside est beaucoup plus petite en puissance atteignant un maximum de 244 m. Celle-ci est composée de grès quartzique (elle contient donc une proportion plus élevée de quartz que le grès de Covey Hill) avec des grains de tailles moyennes de couleur chamois-blanc. Selon Globensky (1986), il est possible de retrouver à des endroits dans la colline de Covey Hill des sections de Cairnside jusqu'à 1,8 m d'épaisseur qui seraient causées par des périodes d'invasion marine. Deux structures majeures sont aussi présentes à Covey Hill, l'anticlinal d'Aubrey ainsi que la faille d'Havelock visible à la Figure 2. La première est un anticlinal présent de Covey Hill à Saint-Isidore-Jonction qui affecte majoritairement le groupe de Postdam. Toutefois, selon le pendage de la colline (allant vers le sud), la colline aurait été épargnée par l'anticlinal. La deuxième est une faille faisant environ 46 km de longueur orientée NE-SW et sépare la formation Covey Hill et la formation Cairnside créant un déplacement allant de 200 à 450 m dans la région de Covey Hill (Globensky, 1987).

La colline marque aussi le point le plus au nord des Adirondack constitué des roches du Bouclier canadien affleurant. Ces roches sont majoritairement des gneiss, marbres, granites ainsi que des anorthosites.

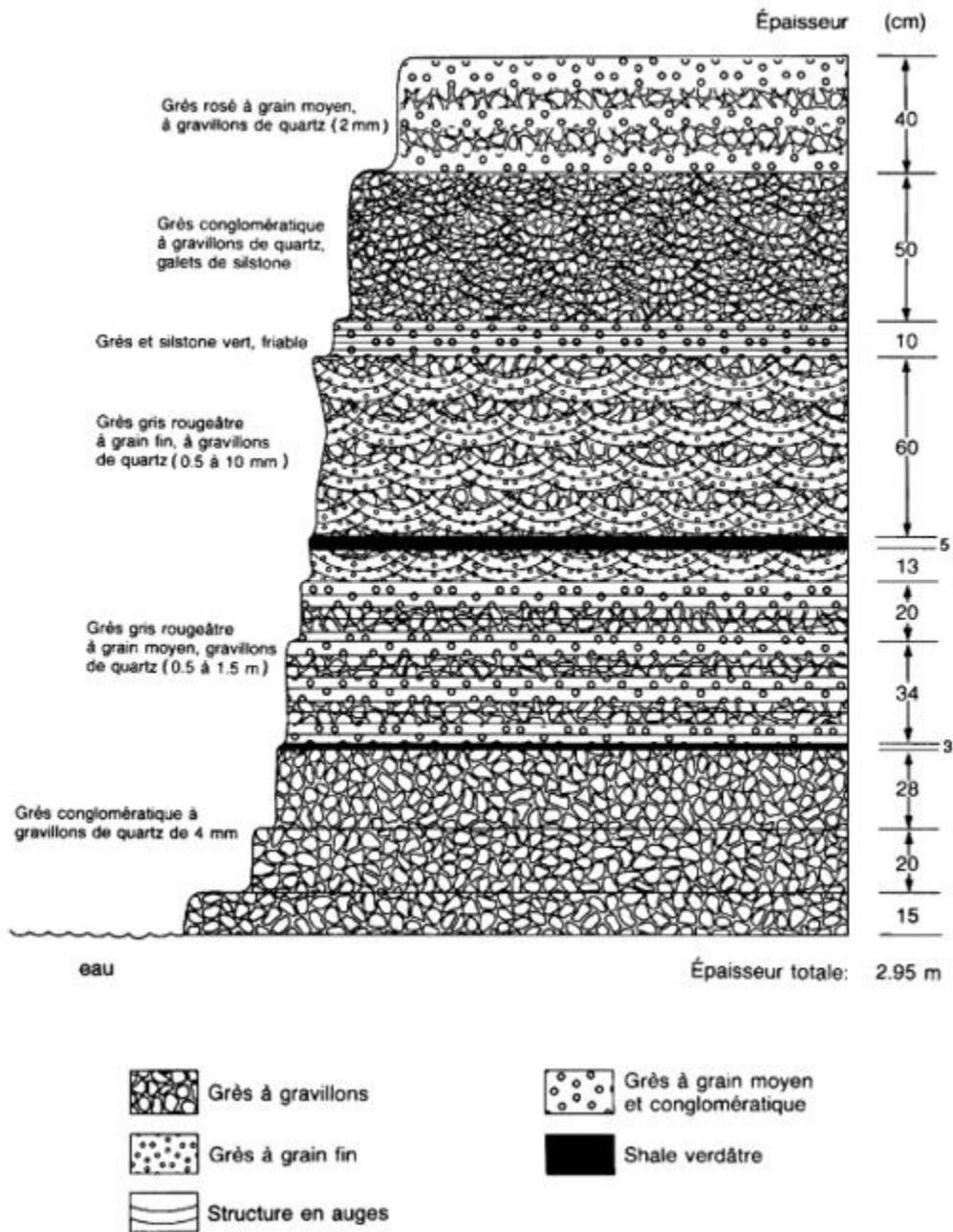
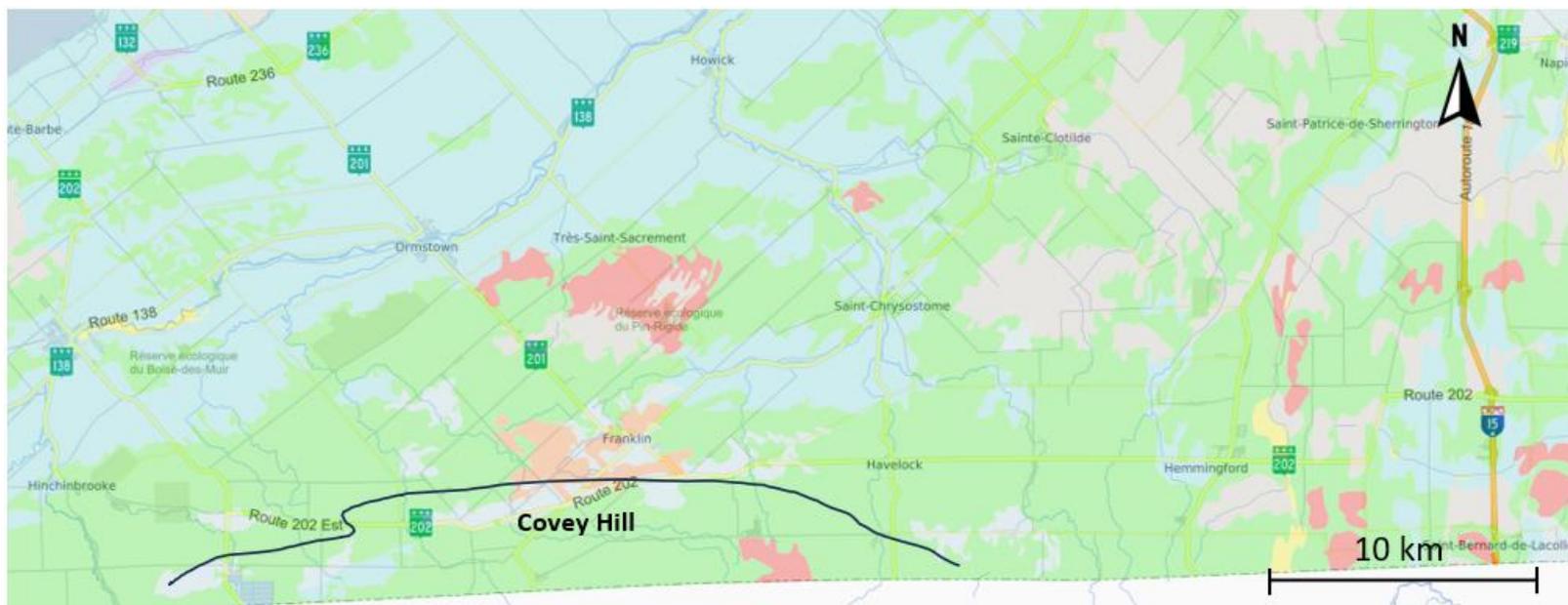


Figure 3 : Coupe stratigraphique de la rivière des Anglais à Saint-Chrysostome tiré de Globensky (1986)

2.2.2 Géologie quaternaire

Les sédiments du bassin versant de la rivière Châteauguay sont des sédiments qui se sont déposés durant le dernier épisode glaciaire datant du Wisconsinien (-60 à -6 Ka) (Bourque, 2010). Généralement, la région est constituée de la base au sommet du Till de Malone, de dépôts glaciolacustres et du Till de Fort-Covington (McClintock & Stewart, 1965) davantage déposé lors du Wisconsinien supérieur (LaSalle, 1985b). Certaines régions ont toutefois été décrites avec une nomenclature différente, comprenant de nouvelles unités (LaSalle, 1985a, 1985b), ce qui est le cas pour la région de Lacolle-Saint-Chrysostome dont Covey Hill fait partie.

Le mont Covey Hill est composé de 3 unités sédimentaires. Le till de Saint-Jacques en surface, des sédiments glaciolacustres du lac Candona s'élevant à un maximum de 220 m et de sédiments juxtaglaciaires (Tremblay, 2008). La Figure 4 présente une carte de la géologie du quaternaire réalisée sur SIGEOM. 1) Le till de Saint-Jacques est souvent de couleur grise et très argileux (unité T). Celui-ci est présent majoritairement au sommet est de la colline avec le grès de Postdam affleurant (unité R). 2) Les reliques des sédiments glaciolacustre du lac Cadona sont présents sous forme de zones de sables et gravier apparaissant sporadiquement dans la pente sud et ouest de la colline (unités MGa et MGb). 3) Les sédiments juxtaglaciaires à faciès de sable se situent surtout entre 80 et 100 m, jusqu'à un maximum de 160 m, apparaissant au sud de la colline (unité Gx).



Légende	Groupe	Description	Définition
Gx	Dépôts fluvioglaciaires	Sédiment <u>juxtaglaciaire</u>	Sable et gravier, blocs, un peu de till ou de <u>diamicton</u> ; jusqu'à ... m d'épaisseur; formant des eskers, des kames et des crêtes morainiques dont la surface est généralement bosselée.
MGa	Dépôts <u>glaciomarins</u>	Sédiment <u>glaciomarin fin d'eau profonde</u>	Silt argileux et argile silteuse, gris moyen à gris foncé, massifs, laminés ou stratifiés, comprenant localement des <u>rythmites</u> ; variant de moins de ... m à plus de ... m (en forage) d'épaisseur; principalement mis en place par <u>décantation</u> durant la phase d'inondation <u>glaciomarine</u>
MGb	Dépôts <u>glaciomarins</u>	Sédiment <u>glaciomarin littoral et pré-littoral</u>	Sable, silt sableux, sable graveleux et gravier stratifiés et généralement bien triés; d'épaisseur variant de ... à ... m environ; mis en place en eau peu profonde; surface généralement marquée par des crêtes de plage et parfois remaniée par l'action éolienne.
R	Substrat Rocheux	Roche en place non différenciée	Affleurements rocheux et roc à mince couverture de sédiments meubles
T	Dépôts glaciaires	Till non différencié	
—	Délimitation de la colline de <u>Covey Hill</u>		
Brouard, E., Dubé-Loubert, H., Roy, M., Lamarche, O. & Hébert, S. 2020. Carte des dépôts de surface de la province de Québec. 1 : 2 500 000. Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles du Québec.			

Figure 4: Carte du quaternaire de Covey Hill (SIGEOM)

2.3 Réseaux hydrographiques

Le bassin versant de la rivière Châteauguay couvre une superficie de 2 543 km², dont 57 % sont situés au sud du Québec et 43 % au nord de l'État de New York aux États-Unis. Covey Hill se situe au centre du bassin versant et représente le point le plus élevé au Québec (Nastev & Lamontagne, 2010). L'écoulement à cet endroit est radial en partant du sommet de la colline. L'aquifère est libre et se situe dans le grès de Postdam fracturé, l'eau s'écoulant dans ces fractures. La recharge de la tourbière est principalement assurée par les précipitations à environ 90 % des apports totaux et environ 10 % par l'aquifère régional (Fournier, 2008). La tourbière au sommet de la colline agit comme réservoir d'eau pour le secteur environnant. Celle-ci n'a toutefois pas de lien vertical avec l'aquifère. Celle-ci recharge donc les ruisseaux environnants (Outarde, Allen et Schulman) par ses exutoires (40-50 %) et perd le reste de ses 50 % par évapotranspiration (Fournier, 2008). La Figure 5 présente de façon simplifiée le modèle de l'écoulement régional.

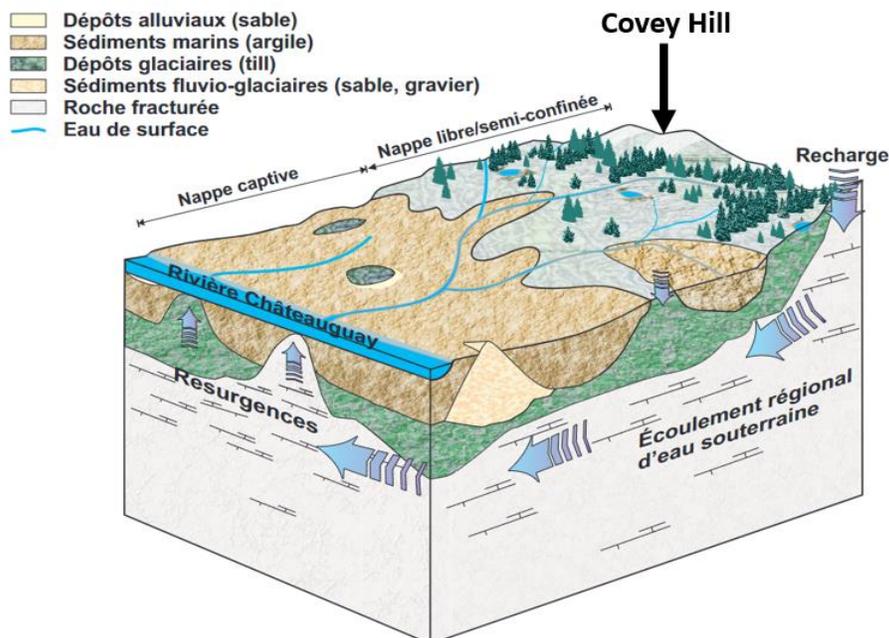
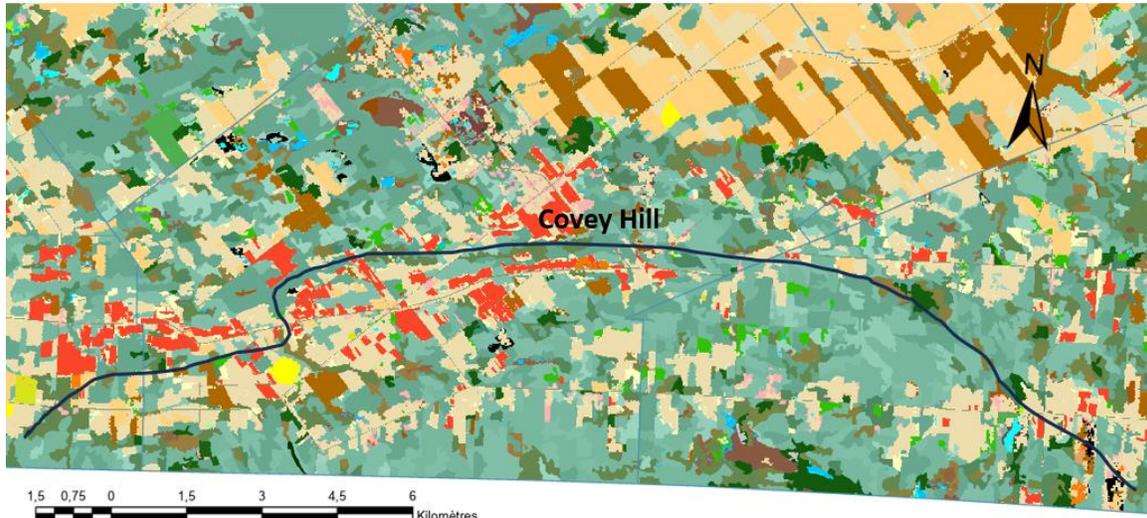


Figure 5 : Modèle conceptuel de l'écoulement régional (Lamontagne,2010)

La tourbière alimente directement la rivière aux Outardes s'écoulant vers l'ouest et indirectement le ruisseau Allen qui chemine au travers de 3 lacs (lac Blueberry, lac du Gouffre et le lac du camping « Domaine de la frontière enchantée ») avant de se jeter dans la rivière aux Anglais, puis la rivière Châteauguay. Le ruisseau Allen chemine vers l'est de la colline avant de se diriger vers le nord en suivant la pente de la colline. Le ruisseau Schulman est le troisième ruisseau important drainant la colline. Il prend sa source dans un étang artificiel et s'écoule plein nord. L'hydrologie générale de la colline est présentée à la Figure 1, incluant l'identification des principaux cours d'eau. Ces ruisseaux reposent majoritairement directement sur le grès, sauf à quelques endroits où des sédiments sont présents. Ce sont aussi ces ruisseaux qui alimentent l'aquifère lors des périodes sèches puisqu'ils se retrouvent perchés par rapport à ce dernier. C'est ainsi que la tourbière alimente indirectement l'aquifère (Fournier, 2008; Gagné, 2010; Tremblay, 2008).

2.4 Occupation du territoire

La région de Covey Hill est à plus de 60 % forestière. L'agriculture correspond à 15 à 20 % de l'occupation du territoire à Covey Hill. Environ 5-10 % de l'espace du 15 % total sont occupés par des vergers (pomme, poire, prune, ect), majoritairement localisés au sud-ouest et de viticulture, le long de la route 202. Le tout est visible sur la Figure 6 construite sur ArcGIS avec les données disponibles sur Données Québec provenant du MELCCFP (Bissonnette et al., 2023).



Bleu/turquoise/vert →Territoire forestier, Beige/brun→Grande culture, Rouge→Verger, Orange/noir/rose→Anthropique

Figure 6 : Occupation du territoire de Covey Hill (Bissonnette et al., 2023)

Sur la colline, l’agriculture la plus répandue en termes de surface est la culture pérenne et les pâturages. La pomiculture est considérée comme une culture pérenne, car elle occupe le sol pendant plusieurs années (*Cultures pérennes*, 2024).

2.5 Présence de salamandres au mont Covey Hill

La colline de Covey Hill est l’un des seuls endroits au Canada où la salamandre sombre des montagnes a été recensée dans les dernières années (2003 à 2007) (Alvo et al., 2003). Plusieurs études ont déjà été menées sur différentes zones de la colline afin de recenser cette population (Alvo et al., 2003; Bonin, 1993; Boutin, 2006; Larocque, 2007). Les auteurs ont démontré que leur territoire habitable est très limité (<50 km²) et que de très faibles changements dans leur environnement peuvent avoir des effets dévastateurs pour la population. La Figure 7 représente une carte des zones où la présence de salamandres a été documentée. Celle-ci a été réalisée à l’aide d’ArcGIS avec des données enregistrées de Conservation de la nature Canada qui m’ont été directement partagé ainsi que des données tirées d’une carte de Larocque et al. 2006. Il faut toutefois garder en tête que la carte n’est pas exhaustive, puisque lors des recherches, toute la colline ne pouvait être scrutée minutieusement. En grande majorité, les études se concentraient près de

ruisseaux principaux et en leur périphérie et plusieurs de ceux-ci peuvent se situer sur des terrains privés et donc non accessibles (Alvo et al., 2003; Bonin, 1993; Boutin, 2006).

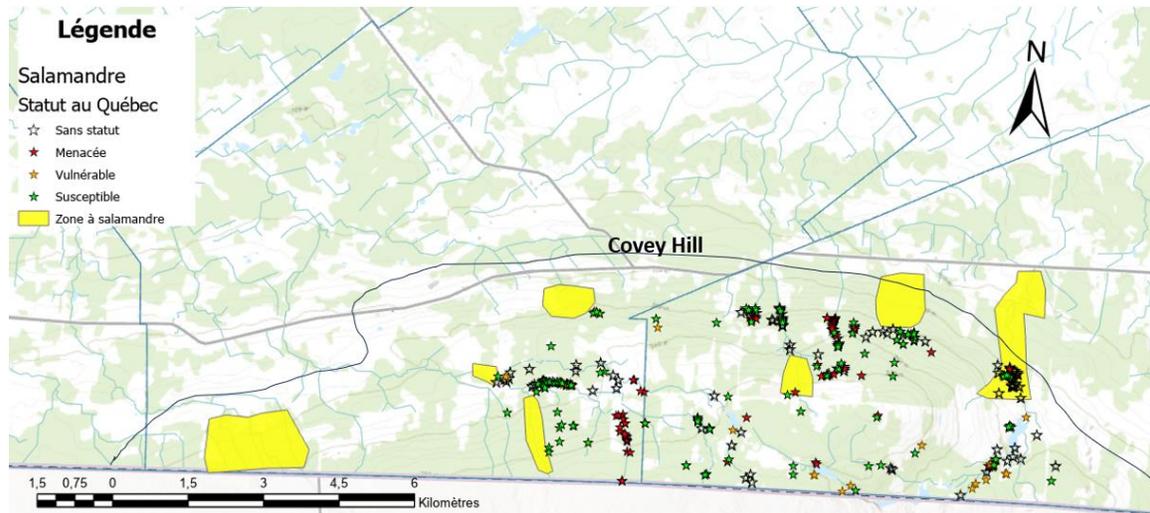


Figure 7 : Zones et lieux d’observations des salamandres (CNC & Larocque et al. 2006)

Plusieurs autres espèces de salamandres de ruisseaux, dont le statut est préoccupant, vulnérable ou menacé selon la *Loi sur les espèces en péril* (MELCCFP, 2021) , sont présentes sur la colline, comme la salamandre sombre du Nord ou la salamandre Pourpre.

Les études sur le recensement des salamandres sont actuellement à l’arrêt puisque la méthodologie de recensement utilisée, reposant sur le retournement des pierres, peut sévèrement endommager leur habitat. Le Guide méthodologique pour les inventaires faunistiques des espèces métropolitaines terrestres produit en France évoque justement la perturbation résultant de ce type de recherche (Tanguy & Gourdain, 2011).

2.6 Connaissances sur la qualité de l’eau de Covey Hill

L’état des connaissances sur la qualité de l’eau à Covey Hill est minime que ce soit pour la géochimie ou la présence de pesticides.

Pour ce qui est de l'hydrogéochimie, l'étude la plus récente et complète a été réalisée par Daniel Blanchette en 2006 (Blanchette, 2006). L'étude se concentre sur le bassin versant de la rivière Châteauguay dont Covey Hill fait partie. Selon les cartes disponibles dans cette étude, on s'attendrait à obtenir deux types d'eaux à Covey Hill, soit les faciès Ca-HCO₃ et Ca-SO₄. Un sommaire des données géochimiques est aussi disponible (Côté et al., 2006), mais cela s'applique pour toute la région du bassin versant de la rivière Châteauguay et pas seulement la région de Covey Hill, qui a une occupation du territoire plus forestier comparé au reste du bassin versant.

Pour ce qui est des connaissances sur la présence de pesticides à Covey Hill, cela se résume à une étude effectuée par le Ministère du Développement durable, Environnement et Parcs (Giroux, 2010). L'étude effectuée comprenait 17 points d'échantillonnage sur et en périphérie de Covey Hill et a été majoritairement effectué dans des puits sur des vergers. Aucun pesticide n'a été détecté dans ces 17 puits parmi les 48 pesticides analysés (27 insecticides, 16 herbicides et 5 fongicides); leur limite de détection sont toutefois plus élevées que les méthodes utilisées lors de cette étude ($\mu\text{g/l}$ vs ng/l). L'étude de Giroux est concentrée sur les eaux souterraines, il n'y a donc aucune information sur la géochimie et les pesticides dans les eaux de surface à Covey Hill. Quelques autres études aussi effectuées par le MELCCFP (Giroux et al., 2019; Giroux & Fortin, 2010) ont été réalisées près du secteur de Covey Hill, mais surtout dans les eaux de surface des zones de cultures de maïs et de soya. Le Tableau 3 présente les pesticides retrouvés dans ces deux études ayant des fréquences de détection supérieures à 50%, avec leurs concentrations maximales analysées.

Tableau 3 : Concentrations maximales des pesticides retrouvés dans deux études d'Isabelle Giroux

Pesticide	Concentration maximale (µg/l) (Giroux, 2010)	Concentration maximale (µg/l) (Giroux, 2019)
Herbicide		
S-Métolachlore	19	4,2
Glyphosate	140	1,6
Atrazine	7,9	3
Diméthénamide	0,73	380
Métribuzine	7,1	11
Linuron	0,11	100
Bentazone	19	0,19
Bromoxynil	0,51	0,15
Imazéthapyr	1,2	N/A
Mésotrione	1,7	N/A
Simazine*	0,07	N/A
Insecticide		
Chlorantraniliprole	0,42	N/A
Cyantraniliprole*	0,1	N/A
Diazinon*	0,05	0,6
Chlorpyrifos	0,27	2,2
Thiaméthoxame	4,5	N/A
Clothianidine	0,52	N/A
Fongicide		
Pyriméthanil*	0,025	N/A
Boscalide*	0,98	N/A
* Fréquence de détection < 50%, inclu à des fins de comparaison avec les pesticides retrouvés dans cette étude		

CHAPITRE 3

Méthodologie

Ce chapitre est divisé en 3 parties. La première partie détaille la stratégie globale d'échantillonnage. La deuxième, les méthodes utilisées selon les différents types d'échantillons collectés (eau de surface, eau souterraine, résurgence et sol). Finalement, la dernière partie décrit les analyses effectuées sur les échantillons d'eau et de sol.

3.1 Stratégie d'échantillonnage

Afin d'évaluer la qualité de l'eau et des sols de Covey Hill, 14 points d'eau de surface ont été échantillonnés dans les rivières et ruisseaux de la colline en bordure de route afin de faciliter l'accès. L'échantillonnage a principalement été réalisé en amont et aval des cours d'eau afin d'analyser les changements géochimiques de l'eau en relation avec les évolutions dans l'utilisation du sol, passant d'un milieu forestier au sommet à un milieu agricole à la base de la colline. 7 à 24 points d'eau souterraine en fonction des campagnes d'échantillonnage ont aussi été prélevés chez des particuliers dans leur puits d'approvisionnement d'eau partout sur le territoire de Covey Hill. 7 points d'échantillonnages dans des résurgences ont aussi été prélevés puisque celles-ci constituent majoritairement l'habitat des salamandres. Finalement, 8 sols ont été échantillonnés sur des terrains agricoles lorsque ceux-ci étaient en périphérie de forêt ou de ruisseaux pouvant être propices à la présence des salamandres. L'échantillonnage a été effectué afin de couvrir l'ensemble de la colline puisque 1) les populations de salamandres ne sont pas toutes connues et 2) elles peuvent s'être déplacées depuis le dernier recensement en 2008. Ces lieux d'échantillonnage sont reportés à la Figure 8.

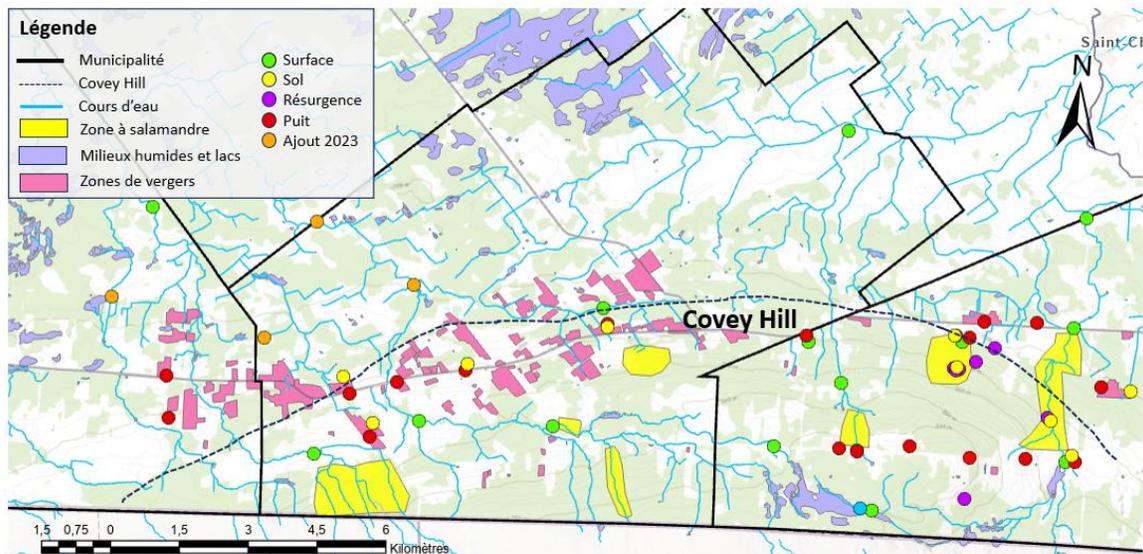


Figure 8 : Carte représentant le contexte général ainsi que les lieux d'échantillonnage

L'échantillonnage pour cette étude a été effectué du printemps à l'automne 2021 et 2022. Les campagnes d'échantillonnages ont été prévues afin de détecter une éventuelle évolution durant l'été par rapport au début et à la fin des épandages de pesticides. Une campagne a donc été effectuée entre la fin mai et mi-juin, et l'autre en fin juillet jusqu'à la fin septembre lors des années 2021 et 2022. Durant ces campagnes, des échantillons pour l'analyse de pesticides et produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP), anions, cations et alcalinité ont été prélevés. Les paramètres physico-chimiques (pH, température, conductivité électrique et oxygène dissous) ont été mesurés sur place dans l'eau de surface, l'eau souterraine et les résurgences. Dans les sols, seuls les cations et pesticides ont été analysés en plus d'une analyse de la teneur en matière organique. Chaque type d'échantillonnage est décrit dans les sections ci-dessous. Durant la première année, ce sont 32 échantillons d'eau et de sols qui ont été récoltés et analysés, et 88 durant la deuxième année.

