DÉPÔT ATMOSPHÉRIQUE DE SUBSTANCES TOXIQUES DANS LES GRANDS LACS: RÉSULTATS DU RMDA JUSQU'EN 2000

Pierrette Blanchard	Direction de la recherche sur la qualité de l'air, Service météorologique du Canada, Environnement Canada
Céline V. Audette	Centre expérimental de recherche atmosphérique, Service météorologique du Canada, Environnement Canada
Melissa L. Hulting	Bureau du Programme National des Grands Lacs, U.S. Environmental Protection Agency
Ilora Basu	School of Public and Environmental Affairs and Department of Chemistry, Université de l'Indiana
Kenneth A. Brice	Direction de la recherche sur la qualité de l'air, Service météorologique du Canada, Environnement Canada
C.H. Chan	Division de la santé des écosystèmes, Région de l'Ontario, Environnement Canada
Helena Dryfhout-Clark	Centre expérimental de recherche atmosphérique, Service météorologique du Canada, Environnement Canada
Frank Froude	Centre expérimental de recherche atmosphérique, Service météorologique du Canada, Environnement Canada
Ronald A. Hites	School of Public and Environmental Affairs and Department of Chemistry, Université de l'Indiana
Melanie Neilson	Division de la santé des écosystèmes, Région de l'Ontario, Environnement Canada

Dépôt atmosphérique de substances toxiques sur les Grands Lacs: Résultats du RMDA jusqu'en 2000

Publié par
Environnement Canada et la United States Environmental Protection Agency

ISBN: 0-662-37467-3
Travaux publics et services gouvernementaux Canada, numéro de catalogue:
En56-156/2000-1E
Numéro du rapport de la US EPA: 905-R-04-900

Le rapport est disponible sous forme imprimée auprès de :

Direction de la recherche sur la qualité de l'air
Environnement Canada
4905 Dufferin Street
Toronto ON
M3H 5T4
Canada

Bureau du Programme National des Grands Lacs
U.S. Environmental Protection Agency
77 West Jackson Boulevard (G17-J)
Chicago IL
60604
U.S.A.

et sous forme électronique à

http://www.msc.ec.gc.ca/IADN

www.epa.gov/glnpo/monitoring/air/iadn/iadn.html

DÉPÔT ATMOSPHÉRIQUE DE SUBSTANCES TOXIQUES DANS LES GRANDS LACS: RÉSULTATS DU RMDA JUSQU'EN 2000

Sommaire exécutif

Le Réseau de mesure des dépôts atmosphériques (RMDA) a été initié en 1990 pour mesurer les concentrations atmosphériques de polluants toxiques rémanents dans le bassin des Grands Lacs. Ces mesures ont été conduites à 5 stations maîtresses, une pour chacun des Grands Lacs, ainsi qu'à dix stations satellites. Les concentrations mesurées combinées aux paramètres physiques ont constitué la base des estimations des charges produites par le RMDA à tous les deux ans. Ce rapport présente les résultats des estimations des charges pour les années 1999-2000.

Dans les calculs du RMDA, les processus du dépôt humide via la précipitation, du dépôt sec des particules et de l'absorption gazeuse à l'interface de l'eau sont pris en considération. La volatilisation hors des lacs est aussi importante et elle est estimée en utilisant les concentrations aqueuses mesurées dans le cadre d'autres projets de contrôle ou de recherche pour certains composés. Les calculs dans ce rapport s'appuient sur des rapports antérieurs bien que plusieurs modifications aient été apportées. Ces estimations sont maintenant calculées sur une base mensuelle plutôt que saisonnière. Les taux de précipitation et les vitesses de vent impliqués dans les calculs sont des valeurs panlacustres au lieu de mesures effectuées à une station. Plusieurs constantes de la Loi de Henry ont été mises à jour. Étant donné ces améliorations, les estimations des charges des années antérieures ont été recalculées en utilisant le nouveau modèle. L'utilisation des taux de précipitation et des vitesses de vent panlacustres a modifié la magnitude des estimations des charges sur une base annuelle de 25% pour le dépôt humide, et d'un facteur de deux ou moins pour l'absorption gazeuse.

Pour tous les lacs, les estimations des charges des pesticides organochlorés prohibés, tel que l'a-hexachlorocyclohexane, continuent à baisser. Pour plusieurs pesticides organochlorés, incluant les chlordanes et le p'p'-DDT, les estimations des charges sont relativement faibles, avec des flux souvent inférieurs à 2 ng/m^2/j. La dieldrine se volatilise hors des lacs, alors que l'hexachlorure de benzène se dépose sur le lac Supérieur mais se volatilise hors des lacs Michigan et Érié. Les pesticides en usage courant tels que l'γ-hexachlorocyclohexane et l'a-endosulphane se déposent encore sur les lacs en provenance de l'atmosphère et, tel que prévu, n'indiquent aucune tendance. Les calculs mensuels ont révélé une saisonnalité pour plusieurs pesticides organochlorés. Les estimations des charges de l'a-hexachlorocyclohexane présentent une forte saisonnalité, avec des maxima en été pour l'absorption et la volatilisation. Ces maxima sont probablement dus à une augmentation de la concentration atmosphérique de l'a-hexachlorocyclohexane durant la période estivale en combinaison avec une constante favorable de la loi de Henry qui dépend de la température. Les flux de l'γ-hexachlorocyclohexane (lindane) ont aussi présenté un fort comportement saisonnier lors du processus d'absorption, avec des maxima au printemps. Ceux-ci correspondent à la mise en terre des semences de canola dans les Prairies

canadiennes et au transport subséquent du lindane vers les Grands Lacs, tel que démontré par d'autres chercheurs.

Les BPCs considérés dans ce rapport (18, 44, 52, 101 et la suite-BPCs) poursuivent tous leur tendance à se volatiliser hors des lacs, tendant cependant vers l'équilibre. Étant donné que les concentrations aqueuses utilisées dans ce rapport sont semblables à celles du rapport de 1997-98, il n'est pas surprenant que la magnitude de la volatilisation soit demeurée la même au cours des récentes années avec des flux inférieurs à 50 ng/m^2/j pour la suite-BPCs. Les estimations des charges de BPCs démontrent aussi une certaine saisonnalité.

Les charges en HAPs sont demeurées constantes temporellement, ce qui va de pair avec les sources de combustion de ces substances chimiques. Le caractère semi-volatil des HAPs a mené à l'introduction des HAPs plus lourds dans les lacs via les dépôts sec et humide, alors que pour les HAPs plus légers, l'absorption est plus importante. Les estimations des charges totales de la plupart des HAPs sont comparables pour tous les lacs, alors qu'elles sont largement plus élevées pour le lac Érié. Le phénanthrène constitue une exception pour le lac Érié, alors que les flux totaux y sont de 2 à 4 fois plus élevés que pour les autres lacs. Les configurations saisonnières de dépôt sec reflètent la saisonnalité des sources et la partition des HAPs, dépendante de la température, avec des estimations plus élevées en hiver lorsque les concentrations particulaires sont prévues être plus élevées.

Les estimations des charge totales en métaux présentent des magnitudes comparables pour les lacs Ontario et Huron (les seuls lacs pour lesquels des données sur les métaux sont disponibles). Le dépôt humide est toujours plus important que le dépôt sec, et il n'existe aucune tendance temporelle. Ceci va de pair avec les sources d'émission canadiennes qui sont demeurées constantes au cours des quelques dernières années. De légères augmentations dans les estimations des charges sont observées durant les mois d'hiver.

L'influence des zones urbaines sur les estimations des charges panlacustres a été évaluée à l'aide du site satellite de Chicago, le seul site urbain en opération en 1999-2000. Les flux totaux en baisse ont été comparés entre la station maîtresse à Sleeping Bear Dunes et Chicago. Pour les pesticides, des flux comparables ont été observés, alors que les flux de BPCs et de HAPs étaient beaucoup plus importants à Chicago. L'effet urbain de Chicago a été étudié et, comme dans les précédents rapports du RDMA, un effet important pour les BPCs et les HAPs fut observé. Ceci indique l'importance critique d'inclure les données urbaines dans les estimations des charges.

Table des matières

Sommaire exécutif iii
Table des matières v
Liste des figures vi
Liste des tableaux vi

1. Introduction 1

2. Statut du RMDA 1
   2.1 Sites d'échantillonnage 1
   2.2 Substances mesurées 1
   2.3 Protocoles d'échantillonnage 3
      2.3.1 Précipitations 3
      2.3.2 Air 4
   2.4 Analyses chimiques 4

3. Calculs des charges 5
   3.1. Équation des charges 5
   3.2. Améliorations au modèle de 1999-2000 10
      3.2.1 Taux de précipitation, R_p 10
      3.2.2 Constante de la loi de Henry, H 11
      3.2.3 Vitesse de vent, U_{10} 12

4. Résultats 14
   4.1 Pesticides organochlorés: 15
      4.1.1 a-hexachlorocyclohexane 15
      4.1.2 γ-hexachlorocyclohexane (Lindane) 16
      4.1.3 Dieldrine 17
      4.1.4 Hexachlorure de benzène 18
      4.1.5 Chlordanes 18
      4.1.6 DDT et métabolites 18
      4.1.7 a-endosulphane 18
   4.2 Biphényles polychlorés, BPCs 19
   4.3 Hydrocarbures aromatiques polycycliques, HAPs 19
   4.4 Métaux traces 20
   4.5 Influence urbaine 21
   4.6 Charges des blancs 26

Remerciements 30
Références 31
R
Appendice A. Flux atmosphériques annuels (ng/m^2/j) pour 1992-2000 34
Appendice B. Débits atmosphériques annuels (kg/année) for 1992-2000 .....
Appendice C. Représentations graphiques des flux annuels pour 1992-2000 .....
Appendice D. Flux atmosphériques mensuels (ng/m^2/j) pour 1992-2000 .....

Liste des figures

Figure 1. Stations d'échantillonnage maîtresses et satellites du RMDA 2
Figure 2. Schémas des analyses pour les échantillons canadiens de précipitations 6
Figure 3. Schémas des analyses pour les échantillons canadiens d'air 7
Figure 4. Schémas des analyses pour les échantillons américains d'air et de précipitations 8
Figure 5. Ratio du taux de précipitation panlacustre à celui à la station pour toutes les années de mesure 11
Figure 6. Ratios de la vitesse de vent panlacustre aux vitesses de vent à la station pour toutes les mesures 14
Figure 7. Flux mensuels d'absorption et de volatilisation de l'a-hexachlorocyclohexane pour le lac Supérieur 16
Figure 8. Flux mensuels d'absorption et de volatilisation de l'γ-hexachlorocyclohexane pour le lac Michigan 17
Figure 9. Absorption et volatilisation pour la suite-BPCs pour le lac Érié 20
Figure 10. Dépôt sec mensuel du pyrène pour le lac Ontario 21

Liste des tableaux

Tableau 1. Liste des substances chimiques du RDMA, révisée en juin 2004 2
Tableau 2. Suite des congénères de BPCs du RDMA 3
Tableau 3. Constantes de la loi de Henry utilisées dans les calculs d'échange gazeux du RDMA 12
Tableau 4. Flux massiques (ng/m^2/j) du dépôt atmosphérique à Sleeping Bear Dunes (SBD), à la station maîtresse, et à Chicago en 1999 et 2000 25
Tableau 5. Charges atmosphériques (kg/année) en utilisant les données à Sleeping Bear Dunes (SBD), à une station maîtresse éloignée, et à Chicago en 1999 et 2000 28
Tableau 6. Charges annuelles des blancs calculées pour les lacs Supérieur et Ontario à comparer aux charges annuelles 29

1. Introduction

En 1987, une révision de l'Accord de 1978 relatif à la qualité de l'eau dans les Grands Lacs a inclus une annexe séparée (l'Annexe 15) qui mandatait la création du Réseau de mesure des dépôts atmosphériques (RMDA) pour effectuer la surveillance et le contrôle des contaminants toxiques. En accord avec l'Annexe 15, le RMDA a produit des estimations bisannuelles des charges sur des données de 1992 à 1998 (Hoff, 1996; Hillery *et al*., 1998; Galarneau *et al*., 2000; Buehler *et al*, 2001). Ce rapport détaille les charges atmosphériques aux Grands Lacs de 1999 à 2000. Il définit aussi un nouveau format de comptes rendus pour les estimations des charges du RMDA. Ce nouveau format est constitué d'un avant-plan standard qui inclut le statut de l'échantillonnage et analytique du RMDA, et une section détaillant les améliorations récentes apportées aux calculs des charges. Un bref sommaire des résultats est présenté, suivi par les tableaux et les figures des estimations des charges.

2. Statut du RMDA

2.1. Sites d'échantillonnage

Le RMDA prélève des échantillons dans les phases gazeuse, particulaire, et de précipitation à chacune de ces stations maîtresses, une sur chacun des Grands Lacs (Figure 1). Les détails de l'échantillonnage peuvent être retrouvés ailleurs (Environment Canada, 1994; Basu, 1996). Les stations maîtresses sur les lacs Érié (Sturgeon Point, STP), Michigan (Sleeping Bear Dunes, SBD) et Supérieur (Eagle Harbour, EGH) sont opérés par les États-Unis (Université de l'Indiana, UI, via un accord de collaboration avec la U.S. EPA), alors que le Canada (Service météorologique du Canada, SMC) opère les stations maîtresses sur les lacs Huron (Burnt Island, BNT) et Ontario (Point Petre, PPT). Du côté américain, deux stations satellites urbaines sont en opération à Chicago et à Cleveland. Des échantillons d'air et de précipitations sont prélevés à ces sites. Du côté canadien, les échantillons d'air sont prélevés au site satellite du SMC à Egbert (EGB), alors que seulement les échantillons de précipitations sont prélevés aux six autres stations satellites. La Division de la santé des écosystèmes (DSE) d'Environnement Canada, Région de l'Ontario, est responsable de ces stations satellites pour les précipitations.

2.2. Substances mesurées

Le RMDA a mesuré plusieurs substances chimiques ainsi que des paramètres météorologiques à toutes les stations maîtresses (Tableau 1). Le RMDA a déterminé des estimations des charges pour 26 de ces substances (en caractère gras dans le tableau) pour lesquelles l'information supplémentaire nécessaire (tel que les constantes pour la loi de Henry et les données sur les concentrations aqueuses en eaux libres) était disponible.

