COOPERATING TO IMPLEMENT THE GREAT LAKES WATER QUALITY AGREEMENT
MISE EN OEUVRE DE L'ACCORD SUR LA QUALITÉ DE L'EAU DES GRANDS LACS

# Sommaire technique du progrès réalisé par le

# Réseau de mesure des dépôts atmosphériques (RMDA) 1997-2002

## États-Unis - Canada

## Comité directeur scientifique du RMDA

## Octobre 2002

## RÉSUMÉ

Ce rapport est un sommaire technique du progrès réalisé par le Réseau de mesure des dépôts atmosphériques (RMDA) au cours des cinq dernières années. Le RMDA est un programme conjoint de contrôle et de recherche entre le Canada et les États-Unis qui a été mandaté sous l'Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands Lacs. Le RMDA mesure les concentrations des biphényles polychlorés, de plusieurs pesticides organochlorés, de plusieurs hydrocarbures aromatiques polycycliques, et de métaux traces dans l'atmosphère (phases gazeuse et particulaire) à tous les 12 jours à cinq stations principales et à plusieurs stations satellites situées sur les rives de tous les Grands Lacs. Les concentrations de ces composés dans les précipitations sont aussi mesurées dans des échantillons mensuels composites. Le RMDA a été en opération continue depuis 1990 et a généré des séries chronologiques uniques de mesures.

Ce rapport présente:

- l'historique et les mandats du RMDA
- un bref rapport de la situation de l'opération du Réseau (incluant la situation de l'assurance-qualité)
- les résultats scientifiques du RMDA sur les tendances temporelles et spatiales et sur les charges
- d'autres efforts associés de recherche
- les plans futurs

Les résultats montrent que les lacs sont sensibles au dépôt atmosphérique de substances chimiques toxiques, mais que les concentrations et les charges de ces composés sont généralement en baisse. De plus, les données du RMDA indiquent que l'atmosphère et l'eau approchent l'équilibre; ainsi, les améliorations futures des niveaux de substances chimiques toxiques dans l'eau seront directement reliées aux diminutions futures de ces composés dans l'atmosphère. Les résultats du RMDA ont aussi démontré la susceptibilité des Grands Lacs au transport à longue distance de substances chimiques toxiques.

Ce rapport, particulièrement les suggestions pour le futur, sera révisé à la fin de 2002 par un panel de révision par des pairs. Cette révision fournira la base pour le troisième Plan de mise en oeuvre (PMO3) du RMDA, qui est prévu couvrir la période de 2003 à 2008.

Ce sommaire technique a été produit par les personnes suivantes:

- Ronald A. Hites, Stephanie Buehler, William Hafner, et Ilora Basu de **l'Université de l'Indiana**
- Melissa Hulting de la **U.S. Environmental Protection Agency**
- Pierrette Blanchard, Melanie Neilson, Celine Audette, C. H. Chan, Ed Sverko, Frank Froude, Ken Brice, Hayley Hung, et Liisa Jantunen d'**Environnement Canada**
- Peter Fowlie de **Cornerstone Science**

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....2**Error! Bookmark not defined.**
TABLE DES MATIÈRES ..... 3
TABLEAUX ET FIGURES ..... 4
1. Historique et mandats ..... 6
1. 1. Historique du Réseau de mesure des dépôts atmosphériques (RMDA) ..... 6
1. 2. Les buts actuels du second Plan de mise en oeuvre du RMDA (1998) ..... 9
1. 3. Les mandats et les éléments moteurs du RMDA ..... 100
1. 3. 1. L'Annexe 15 de l'Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands Lacs ..... 100
1. 3. 2. La Stratégie binationale sur les produits toxiques dans les Grands Lacs ..... 11
1. 3. 3. Amendements de 1990 à la Loi sur la lutte contre la pollution atmosphérique ..... 11
1. 3. 4. La Stratégie américaine sur les Grands Lacs ..... 12
1. 3. 5. L'Accord Canada-Ontario relatif à l'écosystème du bassin des Grands Lacs ..... 12
1. 3. 6. La Conférence sur l'état de l'écosystème des Grand Lacs (CÉÉGL) ..... 13
2. État actuel du Réseau ..... 14
2. 1. Substances chimiques ..... 14
2. 2. Sites du RMDA ..... 18
2. 3. Méthodes d'échantillonnage et d'analyse ..... 19
2. 3. 1. Protocoles d'échantillonnage ..... 19
2. 3. 1. 1. Précipitations ..... 19
2. 3. 1. 2. Air ..... 20
2. 3. 1. 3. Estimation de la variabilité ..... 24
2. 3. 2. Protocoles analytiques ..... 24
2. 3. 3. Développement des méthodes ..... 25
2. 4. Situation de l'assurance-qualité/du contrôle de la qualité ..... 26
2. 4. 1. Audits ..... 26
2. 4. 2. Expériences des tests comparatifs inter-laboratoires ..... 27
2. 4. 3. Aperçu des résultats d'assurance-qualité ..... 28
2. 5. Gestion des données et production des estimations des charges ..... 30
3. Tendances temporelles et spatiales ..... 31
3. 1. Air ..... 31
3. 1. 1. Pesticides ..... 31
3. 1. 2. BPCs ..... 344
3. 1. 3. HAPs ..... 411
3. 2. Précipitations ..... 422
4. Charges ..... 455
5. Extensions aux activités du RMDA ..... 533
5. 1. Analyse de la fonction de la contribution de source potentielle ..... 533
5. 2. Concentrations atmosphériques du toxaphène ..... 555
5. 3. Ratios énantiomériques des composés apparentés au chlordane ..... 611
5. 4. Chlorthalonil et dacthal dans les échantillons d'air et de précipitation des Grands Lacs ..... 622
5. 5. Éthers diphényliques polybromés dans l'air des Grands Lacs ..... 622