3.2 Méthodes d'échantillonnage

3.2.1 Eau de surface

L'eau de surface a été prélevée autant en amont qu'en aval des rivières et ruisseaux sur la colline. Un échantillon a été prélevé directement à la tourbière ainsi qu'au lac Blueberry que la tourbière alimente via deux ruisseaux. Les rivières Allen (3 points), Schulman (1 point), Mitchell (2 points) et Outarde (3 points) ont été échantillonnées du sommet à la base de la colline ainsi qu'une rivière (rivière noire) et un ruisseau (ruisseau noir) de plus petites tailles.

L'eau a été prélevée directement dans les cours d'eau ou à l'aide d'une chaudière reliée à une corde lorsque l'accès était impossible ou dangereux. Celle-ci a été rincées à plusieurs reprises dans les cours d'eau avant de prélever les échantillons.

Les échantillons pour les analyses d'anions, de cations et d'alcalinité ont été prélevés à chaque point. Les pesticides en 2021 ont été échantillonnés seulement en aval des cours d'eau (puisque l'on s'attend à davantage de détection) et au point initial qui est la tourbière. En 2022, des échantillons pour les pesticides ont été prélevés dans tous les points d'eau de surface. Toutefois, les échantillons de 2021 ont été réanalysés en début 2022 dus à l'ajout de 2 composés (chlorantraniliprole et cyantraniliprole) pour l'analyse quantitative.

3.2.2 Eau souterraine

L'échantillonnage a été effectué afin de couvrir le plus de territoire possible sur la colline. L'eau a été prélevée directement aux sorties d'eau de robinets extérieurs de différents propriétaires. Ces robinets ont été choisis afin d'éviter les systèmes de traitement de l'eau dont les robinets intérieurs disposent. La Figure 9 représente l'installation lors de l'échantillonnage.



Figure 9 : Schéma d'échantillonnage de l'eau souterraine

Deux sorties d'eau ont été prévues afin que l'eau collectée ne soit pas en contact direct avec les sondes du multiparamètre. Ici une cellule de mesure (dispositif capable de contenir un flux d'un échantillon tout en supportant plusieurs sondes) n'est pas nécessaire pour deux raisons : i) il est possible d'avoir un niveau d'eau suffisant afin d'immerger l'extrémité des sondes et ii) le débit d'eau continu assure une eau représentative de l'aquifère. D'autres informations concernant les puits et l'utilisation de l'eau ont également été collectées et seront détaillées prochainement.

Des échantillons pour les anions, cations, niveaux d'alcalinités et pesticides ont été prélevés à chaque point.

3.2.3 Sol

Les échantillons de sol ont été pris sur des terrains agricoles sélectionnés pour leur proximité possible des habitats de salamandres. Cela implique donc des terrains en lisière de forêt et/ou de ruisseau.

La prise d'échantillons s'effectuait à l'aide d'une tarière manuelle qui était lavée à l'éthanol et rincée à l'eau MilliQ entre chaque échantillon. Seuls les premiers 10-15 cm du sol étaient prélevés. Par souci d'homogénéité, 3 points à l'intérieur d'une même parcelle étaient mélangés dans un sac stérile pour obtenir l'échantillon final. À l'aide de gants en nitrile, les roches, branches et herbes étaient retirés afin de ne garder que la terre. La terre était alors déposée dans des tubes Falcons de 100 ml. Les extractions étaient effectuées au retour au laboratoire.

Seuls les cations et les pesticides/PPSP ont été analysés dans les sols, et la liste de leurs composés est identique à celle des eaux. La teneur en matière organique a également été mesurée pour les sols.

3.2.4 Résurgence

Les résurgences sont des points d'échantillonnages importants pour ce projet puisqu'elles correspondent aux habitats des salamandres. Malheureusement, elles sont aussi les plus complexes à échantillonner pour deux raisons principales. Premièrement, elles ne sont actives que pendant de courtes périodes au printemps et à l'automne lorsque l'apport d'eau est important et donc le niveau de la nappe haute. Deuxièmement, il faut réussir à les trouver dans la forêt et elles sont souvent inaccessibles. Les résurgences sont plus susceptibles d'être présentes en bris de pente où le grès affleure. Toutefois, il faut l'accord des propriétaires afin de se promener sur ces terrains et il peut être difficile d'avoir un contact avec ceux-ci. Il peut aussi arriver que les terrains soient simplement difficiles d'accès par suite d'une inondation dû à de fortes pluies, l'impossibilité de

traverser une rivière ou parce que le terrain est abrupt. Il faut aussi s'assurer qu'il s'agit d'une résurgence et non d'une flaque d'eau produite par une récente pluie. Pour ce faire, la température de l'eau peut être un indice (température de la résurgence doit être $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$). L'autre indice est de chercher un léger courant pouvant être visible à l'œil ou qui fait mouvoir une feuille ou autre plante dans la flaque. Il est possible de voir 2 résurgences échantillonnées à la Figure 10 et à la Figure 11.



Figure 10 : Photo de la résurgence 3



Figure 11 : Photo de la résurgence 1

La méthode d'échantillonnage des résurgences est identique à celles pour les eaux de surface. En raison du faible débit de certaines résurgences, certains échantillons n'ont pu être prélevés systématiquement, notamment pour l'analyse des pesticides étant donnée la quantité minimale requise est d'un litre d'eau pour ce type d'analyse. Les cations, les anions et l'alcalinité étaient prélevés en tout temps.

3.2.5 Informations complémentaires sur les points d'échantillonnage

Un questionnaire (disponible en Annexe B), validé par l'obtention d'un certificat d'éthique de l'UQAM, a été distribué aux agriculteurs consentants afin d'obtenir plus de détails sur leur puits et leur habitude d'utilisation d'eau et de pesticides. Cela permet de documenter les sources potentielles de contamination et les familles de pesticides qui sont susceptibles d'être retrouvées dans les eaux et les sols.

3.3 Analyses hydrogéochimiques

3.3.1 Paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques dont le pH, la température, la conductivité électrique (CE) et le taux d'oxygène dissous (% O₂) ont été mesurés à 3 reprises au cours de l'échantillonnage dans un laps de temps de 15 minutes après stabilisation de chaque paramètre, afin d'obtenir une valeur moyenne par lieu d'échantillonnage. Lors des deux années d'échantillonnage, 2 sondes multiparamètres ont été utilisées (Hannah en 2021 et WTW en 2022). Une calibration des sondes de pH et de conductivité électrique (CE) était effectuée chaque matin avant l'échantillonnage. La sonde pH avait une calibration à 3 valeurs soit pH 4, 7 et 10 et la sonde de CE un seul point à 1413 µS/cm. La calibration de la sonde d'oxygène dissous a été effectuée par le fabricant lors de l'achat de l'appareil et n'a pas été recalibrée durant le projet. La température était notée avec l'aide de la sonde pH en 2021 et de la sonde d'oxygène dissous en 2022.

3.3.2 Anions, cations et alcalinité

Les échantillons pour les mesures d'anions, de cations et d'alcalinité ont été prélevés à tous les points d'échantillonnage d'eaux (souterraine, surface et résurgence). Le Tableau 4 présente le résumé de la méthode d'échantillonnage pour ces trois analyses ainsi que pour les pesticides. La liste des éléments et des composés chimiques (anions, cations et pesticides) avec leurs limites de détection et de quantification est reportée en annexe C.

Tableau 4 : Analyses et flacons pour les eaux

ANALYSE	FLACON	FILTRATION	CONDITIONNEMENT
ANIONS	30 mL HDPE clair	Oui	Non
CATIONS	60 mL HDPE clair	Oui	HNO ₃ 10% (3 gouttes/20 mL)
ALCALINITÉ	60 mL verre clair	Oui	Non
PESTICIDES	1L PP brun	Non	Non

Deux méthodes de filtration ont été utilisées. La première a été utilisée lors des campagnes réalisées en 2021. Celle-ci se faisait par succion à l'aide d'une pompe à main reliée à un dispositif de filtration sous vide en plastique avec un filtre de 0,45 µm en nylon de 3 cm de diamètre. La pompe à succion permettait d'accélérer le processus de filtrations en faisant passer l'eau du contenant supérieur au contenant inférieur en passant par le filtre. Toutefois, cela peut provoquer un dégazage de l'eau et des gaz dissous dû à la succion, ce qui peut affecter les résultats d'alcalinité. C'est pour cette raison qu'en 2022 une autre méthode a été utilisée. Celle-ci se faisait à l'aide d'une seringue de 50 ml ou 30 ml avec laquelle l'eau était prélevée, par la suite un filtre de 0,45 µm en nylon se vissant directement à la seringue était installé et l'eau filtrée était alors propulsée. C'est cette dernière méthode qui est préconisée pour de futures filtrations.

Les échantillons pour les analyses de cations et d'alcalinité étaient préservés au réfrigérateur à environ 4°C. Les cations ont été entreposés de 1 semaine à 3 mois avant leur analyse et l'alcalinité un maximum de 3 à 4 jours. Habituellement, il est recommandé d'analyser l'alcalinité le plus rapidement possible (la journée même ou le lendemain). Une étude réalisée lors d'un stage par un étudiant de maîtrise Samuel Bolduc en 2021 (Bolduc, 2021) sur la qualité des analyses selon le temps de conservation a montré que si l'échantillon était parfaitement conservé (bien filtré, réfrigéré et sans espace de tête dans une bouteille en verre), les valeurs d'alcalinité ne changeaient pas jusqu'à un maximum d'une semaine. Les anions étaient préservés au congélateur si l'analyse s'effectuait plus

de 2 jours après l'échantillonnage et était décongelées. Finalement, les pesticides étaient conservés au congélateur à -20 °C jusqu'à leur analyse.

Les anions ont été analysés par chromatographie ionique (Dionex Aquion; Thermo Fisher Scientific) à l'UQAM. Le chromatographe était équipé d'une précolonne Dionex IonPac AS22 (4 x 50mm) et d'une colonne Dionex IonPacTM AS22 (4 x 250 mm) avec un éluant isocratique de carbonate/bicarbonate (4,5 mM/1,4 mM). Une calibration sur une gamme de 0,1 à 100 mg/l a été effectuée au début de chaque séquence d'analyse. L'éluant ainsi que les solutions de calibrations ont été préparés avec de l'eau milliQ.

21 cations ont été analysés dont les 4 majeurs (Na, K, Mg, Ca) et 18 métaux et métalloïdes (dont la liste est disponible en Annexe C) par plasma à couplage inductif couplé à une spectroscopie d'émission (ICP-OES, Agilent 5100) à l'UQAM. Un plasma d'argon a été utilisé afin d'ioniser les échantillons. Une gamme de calibration allant de 0,01 à 250 mg/l a été effectuée au début de chaque séquence d'analyse.

Les alcalinités ont été déterminées par titration de Gran (Gran, 1952), directement sur le terrain ou quelques jours suivant le prélèvement à l'aide d'un titrateur digital à partir d'un échantillon de 30 ml avec une solution en capsule de titration d'acide sulfurique de 0,16 ou 1,6 N. Cette méthode a été utilisée pour l'ensemble des échantillons des années 2021 et 2022. Toutefois, 2 problématiques sont ressorties de cette méthode, le titrateur digital était peu régulier et des délais de livraison des capsules d'acide pour la titration étaient fréquents. Une nouvelle méthode de titration a donc été expérimentée (mais non utilisée durant ce projet) durant l'année 2022 afin de s'affranchir de ces deux problématiques. Le nouveau protocole complet est présenté en annexe D ainsi que les détails du calcul de l'alcalinité. Ce protocole sera à prioriser pour les futures études.

Au niveau des sols, une extraction par mise en solution à l'eau était réalisée. Celle-ci a été utilisée puisqu'il s'agit d'une méthode représentative de l'action de l'eau afin d'extraire les différents cations majeurs. Une solution d'eau MilliQ et de sol en rapport (1 :10 ou 10

g de sol pour 100 ml d'eau) était mise à culbuter pendant 2 heures. La solution était filtrée (cellulose, 0,45 µm) et acidifiée avec de l'acide nitrique à 10 % jusqu'à obtenir un pH <2 (afin d'éviter la précipitation des cations). Le protocole complet est décrit en annexe E. La solution d'extraction était alors analysée pour les cations au même moment que les eaux de surface et souterraine. La teneur en matière organique (MO) des sols a aussi été analysée. L'analyse se faisait en 2 étapes sur un échantillon pesé de 2 grammes : i) tamisage de l'échantillon à 2 mm et étuvage à 105°C afin d'évaporer l'eau ii) combustion pendant 1 h à 375 °C puis 6 h à 600 °C à l'aide d'un four à ignition, afin d'éliminer la matière organique contenue dans les sols. Une pesée était réalisée à chaque étape. La différence de masse entre les différentes étapes permet de mesurer l'humidité du sol ainsi que sa teneur en matière organique. Les calculs sont présentés ci-dessous et le protocole complet en annexe F.

Équation 1 :
$$\% MO = \frac{a-c}{b-c} \times 100$$

a : Masse finale après ignition (g)

b : Masse du sol séché (g)

c : Masse du creuset (g)

3.3.3 Pesticides et produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP)

Quatre types d'analyse de pesticide ont été effectués, une analyse quantitative et une autre qualitative réalisées par l'Université de Sherbrooke (UdeS) par chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) sur de large gamme de composés. Puis, deux types d'analyses ont été menées : une pour les eaux et une autre pour les sols, portant sur le glyphosate et ses produits de dégradation puisqu'il n'était pas inclus dans la liste d'analyses de l'UdeS car son analyse requiert une approche différente.

Pour les analyses effectuées par l'Université Sherbrooke, l'analyse qualitative permet de déterminer la présence de composés parmi une liste de plus de 6000 composés, mais ne

permet pas de déterminer leurs concentrations. L'analyse quantitative quantifie un total de 72 composés en 2021 (liste disponible en annexe C), dont des pesticides, des composés pharmaceutiques et des composés dérivés de la consommation humaine (par exemple, la caféine). Lors de la deuxième analyse des échantillons de 2021 faite en 2022, deux composés ont été rajoutés soit le chlorantraniliprole et le cyantraniliprole qui sont des matières actives de pesticides (insecticides). Trois autres composés ont été ajoutés par la suite sur les analyses effectuées en 2022; l'amoxicilline (un antibiotique), l'azoxystrobine (un fongicide) et l'imazalil (un fongicide). Un composé a aussi été retiré ; l'aldicarbesulfoxyde (un insecticide). Un paramètre important à considérer pour la compréhension des résultats concerne les limites de détection (LD) ; la limite à laquelle on peut affirmer qu'une substance est présente sans être capable de la quantifier, et la limite de quantification (LQ) ; la plus petite concentration que la méthode est capable de mesurer. En 2022, ces limites sont plus basses qu'en 2021 suite à un changement dans les méthodes d'analyses. Un exemple avec l'atrazine montre une limite de détection passant de 0,19 ng/l à 0.05 ng/l. En moyenne, une baisse de 74 % est observée pour les LD et de 75 % pour les LQ.

La préparation des échantillons se fait par extraction en phase solide (SPE) qui consiste en la séparation d'éléments en solution par adsorption sur une phase solide. Les composés sont élués avec du méthanol (MeOH) puis la solution est évaporée. Le résidu sec obtenu est mis en solution avec un mélange H₂O/MeOH et 0.2 % d'acide formique. Cette solution est enfin filtrée à 0.2 µm (PTFE) avant analyse. Pour les échantillons de sols, la phase organique est isolée après un processus de traitement, séché et re-traitée avant de suivre le même protocole que les échantillons d'eau. Les détails de la préparation des échantillons d'eau et de sols sont disponibles à l'annexe G.

Pour les analyses effectuées sur le glyphosate, les méthodes n'ont pas été les mêmes pour les eaux et les sols. Les échantillons d'eau ont été analysés directement par le MELCCFP et s'effectuaient par chromatographe en phase liquide couplé à un spectromètre de masse en tandem (LC-MS/MS), en mode MRM (multiple reaction monitoring). Trois

composés étaient analysés, soit le glyphosate, le glufosinate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA). Dans les sols, les analyses de glyphosate et d'AMPA ont été réalisées dans 6 échantillons de sol à l'UQAM au Géotop. Les sols ont subi divers traitements (extraction, évaporation, dérivation) afin d'être analysés par un chromatographe en phase gazeuse Varian (GC) 3800 couplé à un détecteur à capture d'électrons (ECD), et équipé d'une colonne capillaire Restek RXI-5SIL MS (30 m sur 0,25 mm de diamètre intérieur, 0,25 μm) (Samson - Brais et al., 2022). Le gaz porteur était de l'hydrogène de haute pureté.

3.3.4 Blanc et duplicata

Tout au long de l'échantillonnage, des blancs et duplicatas ont été échantillonnés pour un ratio de 1/10 dans une démarche d'assurance qualité/ contrôle qualité (AQ/CQ) dans les différents types d'échantillons d'eau. Seulement des duplicatas ont été récoltés pour les sols. Dans les deux cas, les échantillons étaient traités de la même façon que les autres à la différence que pour les blancs, la source d'eau était un bidon d'eau ultrapure (MilliQ) que l'on apportait sur le terrain. Lors de l'analyse des cations et des pesticides, les laboratoires s'occupant d'effectuer les analyses ne savaient pas quels échantillons étaient des blancs ou duplicatas, apart pour les anions et alcalinités, puisque l'analyse était effectuée dans nos laboratoires.

CHAPITRE 4

Résultats et discussion

Ce chapitre expose les résultats des diverses analyses réalisées, couvrant à la fois la chimie de l'eau et la présence de pesticides dans les eaux et les sols. Ensuite, une discussion est entamée concernant les éventuels effets sur l'environnement de l'habitat des salamandres.

4.1 Contrôle qualité

Pour ce qui est des anions, cations et de l'alcalinité, les résultats des blancs et des duplicatas sont de bonne qualité, les blancs ont généralement des valeurs nulles ou presque et les duplicatas ont des valeurs très semblables à l'échantillon d'origine. Pour les pesticides, les blancs et les duplicatas sont de moins bonne qualité.

Pour les composés ciblés, les blancs présentent fréquemment des détections de différents composés notamment la caféine présente dans 63 % des blancs. Puisque la caféine est largement présente à Covey Hill, il est possible que cette détection résulte d'une contamination des échantillons sur le terrain ou en laboratoire. En excluant la caféine, sur les 44 résultats, 8 présentent des détections (soit 18 %) dans les blancs. Même si les détections dans les blancs ne sont pas optimales, elles restent acceptables, à condition d'exclure la caféine. Pour les composés non ciblés, la fréquence moyenne de détection dans les blancs est élevée, atteignant 55 %. Parmi les 7 composés détectés dans l'étude, 4 présentent des taux de détections entre 83 et 100 %, tandis que les 3 autres varient entre 0 et 17 %. Les résultats pour les quatre composés ayant un taux de détection supérieurs à 80 % dans les blancs (amitrole, bromuconazole, éthiophencarbe et fénuron) sont donc compromis. C'est quatre pesticides ne seront donc pas discutés.

Au total, 7 duplicatas ont été réalisés pour les composés ciblés. Une différence de 20 % entre l'échantillon et son duplicata a été utilisée comme critère pour évaluer la cohérence des résultats. Parmi les composés ciblés, la caféine le moins stable avec 100 % des

duplicatas montrant des résultats incohérents. Ensuite, l'atrazine présente une incohérence de 57 %, le s-métolachlore de 49 %, le pyriméthanil et chlorantraniliprole de 29 % et le diazinon de 14 %. Tous les autres composés analysés, dans les échantillons et leurs duplicatas étaient non détectés. Parmi ces 7 duplicatas, 3 proviennent des eaux de surface et 4 des eaux souterraines. Les échantillons d'eaux de surface sont généralement moins stables, avec en moyenne trois composés aux résultats incohérents par échantillon tandis que les échantillons d'eaux souterraines en présentent en moyenne seulement deux. Les pesticides sont toutefois détectés dans de très basses concentrations (ng/l) ce qui augmente la marge d'erreur dans les résultats. Les duplicatas pour les composés non ciblés sont plus stables avec seulement 24 % des résultats qui sont incohérent avec peu de différence entre les eaux de surface et les eaux souterraines. Les tableaux présentés en annexe H fournissent les données obtenues des blancs et duplicatas pour les pesticides ciblés et non ciblés.

Les variations observées dans les duplicatas peuvent être causé par un écart de 5 à 10 minutes lors de la prise de l'échantillon et du duplicata, ce qui peut entraîner une variation dans la composition de l'eau (notamment dans les rivières à débit continu ou les puits en écoulement continu). Une mesure corrective, pourrait consister à remplir un sceau pour l'échantillon et son duplicata, assurant ainsi que l'eau prélevée pour les deux échantillons soit exactement la même. Une autre solution, plus fiable mais plus longue et coûteuse, serait de prélever plusieurs échantillons ponctuels et de calculer la moyenne des résultats obtenus.

Finalement, afin d'établir une caractérisation complète de l'hydrochimie des eaux à Covey Hill, les concentrations en cations et anions majeurs, ainsi que l'alcalinité, ont été évaluées. Pour évaluer la fiabilité de ces résultats, la balance ionique a été utilisée.

Le calcul de la balance ionique est utilisé afin de déterminer les valeurs qui seront prises en considération. Les valeurs fournies pour les cations, les anions et l'alcalinité englobent les données de 2021 et de 2022 avec un intervalle de balance ionique acceptable entre

-15 % et +15 %. En 2021, la majeure partie des balances ioniques présente des valeurs à l'extérieur de l'intervalle défini, probablement en raison d'un dégazage lors de l'échantillonnage de l'alcalinité sous-estimant la concentration de l'anion HCO_3^- et créant des balances ioniques déséquilibrées (positives) avec un excès de cations (cas de 18 échantillons sur 19). Les données de 2021 ont donc été retirées des diagrammes de Piper présentés dans la section suivante. En 2022, 80 % des balances ioniques respectaient l'intervalle de confiance. Parmi les données ne respectant pas cet intervalle, 11 % correspondent à des mêmes points d'échantillonnage incorrects au printemps et à l'automne. Il est possible qu'il s'agisse de composés chimiques non analysés, manquants pour obtenir une balance ionique complète. Cela laisse 9 % des balances ioniques ne respectant pas l'intervalle de confiance, ce qui est acceptable. Les détails sur la procédure de calcul de la balance ionique ainsi que les problèmes rencontrés sont disponibles dans l'annexe I.

4.2 Hydrochimie

La première étape consiste à présenter les résultats liés aux paramètres physico-chimiques (P-C) et aux concentrations en anions, cations et alcalinité. Ces résultats sont mis en relation avec les normes existantes et la littérature disponible sur le site, offrant ainsi une perspective plus complète de la qualité de l'eau à Covey Hill.

La deuxième étape consiste à utiliser les diagrammes de Piper pour identifier les différents types d'eau présents sur le site d'étude. Le programme Diagrammes de Roland Simler du Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon a été employé pour cette deuxième étape (Simler, 2024).

4.2.1 Résultats P-C, anions, cations et alcalinités

Les paramètres physico-chimiques seront les premiers présentés. Ceux-ci montrent des moyennes relativement similaires au sein d'un même type d'échantillonnage au fil du temps. Le Tableau 5 présente les valeurs moyennes pour l'ensemble du projet, selon le type d'échantillonnage.

Tableau 5 : Moyenne des paramètres physico-chimiques selon le type d'échantillonnage

Type d'échantillon	Température (°C)	pH	Conductivité électrique ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Taux d'oxygène dissous (%)
Souterraine	11,50	6,96	356,04	42,74
Résurgence	8,33	5,61	103,86	79,38
Surface	19,33	7,04	140,26	86,68

En ce qui concerne la température, celle de l'eau souterraine et des résurgences est plus basse que celle de l'eau de surface. Le pH est globalement similaire pour l'eau souterraine et l'eau de surface, bien que les résurgences présentent un pH légèrement plus acide. La conductivité électrique est significativement plus élevée dans les eaux souterraines, atteignant entre deux et trois fois la conductivité des eaux de surface et des résurgences.

Enfin, le taux d'oxygène dissous (O₂) a été mesuré uniquement en 2022, avec des valeurs très variables, mais une moyenne plus faible dans les eaux souterraines (suggérant des conditions plus réduites) et plus élevée dans les résurgences et les eaux de surface. Ces résultats semblent cohérents, car les eaux souterraines sont généralement froides (avec une température moyenne de 8 à 12°C au Canada (Grasby et al., 2011)), plus minéralisées (ce qui augmente la conductivité électrique) et contiennent moins d'oxygène. Le pH moyen des résurgences correspond au pH observé dans l'eau de pluie (Liljestrand, 1985), ce qui pourrait indiquer une dilution par de l'eau de pluie. Toutefois, deux points se démarquent : la tourbière et le lac Blueberry, qui présentent un pH acide, compris entre 4 et 5, ainsi qu'une conductivité électrique relativement faible, entre 10 et 30 µS/cm. Ces deux paramètres sont caractéristiques des conditions que l'on retrouve généralement dans une tourbière (Andersen et al., 2011; Québec, 2001).

Ensuite, les résultats relatifs aux anions, cations et alcalinités sont présentés et une comparaison entre les eaux de surfaces, souterraines, et résurgences est aussi effectuée. Pour chacun des résultats présentés, les résultats ayant une balance ionique non acceptée en 2021 et 2022 ont été exclus en plus des valeurs aberrantes estimées à l'aide du test de Grubbs réalisé sur Excel basé sur la méthode de Grubbs (Grubbs, 1969). Ce test est une méthode statistique permettant d'identifier des valeurs aberrantes à partir de la moyenne et de l'écart-type. Au travers des différents résultats, il est important de prendre en compte qu'il y a eu très peu d'échantillonnage au niveau des résurgences et qu'il est alors plus difficile d'obtenir suffisamment de données pour effectuer une réelle comparaison avec les eaux de surface et les eaux souterraines.

Les diagrammes sont présentés sous forme de « boîtes à moustaches ». Dans ce type de graphique, la boîte représente la plage interquartile, excluant les données inférieures au premier quartile (25 %) et supérieures au troisième quartile (75 %). La ligne à l'intérieur de la boîte indique la médiane, tandis que le « X » symbolise la moyenne. Les moustaches illustrent la variabilité des données à l'extérieur de la boîte et les points situés au-delà de celles-ci représentent des valeurs aberrantes.

Les premiers résultats présentés sont les différentes alcalinités pour l'année 2022 selon les types d'échantillons. Un total de 34 échantillons d'eaux souterraines, 20 échantillons d'eaux de surface et 6 échantillons de résurgences ont été utilisés pour ce graphique.

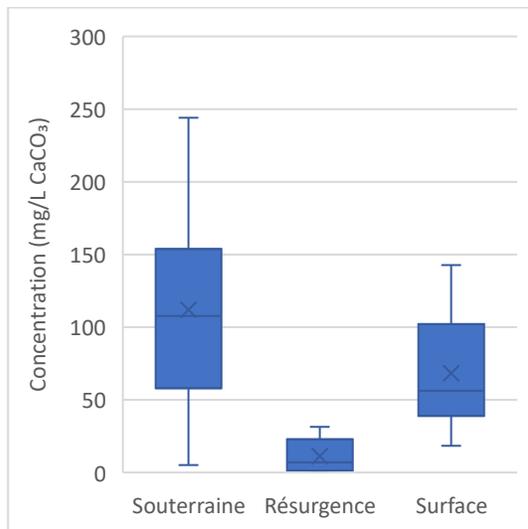


Figure 12 : Répartition de la concentration d'alcalinité

La Figure 12 révèle des valeurs considérablement plus basses pour les résurgences par rapport aux données des eaux de surface et des eaux souterraines. Un test d'hypothèse bilatérale à distribution normale a été conduit sur Excel pour évaluer la présence d'une différence significative entre les résurgences et les échantillonnages provenant des eaux de surfaces ou souterraines. Avec un intervalle de confiance de 95 %, il a été déterminé qu'il existait une différence de moyenne

d'alcalinité statistiquement significative entre les résurgences et les autres types d'eau.

Pour accéder à l'intégralité des données concernant tous les anions et cations analysés, le tout est présenté à l'annexe J. Pour les anions et cations, un total respectif de 43 et 41 échantillons d'eaux souterraines, 39 échantillons d'eaux de surface ainsi que de 6 et 7 échantillons de résurgences ont été utilisés pour les graphiques.

Les concentrations en chlorure, nitrate (exprimé en mg NO_3/L) et sulfate sont présentées aux figures 13 à 15. Pour le chlorure et le sulfate, les valeurs des échantillons d'eaux souterraines étaient plus élevées, tandis que les valeurs de nitrates dans les eaux de surface et souterraines étaient similaires. Cela est conforme aux attentes étant donné

que les eaux souterraines, bénéficiant d'un temps de résidence prolongé, tendent à être plus minéralisées que les eaux de surface.