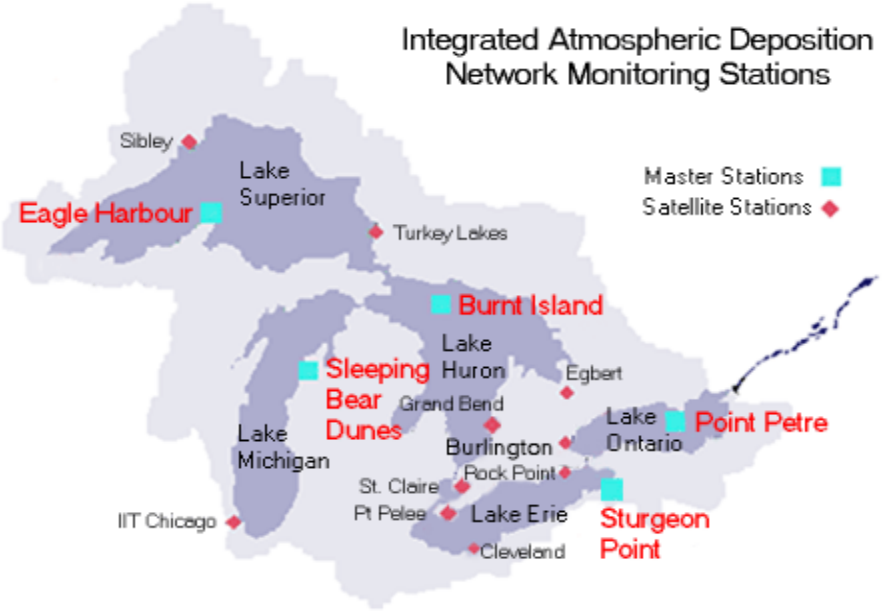


Figure 1. Stations d'échantillonnage maîtresses et satellites du RMDA.

Tableau 1. Liste des substances chimiques du RMDA, révisée en juin 2004. Substances chimiques mesurées aux stations maîtresses et satellites dans l'air et dans les précipitations En caractère gras: Substances chimiques pour lesquelles des estimations de charges sont disponibles

Suite-BPCs RMDA (Voir le Tableau 2)

Pesticides organochlorés:
Aldrine
***Trans*-Chlordane (g)**
***Cis*-Chlordane (a)**

***P,p'*-DDT**
***P,p'*-DDD**
***P,p'*-DDE**
O,p'-DDT
Dieldrine
a-Endosulphane
β-Endosulphane
Endrine
Heptachlore époxide
Hexachlorure de benzène (HCB)
a-hexachlorocyclohexane
β-hexachlorocyclohexane
g-hexachlorocyclohexane (lindane)
Méthoxychlore
***Trans*-Nonachlor**

Congénères de BPCs 18, 44, 52, 101

Composés polycycliques aromatiques:
Anthracène
Benzo[*a*]anthracène
Benzo[*b*]fluoranthène+
Benzo[*k*]fluoranthène
Benzo[*ghi*]pérylène
Benzo[*a*]pyrène
Benzo[e]pyrène
Chrysène + Triphénylène
Dibenzo[*a,h*]anthracène
Fluoranthène
Fluorène
Indeno[*1,2,3,cd*]pyrène
Phénanthrène
Pyrène
Métaux traces (Canada):
Arsenic
Cadmium
Plomb
Sélénium

Une suite standardisée de congénères de BPCs qui constitue la majorité de la masse de BPCs dans l'air, la suite-BPCs du RMDA, a été développée dans le but d'estimer les BPCs totaux dans l'air et les précipitations.

Table 2. Suite de congénères de BPCs du RMDA.

4+10	28	70+76	100	156+171+202
5+8	31	74	101	169
6	33+53	77+110	105+132+153	170+190
7+9	37+42	83	114+131	172
12+13	41+64+71	85	118	174
15+17	44	87+81	119	180
16+32	45	89	123+149	194+205
18	47+48	91	126	199
19	49	95+66	128+167	201
22	52	97	135+144	206
26	56+60+84+92	99	138+163	207

2.3. Protocoles d'échantillonnage

2.3.1. Précipitations

Les détails de tous les protocoles d'échantillonnage sont fournis dans les manuels des procédures d'échantillonnage pour chaque agence. Ces détails seront révisés brièvement ici. Toutes les stations (incluant toutes les installations satellites, à l'exception de Egbert) sont munies d'échantillonneurs pour mesurer le dépôt humide des composés organiques gazeux. L'échantillonneur de précipitations utilisé pour les mesures des composés organiques est uniforme à travers le réseau, soit un collecteur MIC-B avec un entonnoir en acier inoxydable.

L'Université de l'Indiana utilise les cartouches à colonne de résine XAD-2 pour accumuler les composés organiques. La Division de la santé des écosystèmes (DSE) utilise un système d'extraction au solvant dichlorométhane dans lequel l'eau de pluie est stabilisée avec 250 mL de dichlorométhane, puis extraite en utilisant du dichlorométhane frais (extraction liquide-liquide). L'Université de l'Indiana échantillonne les précipitations sur une base cumulative de 28 jours. La DSE prélève des échantillons cumulatifs sur une base de 14 jours. Cependant, à compter de 2000, les échantillons de 14 jours sont amalgamés en échantillons de 28 jours avant les analyses. Les dates du début et de la fin des périodes de 28 jours coïncident entre les deux agences. Pour les métaux traces, la DSE utilise l'échantillonneur de précipitation MIC-B. Les échantillons de précipitations sont recueillis dans des seaux prénettoyés en polyéthylène. L'Université de l'Indiana ne mesure pas les métaux traces.

2.3.2. Air

L'échantillonnage des substances organiques dans l'air utilise des échantillonneurs à grand volume modifiés avec des combinaisons de filtres et de produits absorbants. L'Université de l'Indiana utilise un échantillonneur du type HiVol de conception

identique, qui est muni d'une cartouche absorbante XAD. Ceci permet un volume d'échantillon plus grand que 800 m^3. Le Service météorologique du Canada (SMC) utilise une mousse de polyuréthane comme agent absorbant pour les composés organiques. Dans ce cas, les volumes des échantillons sont gardés inférieurs à 400 m^3 afin d'éviter la fuite des composés organiques plus légers durant les chauds mois d'été. Les métaux sont prélevés sur un filtre en fibre de verre (FFV) aux sites de Point Petre et de Burnt Island en utilisant un échantillonneur à grand volume conçu pour un volume total d'air de 1625m^3. Toutes les agences ont maintenant adopté une fréquence d'échantillonnage d'un échantillon de 24 heures à tous les 12 jours. Les résultats préliminaires ont montré qu'une très faible masse de composés organochlorés était retrouvée sur le filtre. Par exemple, à la station de Point Petre en 1992, le ratio de la masse particulaire à la masse gazeuse était de 2.3% pour les BPCs totaux, et de moins de 1% pour les hexachlorocyclohexanes, le *p,p'*-DDE, et l'hexachlorure de benzène. A cause de la faible masse des analytes sur les filtres, les protocoles des agences ont changé au cours de la durée du RMDA. L'absence générale de la plupart de ces pesticides organochlorés et de BPCs sur les filtres a mené Environnement Canada à discontinuer les mesures de ces composés sur les filtres en 1993. L'Université de l'Indiana (UI) a cessé l'analyse des BPCs sur les filtres en 1996; cependant, l'UI continue à analyser les pesticides sur les filtres à cause de leurs concentrations plus élevées dans les échantillons urbains.

2.4. Analyses chimiques

Les protocoles d'analyse en laboratoire requièrent généralement l'extraction par solvant des médias d'échantillonnage organiques avec l'addition de standards de recouvrement de substituts. Les extraits sont alors concentrés, puis ils sont épurés au moyen de la chromatographie sur colonne, fractionnés, purgés sous pression à l'azote jusqu'à un faible volume, et injectés dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à capture d'électrons, dans un chromatographe liquide à haute performance ou dans des instruments de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Figures 2, 3, 4). Les détails de ces analyses peuvent être retrouvés dans les plans de projet des agences (par exemple, Basu and Hillery, 1995). Les analyses des métaux pour les échantillons canadiens sont réalisées au moyen de la spectroscopie d'émission avec plasma induit pour les échantillons particulaires et de précipitations.

Le RMDA poursuit un programme d'assurance-qualité rigoureux. Le Plan du programme d'assurance-qualité a été documenté conjointement par Environnement Canada, la United States Environmental Protection Agency, et le ministère de l'Environnement et de l'Énergie de l'Ontario (Février 1994). Toutes les données chimiques d'air et de précipitations et toutes les données météorologiques mesurées par le RMDA sont soumises au processus de contrôle de la qualité via le Research Data Management and Quality Control System™ (Sukloff *et al*., 1995).

En s'appuyant sur les résultats de nos études d'assurance-qualité jusqu'à maintenant, les différences dans les estimations des charges entre les sites/lacs devraient être

examinées en considérant les différences de mesure identifiées entre les agences impliquées dans le RMDA. Certaines de ces différences incluent (Fowlie, 2001): pour les HAPs, l'UI [Université de l'Indiana] rapporte des données d'environ 30% plus élevées que le SMC [Service météorologique du Canada] pour les échantillons dans la phase gazeuse, mais un tel biais n'existait pas pour les particules ou les précipitations. Pour les BPCs dans la phase gazeuse, l'UI a rapporté des données d'environ 30% plus élevées que le SMC. Pour les pesticides, l'UI rapporte des données d'environ 30% plus élevées que le SMC dans la phase gazeuse, mais comparables au Laboratoire national des essais environnementaux pour les précipitations. Il est important de noter que ces résultats peuvent être appliqués seulement à un certain moment du début de 2001 et ne devraient pas être appliqués sans discernement aux 10 années du programme du RMDA. Ces questions continuent d'être abordées pour assurer la compatibilité des données.

3. Calculs des charges

3.1. Équation des charges

Des descriptions détaillées des calculs des charges peuvent être retrouvées ailleurs (Hoff, 1994; Hoff *et al*., 1996; Hillery *et al*., 1998). Un bref sommaire sera présenté ici. Les débits atmosphériques nets (L, en kg/année) se basent sur trois processus: le dépôt humide, le dépôt sec, et l'échange gazeux net. Ils sont représentés par cette équation:

$$L = C_p R_p A + C_a f_a v_d A + [k_{ol}(1 - f_a) C_a (RT / H) A - k_{ol}(1 - f_w) C_w A] \qquad (1)$$

Le dépôt humide est le produit de la concentration moyenne de la précipitation pondérée en fonction du volume, C_p (kg/m^3), du taux de précipitation, R_p (m/année), et de la superficie du lac, A (m^2). Le dépôt sec est le produit de la concentration atmosphérique totale du polluant, C_a (kg/m^3), de la fraction du composé dans la phase particulaire, f_a, de la vitesse de dépôt des particules, n_d (m/yr), qui est considérée comme égale à 0.2 cm/s pour toutes les substances chimiques, et de la superficie du lac, A (m^2). Le produit de Ca et de f_a est défini dans la pratique comme la concentration obtenue sur les échantillons de filtres. Les concentrations atmosphériques sont obtenues à partir des mesures effectuées aux stations maîtresses. Il faut noter que l'utilisation de 0.2 cm/s ne reflète pas précisément la vitesse de dépôt de toutes les particules et résulte vraisemblablement en une sous-estimation du dépôt sec.

Figure 2. Schémas des analyses pour les échantillons canadiens de précipitations.

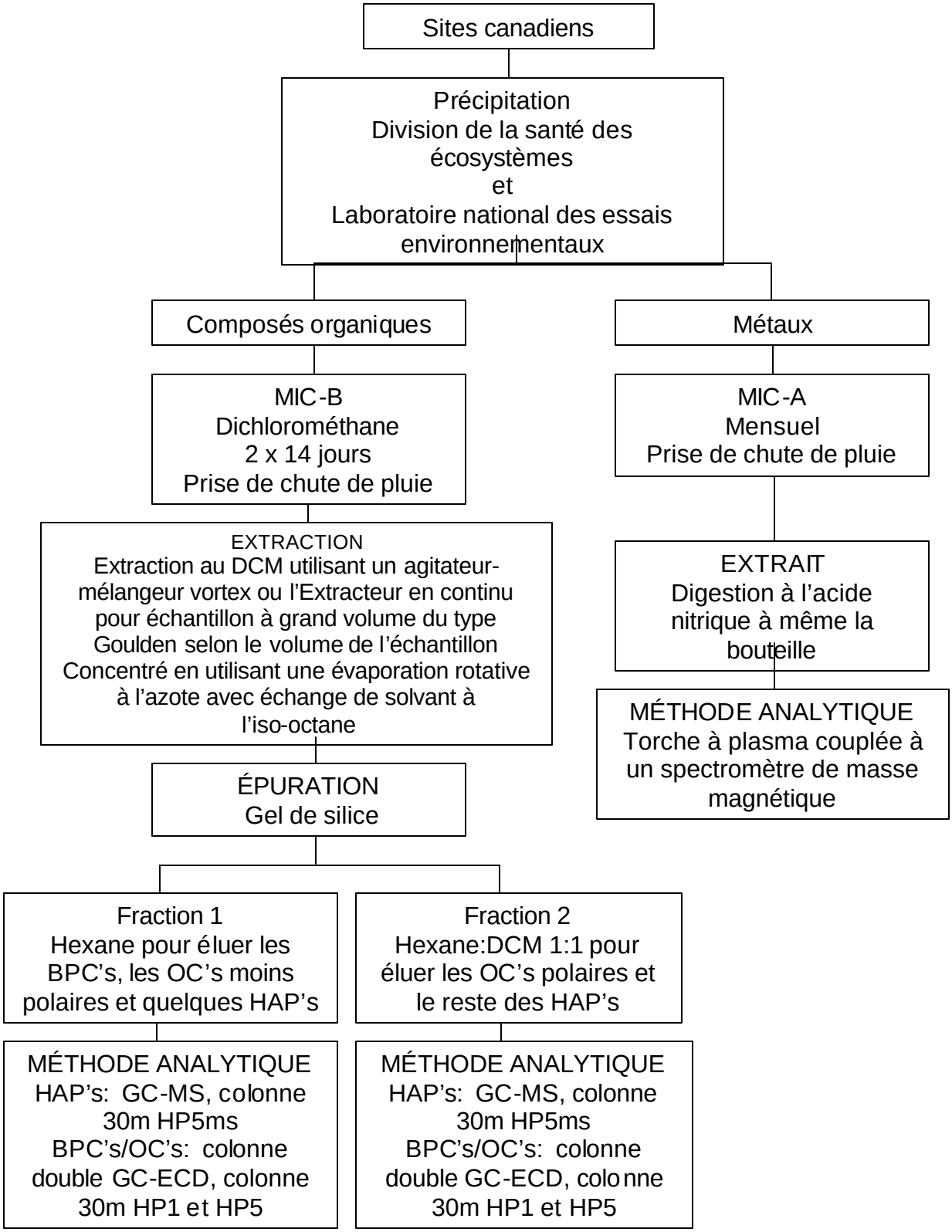


Figure 3. Schémas des analyses pour les échantillons canadiens d'air.

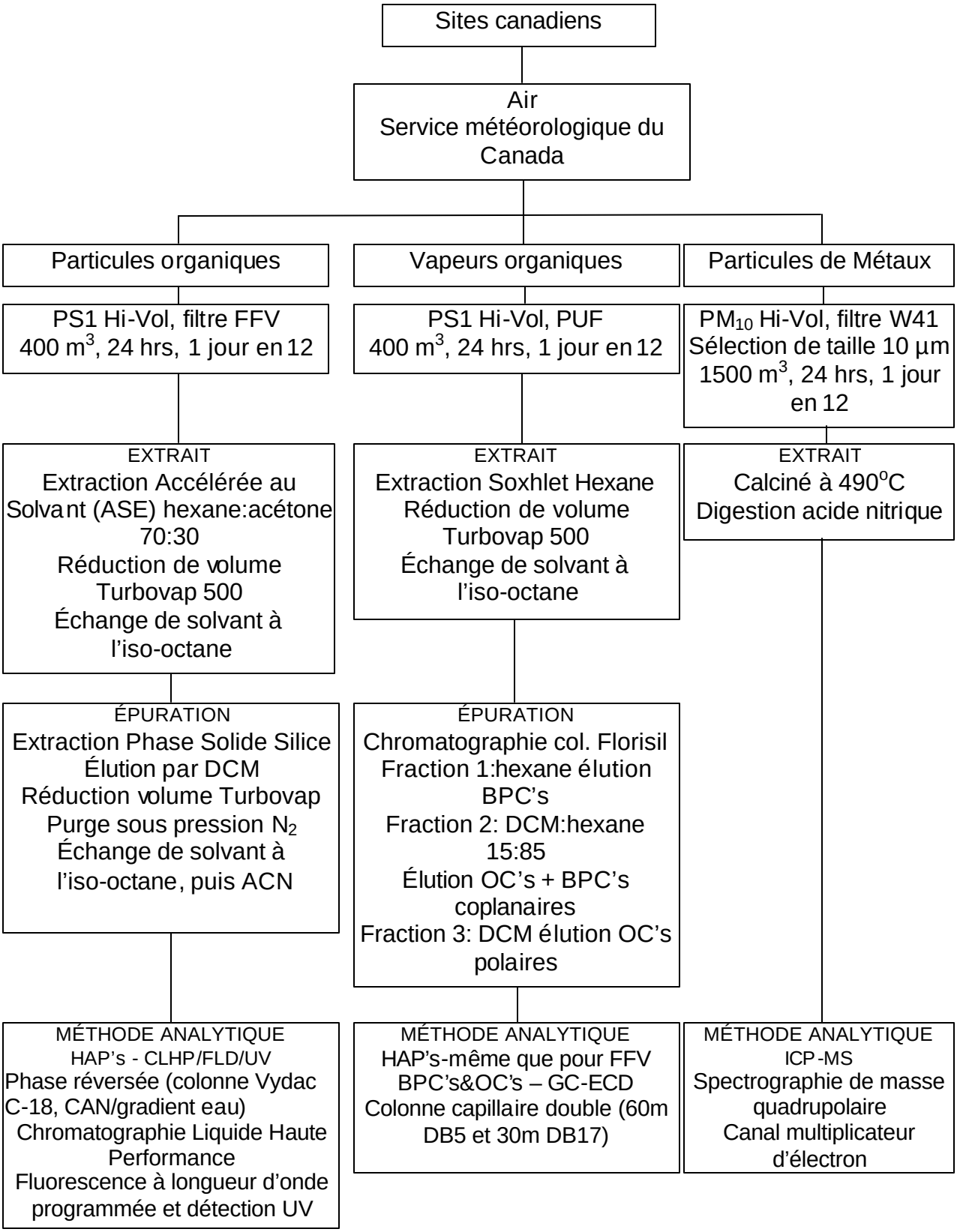
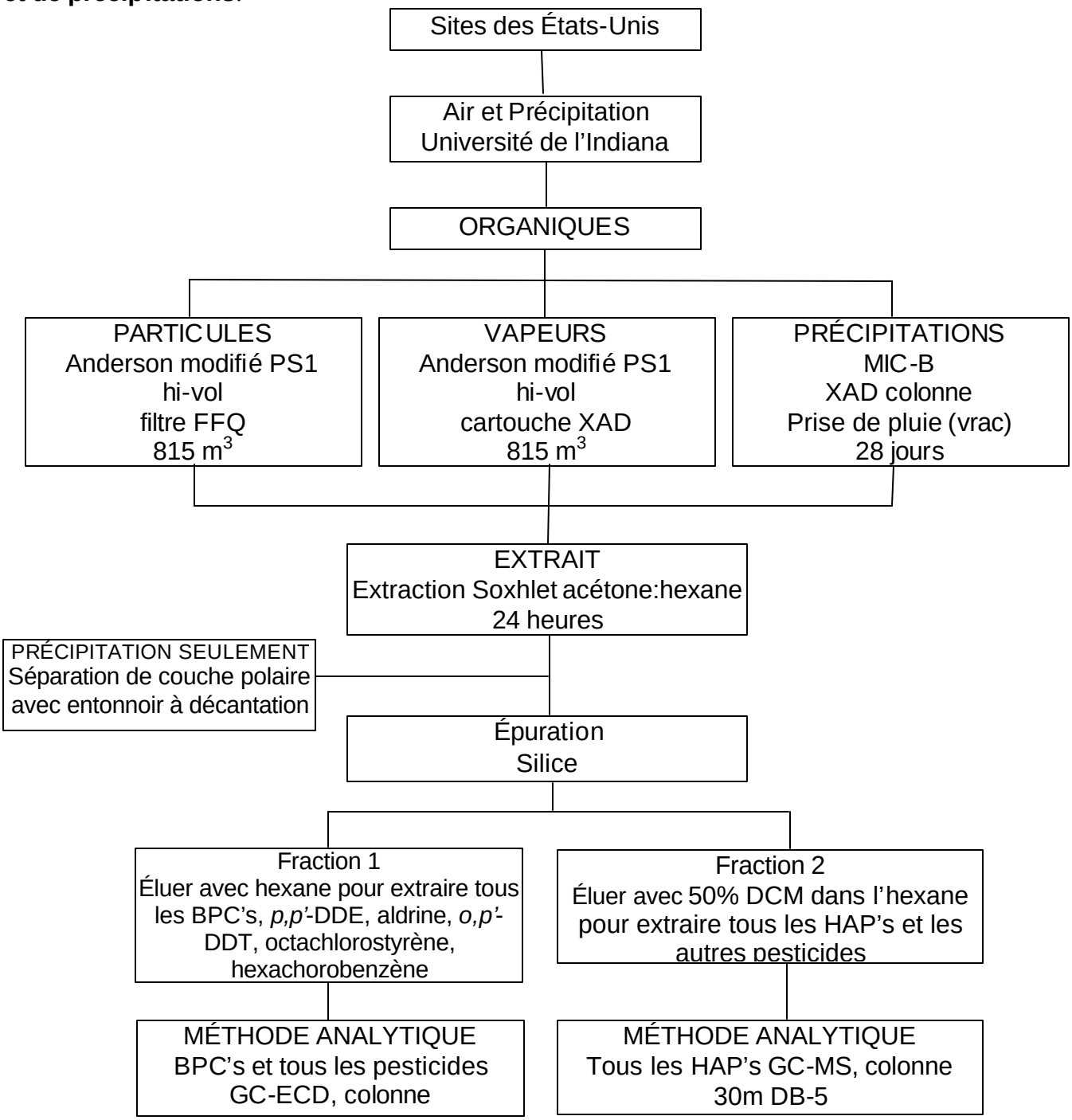


Figure 4. Schémas des analyses pour les échantillons américains d'air et de précipitations.



L'échange net gazeux se divise en deux composantes: l'absorption et la volatilisation. La variable, k_{ol} (m/année), est le coefficient global de transfert de masse air-eau, R (atm m^3 K^{-1} mol^{-1}) est la constante idéale des gaz, T (K) est la température à l'interface air-eau, H (mol atm^{-1} m^{-3}) est la constante de la loi de Henry, et C_w (kg/m^3) est la concentration du composé dans l'eau. Pour l'absorption, $(1 - f_a)C_a$ est la concentration dans l'air du composé dans la phase gazeuse telle qu'obtenue dans la pratique sur les médias PUF ou XAD. L'absorption est le transfert du composé dans la phase gazeuse de l'air à l'eau. Dans le terme de la volatilisation, f_w est la fraction du composé dans la phase particulaire de l'eau, faisant ainsi de $(1 - f_w)C_w$ la concentration du composé d'intérêt dans la phase dissoute. La volatilisation est alors le transfert du composé de l'eau à l'air. L'échange net gazeux est la somme des estimations de l'absorption et de la volatilisation. Par convention dans ce rapport, un échange gazeux net positif indique l'absorption, alors qu'un échange net gazeux négatif indique la volatilisation.

Les estimations des charges sont présentées dans ce rapport sous forme de débits et de flux. Les flux (ng/m^2/j) sont simplement les débits (kg/mois) convertis en ng/j, et divisés par la superficie appropriée du lac. Ces superficies sont de 82,100 km^2 pour le lac Supérieur, 57,800 km^2 pour le lac Michigan, 59,600 km^2 pour le lac Huron, 25,700 km^2 pour le lac Érié, et 18,960 km^2 pour le lac Ontario. Les flux permettent les comparaisons entre les lacs en enlevant la variation due aux différentes superficies des lacs. Dans les rapports antérieurs du RMDA, les débits et les flux étaient calculés saisonnièrement et étaient ensuite sommés pour donner les charges annuelles, et moyennés pour donner les flux annuels. Dans ce rapport, les estimations des charges des dépôts sec et humide et de l'absorption sont calculées mensuellement. Les estimations de la volatilisation sont calculées annuellement et présentées dans une section distincte depuis que le RMDA ne mesure plus les concentrations aqueuses et doit se fier sur les mesures effectuées par
d'autres chercheurs.

Dans ce rapport, les erreurs sont présentées pour chaque terme en tant que coefficient de variation (CV). Ces CVs ont été calculés conformément à l'analyse de la propagation d'erreur par Hoff (1994). Cependant, parce que les estimations mensuelles des charges sont maintenant calculées, l'écart-type par rapport à la moyenne en tant que mesure des incertitudes pour les concentrations ambiantes d'air n'a pas été utilisé parce que seulement 2 ou 3 valeurs étaient disponibles. Au lieu de cela, la limite de détection par rapport à la moyenne fut adoptée. Ceci a conduit à des CVs légèrement plus faibles dans l'ensemble, alors que la variabilité temporelle était une des sources majeures d'erreur dans les rapports précédents.

3.2. Améliorations au modèle de 1999-2000

Le rapport de 1999-2000 inclut plusieurs améliorations au calcul des estimations modélisées. La première amélioration importante est la conversion au format SAS (Statistical Analysis System) d'un programme basé sur le logiciel Excel. L'utilisation de SAS permet le transfert direct des données du RMDA à partir du processus de contrôle de la qualité via le Research Data Management and Quality Control System™ (Sukloff *et al*., 1995). Les calculs ultérieurs seront maintenant automatisés et ainsi les résultats seront disponibles peu après la livraison des données. Aux fins des calculs, les valeurs des données non détectées ont été fixées à zéro. D'autres améliorations ont été apportées à divers paramètres dans le modèle. Ces améliorations affectent les termes du dépôt humide et de l'échange gazeux de l'Équation 1 et sont discutées ci-dessous. En tenant compte des nombreux changements aux calculs, les débits et les flux furent recalculés pour toutes les années en utilisant la nouvelle information.

3.2.1 Taux de précipitation, R_p

Dans les rapports précédents, le taux de précipitation R_p (m/année) a été dérivé à partir de données recueillies à chacune des stations maîtresses. Ceci a été appliqué au reste du lac bien qu'il fut reconnu que ceci pourrait ne pas représenter adéquatement le taux de précipitation sur l'ensemble du lac. Dans ce rapport, les taux de précipitation ont été obtenus du Great Lakes Environmental Research Laboratory (http://www.glerl.noaa.gov/) et moyennés mensuellement. Les estimations du National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) utilisent plusieurs mesures basées au sol pour interpoler les quantités de précipitation au-dessus du lac pondérées en fonction de la superficie en utilisant la méthode de Thiessen (Huggins, 1996). Les ratios des estimations de la précipitation panlacustre au taux de précipitation à la station sont présentés à la Figure 5 pour tous les lacs et pour toutes les années. Pour tous les lacs, les moyennes de ces ratios tendent vers l'unité (valeur=1), avec un écart-type relatif de l'ordre de 40 à 70% dû à la variabilité mensuelle. Les taux de précipitation mis à jour, bien que pour l'entière période, peuvent ne pas influencer radicalement les estimations du dépôt humide, mais seront ainsi seront affectés pour certains mois/lacs.

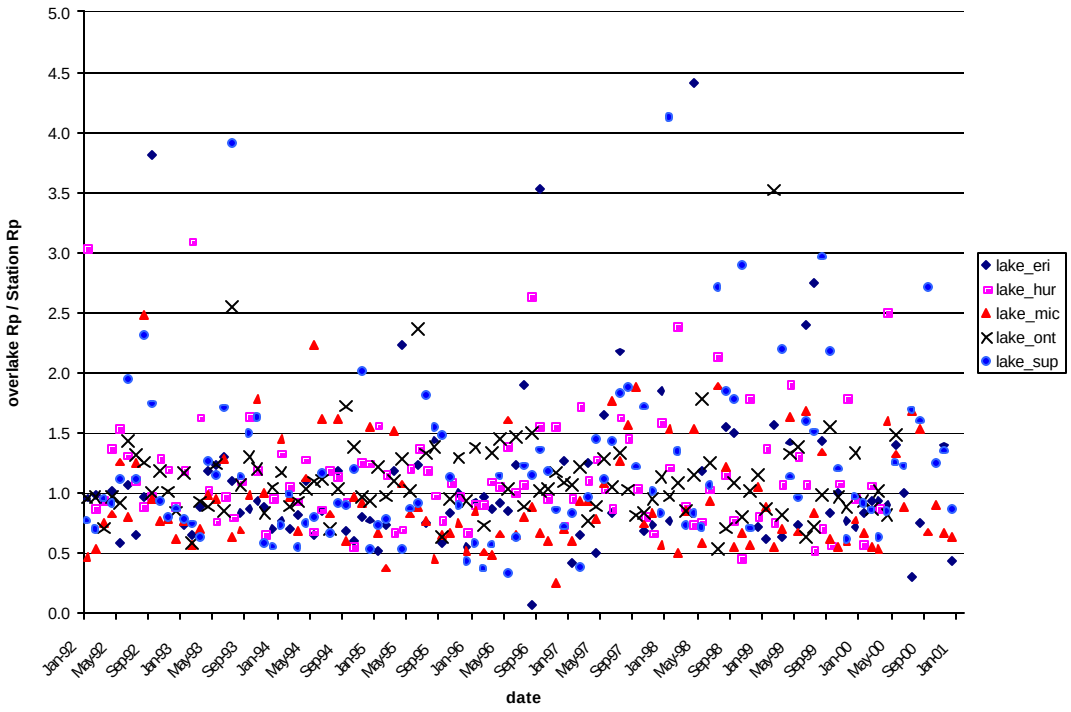


Figure 5. Ratio du taux de précipitation panlacustre à celui à la station pour toutes les années de mesure.