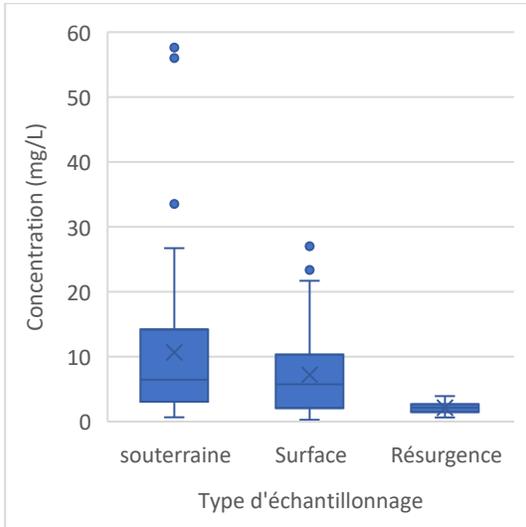


Figure 13 : Répartition de la concentration de chlorure

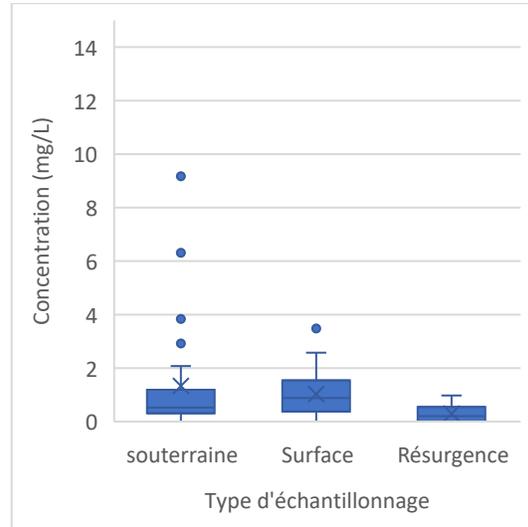


Figure 14 : Répartition de la concentration de nitrate

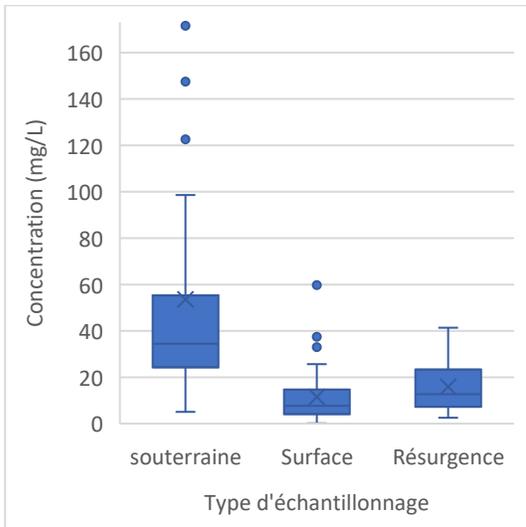


Figure 15 : Répartition de la concentration de sulfate

En ce qui concerne les résurgences, les résultats sont généralement sous les concentrations des eaux souterraines et de surfaces à l'exception du sulfate qui est toutefois très près des valeurs basses des eaux de surfaces.

Les figures 16 à 18 présentent les concentrations de certains cations majeurs ainsi que quelques éléments traces.

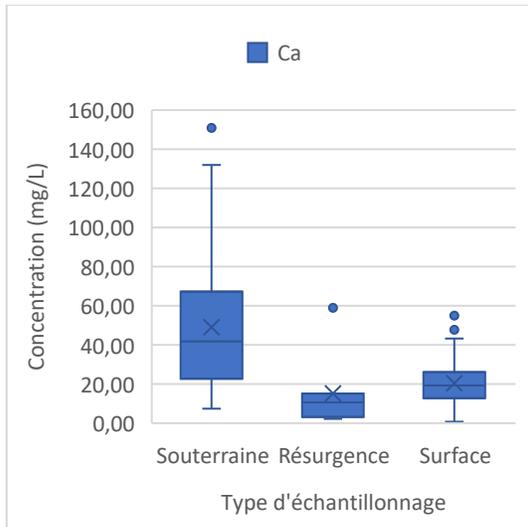


Figure 16 : Répartition de la concentration de calcium

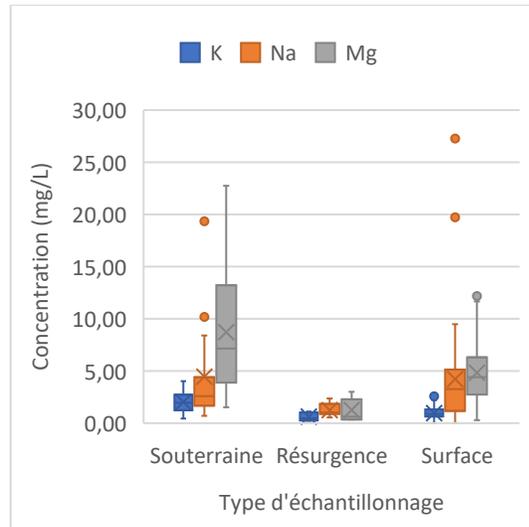


Figure 17 : Répartitions des concentrations de potassium, de sodium et de magnésium

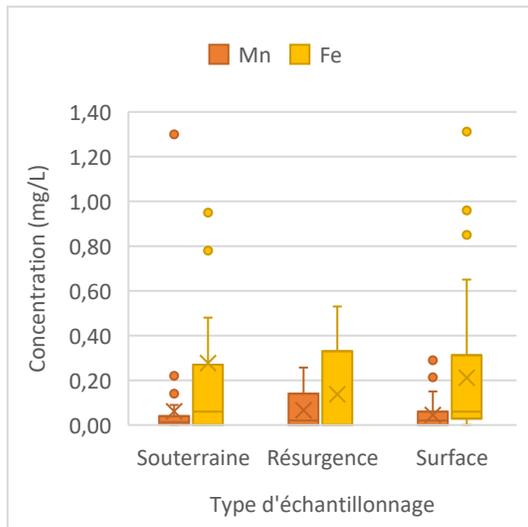


Figure 18 : Répartitions des concentrations de manganèse et de fer

Les observations sont sensiblement les mêmes à celles des anions, les eaux souterraines ayant les plus hautes concentrations, suivies des eaux de surface et enfin des résurgences. Il y a toutefois deux exceptions étant le fer et le manganèse, qui présentent des valeurs très semblables dans les 3 types d'eaux.

Une tendance observable avec les résultats d'alcalinité, d'anions et de cations est que les résurgences semblent généralement moins minéralisées alors qu'on s'attend à avoir des concentrations similaires à celles mesurées dans les eaux souterraines. L'hypothèse est que les résurgences échantillonnées étaient soit diluées par de l'eau de pluie, soit qu'elles n'étaient pas des résurgences et étaient le produit de flaques d'eau suivant une pluie

puisque celle-ci est moins minéralisée. L'identification des résurgences pouvait être laborieuse après une pluie, car les résurgences pouvaient avoir des débits très faibles pouvant ressembler à de l'eau stagnante. À deux points d'échantillonnage, il est certain que ce sont des résurgences qui ont été échantillonnées, mais puisqu'elles se situent dans des bris de pente, l'eau de pluie peut facilement s'y accumuler.

Les gammes de concentrations en anions et cations mesurées dans les eaux souterraines sont également cohérentes avec deux études menées antérieurement en 2006 (Blanchette, 2006; Côté et al., 2006).

L'étape suivante consiste à examiner les différents types d'eau obtenus grâce aux analyses de cations, d'anions et d'alcalinité, puis à comparer ces types pour les différents échantillonnages, à savoir les eaux souterraines, les eaux de surface et les résurgences.

Les résultats seront présentés sous forme de diagramme de Piper, réalisé à l'aide du programme "Diagrammes" du Laboratoire d'Hydrogéochimie d'Avignon développé par Roland Simler (Simler, 2024).

Au niveau des eaux de surfaces, un type d'eau a été retrouvé soit le type bicarbonate calcique et magnésien (faciès Ca-HCO_3) qui est aussi retrouvé dans les eaux souterraines. Le diagramme de Piper correspondant est disponible en Annexe K.

Pour les échantillons provenant des puits et des résurgences, la différence principale avec les eaux de surface est que ceux-ci sont séparés en deux types d'eau distincts plutôt qu'un seul. Comme il est illustré à la Figure 19 et la Figure 20.

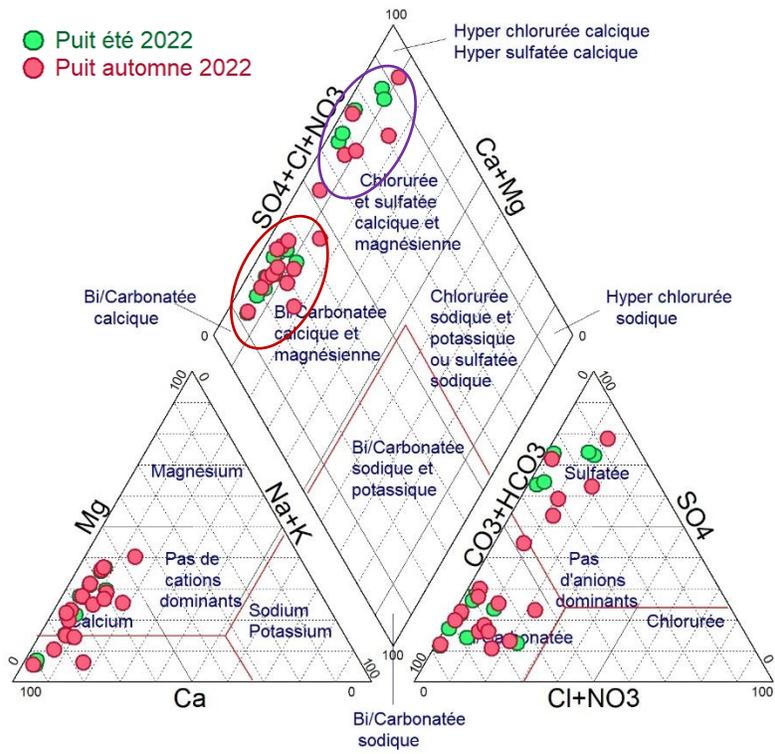


Figure 19 : Diagramme de Piper pour l'eau souterraine 2022

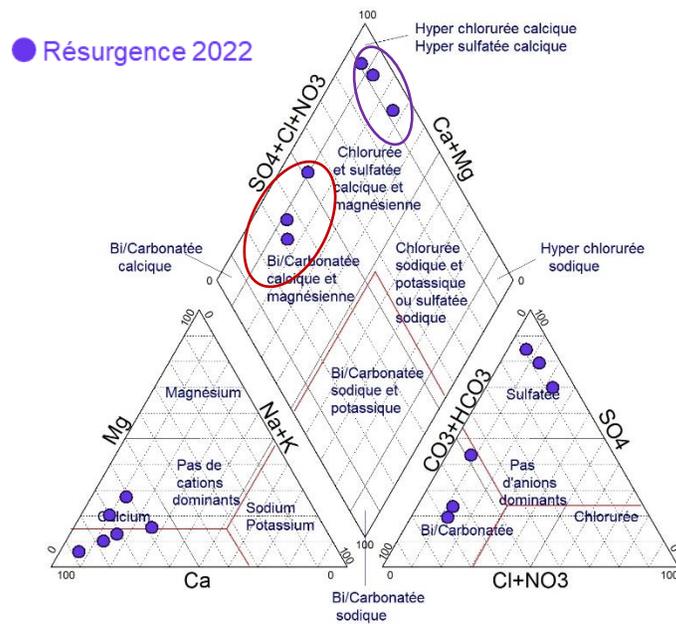


Figure 20 : Diagramme de Piper pour les résurgences 2022

Le deuxième type d'eau correspondant au faciès chloruré et sulfaté calcique et magnésienne (faciès Ca-SO₄). Cette catégorie se distingue particulièrement par des eaux présentant une alcalinité plus faible ou une augmentation des ions Ca²⁺, Cl⁻, Mg²⁺ et/ou SO₄²⁻. Selon Tableau 6, présentant la moyenne de ces ions importants pour les deux types d'eaux souterraines observées, une augmentation des concentrations en chlorure, sulfate, calcium et une diminution de l'alcalinité (HCO₃⁻) et du magnésium est observée.

Tableau 6 : Différence des concentrations des ions principaux entre les deux types d'eaux souterraines

Type d'eau	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)
Ca-HCO ₃	10,09	34,66	150,88	40,62	10,49
Ca-SO ₄	16,12	165,59	77,47	87,35	4,82

Si l'on compare les deux diagrammes de Piper, les deux types d'eaux discutés sont retrouvés dans les eaux souterraines et les résurgences. Les 3 échantillons du groupe Ca-SO₄ dans les résurgences suggère une origine souterraine puisque ce groupe est absent des eaux de surface. Toutefois, cela reste une hypothèse puisque même si le type Ca-SO₄ est associée aux eaux souterraines, des facteurs géochimiques locaux peuvent altérer la signature chimique telle que l'interaction avec les sols ou la connexion entre les aquifères et les rivières. De plus, pour les résurgences du type Ca-HCO₃, il est impossible de soumettre une hypothèse puisque la signature chimique peut être associée autant aux eaux de surfaces ou souterraines.

Ces résultats sont cohérents avec les types d'eau retrouvés dans le bassin versant de la rivière Châteauguay (Blanchette, 2006). Les eaux de type Ca-HCO₃ sont généralement considérées comme jeunes, présentant une composition près des eaux météoritiques (correspondant à la goutte 1 sur la Figure 21). Toutefois, il est possible d'avoir des eaux souterraines avec un temps de séjour court qui ne représente pas la signature chimique

de l'aquifère, expliquant la présence du type d'eau Ca-HCO₃. Les eaux de type Ca-SO₄ sont généralement un peu plus anciennes, considérées comme intermédiaires, car elles sont plus minéralisées, ce qui peut dériver d'un passage plus long à travers l'aquifère (correspondant à la goutte 2 sur la Figure 21) (RQES, 2016).

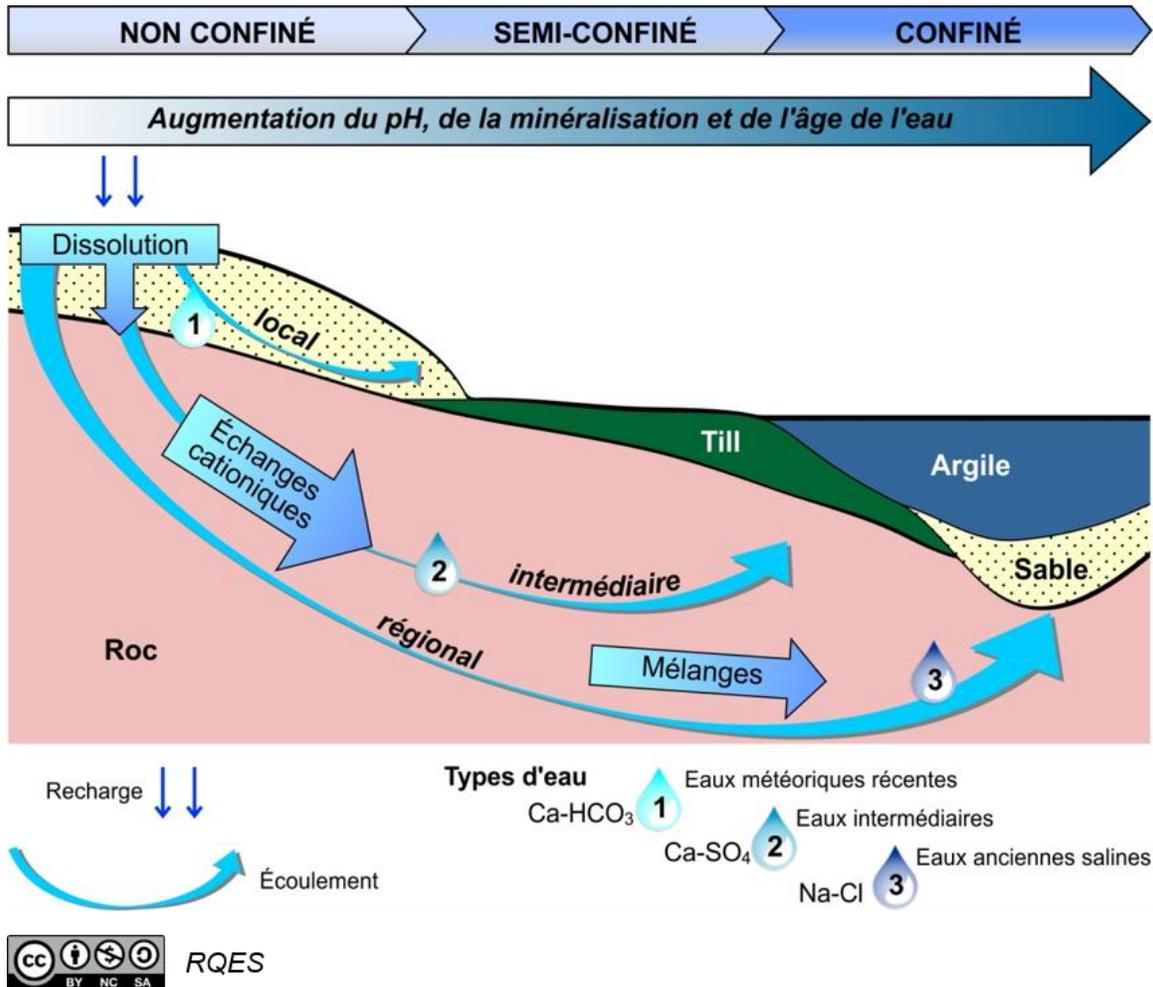


Figure 21 : Schéma des types d'eau retrouvés au Québec (RQES)

De plus, en comparant avec l'étude de Blanchette *et al.* en 2010, il est observé que les mêmes types d'eau sont présents dans la région. La domination du type Ca-HCO₃ sur le territoire de Covey Hill est observée, avec quelques occurrences de faciès Ca-SO₄ et rarement de Ca-Cl. La Figure 22 illustre une comparaison entre les types d'eau identifiés sur le site selon D. Blanchette et les résultats de cette étude.

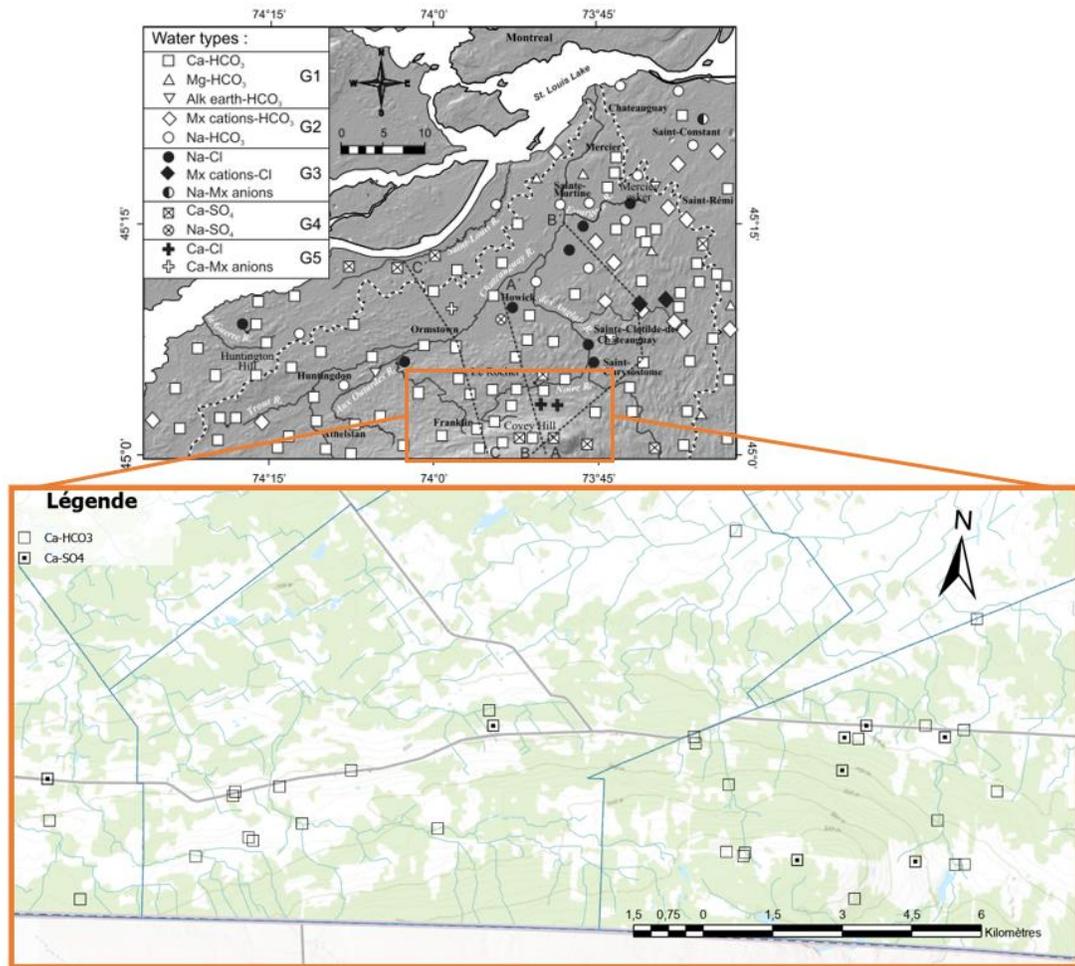


Figure 22 : Comparaison historique des types d'eaux à Covey Hill et la présente étude (Blanchette, 2010)

Selon Blanchette 2006, le phénomène expliquant la différence entre ces deux types d'eau provient de la dissolution de la dolomite (CaMgCO_3) ou du gypse (CaSO_4). Le gypse est majoritairement retrouvé dans la formation de Beauharnois faisant partie du groupe de Beekmantown (Globensky, 1987). Celle-ci n'est toutefois pas présente directement sur la colline, mais plutôt éloignée en périphérie (voir Figure 2), à environ 15 km du sommet de la colline. Blanchette 2006 maintient tout de même cette hypothèse puisqu'il retrouve également des eaux avec un faciès Ca-SO_4 au sommet du mont Covey Hill (Blanchette, 2006).

4.2.2 Dépassement des normes

Au Québec, il existe plusieurs normes concernant les eaux de surfaces, les eaux souterraines et les sols (mentionnés à la section 1.2.3). Les résultats seront mis en perspective avec ces normes.

4.2.2.1 Eau

En plus des normes s'appliquant aux eaux de surface, deux normes pour l'eau potable ont aussi été considérées soit la concentration maximale acceptable (CMA) et l'objectif esthétique (OE). La CMA représente une limite à laquelle un composé peut être consommé sans affecter la santé et l'environnement tandis que l'OE est la limite à laquelle l'esthétique de l'eau n'est pas compromis (goût, odeur, couleur, opacité). Pour les CMA, il existe des normes et recommandations légèrement différentes entre le gouvernement provincial du Québec (norme) et fédéral du Canada (recommandation). Les normes québécoises sont donc privilégiées puisqu'elles sont une obligation contrairement aux recommandations fédérales qui sont un indicatif.

En ce qui concerne les anions, les eaux de surface révèle la présence d'un seul composé qui dépassent les normes, à savoir le phosphate avec deux dépassements (pour la CVAA et la CFTP) sur un total de 39 échantillons. Les deux dépassements en phosphate se situent dans un lac artificiel (causant l'eutrophisation du lac (*Le Réseau de surveillance volontaire des lacs*, 2024)) avec une détection au printemps et à l'automne.

Les mêmes comparaisons ont été réalisées pour les résurgences, étant donné que les normes CPC, CVAA et CVAC possèdent une grande importance pour l'environnement des salamandres et aucun dépassement de ces normes n'a été constaté.

Les CMA et OE ont été comparés avec les concentrations des eaux souterraines, puisque l'alimentation en eau se fait par puits sur la colline et aucun dépassement de norme n'a été observé.

En ce qui concerne les cations, sur les 21 éléments mesurés, quatre dépassent certaines normes dans les eaux de surfaces et les résurgences, notamment Al, Fe, Mn et Pb. Quant aux eaux souterraines, l'Al, le Mn et le Pb excèdent aussi des normes. Les données pour les résurgences sont présentées au Tableau 7 et pour les eaux de surface au Tableau 8.

Toutes les valeurs pour les différentes normes selon les composés peuvent être retrouvées à l'annexe A.

Tableau 7 : Nombre de dépassement des normes selon les cations et les normes pour les résurgences

<i>Cation</i>	<i>CPC</i>	<i>VAFe</i>	<i>CVAA</i>	<i>CVAC</i>	<i>CFTP</i>	<i>Résurgence dans l'eau de surface</i>	<i>Nombre de dépassements</i>	<i>% de dépassements</i>
<i>Al</i>	2	-	-	-	-	-	2	28
<i>Fe</i>	1	-	-	-	-	-	1	14
<i>Mn</i>	1	-	-	-	-	-	1	14
<i>Pb</i>	1	-	-	1	-	-	1	14
Tot	5	0	0	1	0	0		

Tableau 8 : Nombre de dépassement des normes selon les cations et les normes pour l'eau de surface

<i>Cation</i>	<i>CPC</i>	<i>VAFe</i>	<i>CVAA</i>	<i>CVAC</i>	<i>CFTP</i>	<i>Nombre de dépassements</i>	<i>% de dépassements</i>
<i>Al</i>	5	-	-	-	-	5	13
<i>Fe</i>	11	-	-	1	-	11	28
<i>Mn</i>	11	-	-	1	-	11	28
<i>Pb</i>	3	-	-	3	-	3	8
Tot	30	0	0	5	0		

Concernant les eaux de surface et les résurgences, plusieurs dépassements pour la CPC et la CVAC sont observés. La CPC, la CVAA et la CVC revêtent une importance particulière

puisqu'elles sont liées à la santé des organismes aquatiques, incluant les salamandres. Le manganèse et le fer sont les éléments ayant le plus de dépassement de norme pour ce qui est de la CPC dans les eaux de surfaces. Il est en fait récurrent d'obtenir des dépassements de ceux-ci que ce soit dans les autres études sur le bassin versant de la rivière Châteauguay (Blanchette, 2006; Châteauguay, 2004) ou ailleurs au Québec (Gagné et al., 2015; Leblanc et al., 2013) et dans le monde (Groschen, 2009; Khatri et al., 2017; Wang et al., 2010).

Le Tableau 9 présente les valeurs des différentes normes pour plusieurs composés ainsi que le bruit de fond de la région (J. C. Beaumier, 1997) dans les eaux souterraines et la concentration moyenne retrouvée dans les eaux de surfaces. Choinière et Beaumier (1997) ont établis les bruits de fond géochimiques pour l'eau souterraine en fonction des environnements géologiques du Québec. Les valeurs du bruit de fond géochimique ont donc été reprises de cet article pour le secteur étudié des Basses-Terres du Saint-Laurent.

Tableau 9 : Comparaison entre la valeur des normes, du bruit de fond des eaux souterraines et de la moyenne des cations de l'eau de surface

<i>Cation</i>	<i>CPC (mg/l)</i>	<i>VAFé (mg/l)</i>	<i>CVAA (mg/l)</i>	<i>CVAC (mg/l)</i>	<i>Bruit de fond (mg/l)</i>	<i>Moyenne +/- écart-type (mg/l)</i>
<i>Al</i>	0,1	0,48	0,24	0,14	0,077	0,042 +/- 0,074
<i>Fe</i>	0,3	6,9	3,4	1,3	0,44	0,237 +/- 0,302
<i>Mn</i>	0,05	5,3	2,7	1,2	0,035	0,082 +/- 0,214
<i>Pb</i>	0,01	0,085	0,043	0,002	0,001	0,003 +/- 0,009

Il est possible de constater qu'il y a peu de différence entre les valeurs du bruit de fond géochimique et la moyenne retrouvée dans les eaux de surfaces. Le développement anthropique ne semble donc pas ou peut influencer l'environnement de Covey Hill. Certaines normes sont très près ou inférieures au bruit de fond tel le CPC à 0,3 mg/l étant inférieur au bruit de fond étant à 0,440 mg/l pour le fer. C'est souvent le cas pour la norme CPC, ce qui gonfle donc le nombre de dépassements pour les éléments concernés. La CPC

a un objectif de prévention, d'où sa sévérité, contrairement aux autres critères qui représentent des seuils à ne pas dépasser.

En ce qui concerne l'eau souterraine, la norme essentielle est celle relative à l'eau potable, car une grande partie des puits échantillonnés est utilisée comme source d'approvisionnement en eau par les propriétaires. Trois cations présentent des concentrations dépassant cette norme, à savoir l'Al, le Mn et le Pb. Le Tableau 10 présente le nombre de dépassements de cette norme par cation, ainsi que les concentrations typiques de bruit de fond observées dans les basses terres du Saint-Laurent (J. C. E. M. Beaumier, 1997).

Tableau 10 : Nombre de dépassement des normes selon les cations pour la CMA

<i>Cation</i>	<i>CMA (mg/l)</i>	<i>% de dépassements</i>	<i>Bruit de fond (mg/l)</i>	<i>Maximum (mg/l)</i>	<i>Moyenne +/- écart-type (mg/l)</i>
<i>Al</i>	0,1	2	0,077	0,58	0,02 +/- 0,09
<i>Mn</i>	0,12	10	0,035	0,14	0,03 +/- 0,04
<i>Pb</i>	0,005	15	0,0011	0,05	0,005 +/- 0,013

On remarque que les concentrations moyennes de ces trois cations dans les eaux souterraines sont similaires à leurs bruits de fonds. Le manganèse est davantage répandu dans les roches métamorphiques et sédimentaires (Bourque, 2010). La contamination par les des roches sédimentaires dans l'aquifère peut alors occasionner des concentrations supérieures aux normes pour ce composé. Selon Bondu (2020), les eaux de type Ca-HCO₃ sont souvent associées à des concentrations élevées en Mn. De plus, les concentrations en Ca, HCO₃, SO₄ et Cl observées dans cette étude sont similaires à celles retrouvés dans l'études mentionnée. L'étude indique également que les concentrations en Mn sont limitées par la dissolution des carbonates de Mn en condition alcaline tandis que des conditions réductrices favorisent la libération du Mn à partir des oxyhydroxyde de fer. Aussi, le carbone organique dissous provenant des sols semble favoriser la dissolution des

oxyhydroxyde de Mn (Bondu et al., 2020). Le seul dépassement en aluminium constaté est dans un puits où l'eau était traitée avec un système d'assainissement au sel. Il est alors possible qu'il soit contenu dans un des produits chimiques utilisés dans ce système (*L'aluminium dans l'eau potable : Document technique pour consultation*, 2021). L'aluminium peut aussi être relâché par des revêtements de mortier de ciment (Leroy et al., 1996). Pour le plomb, une étude menée par Robert A. Ayuso (2016) présente l'analyse de sources potentielles de contamination par le plomb dans l'eau et les sols, en utilisant les isotopes de plombs et de strontium dans une ancienne zone de verger commerciaux. L'étude présente des sources naturelles (couches géologiques environnante, sédiments, sols) ainsi que des sources anthropogéniques (agriculture, industrielle). En conclusion, la principale source de plomb retrouvée dans les puits résidentiels serait liée aux applications industrielles de la région, le plomb étant transporté par voie atmosphérique et déposé par la pluie (Ayuso & Foley, 2016). Cette hypothèse pourrait également s'appliquer à la région de Covey Hill, tant pour l'eau de surface que l'eau souterraine.