3.2.2 Contante de la loi de Henry, H

La modification aux constants de la loi de Henry (H) affecte significativement les coefficients de transfert de masse et l'absorption (Équation 1). Pour ce rapport, les constantes mises à jour (H) furent adoptées pour les BPCs en se basant sur le travail de Li *et al.* (2003). Une liste de toutes les constantes (H) utilisées est fournie au Tableau 3. Li *et al.* ne rapportent pas des constantes (H) dépendantes de la température pour les congénères 18 et 44. Les congénères 28 et 52 ont été utilisés comme substituts pour les BPCs tri- et tétrachlorés, respectivement. Ainsi leurs constantes (H) dépendantes de la température furent appliquées aux BPC18 et BPC44. Pour la suite-BPCs, chaque groupe homologue a été pondéré selon sa présence dans les échantillons d'air ambiant (Neilson, 2000), et la même pondération a été utilisée pour obtenir une "suite" H. L'équation de la suite H est semblable au groupe homologue des tétrachlorés qui est le groupe le plus dominant dans l'atmosphère autour des Grands Lacs. Il importe de noter que le choix des constantes de la loi de Henry est crucial aux estimations des charges résultantes. Ainsi un travail plus approfondi sera entrepris pour évaluer les effets des valeurs des constantes (H) publiées par les autres chercheurs sur les calculs des charges.

Tableau 3. Constantes de la loi de Henry utilisées dans les calculs de l'échange gazeux du RMDA.

Substance	**Paramètres *m* et *b* pour la Constante de la loi de Henry, H (Pa•m^3/mol), $log_{10}H=m/T+b$**		**Source**
	M	**B**	
a-HCH	-3054	10.1	Cotham and Bidleman (1991); Jantunen and Bidleman (2000)
Dieldrine	-3416	12.2	Cotham and Bidleman (1991)
Cis-chlordane	-1994	8.11	Jantunen *et al.* (2004)
Trans-chlordane	-1760	7.36	Jantunen *et al.* (2004)
Trans-nonachlor	-2317	9.28	Jantunen *et al.* (2004)
p,*p*'-DDD	-3416	11.3	Suntio further (1987); Tateya *et al.* (1988); selon Hoff *et al.* (1996)
p,*p*'-DDE	-2590	10.13	Jantunen *et al.* (2004)
p,*p*'-DDT	-3416	11.7	Cotham and Bidleman (1991)
γ-HCH	-2694	8.54	Cotham and Bidleman (1991); Jantunen and Bidleman (2000)
a-endosulphane	-1001	4.26	Rice *et al.* (1997)
HCB	-2559	10.4	Ten Hulscher *et al*. (1992)
PCB 18 (tri)	-2860	11.1	Li *et al.* (2003)
PCB 44 (tétra)	-2956	11.3	Li *et al.* (2003)
PCB 52 (tétra)	-2956	11.3	Li *et al.* (2003)
PCB 101 (penta)	-3233	12.2	Li *et al.* (2003)
Suite-BPCs RMDA	-2954	11.3	Calcul pondéré
Phénanthrène	-2469	8.89	Bamford *et al.* (1999)
Pyrène	-2239	7.59	Bamford *et al.* (1999)
Benzo[*b*]fluoranthène	-3416	10.4	Ten Hulscher *et al.* (1992)
Benzo[*k*]fluoranthène	-3416	10.7	Ten Hulscher *et al.* (1992)
Benzo[*a*]pyrène	-3416	10.8	Ten Hulscher *et al.* (1992)
Indéno[1,2,3-*cd*]pyrène	-3416	6.95	Ten Hulscher *et al.* (1992)

3.2.3 Vitesse de vent, U_{10}

Dans les rapports précédents, la vitesse de vent à 10 mètres (U_{10}) a été obtenue à partir de mesures faites à la station, et a ensuite été appliquée à l'entière superficie du lac. Une meilleure représentation des vitesses de vent panlacustres a maintenant été obtenue et incorporée dans le modèle. Les valeurs mensuelles de vitesse de vent dérivées par NOAA (NOAA, 2000) à

partir de données provenant de bouées à la surface de l'eau, ont été utilisées. L'impact de ces vitesses de vent mises à jour est très significatif parce qu'il affecte le cefficient de transfert de masse air-eau. K_{ol} est calculé à partir des coefficients de transfert de masse du côté de l'eau et du côté de l'air selon:

$$\frac{1}{Kol} = \frac{1}{Kw} + \frac{RT}{HKa} \qquad (2)$$

L'équation du coefficient de transfert de masse du côté de l'eau est (Galarneau et al, 2000):

$$k_{w,x} = 0.45 u_{10}^{1.64} \left[\left(\frac{V_{m,x}}{29.6} \right)^{0.6} \right]^{(-0.5 or -0.66)} \qquad (3)$$

L'exposant changera selon la vitesse de vent: si $U_{10}<3.6$, alors -0.66 est utilisé pour l'exposant, et si $U_{10}=3.6$, alors -0.5 est utilisé.

Alors que le coefficient de transfert de masse du côté de l'air est:

$$k_{a,x} = 15(0.2u_{10} + 0.3) \left[\frac{(1/M_x + 1/29)^{0.5}}{\left((\Sigma V_d)_x^{1/3} + 19.7^{1/3}\right)^2} \right]^{0.61} \qquad (4)$$

Où $V_{m,x}$ est le volume molaire, M_x est le poids moléculaire, SV_d est le volume de la diffusion atomique, toutes les trois quantités sont spécifiques à chaque substance chimique d'intérêt. Pour ces raisons, il est évident qu'une modification de la vitesse de vent résulte en un changement substantiel de k_w et de k_a, et ainsi de k_{ol}.

Les ratios des estimations de la vitesse de vent panlacustre versus les vitesses de vent mesurées à la station sont tracés à la Figure 6 pour tous les lacs et pour toutes les années. Tel qu'observé, il y a des différences substantielles dans les vitesses de vent mesurées aux stations versus les valeurs intégrées sur l'ensemble du lac résultant généralement en des vitesses de vent plus grandes. Ceci va à son tour avoir un impact sur les coefficients de transfert de masse où le doublement de la vitesse de vent résultera en une augmentation de k_{ol} par un facteur de 2 à 4. Sans aucun doute, ceci affectera le terme de l'échange gazeux de l'Équation 1.

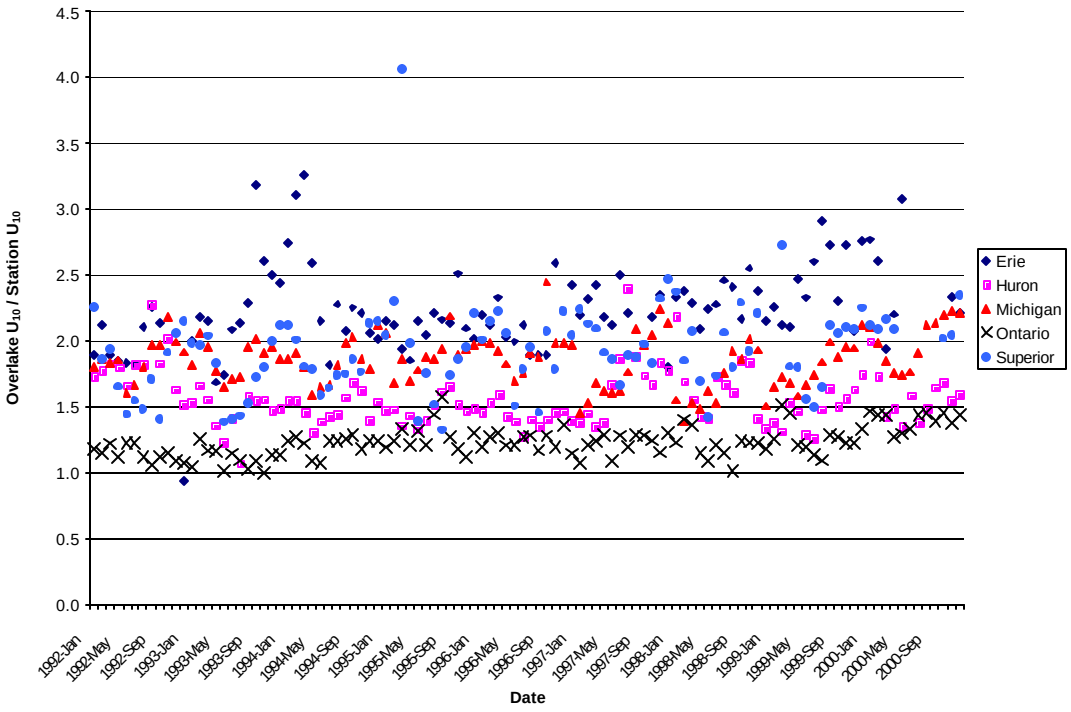


Figure 6. Ratios de la vitesse de vent panlacustre aux vitesses de vent à la station pour toutes les mesures.

Il est important de noter que cet effet n'est pas significatif pour le lac Ontario où le ratio de la nouvelle vitesse à l'ancienne est plus faible. Ceci est probablement dû au fait que le site RMDA sur ce lac est situé sur une péninsule s'étendant dans le lac, et qu'ainsi les mesures météorologiques à la station réflètent des conditions en eaux lacustres libres.

Tel que discuté à la section 3.1, les concentrations des eaux lacustres, bien que cruciales aux calculs des charges, ne sont pas mesurées sur une base routinière en tant que composante du RMDA. Aucune nouvelles données n'étaient disponibles pour 1999-2000, et pour ces raisons, les données pour les concentrations aqueuses pour 1997 et 1998 provenant de sources disponibles ont été utilisées. Si plus d'une source était disponible pour un certain lac pour une année, les données pour les concentrations aqueuses furent mises en commun grâce à une méthode de pondération par variance inverse (Taylor, 1990).

4. Résultats

Une comparaison des débits annuels de dépôt humide (kg/année) entre les résultats contenus dans ce rapport et les résultats pour 1997-98 calculés en utilisant l'ancienne méthode (Buehler *et al*. Appendice D), indique une différence de 25% ou moins. Cette différence peut être expliquée par l'adoption de la précipitation sur l'ensemble du lac pour les calculs ci-après.

L'introduction des vitesses de vent sur l'ensemble du lac a aussi conduit à une hausse des magnitudes absolues de l'absorption et de la volatilisation de l'ordre de 150 à 200%. De plus, le coefficient de transfert de masse du côté de l'eau dépend aussi de la vitesse de vent (le terme de l'exposant, Équation 3), alors que la vitesse de vent passe de moins de 3.6 m/s à la station à plus de 3.6 m/s sur l'ensemble du lac. Les concentrations aqueuses furent obtenues en tant que moyennes annuelles. Au début de l'opération du RMDA, les concentrations particulaires retrouvées étaient non significatives pour les pesticides et les BPCs, de sorte que le dépôt sec n'est pas déterminé pour ces substances chimiques.

4.1 Pesticides organochlorés:

4.1.1 a-hexachlorocyclohexane

Les flux de dépôt humide pour l'a-hexachlorocyclohexane (a-HCH) semblent décroître, particulièrement pour les lacs Ontario et Huron. Pour tous les lacs, la quantité de précipitation n'a pas significativement variée depuis 1992, et pour ces raisons, la tendance à la baisse est due à un déclin de l'a-hexachlorocyclohexane dans les précipitations. Ceci a été auparavant démontré (Chan *et al*. 2002) et attribué aux changements internationaux dans la configuration des usages. Les lacs Huron et Ontario présentent des flux de dépôt humide plus grands que les autres lacs.

La magnitude de l'absorption et de la volatilisation a diminué temporellement, et l'échange air-eau pour l'a-hexachlorocyclohexane approche l'équilibre, alors que l'absorption à partir de l'atmosphère égale la volatilisation à partir du lac. Les tendances de la volatilisation pour les lacs Mchigan et Huron sont occasionnées par la différence dans les données pour la concentration aqueuse avant et après 1994.

Une forte saisonnalité est observée pour l'absorption et la volatilisation de l'a-hexachlorocyclohexane, avec des maxima durant les mois estivaux (Figure 7). La forte saisonnalité observée résulte probablement de la dépendance à la température pour des sources à fortes teneurs en pesticides organochlorés prohibés, c'est-à-dire, la volatilisation estivale accrue à partir de sols où ils ont été historiquement appliqués.

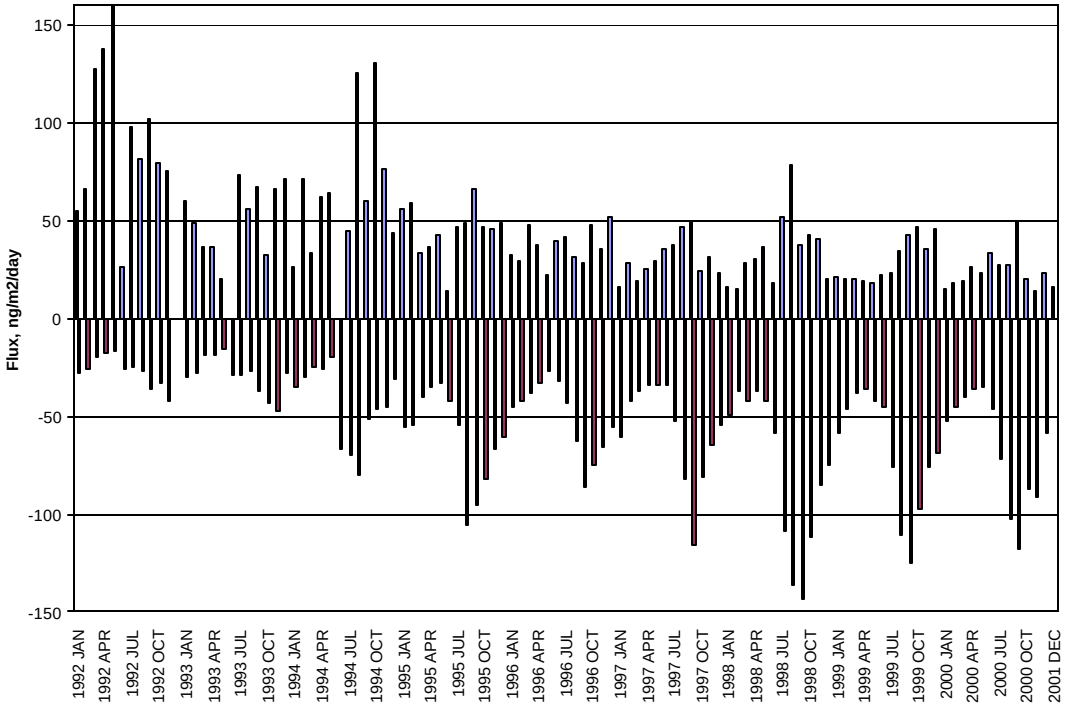


Figure 7. Flux mensuels d'absorption et de volatilisation de l'a-hexachlorocyclohexane pour le lac Supérieur.

4.1.2 g-hexachlorocyclohexane (Lindane)

Les flux de dépôt humide pour le γ-hexachlorocyclohexane sont demeurés semblables au cours des années 1990. Ceci n'est pas surprenant parce que le lindane est un pesticide en usage courant au Canada qui a démontré un impact dans la région des Grands Lacs (Ma *et al*. 2003). Pour tous les lacs, le lindane démontre toujours un dépôt net via l'absorption à partir de l'atmosphère. Tous les lacs présentent une forte saisonnalité (Figure 8), avec des maxima dans les flux d'absorption en avril-mai-juin. Le lindane a été utilisé extensivement dans les Prairies canadiennes pour le traitement des graines de canola, et une réémission à partir du sol se produit habituellement en avril-mai (Waite *et al*. 2001). Cette réémission en provenance des Prairies canadiennes peut être transportée jusqu'au bassin des Grands Lacs. La variation temporelle des résultats de l'absorption rend ce phénomène évident. Une certaine volatilisation du lindane à partir des lacs se produit en été, mais ceci est relativement faible à comparer au dépôt atmosphérique lors du printemps.

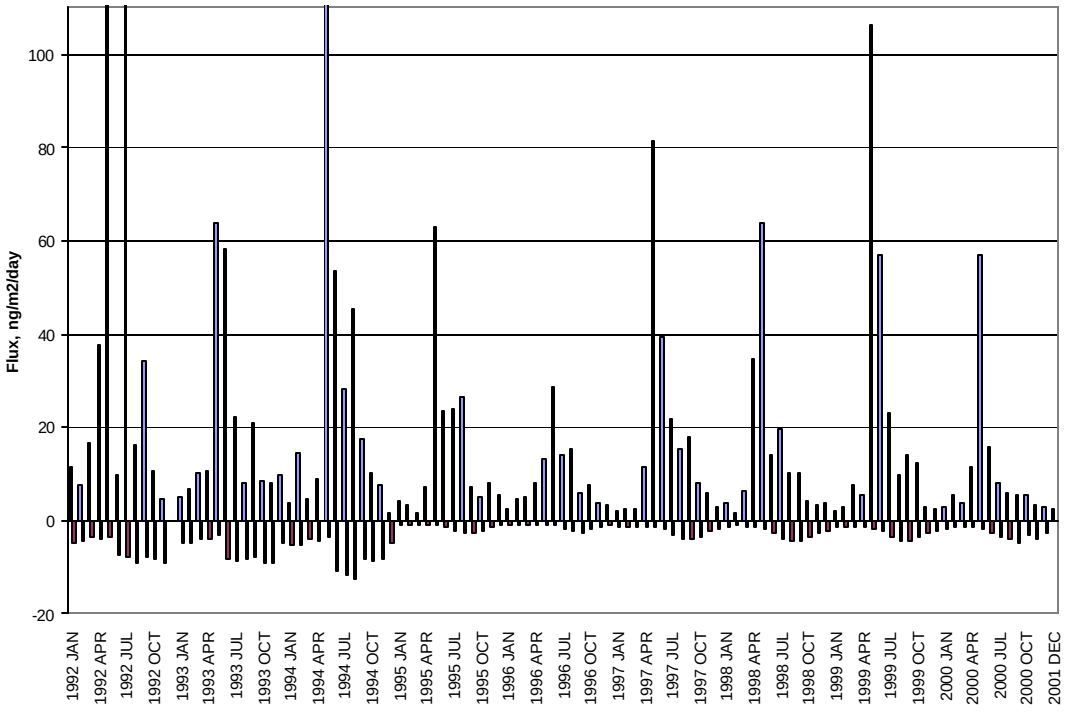


Figure 8. Flux mensuels d'absorption et de volatilisation du g-hexachlorocyclohexane pour le lac Michigan.

Pour l'a-hexachlorocyclohexane, l'utilisation des vitesses de vent sur l'ensemble du lac a résulté en une hausse significative de l'absorption et de la volatilisation à comparer avec Buehler *et al*. Ceci est dû en partie au fait que les concentrations atmosphériques maxima surviennent à l'été alors que les différences de la vitesse de vent sont plus prononcées. Cependant, dans le cas du lindane, la composante de l'absorption ne sera pas influencée alors que le lindane présente des maxima printanniers quand les vitesses de vent à la station et sur l'ensemble du lac sont relativement semblables. Ainsi, la magnitude des flux d'absorption du lindane vers les lacs est comparable aux résultats obtenus par Buehler *et al*. Cependant, le terme de la volatilisation sera affecté alors que la plupart de la volatilisation du lindane se produit en été.

4.1.3 Dieldrine

La dieldrine a été utilisée directement comme pesticide sur les cultures mais elle est aussi un produit de dégradation de l'aldrine ; les deux composés ont vu leur homologation radiée en 1987. Ce pesticide prohibé se volatilise à partir des lacs depuis 1992. Comme avec d'autres composés, l'inclusion de la vitesse de vent sur l'ensemble du lac a un effet de doublement sur la volatilisation et a aussi conduit à une configuration saisonnière avec une plus grande volatilisation à l'été (lorsque les vitesses de vent sont plus grandes).

4.1.4 Hexachlorure de benzène

Les données sur l'absorption de l'hexachlorure de benzène sont seulement rapportées pour les lacs Supérieur, Michigan et Érié, dû à la fuite des composés durant l'échantillonnage de l'air aux sites canadiens. A tous les sites, l'hexachlorure de benzène tend vers l'équilibre avec des magnitudes comparables pour l'absorption et la volatilisation. Les flux se chiffrent entre 15 and -15 ng/m^2/j pour tous les trois lacs indiquant l'ubiquité de l'hexachlorure de benzène. Il existe une forte saisonnalité pour les flux de l'absorption et de la volatilisation pour tous les lacs, avec des maxima en hiver. Alors que la plupart des pesticides organochlorés atteignent des maxima en été, l'hexachlorure de benzène a une constante de la loi de Henry (H) relativement élevée produisant des coefficients de transfert de masse comportant des maxima en hiver.

4.1.5 Chlordanes

Cis-chlordane, trans-chlordane, trans-nonachlor

La formule technique du chlordane a été utilisée extensivement pour le contrôle des termites, et a été éliminée graduellement aux États-Unis en 1988. La volatilisation à partir des sols est la source prédominante de chlordanes aux Grands Lacs (Hafner and Hites, 2003). Dans ce rapport sur les charges, seuls les flux de dépôt humide et d'absorption sont inclus. Les flux des chlordanes sont faibles, souvent moins de 1-2 ng/m^2/j. Le lac Érié comporte les flux d'absorption les plus élevés pour tous les trois composés.

4.1.6 DDT et Métabolites

p,p '-DDT; p,p'-DDD; p,p'DDE

Le DDT a été prohibé au Canada et aux États-Unis depuis le début des années 1970, alors que le Mexique a banni son usage en 2000. Pour ces composés, les flux d'absorption dominent et sont plus élevés pour le lac Érié. Des fluctuations au cours des années 1990 sont observées ; par exemple, le p,p'-DDT a démontré une légére hausse dans l'absorption durant l'été de 1999 pour le lac Michigan. La hausse observée dans le dépôt humide pour les lacs Huron et Ontario en 1997 est due à un échantillon mensuel individuel présentant une concentration élevée.

4.1.7 a-endosulphane

L'a-endosulphane est un pesticide en usage courant utilisé sur les cultures de fruits et de légumes, avec des usages importants dans les états de New York et du Michigan, et un certain usage en Ontario. Les flux d'absorption dominent le dépôt sur les lacs avec des flux plus élevés pour les lacs Michigan, Érié et Ontario. Le dépôt humide est aussi relativement significatif pour le lac Ontario. Comparable au lindane, l'autre pesticide en usage courant mesuré par le RMDA, le dépôt de l'a-endosulphane présente une

forte configuration saisonnière, avec des maxima en été correspondant aux configurations d'application.

4.2 Biphényles polychlorés, BPCs

Les flux pour les congénères individuels de BPCs (18, 44, 52, et 101) reflètent généralement les configurations de la suite-BPCs. Le dépôt humide constitue 7-15% du dépôt en baisse en moyenne, (à noter que les flux de dépôt humide sont multipliés par 10 dans les Figures C16). Aucune tendance temporelle n'est perceptible pour le dépôt humide, et les flux sont comparables pour les lacs pour lesquels des données récentes sont disponibles (Supérieur, Michigan, et Érié). Il est aussi important de mentionner que les concentrations de BPCs dans les précipitations deviennent très faibles par rapport aux concentrations des blancs, particulièrement aux sites de Eagle Harbour et de Sleeping Bear Dunes. L'échange gazeux est le processus dominant pour les BPCs. Le dépôt en général de BPCs continue à baisser, les échanges air-eau étant dominés par la volatilisation hors des lacs mais tendant vers l'équilibre, particulièrement pour les lacs Supérieur et Michigan. Certaines augmentations de l'absorption ont été observées à la fin des années 1990 pour les lacs Supérieur, Michigan, et Érié. L'absorption diminue encore vers l'année 2000. Les flux mensuels d'absorption et de volatilisation sont tracés pour le lac Érié. Les flux de BPCs tendent à être les plus élevés pour le lac Érié. La station maîtresse du lac Érié, Sturgeon Point, peut être influencée par des secteurs sources de BPCs dans l'état de New York et dans les secteurs densément peuplés sur le littoral est des États-Unis (Hafner and Hites, 2003).

4.3 Hydrocarbures polycycliques aromatiques, HAPs

Phénanthrène, Pyrène, Benzo(a)Pyrène, Indéno(1,2,3-cd)Pyrène, B(b+k)Fluoranthène

Pour les HAPs plus légers (par exemple, le phénanthrène), les flux d'absorption dominent le dépôt sur les lacs, alors que pour les HAPs plus lourds (par exemple, le benzo(a)pyrène), les dépôts humide et sec sont les majeures voies d'entrée aux lacs. Les flux sont plus élevés pour le lac Érié, particulièrement l'absorption, faisant ressortir l'impact des émissions urbaines sur le site de Sturgeon Point.

Pour tous les lacs, aucune tendance temporelle particulière n'est observée en conformité aux émissions courantes de ces sous-produits de la combustion. A travers le bassin, le dépôt sec des HAPs est plus élevé en hiver (janvier-avril), reflétant la tendance de ces composés semi-volatils à partionner aux aérosols lors de températures plus froides (Figure 10). De plus, le chauffage domestique est censé contribuer aux maxima en HAPs en hiver.

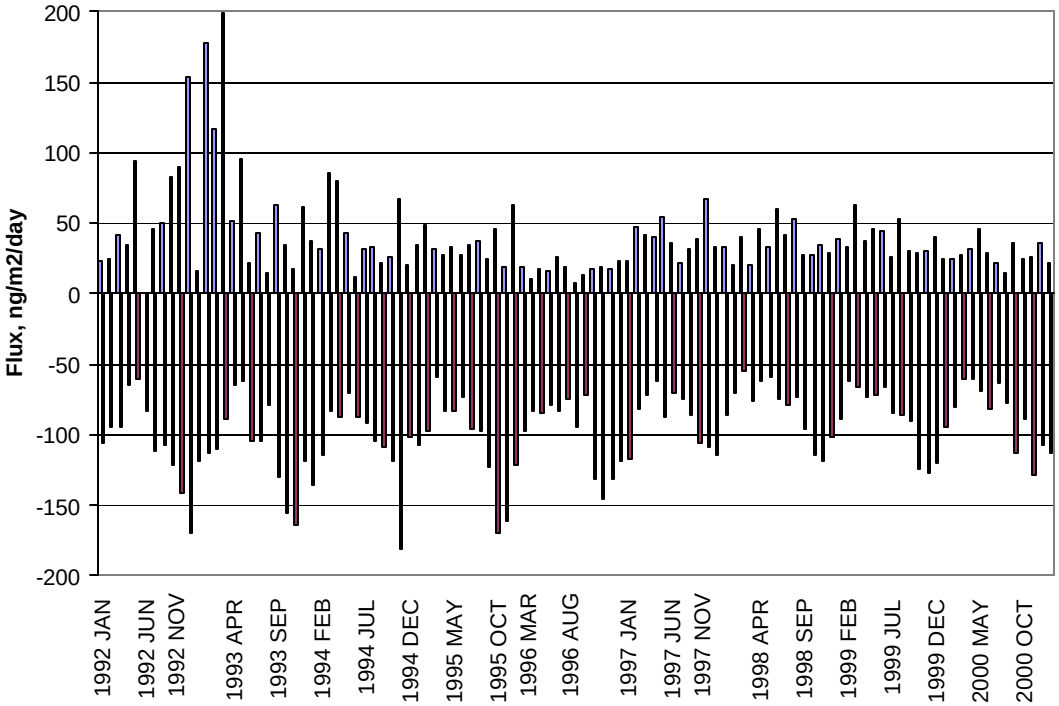


Figure 9. Absorption et volatilisation pour la suite- BPCs pour le lac Érié.

Pour le phénanthrène et le pyrène, les flux d'absorption peuvent censés être plus élevés en été quand les températures sont plus chaudes, et l'HAP le plus volatil partionnera à la phase gazeuse. Ceci n'est seulement observé que pour le lac Supérieur. Pour les autres lacs, la hausse du chauffage domestique en hiver semble obscurcir cette configuration, et ainsi la saisonnalité n'est pas aussi marquée.

4.4 Métaux traces

Plomb, Cadmium, Arsenic, Sélénium

Pour tous les métaux, les flux du dépôt humide sont plus élevés que ceux du dépôt sec. Pour les calculs actuels, la vitesse de dépôt était de 0.2 cm/s pour tous les organochlorés, les HAPs et les métaux. Plus d'information est nécessaire pour décrire précisément le processus de dépôt sec, en particulier l'utilisation d'une valeur unique de vitesse de dépôt. Pour les métaux traces, il est possible que les flux de dépôt sec soient sous-estimés. Aucune tendance dans le dépôt sec ou humide n'a été observée pour les deux lacs. Ce n'est surprenant alors que les émissions atmosphériques n'ont pas décliné significativement depuis 1992.