4.2.2.2 Sol

L'idéal est d'obtenir un sol qui corresponde au critère A (Beaulieu, 2021) selon le MELCCFP puisque c'est le critère recommandé pour les sols agricoles. Le critère A correspond aussi au bruit de fond obtenu dans les sols qui est disponible par province géologique. Les analyses ont été comparées aux données des basses terres du Saint-Laurent (Choinière et Beaumier, 1997) et les critères A (Beaulieu, 2021). Dans tous les cas, les résultats étaient nettement inférieurs (à plus de deux ordres de grandeurs) au critère A pour les cations (disponible en annexe L). Aucune analyse de sol n'a été effectuée pour les anions et l'alcalinité.

4.3 Pesticides et PPSP

Au cours des 2 années d'échantillonnages, 3 types d'analyses ont été effectuées pour les pesticides et PPSP. Les pesticides ciblés regroupant les 74 composés listés à l'annexe C,

les pesticides et PPSP non ciblés avec l'analyse de plus de 6000 composés et finalement des analyses de glyphosate et son produit de dégradation l'acide aminométhylphosphonique (AMPA). Dans les trois cas, les analyses ont été effectuées sur les 3 types d'échantillons d'eaux et les sols. Des informations ont aussi été récoltées auprès des agriculteurs sur leur utilisation des pesticides. Le Tableau 11 présente tous les pesticides qui seront discutés dans cette section avec la famille à laquelle ils appartiennent, le type de pesticide ainsi que leur homologation en pomiculture.

Tableau 11 : Présentation générale des pesticides

<i>Ingrédient actif</i>	<i>Famille de pesticide</i>	<i>Type de pesticide</i>	<i>Homologué en pomiculture</i>
Pyrimethanil	Anilino-pyrimidine	Fongicide	Oui
Carbendazim	Benzimidazole	Fongicide	Non
Boscalid	Carboxamide	Fongicide	Oui
Cymoxanil	Cyano-acétamide-oxime	Fongicide	Non
Mancozèbe	Dithiocarbamate	Fongicide	Non
Bromuconazole	Triazole	Fongicide	Non
Diniconazole	Triazole	Fongicide	Non
Carbétamide	Carbamate	Herbicide	Non
Glyphosate	Dérivés de glycine	Herbicide	Oui
Glufosinate	Organophosphoré	Herbicide	Oui
Atrazine	Triazine	Herbicide	Non
Simazine	Triazine	Herbicide	Oui
Amitrole	Triazole	Herbicide	Non
Fénuron	Urée substituées	Herbicide	Non
Metolachlor	α -Chloroacétamide	Herbicide	Oui
Sel de potassium d'acide gras	Acide gras	Insecticide	Oui
Éthiophencarbe	Carbamate	Insecticide	Non
Méthoxifenozone	Diacylhydrazine	Insecticide	Oui
Chlorantraniliprole	Diamide	Insecticide	Oui
Cyantraniliprole	Diamide	Insecticide	Oui
Thiaclopride	Néonicotinoïde	Insecticide	Oui
Diazinon	Organophosphoré	Insecticide	Non
Phosmet	Organophosphoré	Insecticide	Oui
BTK	Protéine insecticide	Insecticide	Oui
Pyréthrine	Pyréthrine	Insecticide	Oui
Deltaméthrine	Pyréthroïdes synthétique	Insecticide	Oui
Spinosad	Spinosyne	Insecticide	Oui
Atrazine-desispropyl	Produit de dégradation de l'atrazine		
Ampa	Produit de dégradation du glyphosate		

4.3.1 Composés ciblés

4.3.1.1 Eau

Parmi les composés analysés, plusieurs ne sont pas des pesticides : certains de ces composés sont des produits pharmaceutiques et d'autres alimentaires tels que l'acétaminophène (détecté à 28 %) et la caféine (détecté à 33 %) qui sont 2 composés détectés au cours de l'année 2021 dans les trois types d'échantillons d'eau. L'acétaminophène étant non détecté en 2022 alors que la LD a diminué de 71 % semble indiqué une contamination lors de la prise d'échantillon ou de l'analyse de celui-ci. La caféine est considérée comme étant un contaminant organique issu des eaux usées (Rigueto et al., 2020) puisqu'il est détecté à 46 % en 2022. Deux études (Fraker & Smith, 2004; Smith & Burgett, 2005) présentent les effets possibles de l'acétaminophène et la caféine sur les amphibiens (*Rana pipiens* et *Bufo americanus*). Les deux études ont une ligne directrice similaire expliquant qu'il y a peu d'effet sur les têtards des espèces pour les deux composés. Ces composés seront alors exclus du reste des résultats puisqu'ils ne concernent pas directement l'étude.

Au cours des 2 années d'échantillonnage, huit pesticides quantifiables ont été détectés dans les eaux. Il s'agit de l'atrazine (herbicide), du boscalide (fongicide), de la simazine (herbicide), du chlorantraniliprole (insecticide), du cyantraniliprole (insecticide), du diazinon (insecticide), du s-métolachlore (herbicide) et du pyrimethanil (fongicide). Il est toutefois difficile de faire une comparaison directe entre les années 2021 et 2022 en raison d'un changement dans les méthodes d'analyse en laboratoire. Les limites de détection (LD) et quantification (LQ) ont diminué significativement entre les deux années et quelques pesticides ont été rajoutés et d'autres retirés de la liste, mais ceux-ci ne font pas partie des pesticides retrouvés lors de cette étude.

La Figure 23 ci-dessous, présente la fréquence de détection de chacun des pesticides selon la campagne d'échantillonnage et le type d'échantillon. Toutefois, le boscalide, le cyantraniliprole et la simazine n'ont pas été ajoutés au graphique puisque ceux-ci ne sont

détectés qu'une seule fois dans un échantillon d'eau souterraine en 2021.

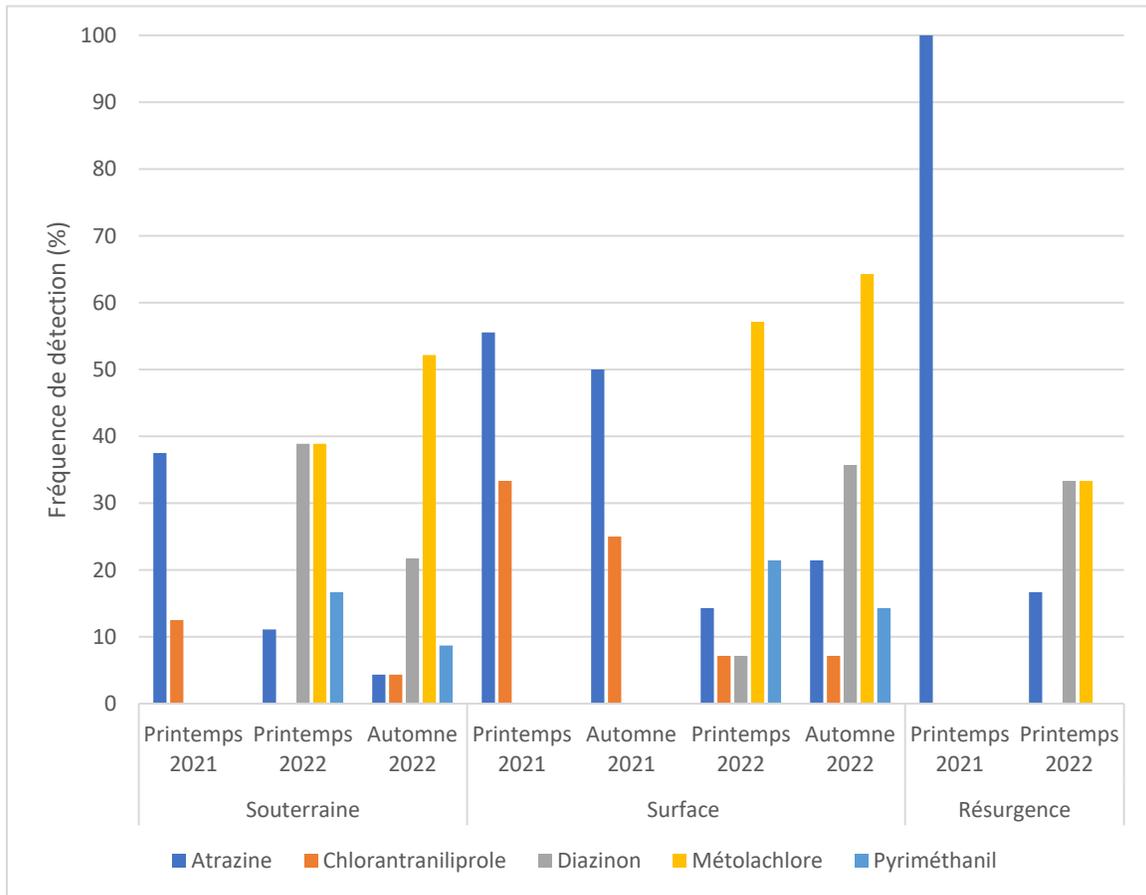


Figure 23 : Fréquence de détections de chacun des pesticides selon la période d'échantillonnage et du type d'échantillon

Jusqu'à 5 composés ont été détectés dans les eaux de surfaces et souterraines en 2022. Lorsque l'on regarde annuellement, il y a une différence de 2 composés détectés en 2021 à 5 en 2022. Il y a moins de composés détectés dans les résurgences, 1 en 2021 et 3 en 2022, mais cela peut être dû au bas volume d'échantillon : 1 en 2021 et 6 en 2022, comparé à 14 points pour les eaux de surface en 2021 et 2022 et respectivement 7, 17 et 22 pour les eaux souterraines en 2021 et printemps-automne 2022. Les fréquences de détections sont légèrement plus élevées dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines, ce qui est attendu, car l'eau de surface entre en contact direct avec les pesticides par ruissellement et est généralement plus jeune que l'eau souterraine.

Lorsque l'on compare l'atrazine et le chlorantraniliprole entre les années 2021 et 2022, les fréquences de détections sont significativement plus faibles en 2022 pour tous les types d'échantillons. Le diazinon et le s-métolachlore sont assez constants au cours de l'année 2022 dans tous les types d'échantillonnage ainsi que pour le pyriméthanil pour les eaux souterraines et de surface. Il y a également un changement entre l'année 2021 et 2022 pour le pesticide le plus détecté passant de l'atrazine au s-métolachlore, cela peut être dû au changement de la LD entre les deux années. En 2021, l'atrazine et le s-métolachlore ont une LD respective de 0,19 et 0,79 ng/l qui passe à 0,05 ng/l pour les 2 composés en 2022. Si l'on compare la fréquence de détection entre le printemps et l'automne pour l'année 2022, il n'y a pas de différence significative dans les eaux souterraines ce qui pourrait être dû au temps de résidence de l'eau. Pour l'eau de surface, on observe une légère augmentation générale de la fréquence des détections, probablement causé par l'intensification de l'application des pesticides au courant de l'été. Pour l'année 2021, aucune évolution n'est observée entre le printemps et l'automne pour l'eau de surface. Il convient toutefois de noter que le nombre d'échantillons a diminué de 14 à 4.

Les trois premières cartes présentées ci-dessous (Figure 24, Figure 25 et Figure 26) illustrent le nombre de pesticides détectés par site au cours des 3 principales saisons d'échantillonnage (printemps 2021 et printemps et automne 2022).

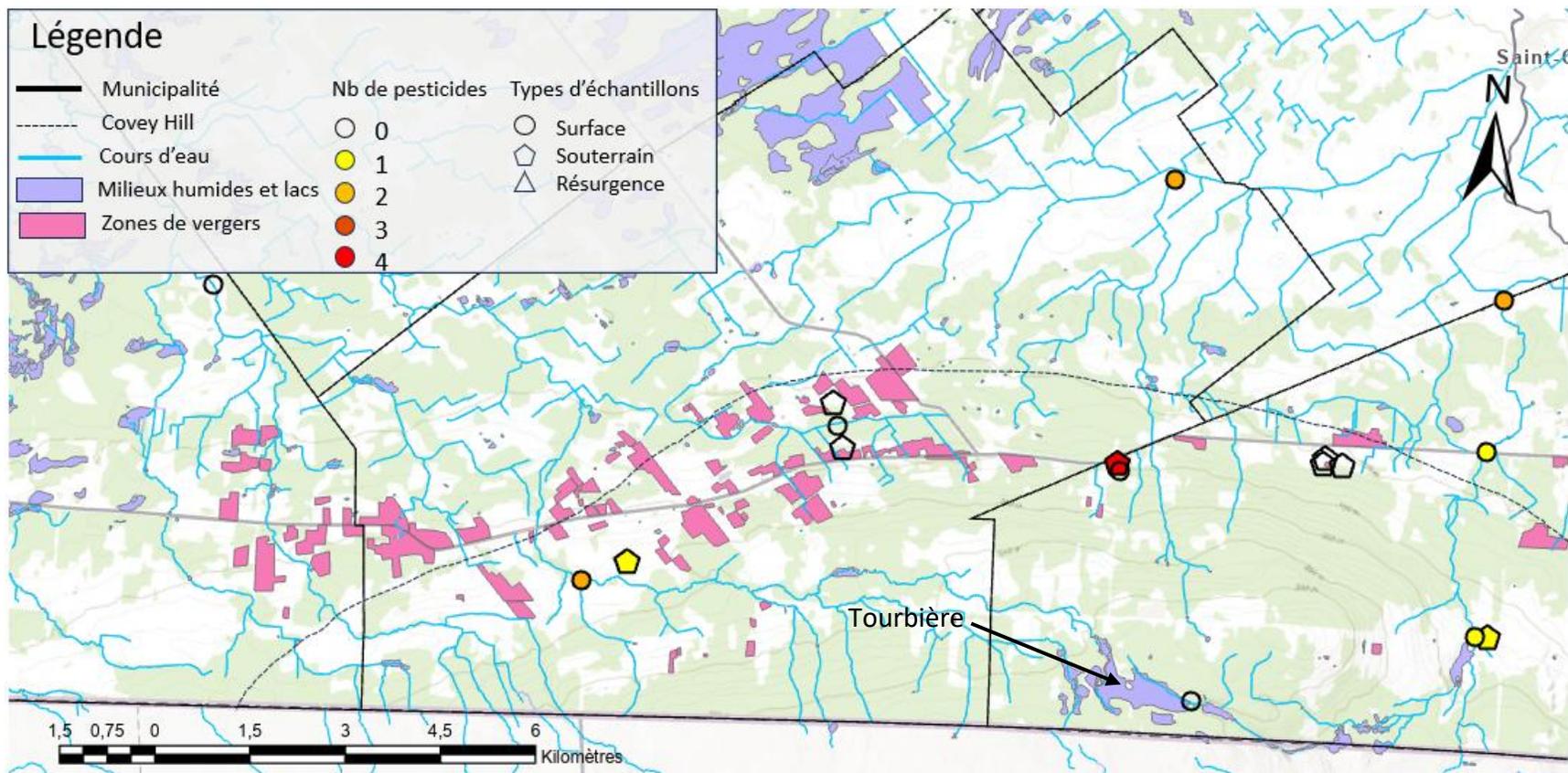


Figure 24 : Fréquence de détections des pesticides pour le printemps 2021

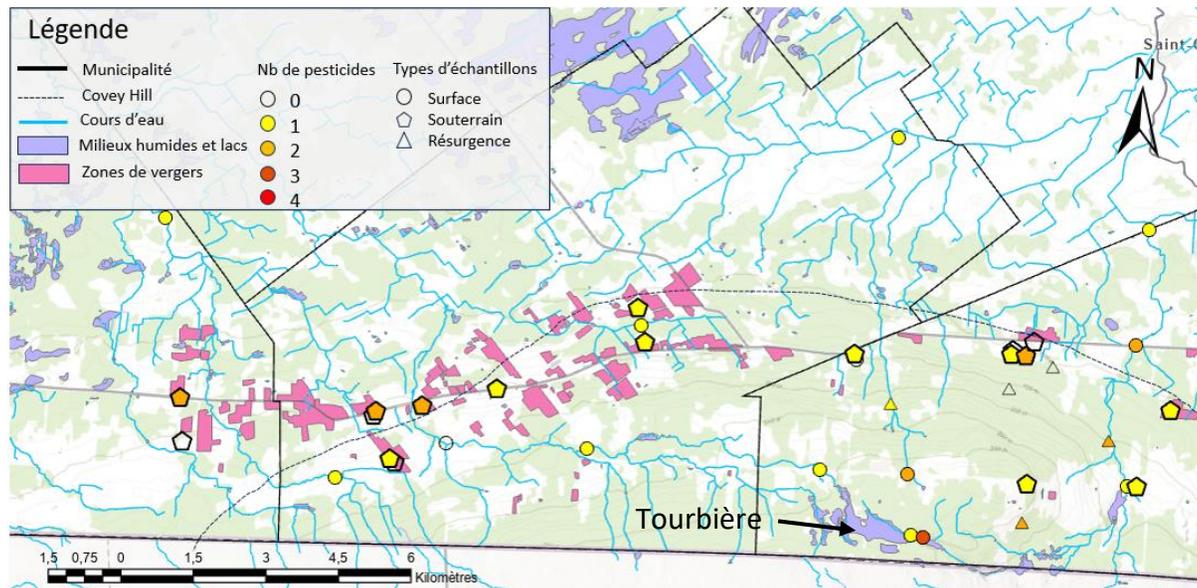


Figure 25 : Fréquence de détections des pesticides pour le printemps 2022

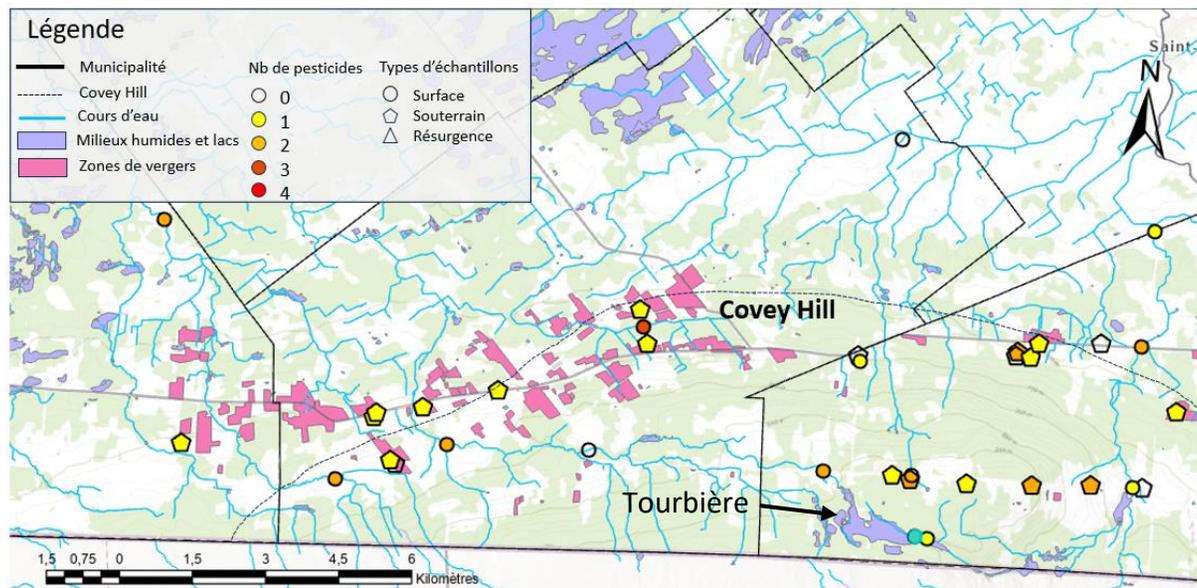


Figure 26 : Fréquence de détections des pesticides pour l'automne 2022

Le premier aspect important lorsque l'on regarde les cartes concerne la tourbière considérée comme en tête du réseau hydrique. Étant le point le plus en amont, situé dans une zone forestière au sommet de la colline, il était attendu qu'aucun pesticide n'y soit détecté. C'était le cas pour l'été 2021, mais pas lors de l'année 2022. Au printemps 2022, du s-métolachlore a été détecté, et à l'automne, du diazinon, du s-métolachlore et du pyriméthanil ont été détectés. Au lac Blueberry, situé à moins de 200 m à l'est de la tourbière, de l'atrazine, du s-métolachlore et du pyriméthanil ont été détectés au printemps, tandis qu'à l'automne, seul le s-métolachlore a été retrouvé. L'une des raisons pouvant expliquer ce phénomène est le transport par le vent des pesticides lors des épandages. La tourbière se situe à moins de 7 km d'un secteur de grandes cultures, et les pesticides, en fonction des paramètres météorologiques, peuvent voyager sur plusieurs kilomètres, voire à l'échelle continentale si les contaminants atteignent la troposphère ("Atmo-auvergnernhonealpes," 2017). Une autre possibilité est la présence de pesticide dans l'eau de pluie qui est un phénomène de plus en plus étudié (Bucheli et al., 1998; Hamers et al., 2001; Mahugija et al., 2015; Ochir et al., 2021; Richards et al., 1987). Dans l'étude d'Anne Scheyer en 2006 (Scheyer et al., 2006), des concentrations d'atrazine et de s-métolachlore entre 0 et 1000 ng/l ont été retrouvés dans les eaux de pluie en France, ce qui comprend la gamme de concentrations retrouvée lors de cette étude. Un golf est également présent sur la colline à moins de 5 km à l'est de la tourbière. Les golfs peuvent contaminer les cours d'eau environnants par des pesticides (Giroux, 2013). Celui-ci n'a malheureusement pas pu être échantillonné.

Les changements spatiaux et saisonniers semblent aléatoires. En théorie, deux tendances devaient être observées : une augmentation des pesticides détectés du sommet de la colline vers les flancs (si l'origine provient directement des cultures) et cela pour chaque cours d'eau, et une augmentation de concentration et de fréquence de détection entre les saisons du printemps à l'automne pour les pesticides plus persistants. Le Tableau 12 présente les concentrations moyennes des pesticides retrouvés selon le type d'échantillonnage et des saisons. L'utilisation de l'abréviation ND a été utilisée lorsque les composés étaient non détectés.

Tableau 12 : Concentration moyenne des pesticides selon la période d'échantillonnage

Type		Souterraine			Surface				Résurgence	
		Printemps 2021	Printemps 2022	Autonme 2022	Printemps 2021	Automne 2021	Printemps 2022	Autonme 2022	Printemps 2021	Printemps 2022
<i>Atrazine (ng/l)</i>	Moy	0,94	2,41	0,94	1,312	0,955	1,29	0,48	0,94	0,51
	SD	-	-	0,24	0,71	0,02	0,24	0,03	ND	ND
<i>Boscalide (ng/l)</i>	Moy	2,53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	SD	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>Chlorantraniliprole (ng/l)</i>	Moy	4,67	ND	2,8	1,04	1,2	1,9	63,2	ND	ND
	SD	-	ND	-	0,14	-	-	-	ND	ND
<i>Cyantraniliprole (ng/l)</i>	Moy	2,96	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	SD	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>Diazinon (ng/l)</i>	Moy	ND	0,241	0,348	ND	ND	0,18	0,19	ND	0,27
	SD	ND	0,18	0,24	ND	ND	-	0,12	ND	0,01
<i>S-Métolachlore (ng/l)</i>	Moy	ND	0,89	0,579	ND	ND	2,659	0,944	ND	1,68
	SD	-	1,32	0,51	ND	ND	1,18	0,59	ND	0,03
<i>Pyriméthane (ng/l)</i>	Moy	ND	1,617	2,035	ND	ND	1,517	1,385	ND	ND
	SD	ND	1,97	2,15	ND	ND	1,14	0,4	ND	ND
<i>Simazine (ng/l)</i>	Moy	1,56	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	SD	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Malheureusement, dû aux très faibles concentrations, il est impossible d'estimer s'il y a une réelle tendance sur un temps aussi court qu'entre le mois de juin et août ou d'évolution dans le système hydrologique (amont vers aval). En plus, plusieurs paramètres peuvent influencer les résultats. Premièrement, il est possible qu'au début du mois de juin, lors de l'échantillonnage, des pesticides aient déjà été épandus (déséquilibrant le comparatif avant et après épandage). Deuxièmement, les précipitations sont un paramètre important à prendre en compte. En général, la pluie augmente les concentrations en pesticides dans les cours d'eau par ruissellement et lessivage (Schulz, 2001 ; Andrade, 2021 ; Halbach, 2021). Toutefois, dans de rares cas, lors de pluies fortes prolongées, elle peut diluer certaines concentrations de pesticides (Zhou et al., 2022), bien que ce phénomène soit plus rare. De plus, comme mentionné précédemment, la pluie peut également apporter des pesticides. Finalement, il y a aussi le temps de résidence des pesticides dans les eaux qui est variable selon les pesticides et les conditions du milieu (pH, conditions aérobies/anaérobies pour les eaux souterraines) qui sont présentés au Tableau 13.

Tableau 13 : Données pertinentes sur les pesticides ciblés

Ingrédient actif	Formule chimique	Temps de résidence		Toxicité sur les invertébrés d'eau douce			
		Eau	Sol	Niveau	C50	Espèce testée	Bioaccumulable
Atrazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	TD50 de 80 à > 400 j	TD50 de 40 à 115 j	Modéré	CE50 – 48 h de 6900 µg/l	<i>Daphnia magna</i>	Faible
Boscalid	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	Résistant	TD50 de 365 à 585 j	Modéré	CE50 - 48 h de 5,3 mg/l	Truite arc-en-ciel	Non
Simazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	TD50 de 109 j	TD50 de 91 à 110 j	Modéré	-	-	Non
Chlorantranilprole	C ₁₈ H ₁₄ BrCl ₂ N ₅ O ₂	TD50 de 125 à 231 j	TD50 de 228,0 à 924,1 j	Extrêmement élevé	CL50/CE50 - 48 h de 11,6 à 8,59 ppb	-	-
Cyantranilprole	C ₁₉ H ₁₄ BrClN ₆ O ₂	TD50 de 2,1 et 25 j	TD50 de 9,2 jours et 135 j	Extrêmement élevé	CE50 - 48 h de 20,4 µg/l	<i>Daphnia magna</i>	Non
Diazinon	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	TD50 de 3 à 18 j	TD50 de 39 j	Extrêmement élevé	CE50 - 48 h > 102 ppm (métabolite)	<i>Daphnia magna</i>	Non
Metolachlor	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	Surface TD50 de 97 à 200 j Souterraine TD50 de 500 à 1000 j	TD50 de 13,9 à 66 j	Léger	-	-	Possible
Pyrimethanil	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	TD50 de 40 à 121 j	TD50 de 25, 70 et 72 j	Modéré	CE50 - 48 h de 2,9 mg/l	-	-

Source : Pesticides, S. Sage Pesticides.

Selon le Tableau 13, sur 8 pesticides, seuls le cyantraniprole et le diazinon ne peuvent pas être présents au printemps et à l'automne. Il est aussi notable que pour l'atrazine et le s-métolachlore, ceux-ci peuvent se répéter à la fois en 2021 et 2022. Cependant, le s-métolachlore n'a pas été détecté en 2021, ce qui pourrait être attribué au changement dans les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) mentionné précédemment puisqu'en 2022 seulement 13 % des détections dépassent la LQ de 2021. Le cas est similaire pour le diazinon et le pyriméthanol. Les évolutions saisonnières et spatiales ne pourront donc pas être discutées plus en détail au niveau des concentrations.

Pour les pesticides détectés lors des deux années, il est possible de constater une diminution générale des concentrations entre 2021 et 2022. La seule exception concerne le chlorantraniliprole, dont la concentration a augmenté de manière significative dans les eaux de surface à l'automne 2022. Le paramètre des précipitations est donc très important ici. Le Tableau 14 présente les précipitations totales mensuelles et cumulatives pour les années 2021 et 2022 à Ormstown (*Ormstown, 2024*), située à 12 km au nord du sommet de Covey Hill, ainsi que les débits enregistrés à la rivière Noire, à Franklin (*Fiche signalétique de la station, 2023*).