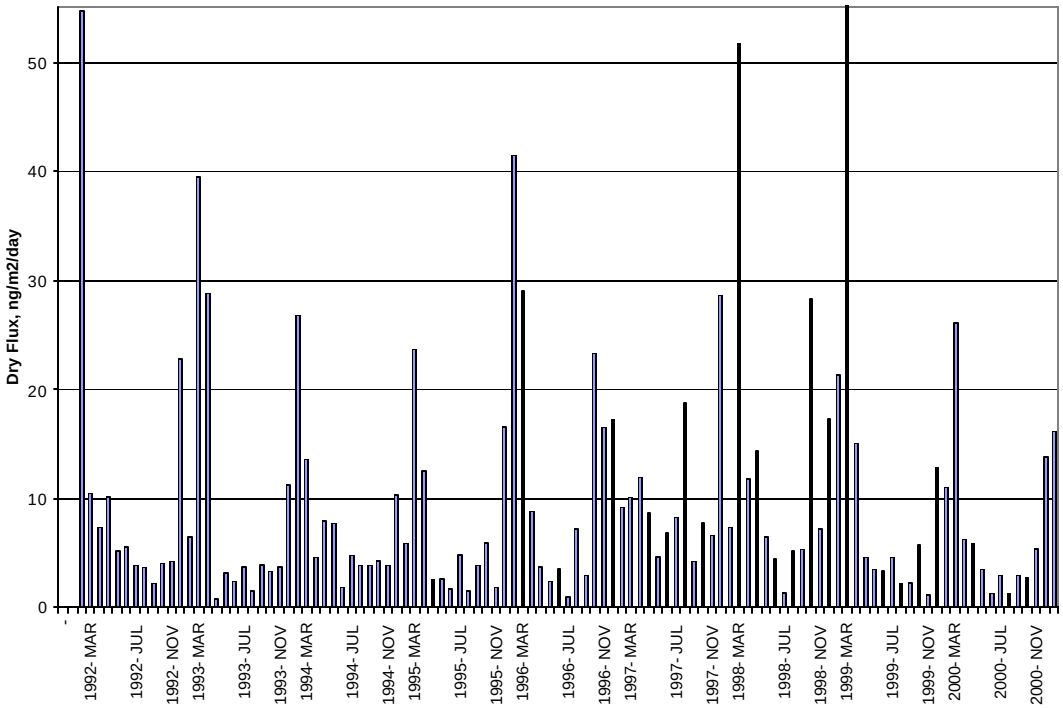


Figure 10. Dépôt sec mensuel du pyrène pour le lac Ontario.

4.5 Influence urbaine

Plusieurs études de contrôle de l'air dans des secteurs urbains ont démontré des niveaux plus élevés de polluants toxiques que ceux existant à des sites plus ruraux (Simcik *et al*., 1997; Miller *et al*., 2001; Harner *et a*l., 2004). Les lacs Michigan, Érié, et Ontario sont suceptibles d'être affectés significativement par le dépôt en provenance de secteurs urbains tels que Chicago/Milwaukee, Cleveland, et Toronto/Hamilton. Ainsi, les charges calculées en utilisant seulement les données de la station maîtresse sont plus susceptibles de sous-estimer le dépôt aux Grands Lacs. Jadis, l'unique station du RMDA était située sur le campus de l'Illinois Institute of Technology à Chicago. A la fin de décembre 2002, un nouveau site de contrôle fut établi à Cleveland, en Ohio. Les données provenant de ce site aideront le RMDA à estimer les apports urbains au lac Érié. Les deux rapports précédents du RMDA sur les charges (pour des données de 1995-96 et de 1997-98) ont calculé les flux et les charges en utilisant les données de Chicago pour estimer l'influence de ce secteur urbain sur le dépôt atmosphérique au lac Michigan. Cet exercice fut répété pour ce rapport.

Les flux calculés en utilisant les données de Sleeping Bear Dunes et de Chicago sont comparés. Les données de Chicago sont alors appliquées à un secteur du lac représentant le "panache urbain" pour examiner l'augmentation des charges au lac. Les estimations des flux et des charges ont été réalisées sur une base annuelle, et la température panlacustre moyenne des eaux de

surface et les taux de précipitation, ainsi que les vitesses de vent au-dessus de l'eau, ont été utilisées. Pour ce qui est des résultats des charges pour Sleeping Bear Dunes, les données de l'eau utilisées étaient des données inédites du la U.S. EPA datant de 1997 (les plus récentes disponibles). Les estimations de la volatilisation ne sont pas disponibles pour plusieurs substances chimiques dû au manque de données disponibles. De plus, les estimations de dépôt sec n'ont pu être réalisées pour certains composés dû au manque de mesures de la concentration particulaire (plus particulièrement pour les BPCs).

Le Tableau 4 montre une comparaison des flux se rapportant à Sleeping Bear Dunes (le site cadre naturel) et à Chicago. L'examen des apports nets totaux (n'incluant pas la volatilisation) indique que les flux totaux en baisse mesurés en 1999 étaient plus élevés à Chicago pour toutes les substances chimiques, sauf pour l'a-hexachlorocyclohexane et l'a-endosulphane. Les flux étaient généralement plus élevés à Chicago, mais de la même magnitude pour les DDTs et l'hexachlorure de benzène, alors que les composés du chlordane étaient généralement dix fois plus élevés à Chicago. En réalité, les flux en baisse des hexachlorocyclohexanes, de l'a-endosulphane, et de l'hexachlorure de benzène sont très semblables entre les deux sites. La comparabilité des flux de pesticides entre les deux sites peut être due au fait que plusieurs des pesticides du RMDA ont été utilisés en agriculture dans des secteurs plus ruraux, comme ceux près de Sleeping Bear Dunes. Le chlordane a été utilisé pour le contrôle des termites, expliquant la plus grande présence dans le secteur urbain. La comparabilité des flux de l'hexachlorure de benzène peut simplement refléter l'ubiquité de l'hexachlorure de benzène en tant que polluant, en partie dû à sa transportabilité facile sur de longues distances des sources à des secteurs plus éloignés.

La situation est différente pour les BPCs et les HAPs. Les flux totaux en baisse des BPCs étaient environ dix fois plus élevés à Chicago. Les flux en baisse des HAPs étaient généralement 20 à 75 fois plus élevés au site urbain. L'examen de la volatilisation était limité dû à la disponibilité des données sur l'eau, mais pour les BPCs (à l'exception du PCB 52), l'addition des données de Chicago a habituellement résulté en une permutation de la direction pour l'échange gazeux de la volatilisation nette (mais généralement près de l'équilbre) à Sleeping Bear Dunes, à un dépôt net à Chicago. L'échange gazeux net du PCB 52 était positif à Sleeping Bear Dunes et à Chicago. Les flux à Chicago dans toutes les catégories de dépôt ont eu tendance à baisser de 1999 à 2000, reflétant les configurations aux stations maîtresses.

Les flux élevés de BPCs à Chicago peuvent être dus aux apports continus de BPCs des sites d'enfouissement, des boues d'épuration des lits de séchage, et des sites historiquement contaminés présents dans le secteur (Hsu *et al*. 2003). Les flux élevés de HAPs sont plus probablement dus à la forte concentration industrielle dans le secteur de Chicago-Gary, Indiana, aussi bien qu'aux contributions des véhicules motorisés.

Les configurations des processus dominants de dépôt reflètent celles aux stations maîtresses: les pesticides, les BPCs, et les HAPs plus légers (le phénanthrène et le pyrène) comportent les flux les plus élevés pour l'absorption, alors que les HAPs plus lourds présentent des flux plus élevés pour les dépôts sec et humide que pour l'absorption. Les flux de dépôt humide étaient plus faibles pour les pesticides et l'hexachlorure de benzène, et plus élevés pour les BPCs et les HAPs à Sleeping Bear Dunes, et il en va de même à Chicago. Les flux de dépôt humide sont plus élevés dans la ville, particulièrement pour les HAPs. Lorsque comparé aux flux antérieurs (1996-1998), les flux de dépôt humide à Chicago nouvellement calculés étaient comparables ou plus faibles. Pour le dépôt sec, les flux de pesticides sont beaucoup plus faibles que les flux des HAPs à Sleeping Bear Dunes et à Chicago. Similairement au dépôt humide, les flux de dépôt sec des HAPs sont beaucoup plus élevés au site de Chicago, dans les centaines de ng/m2/j, comparativement aux flux à un seul chiffre à Sleeping Bear Dunes. Les flux de dépôt sec à Chicago ont été en majorité constants temporellement. Les flux d'absorption de la dieldrine, des composés du chlordane, et du DDT et de ses produits de dégradation étaient beaucoup plus élevés (environ 5 à 10 fois) à Chicago qu'à Sleeping Bear Dunes. L'effet urbain sur les flux d'absorption était encore plus élevé pour les BPCs (8 à 22 fois) et les HAPs plus légers (40 à100 fois).

Reflétant la configuration retrouvée aux stations maîtresses, la magnitude des flux de l'absorption et de la volatilisation a augmenté d'à peu près 2 pour plusieurs composés (versus les résultats pour 1996-98 qui utilisaient les méthodes anciennes de calcul). Ceci est plus probablement dû au changement de la méthode, à savoir l'utilisation des vitesses de vent sur l'ensemble du lac, vitesses qui sont plus élevées que celles à la station, plutôt qu'un changement dans l'état de l'environnement. Le changement de la méthode résulte aussi en des charges nettes plus élevées (humide + sec + absorption + volatilisation), qui peuvent être calculées pour les substances avec des données disponibles sur l'eau.

Les charges (en kilogrammes par année) au lac Michigan dans l'ensemble ont aussi été calculées en tenant compte de l'influence de Chicago. Comme dans le passé, le secteur de la superficie du "panache urbain" où les données de Chicago furent appliquées était de 100 km de littoral et de 10 km au large des côtes pour les dépôts sec et humide (1,000 km^2, ou 1.7% de la superficie totale du lac), et de 100 km par 20 km au large des côtes pour l'échange gazeux (2,000 km^2, ou 3.5% de la superficie totale du lac) (Voir Galarneau *et al*. 2000). Les polluants dans la phase gazeuse originant de Chicago ont hypothétiquement une influence spatiale plus extensive au large et au-dessus du lac, alors que les particules et la précipitation affectée se déposent plus près de la ville. De plus, les pourcentages du temps où les vents soufflaient de Chicago vers le large du lac (les vents du quadrant sud-ouest entier) étaient calculés en utilisant des données météorologiques horaires spécifiques à une station pour 1999 et 2000, en provenance de l'Illinois Institute of Technology. Ceci a été utilisé pour déterminer la fraction du

temps où les flux/concentrations de Chicago devraient être appliqués au secteur affecté du lac. Ces pourcentages étaient 32.8% et 35.2% pour 1999 et 2000, respectivement, et sont comparables à de tels pourcentages de calculs antérieurs démontrant que l'air urbain contaminé souffle vers le large du lac en général un tiers du temps.

Le Tableau 5 montre les charges pour Sleeping Bear Dunes et Chicago, aussi bien que le pourcentage de l'effet urbain (le ratio de la charge supplémentaire fournie par Chicago à la charge panlacustre calculée en utilisant seulement les données de Sleeping Bear Dunes). Comme les charges sont simplement les flux appliqués au lac dans son ensemble, les configurations générales pour les charges reflètent celles retrouvées dans les flux. Les charges totales à la baisse (''appport net'' qui n'inclut pas les effets de la volatilisation) montrent que Chicago a un effet minimal sur les hexachlorocyclohexanes, l'a-endosulphane, le p,p'-DDD, et l'hexachlorure de benzène. Des effets urbains d'environ 5-10% sont retrouvés pour la dieldrine, les composés du chlordane, et le p,p'-DDT et son produit de dégradation, le p,p'-DDE. Comme l'échange gazeux est le processus dominant de dépôt pour les pesticides et l'hexachlorure de benzène, des augmentations dans l'absorption entraînent des effets urbains, et les dépôts sec et humide ont généralement un effet urbain plus faible que pour l'absorption gazeuse de ces substances.

Les effets urbains pour les charges totales à la baisse pour les congénères de BPCs varient entre 7% et 20%, avec un effet additionnel d'environ 10 à 13% pour la suite-BPCs. Losrque la volatilisation est incluse, il y a un effet négatif dans la plupart des cas, indiquant une permutation de la volatilisation nette au site rural, au dépôt net à Chicago. L'exception est le PCB 52, qui a un dépôt net positif aux deux sites, et la suite-BPCs en 1999 qui, pour la première fois depuis le début du progamme du RMDA, montre un dépôt total (incluant toutes les voies) positif à Sleeping Bear Dunes, bien que la contribution de la suite-BPCs de Chicago pour cette année soit toujours trois fois plus élevée que la charge panlacustre calculée en utilisant les données de Sleeping Bear Dunes. Cependant, le dépôt total de la suite-BPCs pour Sleeping Bear Dunes devient négative à nouveau en 2000.

Les effets urbains pour les charges en HAPs sont appréciables dans toutes les catégories de dépôt. Comme les dépôts humide et sec sont plus significatifs pour les HAPs plus lourds que pour les BPCs et les pesticides, les effets urbains pour ces processus sont plus élevés que dans le cas des pesticides et des BPCs, habituellement entre 10 et 40%. Les effets urbains pour l'absorption sont élevés, augmentant le dépôt particulièrement pour le phénanthrène et le pyrène, les HAPs plus légers. Les charges totales à la baisse ont augmenté de 12 à 72% pour les HAPs.

Tableau 4. Flux massiques (ng/m^2/j) du dépôt atmosphérique à Sleeping Bear Dunes (SBD), à la station maîtresse, et à Chicago en 1999 et 2000.