Tableau 14 : Données hydriques des années 2021 et 2022 près de Covey Hill

<i>Mois</i>	2021			2022		
	Mensuel (mm)	Cumulatif (mm)	Débit (m3/s)	Mensuel (mm)	Cumulatif (mm)	Débit (m3/s)
<i>Janvier</i>	57,6	57,6	0,190	39,4	39,4	0,236
<i>Février</i>	63,4	121	0,201	89,4	128,8	0,671
<i>Mars</i>	53,4	174,4	1,742	103,6	232,4	2,083
<i>Avril</i>	82,6	257	0,844	139,3	371,7	1,989
<i>Mai</i>	10	267	0,536	105,3	477	0,642
<i>Juin</i>	99,6	366,6	0,084	193	670	1,017
<i>Juillet</i>	125,5	492,1	0,085	96	766	0,195
<i>Août</i>	90,4	582,5	0,045	77	843	0,063
<i>Septembre</i>	84,4	666,9	0,058	105,2	948,2	0,417
<i>Octobre</i>	155,2	822,1	0,395	43	991,2	0,224
<i>Novembre</i>	67,4	889,5	0,800	102,6	1093,8	0,430
<i>Décembre</i>	63,3	952,8	0,847	115	1208,8	0,808

Source : (Ormstown, 2024) et (Fiche signalétique de la station, 2023)

Selon le Tableau 14, en juin 2022 les précipitations étaient le double qu'en 2021 et les débits étaient également plus élevés en 2022. Cela suggère que la dilution par l'eau de pluie pourrait avoir joué un rôle plus important que le ruissellement ou la lixiviation. Une autre explication possible de la diminution générale des concentrations entre les années 2021 et 2022 pourrait résulter de la manière dont les moyennes ont été calculées. Toutes les données ayant la mention <LQ ont été transformées en la valeur même de la LQ afin de garder une hypothèse conservatrice. Étant donné que cette valeur était significativement plus élevée en 2021 qu'en 2022, elle a contribué à augmenter la moyenne des résultats de 2021. Selon la littérature (Andrade et al., 2021; Halbach et al., 2021; Schulz, 2001), la deuxième hypothèse concernant la surévaluation des

concentrations en 2021 semble plus solide. En effet, si l'on remplace la valeur de la LQ de 2021 par celle de 2022, la majorité des moyennes de concentrations deviennent inférieures en 2021. Cela favoriserait alors les processus de ruissellement et de lixiviation, qui est plus propice que le processus de dilution lors de précipitation.

Des analyses de glufosinate, glyphosate et de l'un de ses produits de dégradation (AMPA) ont été effectuées dans 10 échantillons d'eau de surface. Seuls 2 échantillons d'eau dépassent les valeurs de détection et ceux-ci se situent à l'opposé de la colline étant plus près des grandes cultures selon la Figure 27 et la Figure 28. Pour voir un tableau détaillé des résultats de glyphosate, glufosinate et AMPA voir l'Annexe M.

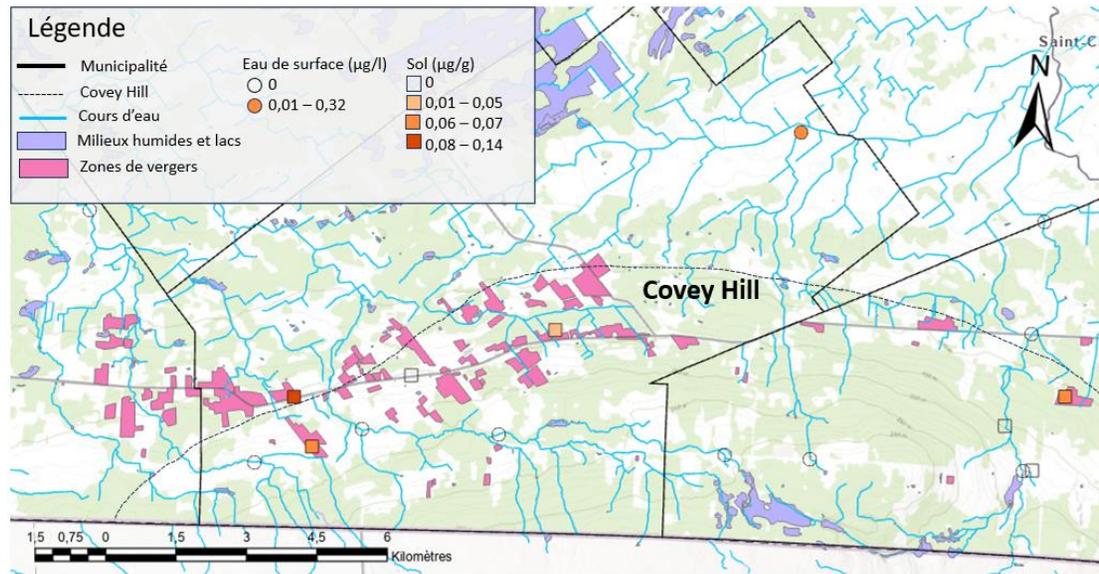


Figure 27 : Carte illustrant les concentrations de glyphosate retrouvées dans les eaux et les sols en 2022

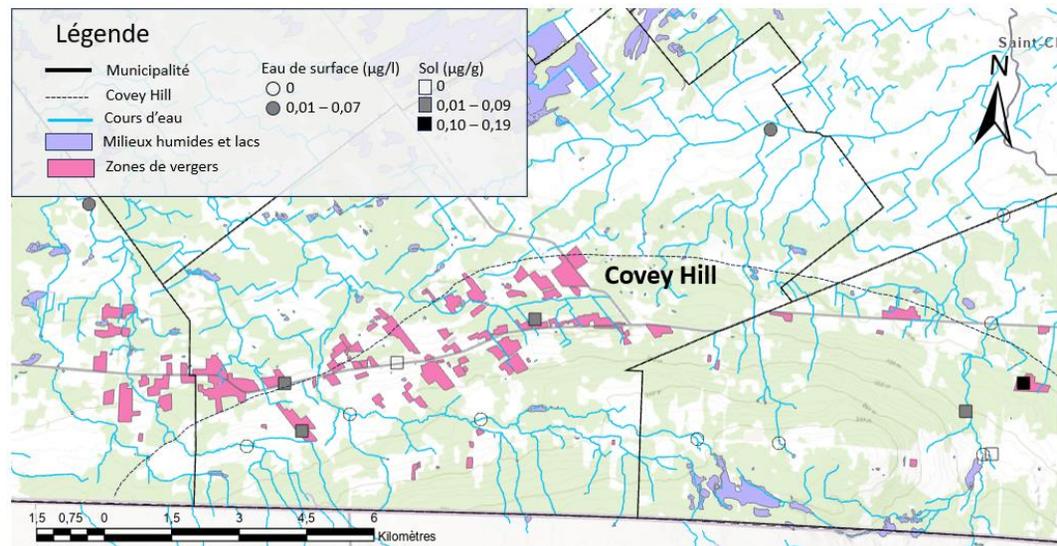


Figure 28 : Carte illustrant les concentrations d'AMPA retrouvées dans les eaux et les sols en 2022

Si l'on compare ces données avec celles d'une étude du MELCCFP réalisé en 2010 (Giroux & Fortin, 2010) dans une région de grande culture située dans le même bassin versant, certains pesticides (s-métolachlor, atrazine, glyphosate, diazinon) se retrouvent dans les deux études. Cependant, l'étude de Giroux et Fortin a des concentrations légèrement plus élevées avec des moyennes respectives de 209, 159, 398 et 43 $\eta\text{g/l}$. Les pesticides détectés avec les moyennes les plus élevées ne sont pas détectés à Covey Hill (diméthénamide 5,37 $\mu\text{g/l}$, métribuzine 0,843 $\mu\text{g/l}$, Linuron 3,78 $\mu\text{g/l}$, phosmet 3,431 $\mu\text{g/l}$, malathion 0,478 $\mu\text{g/l}$). Le diméthénamide et le métribuzine ne font pas partie des composés analysés, le linuron n'est pas homologué en pomiculture, le malathion est homologué en pomiculture, mais non autorisé en PFI et le phosmet est homologué en pomiculture et autorisé en PFI (IRDA, 2024).

4.3.1.2 Sol

Au niveau des sols, 3 pesticides sont détectés en 2021, soit le boscalide, la simazine et le chlorantraniliprole. En 2022, 5 pesticides ont été détectés qui sont le carbendazime, le clorantraniliprole, le cyantraniliprole, le pyrimethanil et le thiaclopride. Les figures 29, 30 et 31 montrent le nombre de pesticide détecté par échantillons pour les années 2021 et 2022.

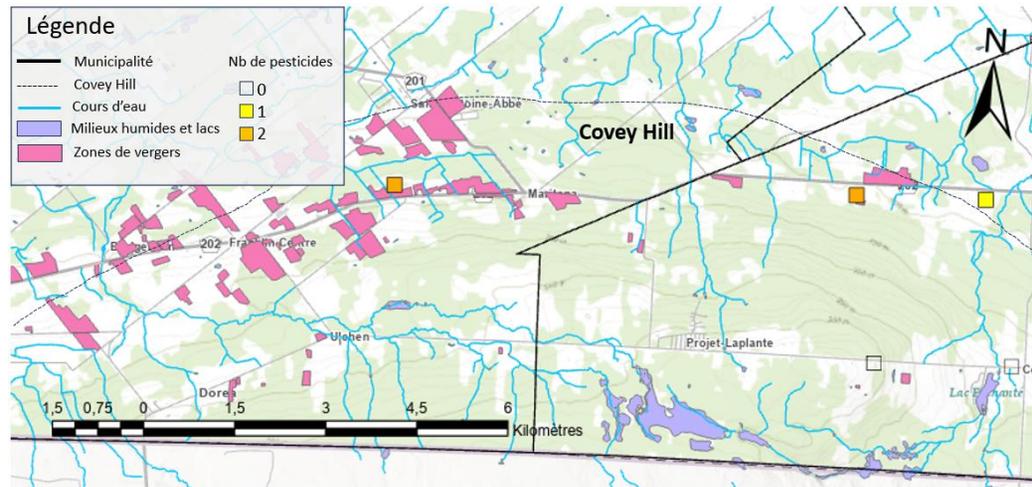


Figure 29 : Nombre de détections dans les sols en 2021

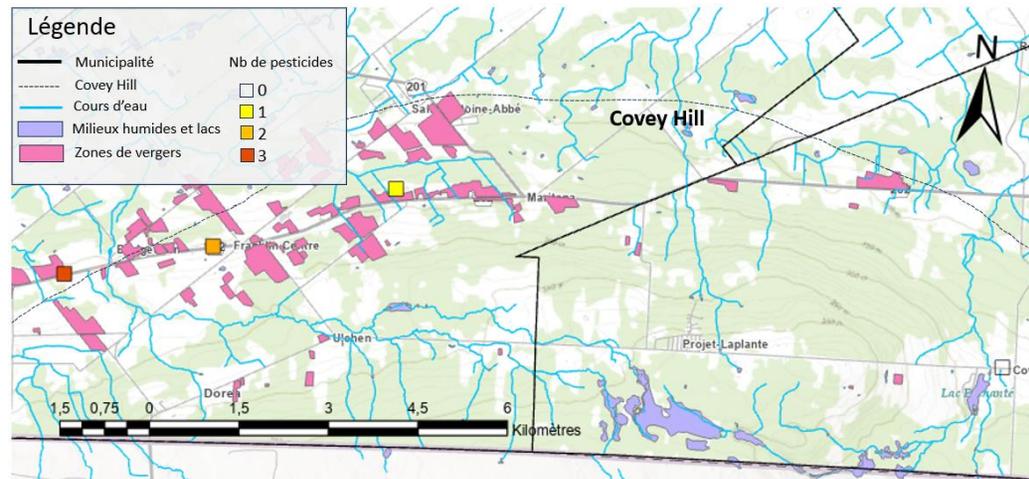


Figure 30 : Nombre de détections dans les sols au printemps 2022

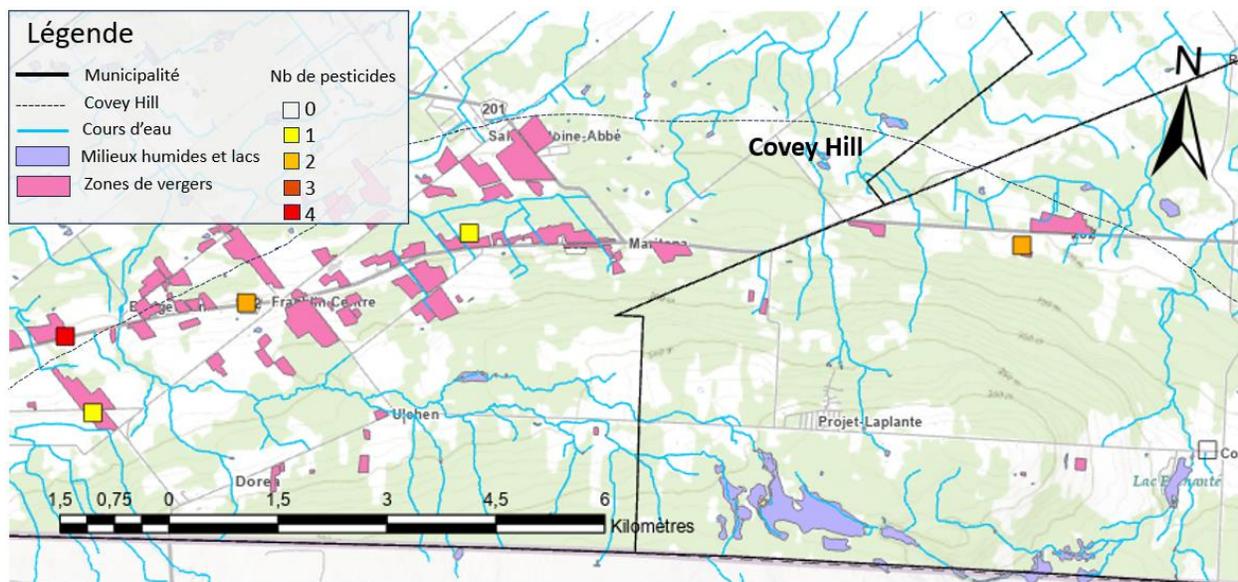


Figure 31 : Nombre de détections dans les sols à l'automne 2022

Le boscalide, le chlorantranilprole, le cyantranilprole, la simazine et le pyrimethanil sont les seuls à avoir été détecté simultanément dans les eaux et dans les sols. Cependant, il existe à de rares points une détection dans les eaux et dans les sols, mais la majorité ne semble pas reliée spatialement (que ce soit au même endroit ou de l'amont vers l'aval). Pour expliquer la présence d'un pesticide dans les sols, mais pas dans les eaux, cela peut arriver si les échantillons ont été prélevés entre l'épandage et une pluie. La pluie est nécessaire afin de transporter les pesticides par ruissellement dans les eaux. Les concentrations sont aussi toujours très près de la limite de détection, il est alors facile de passer dans la catégorie détectée à non détecté ou vice-versa. De plus, les sols sont très hétérogènes et échantillonnés près de lisière forestière où il y a légèrement moins de chances d'avoir des pesticides qu'un milieu de champ. De plus, les concentrations varient parfois à un même emplacement, augmentant ou diminuant sporadiquement. Concernant les fréquences de détections, comme le montrent les figures 29 à 31, celle-ci sont plus élevées en 2022 qu'en 2021. Cela peut être dû à l'augmentation du nombre d'échantillons passant de 5 à 12 de 2021 à 2022. Au niveau de l'évolution des concentrations, seul le chlorantranilprole peut servir de référence, étant le seul pesticide détecté au cours des deux années. Le Tableau 15 présente les concentrations moyennes de chaque composé selon la saison et l'année.

Tableau 15 : Concentration moyenne des pesticides détectés dans les sols

<i>Composé</i>	<i>Printemps 2021</i>	<i>Printemps 2022</i>	<i>Automne 2022</i>
<i>Boscalid (ng/l)</i>	1,95 +/- 0	ND	ND
<i>Carbendazim (ng/l)</i>	ND	0,37 +/- 0	0,29 +/- 0
<i>Chlorantraniliprole (ng/l)</i>	2,22 +/- 1,18	33 +/- 17,34	18,44 +/- 14,92
<i>Cyantraniliprole (ng/l)</i>	ND	ND	20,8 +/- 0
<i>Pyrimethanil (ng/l)</i>	ND	1,05 +/- 0,60	1,03 +/- 0
<i>Simazine (ng/l)</i>	2,8 +/- 0	ND	ND
<i>Thiaclopride (ng/l)</i>	ND	1,48 +/- 0	3,26 +/- 4,28

Il est donc possible d'observer une augmentation du chlorantraniliprole entre 2021 et 2022. Par ailleurs, les différences entre les concentrations des composés du printemps à l'automne 2022 sont généralement moins marquées, mise à part le cyantraniliprole, qui est passé d'aucune détection au printemps à une concentration de 20,8 ng/l à l'automne.

Dans les sols, pour le glyphosate et l'AMPA, des échantillons au printemps et à l'automne 2022 ont été prélevés. Seuls les échantillons prélevés au printemps 2022 ont des valeurs supérieures à la limite de détection. Le Tableau 16 présente les valeurs trouvées dans ces échantillons. Il est aussi possible de les visualiser à la Figure 27 et à la Figure 28.

Tableau 16 : Valeur des concentrations d'AMPA et glyphosate au printemps 2022

	<i>AMPA (µg/g)</i>	<i>Glyphosate (µg/g)</i>	<i>Type de culture</i>
<i>Sol 1</i>	LD<x<LQ	<LD	NA (Forestier)
<i>Sol 2</i>	<LD	<LD	Bleuet
<i>Sol 3</i>	LD<x<LQ	LD<x<LQ	Pomme
<i>Sol 4</i>	0,19	0,07	Pomme
<i>Sol 5</i>	LD<x<LQ	0,07	Pomme
<i>Sol 6</i>	<LD	<LD	Pomme
<i>Sol 7</i>	LD<x<LQ	0,14	Pomme
<i>LD (µg/g)</i>	0,03	0,02	
<i>LQ (µg/g)</i>	0,09	0,05	

Il est difficile d'expliquer la différence saisonnière au niveau du glyphosate et de l'AMPA dans les sols. Le glyphosate est bien un produit homologué en pomiculture et peut être utilisé à tout moment sur la culture (*Guide de traitements pour les pommiers, 2023*). Toutefois, il ne peut être épandu 30 jours avant une récolte (IRDA, 2024). Puisque les derniers échantillons étaient prélevés en fin août, selon la variété de pomme récoltée, le pesticide ne pouvait pas être épandu puisque le temps de récolte va du début septembre à la fin octobre (*POMMES : VARIÉTÉS, SAISON DE CUEILLETTE ET PARTICULARITÉS, 2024*). Le glyphosate et l'AMPA ont des temps de demi-vie allant de 1 à 151 jours dans des sols en condition aérobie (SAgE, 2024). Le processus de dégradation pourrait expliquer l'absence de détection à l'automne, étant donné que les échantillons du printemps avaient été prélevés en moyenne 70 jours plus tôt.

4.3.2 Composés non ciblés

Les composés non ciblés permettent d'obtenir un portrait plus complet des composés présents dans l'environnement de Covey Hill, en indiquant si 6000 composés sont retrouvés de manière qualitative. Les pesticides non ciblés ont été analysés conjointement avec les pesticides ciblés de 2021 et 2022. Les données de 2021 sont toutefois peu intéressantes puisqu'elles n'apportent

aucune information supplémentaire par rapport aux pesticides ciblés, ils ne seront donc pas discutés.

4.3.2.1 Eau

Pour l'année 2022, il y a 7 pesticides supplémentaires qui ont été détectés. Il s'agit de l'amtrole, l'atrazine-desisopropyl, le bromuconazole, le carbétamide, le cymoxanil, l'éthiophencarbe et le fénuron. Il y a toutefois beaucoup moins d'information disponible sur certains de ces pesticides, notamment le bromuconazole, le carbétamide, l'éthiophencarbe, le fénuron et le diniconazole. Aucune de ces matières actives n'est mentionnée dans la banque des étiquettes de pesticides au Canada provenant de l'agence de réglementation de la lutte antiparasitaire (ARLA). Comme mentionné lors de la révision du contrôle qualité, l'amtrole, le bromuconazole, l'éthiophencarbe et le fénuron présentent plus de 80 % de détections dans les blancs analysés. Ceux-ci seront donc exclus des résultats et des discussions. Pour le carbétamide et le diniconazole il est alors possible qu'ils proviennent des États-Unis puisque le terrain d'études longe la frontière. Il y a toutefois moins d'agriculture du Côté américain près de la frontière. L'atrazine-desisopropyl est un sous-produit de transformation de l'atrazine et de la simazine, le cymoxanil est homologué au Québec pour la pomme de terre, tomate et petits fruits (la culture de petits fruits est aussi présente sur la colline) et le méthoxifénazole est homologué pour la pomiculture au Québec, il est donc cohérent de retrouver ces pesticides sur la colline. La Figure 32 présente les fréquences de détections pour ces trois composés.

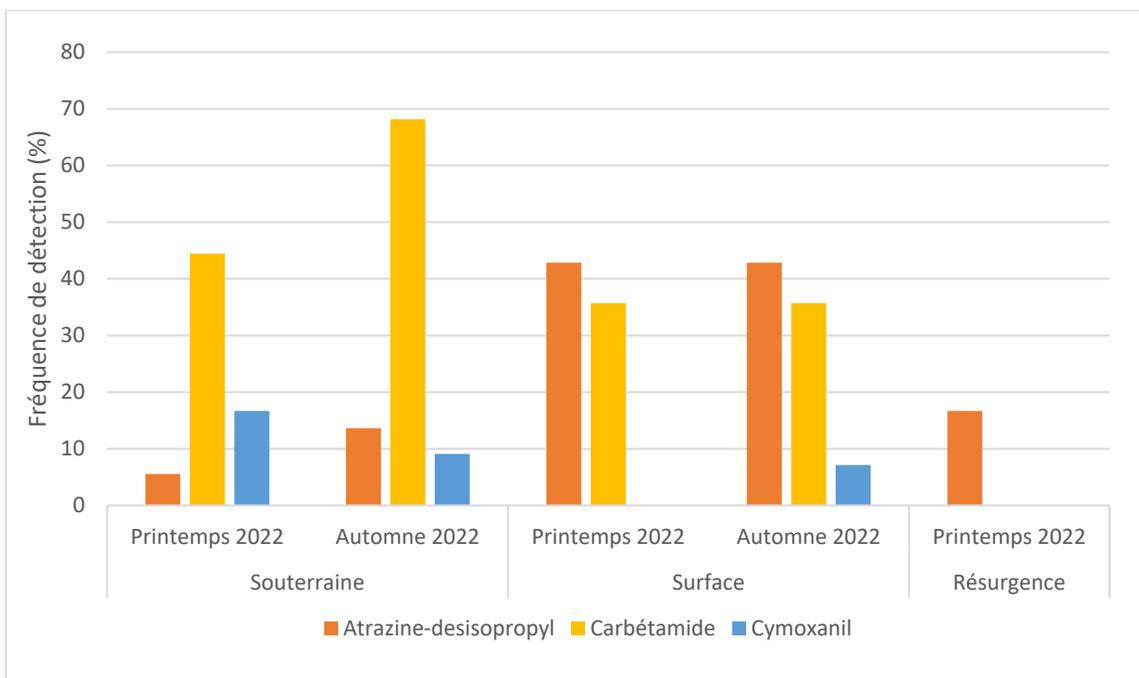


Figure 32 : Fréquence de détections des pesticides non ciblés selon la période d'échantillonnage et du type d'échantillon

Généralement, les fréquences de détections sont similaires au courant de l'année autant pour les eaux souterraines que de surface. La plus grande différence est surtout la fréquence de détection entre les types d'échantillonnages. Le produit de dégradation de l'atrazine, l'atrazine désisopropyl est plus fréquent dans les eaux de surface que les eaux souterraines et les résurgences. À l'inverse, le carbétamide est plus fréquent dans les eaux souterraines. Le Cymoxanil est plutôt constant lorsqu'il est détecté.

La Figure 33 et la Figure 34 présentent le nombre de pesticides détectés par point d'échantillonnage respectivement au printemps et l'automne 2022.

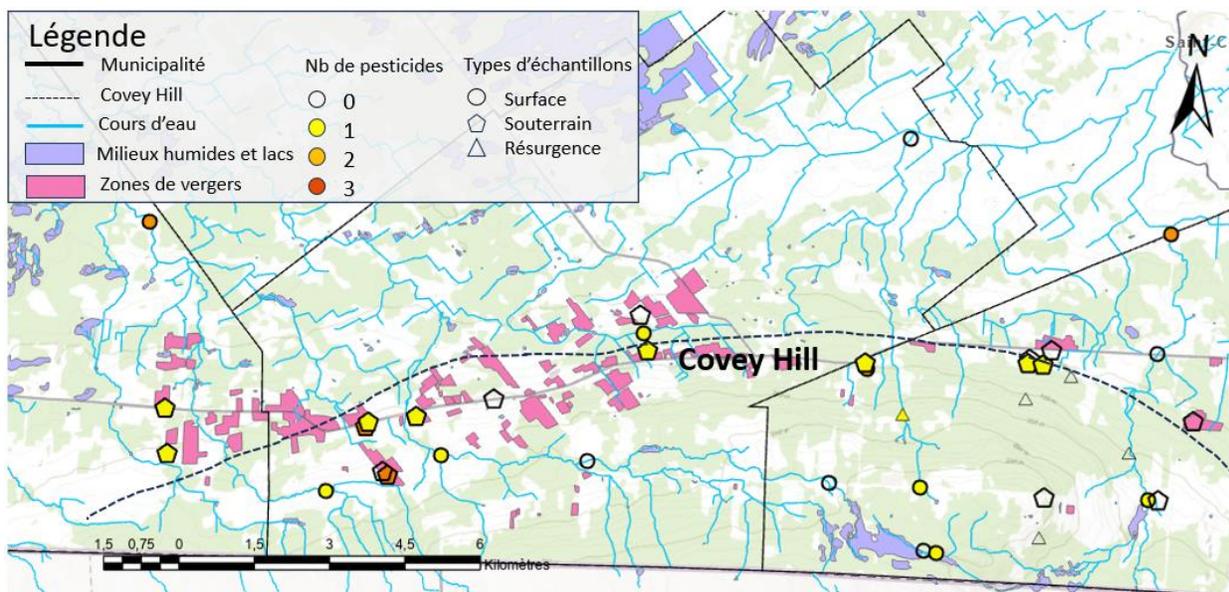


Figure 33 : Fréquence de détection des pesticides non ciblés pour le printemps 2022

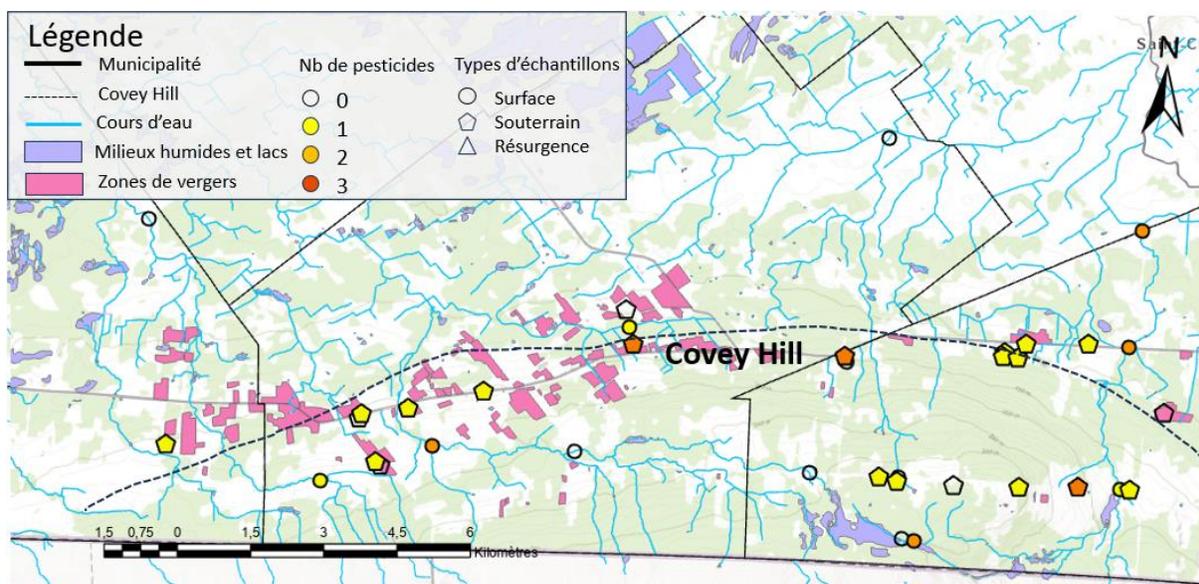


Figure 34 : Fréquence de détection des pesticides non ciblés pour l'automne 2022

Le nombre de détections, ainsi que le nombre de lieux où des détections ont été observées, augmente légèrement entre le printemps 2022 et l'automne 2022. Cela était attendu, car on s'attend à une augmentation de l'utilisation des pesticides du printemps à l'automne. Aucune

détection n'a été relevée à la tourbière, mais une à deux détections ont été observées au Lac Blueberry, directement adjacent à celle-ci, en tête du bassin versant.

4.3.2.2 Sol

En 2022, il y a eu très peu de détections dans les sols. Un total de 4 détections a été observé, dont une détection d'atrazine-désisopropyl, une de diniconazole et deux de méthoxyphénocide. Ces détections sont tous dans différents échantillons dont un datant du printemps et trois de l'automne. Il n'est pas surprenant de retrouver de l'atrazine-désisopropyl étant un produit de dégradation de l'atrazine, ni du méthoxyphénocide, puisque ces deux pesticides sont homologués pour la pomiculture (SAgE, 2024). Le diniconazole est toutefois un fongicide qui n'est pas homologué en pomiculture.

4.3.3 Comparaison avec les pesticides appliqués à Covey Hill

Comme cité un peu plus haut dans la section méthode 3.2.5, des questionnaires avaient été remis aux propriétaires ayant accepté de participer à l'étude afin de connaître leur utilisation de pesticide. Sur la colline, 12 propriétaires de culture et 7 propriétaires de maison ont accepté l'échantillonnage d'eau et/ou de sol sur leur terrain. Parmi les agriculteurs qui ont accepté l'échantillonnage de leur eau, 58 % ont répondu à ce questionnaire et il est ressortit un total de 10 produits utilisés. Un manque de temps semble avoir causé le 42 % de non-réponse. La liste des pesticides appliqués est disponible dans le Tableau 17 avec quelques informations pertinentes.