		Dépôt Humide		Dépôt Sec		Absorption		Volatilisation		Échange Gazeux Net		Total (dépôt hum/sec)		Apports Nets (flux en baisse)	
		SBD	Chicago	SBD	Chicago	SBD	Chicago	SBD	Chicago	SBD	Chicago	SBD	Chicago	SBD	Chicago
a-HCH	1999	0.68	1.3	0.16	0.081	20	16	-16	-15	4	1	4.9	2.4	21	17
	2000	1.7	1.2	0.15	0.034	22	24	-17	-16	5	8	6.9	9.2	24	25
?-HCH	1999	0.79	5.4	0.1	0.2	21	18	-2	-2.4	19	16	20	21	22	24
	2000	2.3	2.4	0.04	0.1	11	14	-2.7	-2.6	8.3	11.4	11	14	13	17
Dieldrine	1999	0.94	5	0.91	4.2	9.7	59							12	68
	2000	0.9	2.3	0.57	3.4	4.8	22							6.3	28
Cis-chlordane	1999	0.31	1.3	0.1	0.73	0.84	8.3		-4		4.3		6.3	1.3	10
	2000	0.34	1.5	0.08	0.6	0.68	4.1		-4.6		-0.5		1.6	1.1	6.2
Trans-chlordane	1999	0.04	0.32	0.09	0.62	0.7	5.5		-2.8		2.7		3.6	0.83	6.4
	2000	0.04	0.23	0.05	0.48	0.39	2.9		-3.1		-0.2		0.51	0.48	3.6
Trans-nonachlor	1999	0.05	0.27	0.07	0.26	0.78	3.7		-3.2		0.5		1	0.9	4.2
	2000	0.04	0.13	0.02	0.23	0.53	2.1		-3.6		-1.5		-1.1	0.58	2.5
a-endosulphane	1999	0.75	2.4	1.04	1.1	16	14							18	18
	2000	1.2	1.6	0.68	0.9	7.6	9.4							9.5	12
p,p'-DDE	1999	0.25	0.59			0.94	5.6		-5.6		0		0.59	1.2	6.2
	2000	0.06	0.18			0.65	3.3		-6.3		-3		-2.8	0.71	3.5
p,p'-DDT	1999	0.2	1.6	0.06	1.6	2.3	13		-0.25		13		16	2.6	16
	2000	0.21	0.51	0.05	0.78	0.78	6.7		-0.26		6.4		7.7	1.2	8
p,p'-DDD	1999	0.04	0.43	0.07	0.42	1.2	1.4		-0.01		1.4		2.2	1.3	2.3
	2000	0.03	0.12	0.02	0.22	0.35	0.49		-0.011		0.48		0.82	0.4	0.83
Hexachlorocyclohexa	1999	0.04	0.12			5.9	7.9	-7.2	-7.4	-1.3	0.5	-1.3	0.62	6	8
	2000	0.04	0.045			6.8	8.1	-8.4	-8.5	-1.6	-0.4	-1.6	-0.36	6.8	8.1
PCB 18	1999	0.09	0.54			1.3	10	-1.7	-1.8	-0.4	8.2	-0.31	8.7	1.4	11
	2000	0.09	0.25			0.8	5.3	-1.9	-2.1	-1.1	3.2	-1	3.5	0.94	5.6
PCB 44	1999	0.16	1.5			1	11	-2	-2.2	-1	8.8	-0.84	10	1.2	13
	2000	0.08	0.6			0.82	6.1	-2.3	-2.5	-1.5	3.6	-1.4	4.2	0.9	6.7
PCB 52	1999	0.15	0.66			1.2	16	-0.49	-0.09	0.71	16	0.86	17	1.4	17
	2000	0.17	0.57			0.9	10	-0.57	-0.1	0.33	9.9	0.5	10	1.1	11
PCB 101	1999	0.11	0.58			0.65	13	-1.3	-1.2	-0.65	12	-0.54	12	0.76	14
	2000	0.13	0.53			0.5	7.1	-1.5	-1.4	-1	5.7	-0.87	6.2	0.63	7.6
Suite-BPCs	1999	2.8	16			21	260	-23	-24	-2	240	0.8	250	24	280
	2000	2.3	8.6			15	140	-27	-27	-12	110	-9.7	120	17	150
Phénanthrène	1999	11	760	6.4	210	290	16000							310	17000
	2000	13	210	8.9	150	330	11000							350	11000
Pyrène	1999	9	550	6.9	290	21	1900							37	2700
	2000	8.8	160	8.1	240	25	1400							42	1800
Benzo(b+k)Fluoranth	1999	14	580	11	390	0.22	100							25	1100
	2000	14	210	16	300	0.01	61							30	570
Benzo(a)Pyrène	1999	5	320	2.6	140	0	14							7.5	470
	2000	4.1	85	3.5	110	0	11							7.6	210
Indeno(1,2,3-cd)Pyrè	1999	8	290	4.5	200	0	17							12	510
	2000	6	81	6.4	150	0	12							12	240

Les flux et les charges pour Chicago en 1999 et 2000 réitèrent la conclusion des rapports antérieurs du RMDA sur les charges à l'effet que les villes peuvent avoir un effet significatif sur le dépôt atmosphérique aux lacs, particulièrement pour les BPCs et les HAPs. L'effet de la pollution urbaine sur le dépôt au lac Michigan est vraisemblablement plus grand que celui qui est décrit ici pour Chicago, alors que des villes comme Milwaukee et Green Bay ne sont pas incluses. Les données pour la nouvelle station de Cleveland vont être davantage révélatrices sur les effets urbains sur les Grands Lacs.

4.6 Charges des blancs

Les données du RMDA ne sont pas corrigées au moyen des blancs. Ainsi il est important de présenter les estimations des charges obtenues au moyen des valeurs des blancs pour comprendre la proportion du dépôt calculé attribuable aux blancs. Pour le RMDA, les blancs de terrain pour l'air du Service météorologique du Canada sont obtenus en envoyant un médium d'échantillonnage sur le terrain et en le récupérant après seulement une courte période d'exposition à l'air ambiant (sans pomper de l'air à travers). Les cartouches pour les blancs à unités internationales sont installées dans l'échantillonneur, conservées à cet endroit pour une semaine, et puis retournées au laboratoire. Les résultats sont représentatifs des blancs analytiques et des interférences possibles des média d'échantillonnage. Les blancs pour la précipitation des échantillons américains sont des cartouches XAD expédiées sur le terrain, installées dans l'échantillonneur, conservées à cet endroit pour 28 jours, et puis expédiées à nouveau au laboratoire pour l'extraction. Les blancs pour la concentration aqueuse sont préparés en mettant en place un filtre propre dans le dispositif d'échantillonnage, en le mouillant avec de l'eau libre de substances organiques, puis en les expédiant pour les analyses chimiques.

Les résultats sont présentés au Tableau 6 pour les lacs Supérieur et Ontario afin de représenter les différents laboratoires impliqués dans ce programme. Pour les pesticides comme les hexachlorocyclohexanes, les charges des blancs sont faibles à comparer aux valeurs de l'échantillon, variant de moins de 1% à environ 5%. Les blancs de la dieldrine sont plus dominants, alors qu'elles représentent 5 à 10% du dépôt humide, 3% de l'absorption, et 8% de la volatilisation. Les charges des blancs pour l'hexachlorure de benzène sont plus élevées, particulièrement pour le dépôt humide (13 à 17%) et la volatilisation (26%). Le cis- et le trans-chlordane ont des charges de blancs de l'ordre de 10 à 30% pour le dépôt humide, avec des charges de blancs plus faibles pour l'absorption. Le DDT et ses métabolites peuvent avoir des charges de blancs élevées, particulièrement pour le dépôt humide, dû aux faibles concentrations maintenant mesurées pour ces espèces. Les blancs pour les BPCs contribuent entre 10 et 35% des charges pour tous les termes. Pour les HAPs plus lourds retrouvés principalement sur les particules, les charges de blancs pour l'absorption sont très grandes à comparer à ce qui se

retrouve dans l'air, alors que les HAPs plus légers retrouvés principalement dans la phase gazeuse comportent des blancs de dépôt sec élevés à comparer aux charges sèches.

Tableau 5. Charges (kg/année) de dépôt atmosphérique à Sleeping Bear Dunes (SBD), à une station maîtresse éloignée, et à Chicago en 1999 et 2000.

		Dépôt Humide			Dépôt Sec			Absorption			Volatilisation			Échange Gazeux Net		Total		Apports Nets		
		SBD	Chicago	Effet urbain	SBD	Chicago	Effet urbain	SBD	Chicago	Effet urbain	SBD	Chicago	Effet urbain	SBD	Chicago	SBD	Chicago	SBD	Chicago	Effet urbain
a-HCH	1999	14	0.16	1.1%	3.4	0.0097	0.3%	420	3.8	0.9%	-340	-3.6	1.1%	80	0.2	97	0.37	440	4	1.0%
	2000	36	0.15	0.4%	3.2	0.0044	0.1%	460	6.2	1.4%	-360	-4.1	1.1%	100	2.1	140	2.3	500	6.4	1.3%
?-HCH	1999	17	0.65	3.8%	2.1	0.024	1.1%	440	4.3	1.0%	-42	-0.58	1.4%	400	3.7	420	4.4	460	5	1.1%
	2000	49	0.31	0.6%	0.84	0.013	1.5%	230	3.6	1.6%	-57	-0.67	1.2%	170	2.9	220	3.3	280	3.9	1.4%
Dieldrine	1999	20	0.6	3.0%	19	0.5	2.6%	200	14	7.0%						240	15	240	15	6.3%
	2000	19	0.3	1.6%	12	0.44	3.7%	100	5.7	5.7%						130	6.4	130	6.4	4.9%
Cis-chlordane	1999	6.5	0.16	2.5%	2.1	0.087	4.1%	18	2	11%		-0.96			1	27	1.3	27	2.2	8.2%
	2000	7.2	0.19	2.6%	1.7	0.077	4.5%	14	1.1	7.9%		-1.2			-0.1	23	0.17	23	1.4	6.1%
trans-chlordane	1999	0.84	0.038	4.5%	1.9	0.074	3.9%	15	1.3	8.7%		-0.67			0.63	18	0.74	18	1.4	7.8%
	2000	0.84	0.03	3.6%	1.1	0.062	5.6%	8.2	0.74	9.0%		-0.8			-0.06	10	0.032	10	0.83	8.3%
trans-nonachlor	1999	0.95	0.032	3.4%	1.5	0.031	2.1%	17	0.89	5.2%		-0.77			0.12	20	0.18	20	0.95	4.8%
	2000	0.72	0.017	2.4%	0.42	0.03	7.1%	11	0.54	4.9%		-0.92			-0.38	12	-0.33	12	0.59	4.9%
a-endosulphane	1999	16	0.29	1.8%	22	0.13	0.6%	340	3.4	1.0%						380	3.8	380	3.8	1.0%
	2000	25	0.21	0.8%	14	0.12	0.9%	160	2.4	1.5%						200	2.7	200	2.7	1.4%
p,p'-DDE	1999	5.3	0.071	1.3%				20	1.3	6.5%		-1.3			0	25	0.071	25	1.4	5.6%
	2000	1.3	0.023	1.8%				14	0.85	6.1%		-1.6			-0.75	15	-0.73	15	0.87	5.8%
p,p'-DDT	1999	4.2	0.19	4.5%	1.3	0.19	15%	49	3.1	6.3%		-0.06			3	55	3.4	56	3.5	6.3%
	2000	4.4	0.065	1.5%	1.1	0.1	9.1%	20	1.7	8.5%		-0.067			1.6	26	1.8	26	1.9	7.3%
p,p'-DDD	1999	0.84	0.051	6.1%	1.5	0.05	3.3%	25	0.34	1.4%		-0.002			0.34	27	0.44	27	0.44	1.6%
	2000	0.63	0.015	2.4%	0.42	0.028	6.7%	7.4	0.13	1.8%		-0.003			0.13	8.5	0.17	8.5	0.17	2.0%
Hexachlorocyclo	1999	0.84	0.014	1.7%				120	1.9	1.6%	-150	-1.8	1.2%	-30	0.1	-29	0.11	120	1.9	1.6%
-hexane	2000	0.84	0.0058	0.7%				140	2.1	1.5%	-180	-2.2	1.2%	-40	-0.1	-39	-0.094	140	2.1	1.5%
PCB 18	1999	1.9	0.065	3.4%				27	2.4	8.9%	-36	-0.43	1.2%	-9	2	-7.1	2	29	2.5	8.6%
	2000	1.9	0.032	1.7%				18	1.4	7.8%	-40	-0.54	1.4%	-22	0.86	-20	0.89	20	1.4	7.0%
PCB 44	1999	3.4	0.18	5.3%				21	2.6	12%	-42	-0.53	1.3%	-21	2	-18	2.3	24	2.8	12%
	2000	1.7	0.077	4.5%				17	1.6	9.4%	-49	-0.64	1.3%	-32	0.96	-30	1	19	1.7	9.0%
PCB 52	1999	3.2	0.079	2.5%				25	3.8	15%	-10	-0.022	0.22%	15	3.8	18	3.9	28	3.9	14%
	2000	3.6	0.073	2.0%				19	2.6	14%	-12	-0.026	0.22%	7	2.5	11	2.6	23	2.7	12%
PCB 101	1999	2.3	0.07	3.0%				14	3.1	22%	-27	-0.29	1.3%	-13	2.8	-11	2.9	16	3.2	20%
	2000	2.7	0.068	2.5%				11	1.8	16%	-32	-0.36	1.4%	-21	1.4	-18	1.5	14	1.9	14%
Suite-BPCs	1999	59	1.9	3.2%				440	62	14%	-490	-5.8	1.2%	-50	56	9	58	500	64	13%
	2000	49	1.1	2.2%				320	36	11%	-570	-6.9	1.2%	-250	29	-140	30	370	37	10%
Phénanthrène	1999	230	91	40%	140	25	18%	6100	3800	62%						6500	3900	6500	3900	60%
	2000	270	27	10%	190	19	10%	6900	2800	40%						6400	2800	7400	2800	38%
Pyrène	1999	190	66	35%	150	35	23%	440	460	105%						740	560	780	560	72%
	2000	190	21	11%	170	31	18%	530	360	68%						820	410	890	410	46%
Benzo(b+k)Fluor	1999	300	70	23%	240	47	20%	4.6	25	540%						570	140	550	140	26%
	2000	300	28	9.3%	330	39	12%	0	16							630	82	630	82	13%
Benzo(a)Fyrène	1999	100	38	38%	55	17	31%	0	3.4							170	58	160	58	36%
	2000	87	11	13%	74	14	19%	0	2.8							160	28	160	28	18%
Indeno(123-cd)F	1999	160	35	22%	95	24	25%	0	4.1							270	63	270	63	23%
	2000	130	10	7.7%	140	19	14%	0	3.1							270	32	270	32	12%

Tableau 6. Charges annelles des blancs calculées pour les lacs Supérieur et Ontario à comparer aux charges annuelles.