Tableau 17 : Données pertinentes sur les pesticides utilisés sur la colline

Produit commercial	Ingrédient actif	Formule chimique	Temps de résidence		Toxicité sur les invertébrés d'eau douce			
			Eau	Sol	Niveau	CL50/CE50	Espèce testé	Bioaccumulable
BTK	Bacillus thuringiensis variété kurstaki	Bactérie	-	Plusieurs mois	-	-	-	-
Imidan	Phosmet	C ₁₁ H ₁₂ NO ₂ PS ₂	TD50 de 9,4 h	TD50 de 3 j	Extrêmement élevé	-	-	Possible
Calypso	Thiaclopride	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	TD50 de 26 j	TD50 de 3 j	Léger	CE50 - 48 h > 85100 µg/l	<i>Daphnia magna</i>	-
GF120 Entrust	Spinosad	C ₄₁ H ₆₅ NO ₁₀	TD50 de 1 à 2 j	TD50 de 24 à 69 j	Léger	CE50 – 48h de 14000 µg/l	<i>Daphnia magna</i>	-
Trounce	Pyréthrine	C ₂₂ H ₂₈ O ₅	TD50 de 1 à 12 h	TD50 de 0,7 à 5,5 j	Extrêmement élevé	CE50 – 48 h de 11,6 µg/l	<i>Daphnia magna</i>	Non
	Sel de potassium d'acide gras	-	-	TD50 < 1 j	Élevé	CL50 de 570 µg/l	<i>Daphnia magna</i>	
Altacor	Chlorantraniliprole	C ₁₈ H ₁₄ BrCl ₂ N ₅ O ₂	TD50 de 125 à 231 j	TD50 de 228,0 à 924,1 j	Extrêmement élevé	CL50/CE50 - 48 h de 11,6 à 8,59 ppb	-	-
Manzate	Mancozèbe	C ₈ H ₁₂ MnN ₄ S ₈ Zn	TD50 <1 j	TD50 <1 j	Extrêmement élevé	CE50 – 48 h de 580 µg/l	<i>Daphnia magna</i>	-
Decis	Deltaméthrine	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃	TD50 < 4 j	TD50 6 à 72 j	Extrêmement élevé	CE50 – 48 h de 0,021 à 5 µg/l	<i>Daphnia magna</i>	Oui

Source : Pesticides, S. SAge Pesticides.

Parmi les pesticides de ce tableau, le phosmet, le thiaclopride, le spinosad et le chlorantraniliprole font partie de la liste de pesticides analysés. Bien qu'ils soient utilisés, le phosmet et le spinosad ne sont pas détectés dans l'environnement. Le chlorantraniliprole est retrouvé dans les eaux et les sols tandis que le thiaclopride est présent seulement dans les sols. Le phosmet a un temps de demi-vie faible que ce soit dans les eaux ou les sols et le spinosad a un temps de demi-vie modéré dans les sols et faible dans les eaux (voir Tableau 17), cela peut probablement expliquer pourquoi aucun de ceux-ci n'est retrouvé dans les analyses. Selon les autres études effectuées sur le bassin versant de la rivière Châteauguay, le phosmet et le spinosad ne sont pas présents dans l'environnement (Giroux, 2010; Giroux et al., 2019; Giroux & Fortin, 2010). Si l'on regarde dans d'autres régions ayant des cultures similaires, la détection de phosmet semble récurrente lorsque celui-ci est analysé dans des régions où la pomiculture est présente (Linhart et al., 2019; Linhart et al., 2021; Loewy et al., 2003). Bien que le thiaclopride (détecté dans les sols) ait également une demi-vie courte, il est possible qu'il y ait eu une coïncidence entre le moment de l'épandage et celui de l'échantillonnage.

Les autres pesticides utilisés sur la colline et non analysés dans cette étude sont le BTK (insecticide), la pyréthrine (insecticide), le sel de potassium d'acide gras (insecticide), le mancozèbe (fongicide) et le deltaméthrine (insecticide). Ils sont tous bien homologués en pomiculture au Québec.

Afin de déterminer si la présence d'autres pesticides sur la colline est attendue, il est important de rappeler les éléments suivants : leur homologation, la fiabilité des données, ainsi que leur pourcentage de détection. Le Tableau 18 présente ces informations. Tous les pesticides détectés dans cette étude, qu'ils se trouvent dans les eaux ou dans les sols, sont présentés, accompagnés d'un rappel de leur homologation, de leur présence parmi les pesticides connus pour être épandus sur la colline, ainsi que de leur fiabilité, et leur pourcentage de détection global.

Tableau 18 : Pesticides détectés, homologation et fiabilité des données

<i>Composé</i>	<i>Homologué en pomiculture</i>	<i>Épandue</i>	<i>Fiabilité (%)</i>	<i>% de détection</i>
<i>AMPA</i>	O	N	100	20
<i>Atrazine</i>	N	N	63	17
<i>Atrazine-desisopropyl</i>	O	N	100	21
<i>Boscalide</i>	O	N	100	0,9
<i>Carbendazim</i>	N	N	-	21
<i>Carbétamide</i>	N	N	83	45
<i>Chlorantraniliprole</i>	O	O	100	7
<i>Cyantraniliprole</i>	O	N	100	0,9
<i>Cymoxanil</i>	N	N	100	8
<i>Diazinon</i>	N	N	67	18
<i>Diniconazole</i>	N	N	-	8
<i>Glyphosate</i>	O	N	100	10
<i>Methoxyfenozide</i>	O	N	-	17
<i>Metolachlor</i>	O	N	67	33
<i>Pyrimethanil</i>	O	N	100	9
<i>Simazine</i>	O	N	100	0,9
<i>Thiaclopride</i>	O	O	-	21

Source : Pesticides, S. SAGE Pesticides.

Quatre composés n'ont pas de fiabilité calculée, car ils ont été retrouvés seulement dans les sols et aucun blanc a été analysé dans les sols en raison de leur complexité. Ici, la fiabilité se réfère au pourcentage de non-détections dans les blancs. Ainsi, si aucune détection n'est observée, la fiabilité est de 100 %, tandis que si des détections sont présentes dans tous les blancs, la fiabilité est de 0 %.

Au total, six pesticides ne sont pas homologués pour la pomiculture. Ceux-ci ont probablement une source externe à la colline, à savoir l'atrazine, le carbendazime, le carbétamide, le cymoxanil, le diazinon et le diniconazole. D'autres sources sont alors possibles, comme le transport des pesticides par le vent, le transport par le ruissellement (lessivage/lixiviation) (Tiryaki, 2010; Andrade, 2021; Halbach, 2021) ou encore une contamination par l'eau de pluie (Hamers, 2001; Mahugija, 2015; Ochir, 2021). Ces phénomènes peuvent également expliquer pourquoi les

détections de thiaclopride et de chlorantraniliprole ne sont pas systématiques à chaque endroit où ils sont confirmés comme étant épandus.

4.3.4 Effet sur les salamandres et norme québécoise

Aucun dépassement de norme n'est à signaler pour les pesticides que ce soit pour les CMA/CPC/VAFe/CVAA, CVAC et CFTP. La valeur la plus proche du seuil de dépassement concerne le diazinon avec un CVAC de 4 ng/l et la valeur la plus élevée trouvée est de 0,68 ng/l. Les valeurs mesurées sont toutes inférieures de 1 à 7 ordres de grandeur par rapport aux normes. Le constat est le même lorsque l'on compare les concentrations retrouvées avec les CE50 ou CL50 des différents pesticides discutés. Le Tableau 19 présente la moyenne et le maximum des concentrations retrouvés avec les concentrations maximales des différentes normes pour les pesticides retrouvés.

Tableau 19 : Comparaison des moyennes et maximums retrouvés dans les pesticides avec différentes normes québécoises

Composé	Souterraine Résurgence Surface			CMA	CPC	CPC2	VAFE	CVAA	CVAC	
	Moy	Max								
Atrazine (ng/l)	Moy	1,09	0,73	1,04	5X10 ³	5X10 ³	9X10 ⁶	1X10 ⁵	5X10 ⁴	2X10 ³
	Max	2,41	0,94	2,57						
Boscalide (ng/l)	Moy	2,53	-	-	-	-	-	-	-	-
	Max	2,53	-	-						
Chlorantraniliprole (ng/l)	Moy	3,74	-	11,57	-	-	-	1X10 ³	6X10 ²	1X10 ²
	Max	4,67	-	63,2						
Cyantraniliprole (ng/l)	Moy	2,96	-	-	-	-	-	4X10 ³	2X10 ³	4X10 ²
	Max	2,96	-	-						
Diazinon (ng/l)	Moy	0,29	0,27	0,19	2X10 ⁴	2X10 ⁴	4X10 ⁴	130	64	4
	Max	0,68	0,28	0,39						
S-Métolachlore (ng/l)	Moy	0,69	1,68	1,75	5X10 ⁴	5X10 ⁴	3X10 ⁴	2X10 ⁵	1X10 ⁵	8X10 ³
	Max	3,82	1,7	4,28						
Pyriméthanol (ng/l)	Moy	1,78	-	1,46	-	-	-	-	-	-
	Max	3,88	-	2,64						
Simazine (ng/l)	Moy	1,56	-	-	1X10 ⁴	1X10 ⁴	4X10 ⁶	3X10 ⁵	2X10 ⁵	1X10 ⁴
	Max	1,56	-	-						
Carbendazim (ng/l)	Moy	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Max	-	-	-						
Thiaclopride (ng/l)	Moy	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Max	-	-	-						

Source norme: Gouvernement du Québec, 2024

La combinaison de ces pesticides pourrait tout de même avoir des effets néfastes sur les salamandres de ruisseaux. Tel que discuté dans la revue d'étude à la section 1.2.2, l'étude de Sparling en 2015 (Sparling, 2015) confirme qu'il semble avoir un lien entre la santé de la rainette du pacifique (*Pseudacris regilla*) et la présence de pesticide dans l'environnement. Dans cette étude, des concentrations d'éthers diphenyliques polybromés (BDE), malathion, trifluralin et d'endosulfan allant de 0,1 à 4 ng/l ont été retrouvés dans les eaux du site d'étude. Une autre étude menée par Crayton en 2020 (Crayton, 2020) sur des salamandres de rivières rapporte des concentrations moyennes d'imidaclopride (insecticide) à 30 ng/l. L'imidaclopride est confirmé comme étant un bioaccumulant pouvant entraîner des effets sublétaux sur les salamandres. À

Covey Hill, 8 pesticides ciblés ont été détectés à des concentrations allant de 0,1 à 65 ng/l, sans inclure les pesticides détectés lors des analyses non ciblées qui ne sont pas quantifiés. Il est donc possible que les pesticides retrouvés à Covey Hill, bien que présents à faible concentrations, affectent les différentes populations de salamandres situées sur la colline et en périphérie.

CONCLUSION

Le mont Covey Hill fait partie du patrimoine naturel de la Montérégie et a déjà été au cœur de plusieurs autres études (Boutin, 2006; Fournier, 2008; Gagné, 2010). Conservation de la Nature Canada possède plusieurs territoires protégés sur la colline et un laboratoire naturel a été initié en 2006 à l'aide de plusieurs partenaires. Il s'agit donc d'un site d'étude documenté sur plusieurs sujets scientifiques, allant de son histoire glaciaire à sa biodiversité. Bien que plusieurs étudie l'ensemble du bassin versant de la rivière Châteauguay (Côté et al., 2006; Tremblay, 2008), peu d'entre elles l'abordaient en se focalisant sur la géochimie et la qualité de l'eau de Covey Hill, en tenant compte de la population de salamandres, reconnue en danger sur ce site (*MELCCFP*, 2021).

Des analyses d'anions, de cations, d'alcalinité et de concentrations de pesticides ont été réalisées dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les résurgences et les sols afin de déterminer si la pomiculture impactait l'habitat des salamandres. Ces analyses ont été faites pour répondre à deux objectifs, caractériser la géochimie et la qualité des eaux et des sols et déterminer s'il y avait une variation annuelle (2021-2022) et saisonnière (printemps-automne) afin de déceler une évolution des concentrations dans le temps. Parmi ces objectifs, deux hypothèses en ressortaient; l'évolution spatiale (diminution de la qualité de l'eau de l'amont vers l'aval) et l'évolution saisonnière (diminution de la qualité de l'eau du printemps à l'automne). Comme discuté, il n'a pas été possible de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse due aux trop basses concentrations retrouvées et au temps de suivi court. La dernière hypothèse évoquait une meilleure qualité au sommet de la colline (à la tourbière) dû au terrain forestier et à la faible quantité d'activité anthropique. Cette hypothèse se révèle en partie fausse, puisque l'on retrouve aussi quelques pesticides à la tourbière étant l'amont du système.

La géochimie démontre une bonne qualité de l'eau partout sur la colline avec quelques dépassements de norme davantage au niveau des eaux de surface. Les composés dépassant les normes comprennent l'anion phosphate, et les 4 cations aluminium, fer, manganèse et plomb.

Les deux dépassements en phosphates, étant dix fois supérieure à la norme, se situent dans un lac artificiel où, il y avait de légers signes d'eutrophisation (grande présence d'algue) ce qui témoigne de ce dépassement. Pour les 4 cations, ceux-ci se situent dans les mêmes gammes de concentration que le bruit de fond géochimique de la région (J. C. E. M. Beaumier, 1997). Pour les sols, aucun dépassement au critère A n'a été détecté.

Au total, 21 pesticides et produits de dégradation ont été détectés à Covey Hill (10 composés provenant de l'analyse ciblée, 9 composés de l'analyse non ciblée et 2 provenant des analyses de glyphosate et de ses produits de dégradation). Ces composés comprennent 9 herbicides, 6 insecticides et 6 fongicides, tous à de très faibles en concentrations (de l'ordre du $\mu\text{g/l}$). Aucun de ces pesticides ne dépasse les différentes normes pour les eaux de surfaces, souterraines ou les sols, les concentrations sont généralement très basses et près de la LQ. Les concentrations sont aussi loin des CE50 ou CL50 pour tous les composés. Neuf de ces produits sont homologués en pomiculture et dix sont non homologués. Les 9 composés homologués retrouvés pourraient donc provenir de la culture des pommiers environnante. Parmi les 10 non homologués, 4 ont donné plusieurs détections dans les blancs analysés, ceux-ci sont donc considérés comme des étant des résultats aberrants. Cela laisse donc 6 pesticides non homologués retrouvés sur la colline, ce qui suggère une source externe à la pomiculture. Ces pesticides peuvent avoir été transportés, notamment par le vent ou le ruissellement, ou encore provenir d'une contamination par l'eau de pluie. Une méthode simple pour éliminer ou confirmer l'une de ces sources serait d'échantillonner l'eau de pluie à Covey Hill dans le futur.

L'impact de la pomiculture sur la qualité de l'eau et des sols au mont Covey Hill semble donc limité. L'eau est de bonne qualité et les pesticides sont présents, mais en concentrations relativement faibles. Ceux-ci sont toutefois présents partout sur la colline, y compris dans la tourbière qui était supposée « vierge ». Cela suggère encore que les pesticides retrouvés sur la colline proviennent de plusieurs sources, comme l'agriculture ou la contamination due à divers facteurs évoqués précédemment tels les vents ou la pluie.

Il serait intéressant de savoir si à des concentrations aussi faibles, la combinaison de ces produits peut affecter les salamandres vivant dans cet habitat. Afin de répondre à cette question, il serait aussi intéressant de connaître les concentrations des pesticides utilisés sur la colline qui n'ont pas été analysés (pyréthrine, sel de potassium d'acide gras, mancozèbe et deltaméthrine) puisqu'ils ont aussi des niveaux de toxicité élevée à extrêmement élevée pour les invertébrés d'eau douce. La deltaméthrine en particulier présente la concentration CE50 la plus basse et est bioaccumulable (SAgE pesticide, 2024). Pour le moment, il est donc impossible de répondre à cette question. Il existe de nombreuses études sur les différents effets des pesticides sur diverses espèces d'amphibiens, mais rares sont celles abordant l'impact combiné de plus de 3 à 4 composés à la fois à des concentrations aussi faibles que le nanogramme par litre. Une étude biologique pourrait donc être intéressante pour la suite du projet afin de déterminer si 10 composés ou plus, de l'ordre du ng/l peut affecter les salamandres.

BIBLIOGRAPHIE

- Agriculture, environnement et ressources naturelles*. (2024). <https://www.quebec.ca/agriculture-environnement-et-ressources-naturelles/agriculture/agriculture-biologique>
- Alvo, R., Bonin, J., & Ostiguy, D. (2003). *Rapport sur la situation de la salamandre sombre des montagnes (Desmognathus ochrophaeus) au Québec*. Direction du développement de la faune, Société de la faune et des parcs du
- Andersen, R., Rochefort, L., & Landry, J. (2011). La chimie des tourbières du Québec: une synthèse de 30 années de données. *Le naturaliste canadien*, 135(1), 5-14.
- Andrade, V. S., Gutierrez, M. F., Regaldo, L., Paira, A. R., Repetti, M. R., & Gagneten, A. M. (2021). Influence of rainfall and seasonal crop practices on nutrient and pesticide runoff from soybean dominated agricultural areas in Pampean streams, Argentina. *Science of The Total Environment*, 788, 147676.
- Atmo-auvergnernhonealpes. (2017). *Pesticides dans l'air*. Retrieved Juillet 03, from https://www.atmo-auvergnernhonealpes.fr/sites/aura/files/content/migrated/atoms/files/rapport_atmo_aura_2017_modelisation_pesticides.pdf
- Ayuso, R. A., & Foley, N. K. (2016). Pb-Sr isotopic and geochemical constraints on sources and processes of lead contamination in well waters and soil from former fruit orchards, Pennsylvania, USA: A legacy of anthropogenic activities. *Journal of Geochemical Exploration*, 170, 125-147.
- Beaulieu, M. (2021). *Guide d'intervention – Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés*. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/sol/terrains/guide-intervention/guide-intervention-protection-rehab.pdf>
- Beaumier, J. C. (1997). Bruits de fond géochimiques pour différents environnements géologiques au Québec.
- Beaumier, J. C. E. M. (1997). Bruits de fond géochimiques pour différents environnements géologiques au Québec.
- Bissonnette, J., Labbé, J., & Magnan, S. (2023). Méthodologie et description de la couche d'information. In *Utilisation du territoire: MELCCFP*.
- Blanchette, D. (2006). *Caractérisation géochimique des eaux souterraines du bassin versant de la rivière Châteauguay, Québec, Canada*. Institut National de la Recherche Scientifique (Canada).
- Bolduc, S. (2021). *Conservation des échantillons pour les mesures de nitrates et d'alcalinité*.
- Bondu, R., Cloutier, V., Rosa, E., & Roy, M. (2020). An exploratory data analysis approach for assessing the sources and distribution of naturally occurring contaminants (F, Ba, Mn, As) in groundwater from southern Quebec (Canada). *Applied Geochemistry*, 114, 104500.
- Bonin, J. (1993). Protection des salamandres du piedmont des Adirondacks. *Rapport présenté à la Société canadienne pour la conservation de la nature*.
- Bourque, P.-A. (2010). *Planète Terre par Pierre-André Bourque*. <http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s4/glaces.pleistocenes.html>
- Boutin, A. (2006). Caractérisation de l'habitat d'une communauté de salamandres de ruisseaux comportant des hybrides.
- Bucheli, T. D., Müller, S. R., Heberle, S., & Schwarzenbach, R. P. (1998). Occurrence and behavior of pesticides in rainwater, roof runoff, and artificial stormwater infiltration. *Environmental Science & Technology*, 32(22), 3457-3464.
- Châteauguay, A. d. b. v. d. l. r. (2004). *Géochimie*. 36.
- Côté, M.-J., Lachance, Y., Lamontagne, C., Nastev, M., & Plamondon, R., Roy. (2006). Atlas du bassin versant de la rivière Châteauguay. *Collaboration étroite avec la Commission géologique du*

- Canada et l'Institut national de la recherche scientifique - Eau, Terre et Environnement. Québec : ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs.
- Covey Hill - Un site emblématique de notre patrimoine naturel. (2024). <https://www.natureconservancy.ca/fr/nous-trouver/quebec/projets-vedettes/monteregie/covey-hill-embleme-patrimoine-naturel.html>
- Crayton, S. M., Wood, P. B., Brown, D. J., Millikin, A. R., McManus, T. J., Simpson, T. J., Ku, K.-M., & Park, Y.-L. (2020). Bioaccumulation of the pesticide imidacloprid in stream organisms and sublethal effects on salamanders. *Global Ecology and Conservation*, 24, e01292.
- Cultures pérennes. (2024). <https://vitrinelinguistique.oqlf.gouv.qc.ca/fiche-gdt/fiche/26557233/cultures-perennes>
- Davidson, C. (2004). Declining downwind: amphibian population declines in California and historical pesticide use. *Ecological Applications*, 14(6), 1892.
- DEFH. (2008). Protection des espèces menacées ou vulnérables en forêt publique — Les salamandres de ruisseaux : la salamandre pourpre (*Gyrinophilus porphyriticus*), la salamandre sombre des montagnes (*Desmognathus ochrophaeus*) et la salamandre sombre du Nord (*Desmognathus fuscus*). *Direction de l'expertise sur la faune et ses habitats et Forêt Québec*, 38 pages. .
- Dupont, T. (2017). *WSU Tree Fruit*. https://treefruit.wsu.edu/orchard-management/soils-nutrition/general_soils_101/
- Écoresponsabilité. (2024). https://www.environnement.gouv.qc.ca/developpement/cadre_gestion.htm
- Eroschenko, V. P. (2002). Altered behaviors in male mice, male quail, and salamander larvae following early exposures to the estrogenic pesticide methoxychlor. *Neurotoxicology and Teratology*, 24(1), 29.
- EWG. (2019). *Environmental Working Group*. <https://www.ewg.org/foodnews/apples.php>
- Fiche signalétique de la station. (2023). https://www.cehq.gouv.qc.ca/hydrometrie/historique_donnees/fiche_station.asp?NoStation=030920
- Fournier, V. (2008). HYDROLOGIE DE LA TOURBIÈRE DU MONT COVEY HILL ET IMPLICATIONS POUR LA CONSERVATION.
- Fraker, S. L., & Smith, G. R. (2004). Direct and interactive effects of ecologically relevant concentrations of organic wastewater contaminants on *Rana pipiens* tadpoles. *Environmental Toxicology: An International Journal*, 19(3), 250-256.
- Freake, M. J., & Lindquist, E. D. (2008). Geographic pattern analysis of pesticide exposure in salamander populations in the Great Smoky Mountains National Park. *Herpetological Conservation and Biology*, 3(2), 231-238.
- Frenette, M. (2008). *Plan de conservation des salamandres de ruisseaux au mont Covey Hill, Montérégie*.
- Gagné, S. (2010). Apport de l'eau souterraine aux cours d'eau et estimation de la recharge sur le mont Covey Hill.
- Gagné, S., Larocque, M., Meyzonnat, G., Barbecot, F., & Pinti, D. (2015). *Projet de connaissances des eaux souterraines de la zone Nicolet et de la partie basse de la zone Saint-François*.
- Giroux, I. (2010). Présence de pesticides dans leau souterraine en milieu agricole: Étude pilote du bassin versant de la Rivière Châteauguay. *Canadian Water Resources Journal / Revue canadienne des ressources hydriques*, 35(4), 527.
- Giroux, I. (2013). *Suivi environnemental des pesticides*. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/flrivlac/suivi-enviro-golf/suivi-pesticides-golf.pdf>
- Giroux, I., d'Auteuil-Potvin, F., & Doussantousse, É. (2019). *Présence de pesticides dans l'eau au Québec: portrait et tendances dans les zones de maïs et de soya 2015 à 2017*. Direction générale du suivi de l'état de l'environnement du Ministère de l ...

- Giroux, I., & Fortin, J. (2010). *Pesticides dans l'eau de surface d'une zone maraîchère: ruisseau Gibeault-Delisle dans les " terres noires " du bassin versant de la rivière Châteauguay de 2005 à 2007*. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs
- Globensky, Y. (1986). *Géologie de la région de Saint-Chrysostome et de Lachine (sud)*. Ministère de l'énergie et des ressources, Direction générale de l'...
- Globensky, Y. (1987). *Géologie des Basses-Terres du Saint-Laurent: Ministère de l'Énergie et des Ressources. Direction générale de l'exploration géologique et minérale, Direction de la recherche géologique, Service de la géologie*.
- Gouvernement du Canada. (2014). <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/registre-public-especes-peril/evaluations-rapports-situations-cosepac/salamandre-sombre-montagnes/chapitre-8.html>
- Grasby, S. E., Jessop, A., Kelman, M., Ko, M., Chen, Z., Allen, D., Bell, S., Ferguson, G., Majorowicz, J., & Moore, M. (2011). Geothermal energy resource potential of Canada.
- Groschen, G. E. (2009). *Occurrence and distribution of iron, manganese, and selected trace elements in ground water in the glacial aquifer system of the Northern United States*. US Geological Survey.
- Grubbs, F. E. (1969). Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics*, 11(1), 1-21.
- Guide de traitements pour les pommiers. (2023). <https://www.cropscience.bayer.ca/~media/Bayer%20CropScience/Country-Canada-Internet/Growers%20Tools/Resources-and-Guides/French/guide-de-traitements-pour-les-pommiers.ashx>
- Halbach, K., Möder, M., Schrader, S., Liebmann, L., Schäfer, R. B., Schneeweiss, A., Schreiner, V. C., Vormeier, P., Weisner, O., & Liess, M. (2021). Small streams—large concentrations? Pesticide monitoring in small agricultural streams in Germany during dry weather and rainfall. *Water research*, 203, 117535.
- Hamers, T., Smit, M. G., Murk, A. J., & Koeman, J. H. (2001). Biological and chemical analysis of the toxic potency of pesticides in rainwater. *Chemosphere*, 45(4-5), 609-624.
- Hayes, T. B., Case, P., Chui, S., Chung, D., Haeffele, C., Haston, K., Lee, M., Mai, V. P., Marjuoa, Y., & Parker, J. (2006). Pesticide mixtures, endocrine disruption, and amphibian declines: are we underestimating the impact? *Environmental health perspectives*, 114(Suppl 1), 40-50.
- Hayes, T. B., Collins, A., Lee, M., Mendoza, M., Noriega, N., Stuart, A. A., & Vonk, A. (2002). Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(8), 5476-5480.
- Hersi, O. S., & Lavoie, D. (2000). *Lithostratigraphic revision of the Upper Cambrian Cairnside Formation, upper Potsdam Group, southwestern Quebec*. Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada.
- Introduction to Gene Expression. (2010). <https://www.thermofisher.com/content/dam/LifeTech/migration/en/filelibrary/nucleic-acid-amplification-expression-profiling/pdfs.par.34366.file.dat/introduction%20to%20gene%20expression.pdf>
- IRDA. (2024). *Guide de PFI*. <https://reseaupommier.irda.qc.ca/?p=5718>
- Kerby, J. L., & Storfer, A. (2009). Combined effects of atrazine and chlorpyrifos on susceptibility of the tiger salamander to *Ambystoma tigrinum* virus. *EcoHealth*, 6(1), 91-98.
- Khatri, N., Tyagi, S., & Rawtani, D. (2017). Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 19, 291-304.
- Kouassi, A. M., Mamadou, A., Ahoussi, K. E., & Biemi, J. (2013). Simulation de la conductivité électrique des eaux souterraines en relation avec leurs propriétés géologiques: cas de la Côte d'Ivoire. *Revue Ivoirienne des Sciences et Technologie*, 21, 138-166.

- L'aluminium dans l'eau potable : Document technique pour consultation.* (2021). <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/programmes/consultation-aluminium-eau-potable/document.html#1.1>
- Lajmanovich, R. C., Sandoval, M., & Peltzer, P. M. (2003). Induction of mortality and malformation in *Scinax nasicus* tadpoles exposed to glyphosate formulations. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 70(3), 0612-0618.
- Larocque, M. (2007). Travaux réalisés au cours de l'été 2007 en vue de la mise en place d'un protocole de suivi de la salamandre sombre des montagnes au Mont Covey Hill.
- LaSalle, P. (1985a). *Géologie des sédiments meubles de la région de Lacolle-Saint Chrysastome, rapport préliminaire*. Bibliothèque nationale du Québec.
- LaSalle, P. (1985b). *Stratigraphie du Quaternaire du Québec: une revue*. Énergie et ressources, Direction de la recherche géologique.
- Lavoie, D., & Asselin, E. (2004). A new stratigraphic framework for the Gaspé Belt in southern Quebec: implications for the pre-Adian Appalachians of eastern Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 41(5), 507-525.
- Le Réseau de surveillance volontaire des lacs.* (2024). <https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/rsvl/methodes.htm>
- Leblanc, Y., Légaré, G., Lacasse, K., Parent, M., & Campeau, S. (2013). Caractérisation hydrogéologique du sud-ouest de la Mauricie. *Rapport déposé au ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs dans le cadre du Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines du Québec* Département des sciences de l'environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, 134.
- Leroy, P., Schock, M., Wagner, I., & Holtschulte, H. (1996). Cement-based materials. *Internal Corrosion of Water Distribution Systems*, 313-388.
- Liljestrand, H. M. (1985). Average rainwater pH, concepts of atmospheric acidity, and buffering in open systems. *Atmospheric Environment* (1967), 19(3), 487-499.
- Linhart, C., Niedrist, G. H., Nagler, M., Nagrani, R., Temml, V., Bardelli, T., Wilhalm, T., Riedl, A., Zaller, J. G., Clausing, P., & Hertoge, K. (2019). Pesticide contamination and associated risk factors at public playgrounds near intensively managed apple and wine orchards. *Environmental Sciences Europe*, 31(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0206-0>
- Linhart, C., Panzacchi, S., Belpoggi, F., Clausing, P., Zaller, J. G., & Hertoge, K. (2021). Year-round pesticide contamination of public sites near intensively managed agricultural areas in South Tyrol. *Environmental Sciences Europe*, 33, 1-12.
- Loewy, R., Carvajal, L., Novelli, M., & Pechen de D'Angelo, A. (2003). Effect of pesticide use in fruit production orchards on shallow ground water. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 38(3), 317-325.
- Mahugija, J. A. M., Henkelmann, B., & Schramm, K.-W. (2015). Levels and patterns of organochlorine pesticides and their degradation products in rainwater in Kibaha Coast Region, Tanzania. *Chemosphere*, 118, 12-19.
- MAPAQ. (2011). <https://www.agrireseau.net/agroenvironnement/documents/bsp06-01.pdf>
- Martin, J. (2008). UNE APPROCHE INTÉGRÉE ET ÉCOSYSTÉMIQUE DE LA GESTION NORMATIVE DES RISQUES SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTÉ, LIÉS À L'UTILISATION DE PESTICIDES EN AGRICULTURE: LE CAS DE LA POMICULTURE AU QUÉBEC.
- McClintock, P., & Stewart, D. (1965). Pleistocene geology of the St-Lawrence lowland. *New York State Museum and Science Service, Bulletin*, 394, 152.
- MELCCFP. (2021). <https://www3.mffp.gouv.qc.ca/faune/especes/menacees>
- MELCCFP. (2024). *Bilan des ventes de pesticides au Québec Année 2022*.

- Metts, B. S., Hopkins, W. A., & Nestor, J. P. (2005). Interaction of an insecticide with larval density in pond - breeding salamanders (*Ambystoma*). *Freshwater Biology*, 50(4), 685-696.
- MINQuébec. (2024). Québec.ca. <https://www.quebec.ca/agriculture-environnement-et-ressources-naturelles/protection-de-lenvironnement/pesticides/savoir-pesticides>
- Nastev, M., & Lamontagne, C. (2010). Survol hydrogéologique de l'aquifère transfrontalier du bassin versant de la rivière Châteauguay, Canada-États Unis. *Canadian Water Resources Journal*, 35(4), 359-376.
- Nastev, M., Lamontagne, C., Tremblay, T., Lavoie, D., Hardy, F., Lamothe, L., Croteau, A., Blanchette, D., Lavigne, M., & Roy, N. (2004). Hydrogeological overview of the transboundary aquifers in the Châteauguay River Basin, Canada-United States. Proceedings, 57th Canadian Geotechnical Conference and 5th Joint CGS/IAH Conference,
- Nastev, M., Morin, R., Godin, R., & Rouleau, A. (2008). Developing conceptual hydrogeological model for Potsdam sandstones in southwestern Quebec, Canada. *Hydrogeology Journal*, 16, 373-388.
- Ochir, D., Lee, Y., Shin, J., Kim, S., Kwak, J., & Chon, K. (2021). Oxidative treatments of pesticides in rainwater runoff by HOCl, O₃, and O₃/H₂O₂: Effects of pH, humic acids and inorganic matters. *Separations*, 8(7), 101.
- Ormslow. (2024). https://climat.meteo.gc.ca/climate_data/daily_data_f.html?hlyRange=%7C&dlyRange=1962-11-01%7C2024-02-29&mlyRange=1962-01-01%7C2018-02-01&StationID=5429&Prov=QC&urlExtension=f.html&searchType=stnProx&optLimit=yearRange&StartYear=2021&EndYear=2022&selRowPe
- Orton, F., Carr, J. A., & Handy, R. D. (2006). Effects of nitrate and atrazine on larval development and sexual differentiation in the northern leopard frog *Rana pipiens*. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 25(1), 65-71.
- Pellerin, S., Larocque, M., Lavoie, M., Géographie, D., & Charles-De Koninck, P. (2007). Rôle hydrologique et écologique régional de la tourbière de Covey Hill. *Fondation eJLB, Québec*.
- POMMES : VARIÉTÉS, SAISON DE CUEILLETTE ET PARTICULARITÉS. (2024). https://www.sepaq.com/pq/msb/annexes/cueillette_pommes.dot?language_id=2
- Québec, G. (2001). *Les tourbières du Québec: nature et répartition*. Ministère des ressources naturelles.
- Québec, G. d. (2024). *Agriculture, environnement et ressources naturelles*. <https://www.quebec.ca/agriculture-environnement-et-ressources-naturelles/agriculture/agriculture-biologique>
- Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada - Tableaux sommaires*. (2024). <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/sante-environnement-milieu-travail/rapports-publications/qualite-eau/recommandations-qualite-eau-potable-canada-tableau-sommaire.html>
- Richards, R. P., Kramer, J. W., Baker, D. B., & Krieger, K. A. (1987). Pesticides in rainwater in the northeastern United States. *Nature*, 327(6118), 129-131.
- Rigueto, C. V. T., Nazari, M. T., De Souza, C. F., Cadore, J. S., Brião, V. B., & Piccin, J. S. (2020). Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: an overview of opportunities and challenges. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101231.
- Rohr, J. R., Elskus, A. A., Shepherd, B. S., Crowley, P. H., McCarthy, T. M., Niedzwiecki, J. H., Sager, T., Sih, A., & Palmer, B. D. (2003). Lethal and sublethal effects of atrazine, carbaryl, endosulfan, and octylphenol on the streamside salamander (*Ambystoma barbouri*). *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 22(10), 2385-2392.
- RQES. (2016). *Géochimie de l'eau souterraine*. <https://rqes.ca/geochimie-de-leau-souterraine/>
- SAGE. (2024). *SAGE Pesticides*. <https://www.sagepesticides.qc.ca/>

- Samson - Brais, É., Lucotte, M., Moingt, M., Tremblay, G., & Paquet, S. (2022). Glyphosate and aminomethylphosphonic acid contents in field crops soils under various weed management practices. *Agrosystems, Geosciences & Environment*, 5(3), e20273.
- Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., & Millet, M. (2006). Analysis of trace levels of pesticides in rainwater using SPME and GC–tandem mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 384, 475-487.
- Schulz, R. (2001). Rainfall-induced sediment and pesticide input from orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa: importance of a single event. *Water research*, 35(8), 1869-1876.
- Simler, R. (2024). *Licence Science de la Terre et de l'Eau*. <https://terre-et-eau.univ-avignon.fr/equipements-de-terrain-et-de-laboratoire/logiciels/>
- Smith, G. R., & Burgett, A. A. (2005). Effects of three organic wastewater contaminants on American toad, *Bufo americanus*, tadpoles. *Ecotoxicology*, 14, 477-482.
- Sparling, D. W., Bickham, J., Cowman, D., Fellers, G. M., Lacher, T., Matson, C. W., & McConnell, L. (2015). In situ effects of pesticides on amphibians in the Sierra Nevada. *Ecotoxicology*, 24(2), 262-278.
- Summaries of EU Legislation*. (2016). <https://eur-lex.europa.eu/FR/legal-content/glossary/precautionary-principle.html#:~:text=Le%20principe%20de%20pr%C3%A9caution%20est,ne%20devrait%20pas%20%C3%AAtre%20poursuivie.>
- Tanguy, A., & Gourdain, P. (2011). Guide méthodologique pour les inventaires faunistiques des espèces métropolitaines terrestres (volet 2)—Atlas de la Biodiversité dans les Communes (ABC). *Muséum National d'Histoire Naturelle, Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement*.
- Tremblay, T. (2008). Hydrostratigraphie et géologie du quaternaire dans le bassin-versant de la rivière Châteauguay, Québec.
- Wang, J., Li, A., Wang, Q., Zhou, Y., Fu, L., & Li, Y. (2010). Assessment of the manganese content of the drinking water source in Yancheng, China. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 259-265.
- Zhou, M., Wu, S., Zhang, Z., Aihemaiti, Y., Yang, L., Shao, Y., Chen, Z., Jiang, Y., Jin, C., & Zheng, G. (2022). Dilution or enrichment: the effects of flood on pollutants in urban rivers. *Environmental Sciences Europe*, 34(1), 61.

ANNEXE A : Normes Québécoises pour l'eau souterraine et de surface

Norme Anion en mg/l

Anion	CPC	VAFé	CVAA	CVAC	CFTP	CMA	OE
Fluorure	1,5	$e^{[0,1776 (\ln \text{dureté}) + 8,8927]} / 1000$	$e^{[0,1776 (\ln \text{dureté}) + 8,1995]} / 1000$	1,5	-	1,5	-
Chlorure	250	640	320	120	-	-	250
Nitrite	1	-	0,06	0,02	-	1	-
Bromure	-	-	-	-	-	-	-
Nitrate (mg N/L)	10	124	-	3	-	45	-
Phosphate	-	-	0,03	-	0,03	-	-
Sulfate	500	-	500	500	-	-	500

Norme cation mg/l

Métaux et métalloïdes	CPC	VAFé	CVAA	CVAC	CFTP	CMA	VOR	OE
Ag	0,1	0,0017	0,00084	0,0001	-	0,1	-	-
Al	0,1	0,48 à 5	0,24 à 2,5	0,14 à 0,73	-	2,9	0,1	-
B	0,2	55	28	5	-	5	-	-
Ba	1	1,5	0,73	0,25	-	2	-	-
Bi	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	0,005	0,0025	0,0013	0,00019	-	0,007	-	-
Co	-	0,74	0,37	0,1	-	-	-	-
Cr	0,05	2,4	1,2	0,057	-	0,05	-	-
Cu	1	0,017	0,0087	0,006	-	2	-	1

<i>Fe</i>	0,3	6,9	3,4	1,3	-	-	-	0,3
<i>Ga</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>In</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>K</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Li</i>	0,72	1,8	0,91	0,44	-	-	-	-
<i>Mg</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Mn</i>	0,05	5,3	2,7	1,2	-	0,12	-	0,02
<i>Na</i>	200	-	-	-	-	-	-	200
<i>Ni</i>	0,07	0,61	0,3	0,034	-	0,07	-	-
<i>Pb</i>	0,01	0,085	0,043	0,0017	-	0,005	-	-
<i>Sr</i>	4	81	40	21	-	7	-	-
<i>Tl</i>	0,00024	0,0094	0,047	0,0072	-	-	-	-
<i>Zn</i>	5	0,16	0,078	0,078	-	-	-	5

Norme matière active ng/l

<i>Composé</i>	<i>CPC</i>	<i>CPC*</i>	<i>VAFE</i>	<i>CVAA</i>	<i>CVAC</i>	<i>CFTP</i>	<i>CMA</i>
<i>Atrazine</i>	5000	8600000	100000	50000	1800	-	5000
<i>Boscalid</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Chlorantraniliprole</i>	-	-	1100	560	100	-	-
<i>Cyantraniliprole</i>	-	-	3900	2000	420	-	-
<i>Diazinon</i>	20000	37000	130	64	4	-	20000
<i>Metolachlor</i>	50000	34000	210000	110000	7800	-	50000
<i>Pyrimethanil</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Simazine</i>	10000	4000000	310000	160000	10000	-	10000
<i>Glyphosate</i>	280000	-	2,7 ^{e7}	-	800000	-	-

* Sur animaux aquatiques seulement

ANNEXE B : Questionnaire soumis aux particuliers

Nom de l'entreprise :

Adresse :

Personnes-ressources :

Coordonnées :

Date :

Questions liées à l'historique de l'exploitation

Exploitation en général :

Depuis quand l'exploitation existe-t-elle ? A-t-elle toujours été en pomiculture ? Quel est son historique ?

Parcelle échantillonnée en particulier :

Depuis quand la parcelle est-elle exploitée en pomiculture ?

Était-elle cultivée avant ? Si oui, avec quelle culture ?

Y a-t-il eu des changements de pratique majeure ces dernières années ? (par exemple, passage en biologique ou en production fruitière intégrée, et donc arrêt de l'utilisation de certains pesticides, arrachage des pommiers existants et replantage d'une autre variété de pommiers)

Quel type de sol se trouve dans les parcelles agricoles ? Y a-t-il des analyses agronomiques de sol disponibles que l'on pourrait utiliser ?

Quelle variété de pommiers exploitez-vous ?

Avez-vous des problématique(s) récurrente(s) de pestes (insectes ravageurs, champignons...) ?

Questions liées à l'épandage de pesticides

Est-il possible d'avoir accès au registre d'épandage pour la/les parcelle(s) échantillonnée(s) :

Type de produit (herbicide, insecticide, etc)	Nom du produit/ingrédient actif	Quantité utilisée	Nombre d'épandage	Date(s) d'épandage

Pour 2021 et les années précédentes :

Utilisez-vous du glyphosate ? Si oui, ponctuellement ou régulièrement (tous les ans par exemple) ?
Sur toute la parcelle ou seulement à des endroits ciblés ?

Questions liées à la consommation d'eau

Est-ce que l'irrigation est utilisée sur l'exploitation? L'a-t-elle été dans le passé ?

Si oui, est-ce que l'irrigation provient de l'eau souterraine?

Le puits est-il utilisé uniquement pour l'irrigation? Connaissez-vous la capacité maximale de la pompe?

Quelle technique d'irrigation est utilisée?

Pouvez-vous quantifier 1) les volumes d'eau utilisés par année et 2) la fréquence de l'irrigation?

Avez-vous l'historique de l'irrigation des dernières années?

Questions liées aux pratiques agroenvironnementales

Est-ce que des pratiques agroenvironnementales ont déjà été mises en place (ex. : haie brise-vent, bande riveraine, etc.)? Si oui, lesquelles et en quelle année? Ont-elles fait l'objet de subventions?

ANNEXE C : Limite de détection et quantification des composés chimiques

Limites de détection et quantification des cations		
Élément	LD (mg/l)	LQ (mg/l)
Ag	0,01	0,03
Al	0,01	0,05
B	0,08	0,20
Ba	ND	ND
Bi	0,07	0,26
Ca	0,04	0,07
Cd	ND	ND
Co	ND	ND
Cr	ND	ND
Cu	0,01	0,03
Fe	0,01	0,03
Ga	0,03	0,08
In	0,08	0,28
K	0,18	0,44
Li	ND	0,02
Mg	ND	ND
Mn	ND	ND
Na	0,04	0,07
Ni	0,01	0,03
Pb	0,03	0,11
Sr	ND	ND
Tl	0,05	0,17
Zn	0,01	0,03

Limites de détection et quantification des anions		
Élément	LD (mg/l)	LQ (mg/l)
Br ⁻	0,048	0,101
Cl ⁻	0,022	0,072
F ⁻	0,013	0,044
NO ₃ ⁻	0,04	0,083
NO ₂ ⁻	0,031	0,065
PO ₄ ³⁻	0,092	0,191
SO ₄ ²⁻	0,065	0,12
https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Technical-Notes/tn-72778-ic-inorganic-anions-drinking-water-tn72778-en.pdf		

Limites de détection et quantification des pesticides et produits de soins personnels pour les matrices aqueuses					
Élément	LD (ng/l)	LQ (ng/l)	Élément	LD (ng/l)	LQ (ng/l)
1-Naphtol	0,26	0,64	Imazethapyre	0,44	1,25
Acétaminophène	0,36	1,24	Imidaclopride	0,22	0,6
Acétamipride	0,37	0,91	Indométacine	0,56	1,41
Aldicarbe-sulfone	0,77	1,97	Isoproturon	1	2,26
Aldicarbe-sulfoxide	0,2	0,88	Ifosfamid	1,12	3,24
Aldicarbe	0,4	1,39	Iprodione	0,35	1,23
Aténolol	0,49	2,41	Kétoprofène	0,37	0,89
Atrazine	0,19	0,94	Krésoxim-méthyl	0,17	0,61
Azinphos-méthyl	0,43	1,19	Linuron	0,89	2,36
Bendiocarbe	0,65	1,88	Malathion	0,75	2,51
Bentazone	0,48	0,98	Mefenamic acid	1,28	2,58
Bézafibrate	0,61	1,97	Methibenzuron	0,16	0,75
Boscalid	0,19	0,91	Métobromuron	0,36	0,79
Caféine	0,46	1,43	S-Métolachlore	0,79	2,28
Carbamazépine	0,49	1,35	Métoxuron	0,28	0,62
Carbaryl	1,05	2,44	Monolinuron	0,31	0,68
Carbendazime	0,23	0,68	Naproxen	0,26	0,94
Carbofuran	0,25	0,64	Nitenpyram	0,21	1,15
Chlorantraniliprole*	0,47	0,96	O-Ométhoate	0,7	2,14
Chlorfenvinphos	0,26	0,63	Ofloxacine	0,29	0,74
Chlortoluron	0,36	0,86	Parathion	0,58	1,92
Chlorpyrifos	0,13	0,48	Pendiméthaline	0,26	0,74
Ciprofloxacine	0,13	0,48	Piperonyl butoxide	0,21	0,54
Clothianidine	0,46	1,52	Perméthrine	0,31	0,74
Coumaphos	0,26	0,6	Phosmet	0,38	0,93
Cyanazine	0,55	1,23	Pyraclostrobine	0,33	0,89
Cyantraniliprole*	0,51	1,13	Pyriméthanyl	0,65	1,46
Cyclophosphamide	0,37	1	Sebutylazine	0,27	0,58
Diazinon	0,43	1,11	Simazine	0,35	0,88
Diméthoate	0,22	0,59	Spinosad	0,28	0,83
Dinotefuran	0,52	1,11	Terbutylazine	0,27	0,71
Diuron	0,47	0,95	Thiabendazole	0,21	0,56
Fénofibrate	0,1	0,92	Thiaclopride	0,23	0,51
Fludioxonil	0,72	2,21	Thiaméthoxame	0,35	0,95
Hexazinone	0,27	0,65	Trifloxystrobine	0,35	0,79
Ibuprofène	0,69	2,7	Triméthoprim	0,12	1,07

* Ajout de ces composés en 2022

Limites de détection et quantification des pesticides et produits de soins personnels pour les matrices solides					
Élément	LD (ng/l)	LQ (ng/l)	Élément	LD (ng/l)	LQ (ng/l)
1-Naphtol	0,29	0,94	Imazethapyre	0,16	0,54
Acétaminophène	0,64	1,21	Imidaclopride	1,04	2,12
Acétamipride	0,25	0,96	Indométacine	0,12	0,84
Aldicarbe-sulfone	0,46	0,95	Isoproturon	0,37	1,23
Aldicarbe-sulfoxyde	0,54	1,98	Ifosfamid	1,25	2,95
Aldicarbe	0,63	2,08	Iprodione	0,53	1,27
Aténolol	0,96	2,12	Kétoprofène	0,63	0,88
Atrazine	0,64	1,78	Krésoxim-méthyl	0,45	1,5
Azinphos-méthyl	0,94	3,14	Linuron	0,72	0,91
Bendiocarbe	1	1,33	Malathion	0,35	1,16
Bentazone	0,85	1,1	Mefenamic acid	0,41	0,99
Bézaflibrate	0,41	0,92	Methibenzuron	1,79	2,66
Boscalid	0,58	1,95	Métobromuron	0,4	0,72
Caféine	0,25	0,82	S-Métolachlore	0,82	1,25
Carbamazépine	1,02	2,07	Métoxuron	0,25	0,84
Carbaryl	0,25	0,82	Monolinuron	0,55	0,97
Carbendazime	0,9	3,01	Naproxen	1,41	4,72
Carbofuran	0,97	1,38	Nitenpyram	0,95	3,17
Chlorantraniliprole*	0,63	1,02	O-Ométhoate	0,37	0,74
Chlorfenvinphos	0,24	0,81	Ofloxacine	0,87	2,07
Chlortoluron	0,17	0,57	Parathion	0,78	1,14
Chlorpyrifos	0,16	0,52	Pendiméthaline	0,59	1,95
Ciprofloxacine	0,23	0,85	Piperonyl butoxyde	0,58	0,93
Clothianidine	0,22	0,72	Perméthrine	0,43	1,17
Coumaphos	0,13	0,42	Phosmet	0,78	1,52
Cyanazine	0,41	0,92	Pyraclostrobine	0,65	2,18
Cyantraniliprole*	0,86	1,56	Pyriméthanil	0,94	3,12
Cyclophosphamide	0,18	0,61	Sebuthylazine	0,45	0,88
Diazinon	0,14	0,47	Simazine	0,13	2,8
Diméthoate	0,34	0,73	Spinosad	0,23	0,76
Dinotefuran	0,15	0,78	Terbuthylazine	0,14	0,46
Diuron	0,24	0,87	Thiabendazole	0,64	2,15
Fénofibrate	0,13	0,43	Thiaclopride	0,95	1,03
Fludioxonil	0,25	0,82	Thiaméthoxame	0,32	0,66
Hexazinone	0,91	1,3	Trifloxystrobine	0,59	0,92
Ibuprofène	0,49	1,64	Triméthoprim	1,15	1,59

* Ajout de ces composés en 2022

Limites de détection et quantification du glyphosate, glufosinate et AMPA pour les eaux et les sols		
Eau	LD (µg/l)	
Glyphosate	0,04	
AMPA	0,05	
Glufosinate	0,05	
Sol	LD (µg/g)	LQ (µg/g)
Glyphosate	0,03	0,09
AMPA	0,02	0,05

ANNEXE D : Protocole d'analyse de l'alcalinité

1.1 Appareillage

Les appareils nécessaires à la titration d'un échantillon sont les suivants :

- Agitateur magnétique + barreau aimanté
- Sonde pH
- Balance digitale précise au 0,001 g et de capacité de 100 g
- Pipette de type Eppendorf de 10 à 100 µl et de 1 à 10 µl ou 2 à 20 µl
- Bécher, eau MilliQ, etc.
- La liste des produits chimiques nécessaires est au début de la section suivante

1.2 Réactifs et étalons

La sonde pH doit être calibrée à chaque début de journée de laboratoire à l'aide de 3 solutions standard à pH défini.

L'acide utilisé est de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à différentes concentrations (0,05 N, 0,1 N et 0,25 N). L'acide est donc préparé en laboratoire et doit être titré afin de vérifier sa concentration exacte puisque la concentration pure de l'acide concentré est plus ou moins juste.

LORS DE LA PRÉPARATION DES DIFFÉRENTES SOLUTIONS ET DES TITRAGES, LES MANCHES LONGUES, PANTALONS, SOULIER FERMER, SARRAU, GANT ET LUNETTE DE

Listes des produits chimiques nécessaires

- Acide sulfurique concentré à 98%
- Carbonate de sodium
- Poudre colorimétrique (au besoin)

Préparation de l'acide sulfurique (1L)

- Mettre une petite quantité d'acide sulfurique concentré dans un bécher de 50 ml
- Remplir un ballon jaugé de 1 L au $\frac{3}{4}$ d'eau milliQ

- Ajouté 1,39 ml d'acide sulfurique pour une concentration à 0,05 N, 2,78 ml pour une concentration à 0,1 N et 6,94 ml pour une concentration à 0,25 N. ***Changer les volumes si l'acide sulfurique n'est pas concentré à 98%**
- Mettre le bouchon et agiter délicatement en renversant le ballon jaugé à l'envers et à l'endroit.
- Remplir jusqu'à la jauge avec de l'eau milliQ et agiter une deuxième fois.

* Entreposer dans des contenants en verre hermétique à température ambiante.

Préparation de la solution standard de calibration (1 L)

- Sécher 1 g de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 155 +/- 5°C pendant 2h
- Laisser refroidir jusqu'à température pièce dans un dessiccateur
- Ajouter 0,8686 g de Na_2CO_3 dans un ballon jaugé de 1 L
- Ajouter de l'eau milliQ jusqu'au 3/4, agiter, remplir jusqu'au trait de jauge, agiter une deuxième fois

*Entreposé dans un contenant en verre hermétique à température ambiante.

Titration des solutions d'acide sulfurique

- Ajouter 25 ml de la solution standard dans un bécher de 50 ml + barreau aimanté
- Titrer avec les différentes concentrations d'acide selon la méthode décrite dans la section [2.3.2 Titration](#).
- À l'aide de la méthode décrite dans la section [2.4](#), déterminer le point d'équivalence qui se situe à l'environ d'un pH de 4,5.
- Déterminer les concentrations des acides à l'aide de la formule suivante :

$$C_a = \frac{(25 \text{ ml}) \times \left(\frac{0,8686 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1,0 \text{ L}} \right) \left(\frac{1 \text{ mole Na}_2\text{CO}_3}{105,989 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} \right) \left(\frac{2 \text{ eq}}{1 \text{ mole Na}_2\text{CO}_3} \right)}{V_a} = \frac{(25 \text{ ml}) \left(0,1639 \frac{\text{eq}}{\text{L}} \right)}{V_a}$$

Où

C_a est la concentration de l'acide en eq/L

V_a est le volume d'acide sulfurique ajouté pour atteindre le point d'équivalence en ml

1.3 Protocole d'analyse

1.3.1 Préparation de l'échantillon

L'échantillon prélevé doit être dans un contenant en verre de 60 ml remplis au maximum (sans espace de tête) s'il n'est pas analysé immédiatement. Le délai recommandé est la journée même, mais s'il est bien entreposé et au frais à 5°C, l'analyse peut se faire quelques jours après (maximum 5). L'échantillon doit être filtré au 0,45 µm directement sur le terrain, avant l'analyse et l'entreposage.

1.3.2 Titration

Préparation

- Peser à l'aide d'une balance le volume d'eau approprié pour l'échantillon; 30, 40 ou 60 g* et le mettre dans un bécher de 50 ml ou 80 ml selon la quantité**
- Mettre le bécher sur la plaque magnétique et agiter
- Ajouter la sonde pH dans l'échantillon (tout en veillant à ce qu'elle soit assez immergée tout en évitant un contact avec le barreau magnétique)
- **Recommandé** : Ajouter l'indicateur de couleur si possible. Celui-ci peut aider à visualiser les étapes de la titration par la suite.
- Attendre la stabilisation du pH
- Déterminer la concentration d'acide idéal si l'alcalinité est connue, sinon attendre la partie Titration.

*Seulement lorsqu'il s'agit d'eau puisqu'il est possible d'assumer que 1g=1ml

**Voir figure 1

Titration

- Préparer une feuille Excel avec 5 colonnes : Concentration, volume ajouté, volume ajouté cumulé, volume total et pH (voir exemple en [annexe 1](#))
- Noter la valeur de départ du pH stabilisé
- **À faire pour déterminer la concentration d'acide idéal pour un échantillon inconnu** : Ajouter de l'acide 0,05 N par incrément de 0,01 ml. Si le pH ne semble pas descendre, augmenter la dose d'acide à 0,05 ml et 0,1 ml. Si le pH semble toujours stable, augmenter la concentration d'acide à 0,1 N et recommencer avec un volume de 0,01 ml. Répétez le processus et passez à l'acide 0,25 N si le pH diminue très faiblement (diminution inférieure à environ 0,1)*

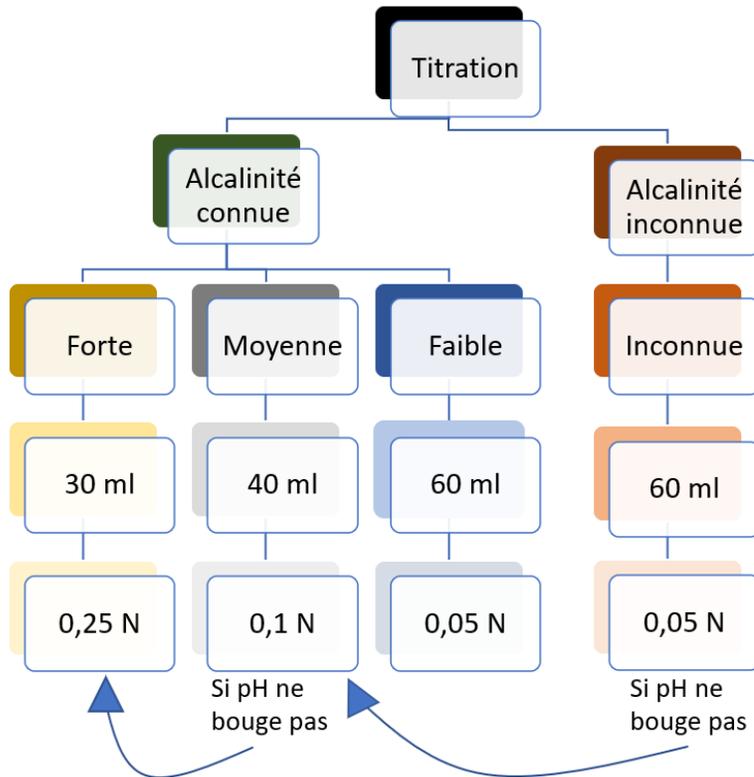
- Lorsque la concentration d'acide est déterminée, ajoutée la quantité d'acide nécessaire (par incrément de 0,01 à 0,1 ml) pour des bons de pH de 0,3 et noter cette quantité ajoutée ainsi que le pH (voir tableau 1 pour un guide complet de notation). **La concentration d'acide ne doit plus changer!**
- Arrivez environ à pH 5, faites des sauts de pH d'environ 0,1, puis à pH 4,5 des sauts de 0,05 si possible. Cela permet d'affiner la précision du point d'équivalence.
- À partir de pH 4, prendre 4 à 5 points supplémentaires jusqu'à environ 3,5 (donc des sauts de pH de 0,1)

pH	Saut de pH recommandé	Nombre de mesure
De pH 14 à 7	Noter à chaque 0,5	Minimum de 7 mesures*
De pH 7 à 5	Noter à chaque 0,3	Minimum de 5 mesures
De pH 5 à 4,4	Noter à chaque 0,1	Minimum de 4 mesures
De pH à 4,4 à 4,1	Noter à chaque 0,05	Minimum de 3 mesures
De pH 4,1 à 3,5	Noter à chaque 0,1	Minimum de 4 à 5 mesures

* Pour une eau naturelle, le pH est à l'environ de 7, donc dépend si applicable
La quantité d'acide ajouté variera pour obtenir les sauts de pH recommandé.