		SUPÉRIEUR (kg/Année)					CHARGE DES BLANCS SUPÉRIEUR (kg/Année)					ONTARIO (kg/ Année)					CHARGE DES BLANCS ONTARIO (kg/ Année)				
		SEC	HUM	ABS	VOL	NETG	SEC	HUM	ABS	VOL	NETG	SEC	HUM	ABS	VOL	NETG	SEC	HUM	ABS	VOL	NETG
a_HCH	1999	.	45	870	-2000	-1200	.	0.091	2.2	0	2.2	.	11	54	-140	-83	.	.	0.48	0	0.48
	2000	.	42	750	-1900	-1200	.	0.070	1.9	0	1.9	.	11	47	-140	-110	.	.	0.25	0	0.25
g_HCH	1999	.	63	330	-240	81	.	0.21	1.1	-5.7	-4.6	.	24	41	-37	4.1	.	.	0.37	-1.7	-1.3
	2000	.	42	250	-220	30	.	0.092	0.94	-5.4	-4.5	.	24	45	-37	3.7	.	.	1.4	-1.7	-0.26
Dieldrine	1999	.	22	90	-690	-600	.	2.4	2.2	-53	-51	.	6	28	-190	-160	.	.	0.43	-15	-14
	2000	.	9.3	54	-660	-600	.	0.38	1.4	-50	-49	.	6.8	17	-190	-200	.	.	0.18	-15	-15
HCB	1999	.	1.3	260	-230	33	.	0.17	0.86	-59	-58	.	0.9	.	-69	.	.	.	.	-13	.
	2000	.	0.99	220	-210	8.7	.	0.17	0.93	-54	-53	.	1.5	.	-76	.	.	.	.	-14	.
cis_chlor	1999	.	5.4	14	.	.	.	0.58	2.6	.	.	.	0.42	3.7	.	.	.	.	0.033	.	.
	2000	.	3.6	13	.	.	.	1.1	1.7	.	.	.	5.4	2.3	.	.	.	.	0.031	.	.
trans_chlordane																					
	1999	.	0.87	8.4	.	.	.	0.17	0.36	.	.	.	0.11	2.8	.	.	.	.	0.029	.	.
	2000	.	0.87	5.7	.	.	.	0.25	0.78	.	.	.	2.8	1.6	.	.	.	.	0.028	.	.
p,p'-DDD	1999	.	0.15	16	.	.	.	0.42	3.0	.	.	.	0.35	0.9	.	.	.	.	0.15	.	.
	2000	.	0	7.5	.	.	.	0.37	2.1	.	.	.	0.9	0.76	.	.	.	.	0.19	.	.
p,p'-DDE	1999	.	2.9	8.4	.	.	.	0.16	0.27	.	.	.	1.7	7.6	.	.	.	.	0.046	.	.
	2000	.	0.57	4.5	.	.	.	0.077	0.20	.	.	.	3.9	5.7	.	.	.	.	0.050	.	.
p,p'-DDT	1999	.	1.6	30	.	.	.	1.8	7.9	.	.	.	1.0	6.2	.	.	.	.	0.35	.	.
	2000	.	2.0	17	.	.	.	1.0	9.4	.	.	.	7.6	3.8	.	.	.	.	0.25	.	.
BPC 018	1999	.	3.9	36	-36	-1.3	.	0.61	1.6	-13	-11	.	.	12	-21	-9.0	.	.	2.2	-4.6	-2.4
	2000	.	2.8	36	-36	0.87	.	0.54	1.5	-12	-11	.	.	8.3	-23	-15	.	.	1.6	-4.9	-3.3
BPC 044	1999	.	3.6	23	-33	-8.4	.	2.1	4.3	-11	-6.9	.	.	4.0	-19	-15	.	.	0.26	-4.2	-3.9
	2000	.	2.8	33	-30	3.9	.	1.3	5.3	-11	-5.2	.	.	3.1	-20	-17	.	.	0.18	-4.4	-4.3
BPC 052	1999	.	3.9	33	-16	17	.	1.9	5.8	-5.6	0.18	.	.	6.6	-11	-4.8	.	.	0.48	-2.5	-2.0
	2000	.	4.5	33	-15	17	.	2.3	4.0	-5.3	-1.2	.	.	4.5	-12	-7.6	.	.	0.33	-2.7	-2.3
BPC 101	1999	.	5.1	17	-3.6	14	.	1.4	3.8	-1.3	2.5	.	.	2.6	-6.7	-4.1	.	.	0.23	-1.5	-1.3
	2000	.	3.9	15	-3.3	11	.	1.8	4.1	-1.2	2.9	.	.	1.7	-6.9	-5.5	.	.	0.085	-1.6	-1.5
SUITE- BPC																					
	1999	.	100	480	-750	-260	.	25	57	-270	-210	.	.	57	-300	-240	.	.	9.4	-66	-57
	2000	.	69	570	-720	-150	.	20	53	-250	-200	.	.	45	-320	-270	.	.	8.3	-70	-62
B[a]pyrène	1999	36	57	0	.	.	9.1	3.6	11	.	.	56	19	0	.	.	0.60	.	3.8	.	.
	2000	20	48	0	.	.	3.3	9.7	1.1	.	.	33	43	0	.	.	0.63	.	3.8	.	.
B[b]fluor.	1999	160	180	17	.	.	35	10	26	.	.	180	52	0.53	.	.	1.2	.	6.8	.	.
	2000	100	160	0	.	.	9.1	9.8	2.8	.	.	100	170	12	.	.	1.4	.	5.7	.	.
B[k]fluor.	1999	45	69	6.3	.	.	12	14	.	.	.	53	31	0.37	.	.	0.59	.	4.2	.	.
	2000	25	30	0	.	.	3.3	11	.	.	.	28	100	1.7	.	.	0.61	.	3.2	.	.
Phénanth.	1999	110	260	7800	.	.	57	28	230	.	.	45	260	1500	.	.	2.7	.	49	.	.
	2000	90	280	5700	.	.	11	7.8	50	.	.	27	560	1500	.	.	6.2	.	53	.	.
Pyrène	1999	99	170	870	.	.	49	31	39	.	.	97	150	310	.	.	1.1	.	12	.	.
	2000	54	150	360	.	.	4.3	8.7	3.7	.	.	48	280	280	.	.	1.2	.	11	.	.
Plomb	1999	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	5900	22000	.	.	.	130	.	.	.	.
	2000	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	3700	17000	.	.	.	92	.	.	.	.

Remerciements

Des remerciements spéciaux sont adressés aux multiples personnes qui ont supporté par leur travail la production des résultats de charges du RMDA.

- Les opérateurs du site sur le lac Supérieur – Donald B. Keith et Patricia Keith (Eagle Harbor), Ron Perala (Brule River), Carl Nielsen (Sibley), Larry Barnett (Turkey Lakes)
- L'opérateur du site et le coordonnateur sur le lac Michigan – Tom van Zoeren (Sleeping Bear Dunes), Nasrim Khalili (IIT- Chicago)
- Les opérateurs du site sur le lac Huron – Floyd Orford (Burnt Island), Terry Romphf (Grand Bend)
- Le coordonnateur du site et les opérateurs sur le lac Érié – Dr. Kim Irvine (Sturgeon Point), Gary Mouland (Pt Pelee), Tony Bucsis (Rock Point)
- L'opérateur du site sur le lac Ontario – Darrell Smith (Point Petre)
- Karen Arnold et Matt O'Dell à l'Université de l'Indiana
- Chris Green, Andrew Elford au Centre expérimental de recherche atmosphérique, Service météorologique du Canada, Environnement Canada
- Nick Alexandrou, Ky Su, Richard Park, Kulbir Banwait, Ron Noronna, Cecilia Shin au Laboratoire des analyses organiques, Service météorologique du Canada, Environnement Canada
- Ed Sverko, et le personnel du Laboratoire des analyses organiques au Laboratoire national des essais environnementaux, Environnement Canada
- Bruce Harrison et MaryLou Archer à la Division de la santé des écosystèmes, Environnement Canada, Région de l'Ontario
- Le personnel à Philips Analytical
- Peter Fowlie de Cornerstone Science
- Le Bureau du Programme National des Grands Lacs de la U.S. EPA, Serge L'Italien à la Division de la santé des écosystèmes, Environnement Canada, Région de l'Ontario, Derek Muir et Bill Strachan à l'Institut national de recherche sur les eaux, Environnement Canada, et le Service météorologique du Canada, Environnement Canada, pour la fourniture gérérеuse des données de concentration des eaux lacustres utilisées dans ce rapport

Références

Bamford, H.A; Poster, D.L.; Baker, J.E. **1999**, Temperature dependence of the HLC of thirteen PAHs between 4ºC and 31ºC, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18:1905-1912.

Basu, I., Hillery, B. **2000**, *Quality Assurance Project Plan*, *Revision 3*, Université de l'Indiana: Bloomington, Indiana 47405

Basu, I. **2003**, *Collection of Air and Precipitation Samples- Standard Operating Procedure*, Université de l'Indiana: Bloomington, IN.

Buehler, S.; Hafner, W.; Basu, I.; Audette, C.V.; Birce, K.A.; Chan, C.H.; Froude, F.; Galarneau, E.; Hulting, M.L.; Jantunen, L.; Neilson, M.; Puckett, K.; Hites, R.A. **2001** *Atmospheric Deposition of Toxic Substances to the Great Lakes: IADN Results through 1998,* U.S. Environmental Protection Agency and Environment Canada, ISBN:0-662-31219-8, Cabada Catalogue No. En56-156/1998E, EPA Report No. EPA 905-R-01-007.

Chan, C.H.; Williams, D.J.; Neilson, M.; Harrison, B.; Archer, M.A. **2003** Spatial and temporal trends in the concentrations of selected organochlorine pesticides (OCs) and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in Great Lakes basin precipitation, 1986 to 1999. *J. Great Lakes Res.* 29:448-459.

Cotham, W.E.; Bidleman, T.F. **1991**, Estimating the atmospheric deposition of organochlorine contaminants to the Arctic, *Chemosphere*, 22:165-188.

Environment Canada **1994**, *Great Lakes Water Quality Agreement Annex 15, Integrated Atmospheric Deposition Network Sampling Protocol Manual (SPM)*, Report ARD 94-003, Atmospheric Environment Service: 4905 Dufferin Street, Downsview, ON M3H 5T4, Canada.

Fowlie, P. **2001**, *Quality Assurance Report for the Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN) July 2000-July 2001*, Cornerstone Science.

Galarneau, E.; Audette, C. V.; Bandemehr, A.; Basu, I.; Bidleman, T. F.; Brice, K. A.; Burniston, D. A.; Chan, C. H.; Froude, F.; Hites, R. A.; Hulting, M. L.; Neilson, M.; Orr, D.; Simcik, M. F.; Strachan, W. M. J.; Hoff, R. M. **2000**, *Atmospheric Deposition of Toxic Substance to the Great Lakes: IADN Results to 1996*, U.S. Environmental Protection Agency and Environment Canada, ISBN: 0-662-29007-0, Canada Catalogue No. En56-156/2000E, EPA Report No. EPA 905-R-00004.

Great Lakes Water Quality Agreement of 1978, Revised. International Joint Commission (1987)

Hafner, W. D.; Hites, R.A. **2003** Potential Sources of Pesticides, PCBs, and PAHs to the atmosphere of the Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, 37 : 3764-3773.

Harner, T.; Shoeib, M.; Diamond, M.; Stern, G.; Rosenberg, B. **2004** Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants (POPs): 1. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs). *Environmental Science and Technology*, In review.

Hoff, R.M. **1994**, An Error Budget for the Determination of the Atmospheric Mass Loading of Toxic Chemicals in the Great Lakes, *Journal of Great Lakes Research*, 20:229-239.

Hoff, R.M.; Strachan, W.M.J.; Sweet, C.W.; Chan, C.H.; Shackleton, M.; Bidleman, T.F.; Brice, K.A.; Burniston, D.A.; Cussion, S.; Gatz, D.F.; Harlin, K.; Schroeder, W.H. **1996**, Atmospheric Deposition of Toxic Chemicals to the Great Lakes: A Review of Data Through 1994, *Atmospheric Environment*, 30:3505-3527.

Hillery, B. R.; Simcik, M. F.; Basu, I.; Hoff, R. M.; Strachan, W. M. J.; Burniston, D.; Chan, C. H.; Brice, K. A.; Sweet, C. W.; Hites, R. A. **1998**, Atmospheric deposition of toxic pollutants to the Great Lakes as measured by the Integrated Atmospheric Deposition Network, *Environmental Science and Technology* 32:2216-2221.

Hsu, Y.-K.; Holsen, T.M.; Hopke, P.K. **2003** Locating and Quantifying PCB Sources in Chicago: Receptor Modeling and Field Sampling, *Environmental Science and Technology* 37:681-690.

Huggins D.L. **1996** http://pasture.ecn.purdue.edu/~engelb/abe526/Rain/

Jantunen, L.M.M.; Bidleman, T.F. **2000**, Temperature dependent Henry's law constant for technical toxaphene, *Chemosphere- Global Change Science*, 2:225-231.

Jantunen, L.M.M.; Bidleman T.F. **2004** Personal communication.

Li, N.; Wania, F.; Lei, Y.D.; Daly, G.L. **2003** A comprehensive and critical compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for selected polychlorinated biphenyls. *J. Phys. Chem. Ref. Data.,* 32: 1545-1590.

Ma, J.; Daggupaty, S.M.; Harner,T.; Li, Y.F. **2003**; Impacts of lindane usage in the Canadian prairies on the Great Lakes ecosystem - Part 1: Coupled atmospheric transport model and modeled concentrations in air and soil. *Environment Science and Technology*, 37:3774-3781.

Miller, S.M.; Green, M.L.; DePinto, J.V.; Hornbuckle, K.C. **2001**, Results from the Lake Michigan Mass Balance Study: Concentrations and Fluxes of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls and trans-Nonachlor, *Environmental Science and Technology*, 35: 278-285.

Neilson, M. **2000**, Development of an IADN "PCB Congener Suite." http://www.msc-smc.ec.gc.ca/iadn/resources/iadn_pcbsuite.pdf

National Oceanic Atmospheric Administration (NOAA) **2000**, Great Lakes Environmental Research Laboratory Data Library. http://www.glerl.noaa.gov/data/data.html

Rice, C.P; Chernyak, S.M.; Hapeman, C.J.; Bilboulian, S. **1997**, Air-water distribution of the endosulfan isomers, *Journal of Environmental Quality*, 26:1101-1106.

Simcik, M.F.; Zhang, H.; Eisenreich, S.J.; Franz, T.P. **1997**, Urban Contamination of the Chicago/Coastal Lake Michigan Atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS, *Environmental Science and Technology*, 31: 2141-2147

Sukloff, W.B.; Allan, S.; Ward, K. **1995**, *RDMQ User Manual*, Environment Canada: Toronto, ON.

Suntio, L.R.; Shiu, W.Y.; Mackay, D.; Sieber, J.N.; Glotfelty, D. **1987**, A critical review of Henry's law constants, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 103:1-59.

Tateya, S.; Tanabe, S.; Tatsukawa, R. **1988**, PCBs on the globe: possible trend of future levels in the open ocean, in *Toxic Contamination in Large Lakes, Volume III: Sources, Fate and Controls of Toxic Contaminants*, Schmidtke, N.W., Ed., Lewis Publishers: Chelsea, Michigan.

Taylor, J.K. **1990**, *Statistical techniques for data analysis*, Lewis Publishers: Boca Raton, Florida.

Ten Hulscher, T.E.M.; Van Der Velde, L.E.; Bruggeman, W.A. **1992**, Temperature dependence of HLCs for selected chlorobenzenes, PCBs and PAHs, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11:1595-1603.

Waite, D. T.; Gurprasad, N. P.; Sproull, J. F.; Quiring, D. V.; Kotylak, M. W. **2001**, Atmospheric movements of Lindane (γ-hexachlorocyclohexane) from canola fields planted with treated seeds. *J. Environ. Qual.*, 30 : 768-775.