Le volume et la concentration de l'acide vont varier selon les échantillons. Lorsqu'un échantillon a une forte alcalinité, un volume plus petit et une concentration forte sont recommandés (et inversement). La figure 1 représente donc un résumé des cas afin de guider l'analyse. Toutefois, cela est utile lorsque l'on a une idée de l'alcalinité de l'échantillon, si l'échantillon à une alcalinité totalement inconnue, il faut alors assumer qu'il est faible (60 ml à concentration 0,05 N).

À noter que si le pH initial est déjà près du point d'épuisement du bicarbonate (4,5), considéré prendre l'acide le moins fort (0,05 N) afin de s'assurer d'avoir plusieurs donnés avant ce point.



*Lorsque l'alcalinité est inconnue, seule la concentration des acides change, l'échantillon restant le même.

1.4 Calculs et expressions des résultats

1.4.1 Graphique

- Construire le graphique avec F1 selon V_t (expliqué en section [1.4.1](#))
- Trouver le point de rupture entre les deux fonctions (près du pH 4,5)
- Refaire le graphique en séparant les deux fonctions (voir figure 2 couleur bleue et orange)*
- Faire apparaître la courbe de tendance de la deuxième partie en l'extrapolant afin de voir l'abscisse à l'origine (en orange pointillé sur la figure)
- Faire apparaître l'équation de la courbe de tendance ainsi que son coefficient de corrélation (s'assurer que la courbe de tendance sélectionnée est linéaire sur Excel)

* Si en début de titrage il y a eu variation de concentration d'acide, omettre ces données et prendre seulement à partir de la concentration choisie pour le reste du titrage.

1.4.2 Calcul

- À l'aide de l'équation de la courbe de tendance trouver la valeur de l'abscisse à l'origine (x quand y =0)
- Calculer l'alcalinité en meq/L à l'aide de la formule suivante

$$Alk \left(\frac{meq}{L} \right) = \frac{1000(B)(C_a)(CF)}{V_s}$$

Où

B = Volume d'acide à l'abscisse à l'origine en ml (voir étape précédente)

C_a = Concentration de l'acide en $\frac{meq}{ml}$ ou N

CF = Facteur de correction = 1,01

V_s = Volume initial de l'échantillon en ml

ANNEXE E : Protocole de la mise en solution dans l'eau

Protocole de la mise en solution dans l'eau

Procédure

- Peser 10 g de poudre du matériau broyé fin et sec dans un flacon de 250 mL (sinon sécher votre échantillon à l'étuve jusqu'à stabilisation du poids) ;
- Ajouter 200 mL d'eau bi distillée ou MilliQ ;
- Agiter 2 heures sur le culbuteur ;
- Filtrer le contenu du flacon sur un filtre membrane de 0,45 µm ;
- Rincer le filtre et mesurer la quantité d'eau utilisée pour rincer (c'est important pour évaluer la concentration en métaux lors de l'analyse).
- Exemple : 200 mL d'eau + 5 mL rinçage = 205 mL volume total.
- Mesurer le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et la conductivité électrique du liquide ;
- Réserver environ 100 mL pour l'analyse des métaux et acidifier à pH 2 avec quelques gouttes d'acide nitrique.

ANNEXE F : Protocole d'estimation de la teneur en matière organique

Procédure :

Matériel requis :

- Four à moufle muni d'un contrôleur de chaleur de précision $\pm 5^{\circ}\text{C}$.
- Creusets en porcelaine.
- Dessiccateur avec dessiccant.
- Balance analytique.
- Étuve à température contrôlée.

Manipulations :

- Peser le creuset.
- Peser 2 g d'échantillon séché à 105°C dont la granulométrie est < 2 mm dans le creuset.
- Placer le creuset au four à moufle. Monter la température à 375°C et garder à cette température le four durant 1 heure.
- Monter la température du four jusqu'à 600°C et maintenir 6 heures.
- Couper le thermostat et attendre que le four refroidisse porte fermée jusqu'à environ $250^{\circ}\text{C}/200^{\circ}\text{C}$.
- Sortir le creuset du four et le placer immédiatement dans le dessiccateur.
- Peser froid.

Notes. Utiliser les gants disponibles sous la hotte ainsi que les pinces pour manipuler les creusets.

Expression des résultats

Le calcul se fait de la façon suivante : $teneur\ en\ cendres\ (\%) = \frac{a-c}{b-c} \times 100$

Avec :

a : poids final (creuset et cendres) ;

b : poids du creuset contenant l'échantillon brut ;

c : poids du creuset vide.

D'où :

$$\text{Perte au feu (\%)} = 100 - \text{teneur en cendres}$$

ANNEXE G : Préparations les échantillons d'eau et de sols pour les analyses de pesticide et PPSP à l'Université Sherbrooke

1.1 Préparation des échantillons :

Les échantillons d'eaux : sont extraits par extraction en phase solide (SPE) sur cartouche HLB/C18. Les échantillons sont ensuite élués avec du méthanol et évaporé à l'aide d'un speedVac. Le résidu sec est reconstitué dans une solution de H₂O/MeOH + 0.2 % acide formique. Les échantillons sont tous filtrer sur filtre seringue à 0.2µm PTFE et analysé par LC-MS/MS.

Les échantillons de sols : 1 g d'échantillon a été transféré dans un tube Falcon de 50 ml. 1 ml d'eau acide (1% (v/v) d'acide formique) a été ajouté et les échantillons ont été vortexés pendant 60 secondes puis 5 ml d'acétate d'éthyle (acide formique à 1%) a été ajoutés et la solution a été mélangée jusqu'à la formation d'une émulsion (~ 60 s). Ensuite, 0.4 g de sulfate de sodium anhydride, 0.1 g de chlorure de sodium et 0.4 g d'acétate d'ammonium ont été ajoutés à la solution et immédiatement vortexé (60 secondes). Les échantillons sont ensuite centrifugés à 4300 RPM pendant 20 min à 4°C. La phase organique (couche supérieure) a été collectée et évaporée à sec. Le résidu sec a ensuite été dissous dans 1 ml d'acétonitrile à 100% (acide formique à 1% (v / v)), vortexé et soniqué pendant 30 secondes. Le mélange a été transféré dans un tube Eppendorf de 1,5 ml contenant les sels de purification (50 mg C₁₈ / 200 mg Na₂SO₄). Après homogénéisation et centrifugation, les échantillons sont évaporés à l'aide d'un speedVac puis reconstitués dans un mélange H₂O/MeOH + 0.2% acide formique. Les échantillons sont tous filtrer sur filtre seringue à 0.2µm PTFE et analysé par LC-MS/MS.

1.2 Méthode d'analyse qualitative :

Colonne : phase stationnaire : HSST3 2.1 X 100 mm, 1.8 µm

En voie A : mélange eau, 0.1% formic acid

En voie B : mélange méthanol, 0.1% formic acid

	Time (min)	Flow (mL/min)	%A	%B
1	0.00	0.4	95	5
2	0.60	0.4	95	5
3	3.00	0.4	40	60
4	9.00	0.4	0	100
5	12.5	0.4	0	100
6	13.0	0.4	95	5
7	15.0	0.4	95	5
Volume injecté		5 µL	Temps d'analyse : 15 min par échantillon	

- Mode d'ionisation : Electrospray (ES)
- Polarité : positif

ANNEXE H : Tableau des résultats pour les blancs et duplicatas des différentes analyses

Tableau des blancs pour l'analyse de pesticide non ciblé dans les eaux

<i>Temps</i>	<i>Type</i>	<i>Amitrole</i>	<i>Atrazine- desisopropyl</i>	<i>Bromuconazole</i>	<i>Carbétamide</i>	<i>Gymoxanil</i>	<i>Éthiophencarbe</i>	<i>Fénuron</i>
<i>Printemps 2022</i>	<i>Surface</i>	O	N	O	N	N	O	O
<i>Printemps 2022</i>	<i>Puit</i>	O	N	O	N	N	N	O
<i>Printemps 2022</i>	<i>Puit</i>	O	N	O	N	N	O	O
<i>Automne 2022</i>	<i>Surface</i>	O	N	O	N	N	O	N
<i>Automne 2022</i>	<i>Puit</i>	O	N	O	O	N	O	O
<i>Automne 2022</i>	<i>Puit</i>	O	N	O	N	N	O	O

Tableau des duplicatas pour l'analyse de pesticide non ciblé dans les eaux

<i>Temps</i>	<i>Type</i>	<i>Amitrole</i>	<i>Atrazine- desisopropyl</i>	<i>Bromuconazole</i>	<i>Carbétamide</i>	<i>Gymoxanil</i>	<i>Éthiophencarbe</i>	<i>Fénuron</i>
<i>Printemps 2022</i>	<i>Surface</i>	O	O	O	N	N	N	O
		O	N	O	N	N	O	O
<i>Printemps 2022</i>	<i>Puit</i>	O	N	O	O	N	N	O
		O	N	O	N	N	N	O
<i>Printemps 2022</i>	<i>Puit</i>	O	N	O	O	N	O	O
		O	N	O	N	N	O	O
<i>Automne 2022</i>	<i>Surface</i>	O	N	O	N	O	O	O
		O	N	O	N	N	O	N
<i>Automne 2022</i>	<i>Puit</i>	O	N	O	O	N	N	O
		O	N	O	O	N	O	O
<i>Automne 2022</i>	<i>Puit</i>	O	N	O	O	N	N	N
		O	N	O	N	N	O	O

Tableau des blancs pour l'analyse de pesticide ciblé dans les eaux

<i>Temps</i>	<i>Type</i>	<i>Atrazine</i>	<i>Caféine</i>	<i>Chlorantraniliprole</i>	<i>Boscalid</i>	<i>Carbamazépine</i>	<i>Simazine</i>	<i>Acétaminophène</i>	<i>Cyantraniliprole</i>
<i>Printemps 2021</i>	<i>Surface</i>	<LQ	2.45	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>Printemps 2021</i>	<i>Puit</i>	<LQ	9.70	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND
<i>Temps</i>	<i>Type</i>	<i>Atrazine</i>	<i>Caféine</i>	<i>Chlorantraniliprole</i>	<i>Diazinon</i>	<i>Metolachlor</i>	<i>Pyrimethanil</i>		
<i>Printemps 2022</i>	<i>Surface</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
<i>Printemps 2022</i>	<i>Puit</i>	ND	ND	ND	0,11	0,42	ND		
<i>Printemps 2022</i>	<i>Puit</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
<i>Automne 2022</i>	<i>Puit</i>	ND	4,74	ND	ND	ND	ND		
<i>Automne 2022</i>	<i>Surface</i>	ND	4,90	ND	0,16	ND	ND		
<i>Automne 2022</i>	<i>Puit</i>	0,12	5,55	ND	ND	1,06	ND		

Tableau des duplicatas pour l'analyse de pesticide ciblé dans les eaux

<i>Temps</i>	<i>Type</i>	<i>Atrazine</i>	<i>Caféine</i>	<i>Chlorantraniliprole</i>	<i>Boscalid</i>	<i>Carbamazépine</i>	<i>Simazine</i>	<i>Acétaminophène</i>	<i>Cytrantraniliprole</i>
<i>Printemps 2021</i>	<i>Surface</i>	2.57	2.94	<LQ	ND	ND	ND	<LQ	ND
		<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	ND
<i>Temps</i>	<i>Type</i>	<i>Atrazine</i>	<i>Caféine</i>	<i>Chlorantraniliprole</i>	<i>Diazinon</i>	<i>Metolachlor</i>	<i>Pyrimethanil</i>		
<i>Printemps 2022</i>	<i>Surface</i>	ND	21,1	ND	ND	ND	1,55		
		2,21		ND	ND	ND	0,65		
<i>Printemps 2022</i>	<i>Puit</i>	ND	19,6	ND	ND	ND	0,67		
		ND	12,0	ND	0,18	ND	ND		
<i>Printemps 2022</i>	<i>Puit</i>	ND	8,16	ND	0,18	ND	ND		
		0,32	ND	ND	0,18	ND	ND		
<i>Automne 2022</i>	<i>Surface</i>	0,50	ND	ND	ND	1,23	ND		
		ND	4,48	3,33	ND	0,84	ND		
<i>Automne 2022</i>	<i>Puit</i>	ND	21,0	ND	ND	0,27	ND		
		ND	1,71	ND	ND	ND	ND		
<i>Automne 2022</i>	<i>Puit</i>	ND	3,90	ND	ND	0,44	ND		
		ND	ND	ND	ND	0,15	ND		

ANNEXE I : Information concernant la balance ionique

Balance Ionique

La balance ionique (BI) utilisé prenait en compte 7 anions et 21 cations disponibles en annexe C ainsi que l'alcalinité représentant le bicarbonate (HCO_3^-). Le calcul se fait en calculant la somme totale des charges en meq/L des anions et des cations. La formule complète est présente ci-dessous(Kouassi et al., 2013).

Équation 1 : Balance ionique

$$BI = \frac{\sum[Cation]_{meq} - \sum[anion]_{meq}}{\sum[Cation]_{meq} + \sum[anion]_{meq}} \times 100$$

Pour cette étude un seuil de +/- 15% inclusivement a été adopté qui encadre les données acceptables. Si la différence de concentrations dépassait +/-15% exclusivement, celle-ci était considéré non acceptable. Lors de l'année 2021, comme il a déjà été mentionné dans la partie méthodologie, l'alcalinité n'as pas été analysée correctement menant à une sous-estimation de celle-ci. Cela conduit donc directement à une sous-estimation de l'ion bicarbonate. Aucune balance ionique est donc acceptée pour l'année 2021, la majorité des échantillons ont une balance ionique supérieur à 50%. La figure 1 présente le pourcentage de chacune des catégories énumérées précédemment pour l'année 2022.

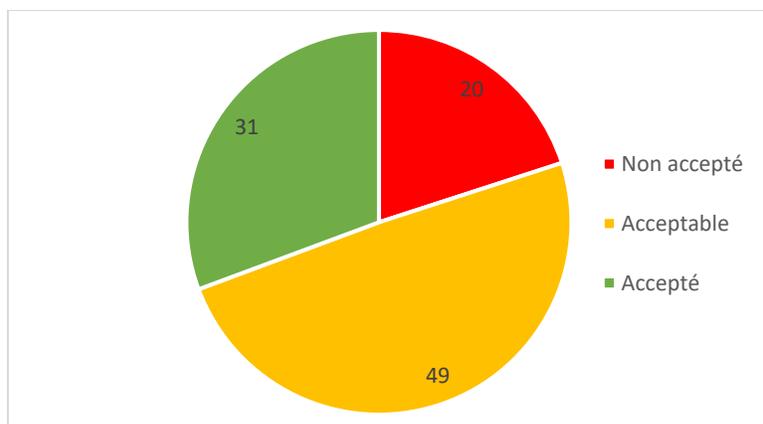
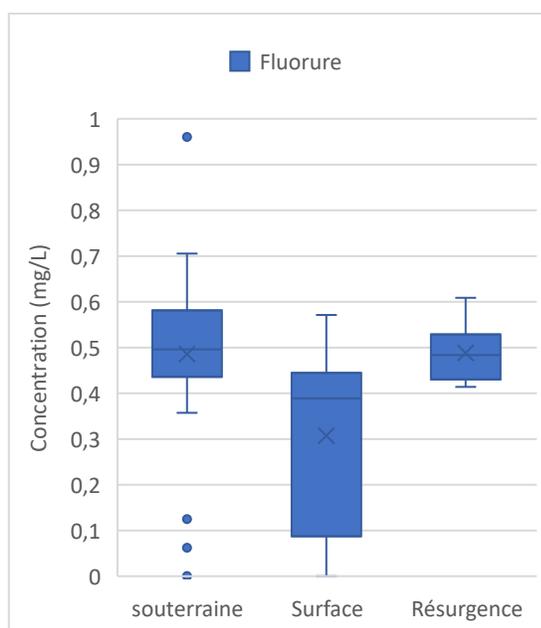
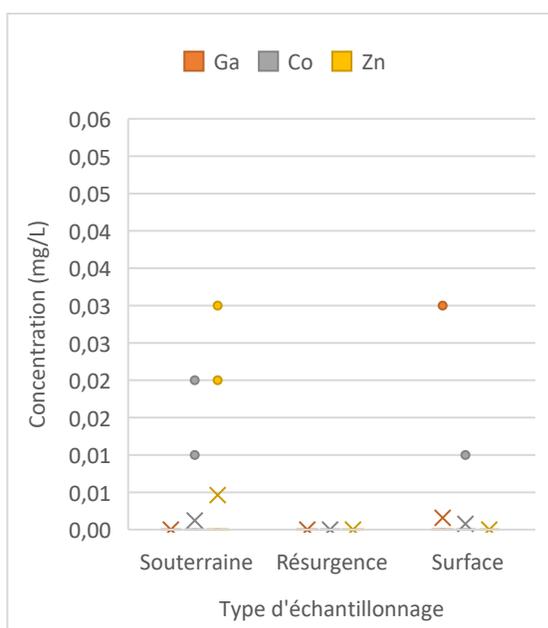
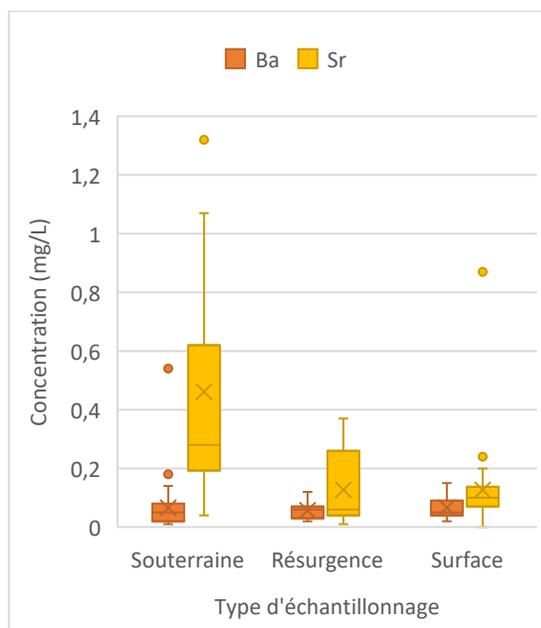
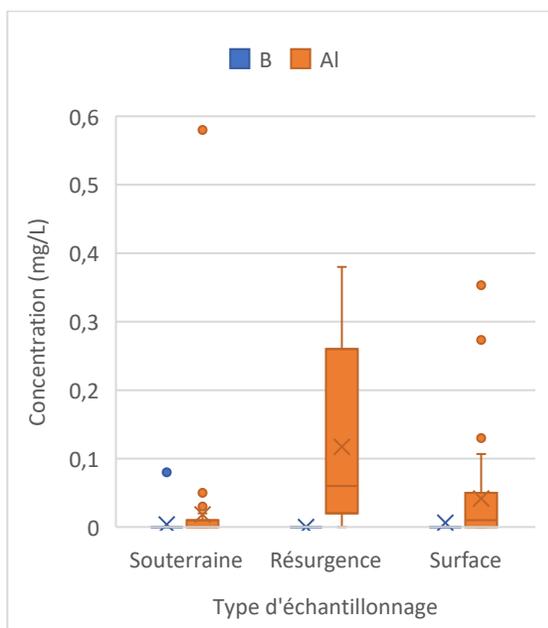


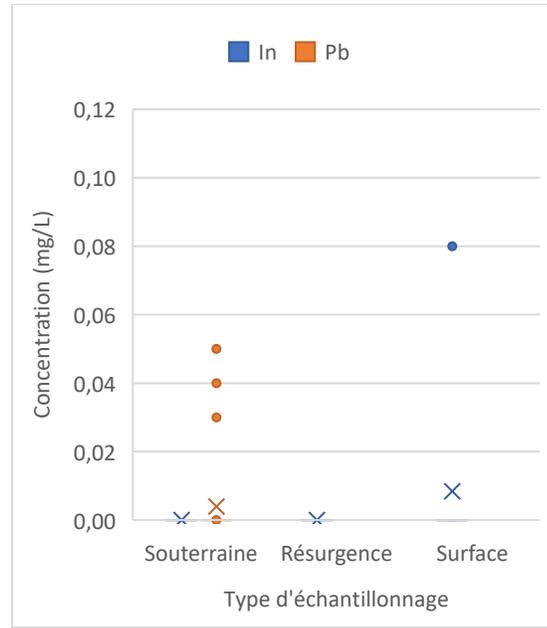
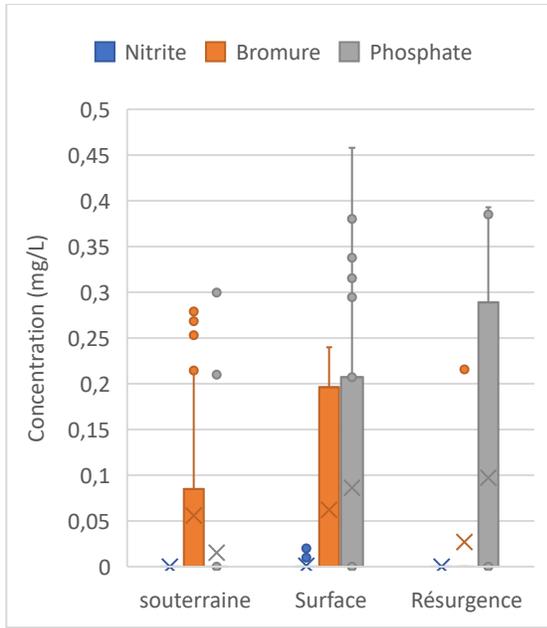
Figure 1 : Pourcentages de la classifications des balances ioniques

Sur 75 échantillons analysé en 2022, 15 ont une balance ionique supérieur à +/- 16%. Parmi ceux-ci, il y a un total de 9 lieux d'échantillonnage, il est donc arrivé à 5 reprises que la balance ionique ne soit pas bonne tant au printemps qu'en automne. Cela pourrait signifier qu'il ne s'agit donc pas d'une erreur dans la mesure des données, mais d'un manque de données (par exemple, une espèce chimique non mesurée) puisque dans la majorité de ces cas, la balance ionique est très semblable pour les deux échantillons. La tourbière ainsi que le Lac Blueberry font partie de ces lieux. Dans leurs cas, il pourrait s'agir d'une sous-estimation de l'acide carbonique puisqu'elle était très peu minéralisé et leur pH étant assez acide (entre pH 4-5) la titration devenaient difficile à effectuer puisqu'elle est déjà près du point de virage. Une seule petite erreur peut donc avoir de grosse conséquences dû au très basse concentration. Dans le cas de deux autres lieux, il s'agit de puit donc d'eau souterraine. Lors de l'échantillonnage, il ne fallait pas que l'eau soit traitée comme par un traitement au sel très récurrent dans les maisons ou l'eau est consommée. Il se peut donc que dans ces cas, même si l'on croyait avoir évité le système de filtration, cela n'a pas été le cas et expliquerait le débalancement dans les données. Dans les autres cas de débalancement, il est possible qu'il s'agisse d'erreurs de manipulation lors de l'estimation de l'alcalinité ou d'une mauvaise préservation. Sinon, les données semblent fiables puisque 80% de celle-ci ont une balance ionique acceptable ou mieux. Il y a toutefois une autre similitude commune pour les balances ioniques non acceptés, les concentrations en calcium sont relativement faibles comparées aux autres valeurs étants tous inférieurs à 12 mg/l sauf une valeur à 21 mg/l. alors que la moyenne est de 32 mg/l. Il y a toutefois quelques autres valeurs ayant une concentration similaire en calcium avec une balance ionique accepté.

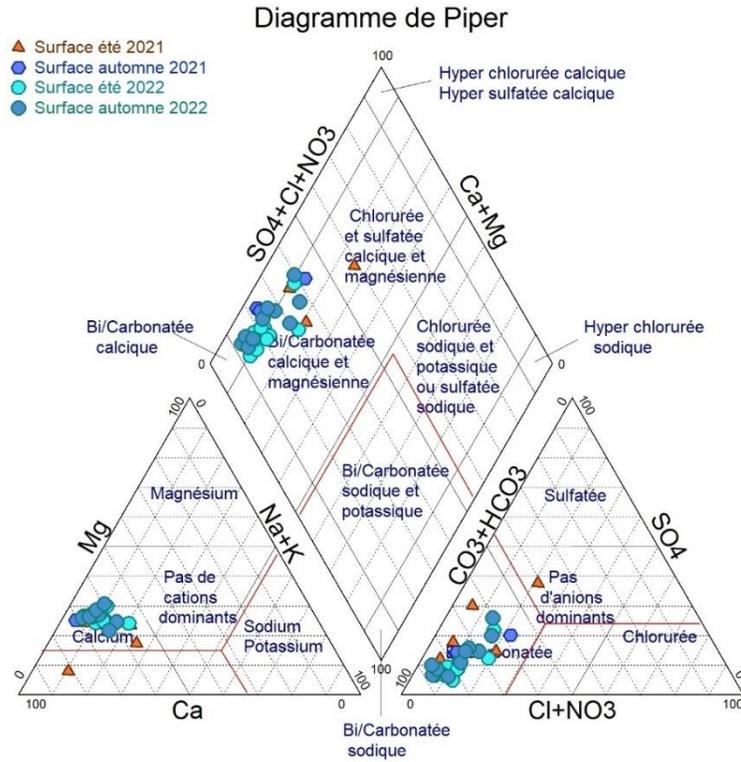
ANNEXE J : Diagrammes pour tous les autres cations analysés non présentés

Cation : Valeurs pour : Ag, Bi, Cd, Cr, Cu, Ga, Li, Ni et Ti sont toutes nulles





ANNEXE K : Diagramme de Piper pour les eaux de surface



ANNEXE L : Comparaison des résultats de cations des sols avec le bruit de fond géochimique et les critères A

<i>Lieu</i>	Sol 1 (ppm)	Sol 2 (ppm)	Sol 3 (ppm)	Sol 4 (ppm)	Sol 5 (ppm)	Sol 6 (ppm)	Sol 7 (ppm)	Sol 8 (ppm)	Sol 9 (ppm)	Sol 10 (ppm)	Sol 11 (ppm)	Sol 12 (ppm)	Sol 13 (ppm)	Sol 14 (ppm)	Sol 15 (ppm)	Sol 16 (ppm)	Sol 17 (ppm)	Critère A (2021) (ppm)	Bruit de fond (1997) (ppm)
Ag	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2	0,25							
Al	ND	0,66	0,31	0,22	0,93	0,57	0,55	0,37	0,76	0,96	0,7	1,06	0,69	0,55	0,35	0,79	1,17	-	17160
B	0,08	0,08	ND	0,08	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-
Ba	0,03	0,04	0,04	0,02	0,05	0,06	0,02	0,08	0,04	0,14	0,05	0,06	0,05	0,02	0,05	0,04	0,05	340	91,3
Bi	0,07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,26	ND	-	-								
Ca	22,43	7,17	5,12	5,31	8,27	10,11	11,23	27,94	6,11	26,85	11,58	7,99	6,82	12,29	30,63	15,07	5,83	-	-
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,5	0,32									
Co	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	25	5,6									
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	100	40,3									
Cu	ND	0,03	0,19	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	50	10,8
Fe	0,78	0,21	0,16	0,22	0,48	1,09	0,42	0,25	0,33	0,26	0,28	0,34	0,65	0,33	0,25	32,63	0,65	-	18300
Ga	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	-	-
In	ND	0,08	0,08	0,08	0,08	ND	0,08	ND	ND	ND	0,08	ND	0,08	ND	ND	ND	0,08	-	-
K	1,79	1,17	1,01	1,00	2,06	3,66	3,73	5,97	1,18	7,32	3,03	3,59	1,85	3,49	0,97	9,39	2,79	-	-
Li	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,1	-	-									
Mg	1,53	1,31	0,85	1,56	1,45	2,13	1,52	4,62	1,42	4,76	1,69	1,42	1,16	1,83	1,58	3,35	1,49	-	-
Mn	0,09	0,54	0,31	0,05	1,05	0,35	0,39	0,16	0,79	1,41	0,46	0,76	0,4	0,32	0,02	0,09	0,45	1000	184
Na	1,73	ND	ND	0,04	0,3	0,33	0,15	0,45	0,25	0,76	0,36	0,34	0,47	0,32	5,22	0,57	14,21	-	5800
Ni	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03	0,03	50	13,7						
Pb	ND	0,12	0,11	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	0,03	ND	0,03	0,11	50	7,1
Sr	0,34	0,03	0,02	0,01	0,03	0,04	0,04	0,06	0,02	0,26	0,1	0,03	0,03	0,02	0,1	0,03	0,02	-	-
Tl	0,05	ND	0,05	ND	ND	0,05	ND	0,05	ND	ND	0,05	-	-						
Zn	ND	0,07	1,21	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,08	0,03	0,04	0,03	ND	0,13	0,23	140	47,8

ANNEXE M : Tableau des résultats pour le glyphosate, glufosinate et AMPA

# Échantillon	Glyphosate ($\mu\text{g/l}$)	AMPA ($\mu\text{g/l}$)	Glufosinate ($\mu\text{g/l}$)
1	<0,04	<0,05	<0,05
2	<0,04	<0,05	<0,05
3	<0,04	<0,05	<0,05
4	<0,04	<0,05	<0,05
5	0,32	0,07	<0,05
6	<0,04	<0,05	<0,05
7	<0,04	<0,05	<0,05
8	<0,04	<0,05	<0,05
9	<0,04	0,06	<0,05
10	<0,04	<0,05	<0,05
<i>LD</i>	<i>0,04</i>	<i>0,05</i>	<i>0,05</i>