5. 6. Mercure dans l'air ..... 634
5. 7. Mesures de l'atrazine aéroportée aux sites canadiens du RMDA ..... 6868
5. 8. Étude du dépôt atmosphérique sur le lac Ontario (LOADS) ..... 69
5. 9. Comparaison corrélative Canada-Allemagne à Point Petre ..... 700
5. 10. Bouée de recherche ECO-1 ..... 711
5. 11. Autre recherche en cours ..... 722
6. Où allons-nous à partir d'ici? ..... 733
7. Références ..... 7676
8. Appendices ..... 833
8. 1. Annexe 15 – Substances toxiques aéroportées ..... 833
8. 2. Liste complète de publications ..... 855
8. 2. 1. Publications révisées par des pairs ..... 855
8. 2. 2. Autres publications et rapports ..... 889

## TABLEAUX ET FIGURES

Tableau 1. Liste des substances chimiques du RMDA, révisée en mai 2000 ..... 15
Tableau 2. Suite-BPCs de congénères du RMDA ..... 17
Tableau 3. Sommaire des méthodes actuelles d'échantillonnage et d'analyse ..... 21
Tableau 4. Demi-vies atmosphériques des pesticides dans la phase gazeuse aux stations du RMDA ..... 32
Tableau 5. Demi-vies déterminées par la technique de la filtration numérique ..... 411
Tableau 6. Classements des stations pour les pesticides et les HAPs dans la précipitation des Grands Lacs ..... 455
Tableau 7. Constantes de la loi de Henry corrigées en fonction de la température. ..... 478
Tableau 8. Effets sur les charges panlacustres de l'ajout des flux de Chicago ..... 511
Tableau 9. Paramètres de régression pour les courbes de Clausius-Clapeyron pour le toxaphène ..... 611
Tableau 10. Analyse en composantes principales avec rotation Varimax des données de 1997-1998 des éléments traces et du mercure total gazeux à Point Petre... 646

Figure 1. Carte des sites du RMDA ..... 19
Figure 2. Résultats d'assurance-qualité du lindane ..... 29
Figure 3. Dates estimées de l'élimination virtuelle ..... 344
Figure 4. Pressions partielles moyennes annuelles des BPCs corrigées en fonction de la température ..... 377
Figure 5. Tendances et cycles saisonniers dérivés en utilisant la technique de la filtration numérique ..... 3939
Figure 6. Tendances à long terme dans l'usage global du HCH technique à Sibley, en Ontario. ..... 444
Figure 7. Proportion de α-HCH par rapport à γ-HCH dans les échantillons de précipitation ..... 444
Figure 8. Charges annuelles de α-HCH, γ-HCH, et de BPCs totaux ..... 49

Figure 9. Cartes de la fonction de la contribution de source potentielle pour les BPCs ..... 566
Figure 10. Dépendance à la température de la pression partielle de la phase gazeuse du toxaphène..... 588
Figure 11. Concentrations de la phase gazeuse du toxaphène aéroporté..... 59
Figure 12. Concentration totale du toxaphène vs. l'inverse de la température moyenne ..... 600
Figure 13. Spectres de masse avec ionisation négative avec capture d'électrons du dacthal et du chlorthalonil dans l'air ..... 633
Figure 14. Concentrations des éthers diphényliques polybromés dans des échantillons d'air ..... 644
Figure 15. Moyennes mensuelles du mercure total gazeux et de la température ..... 667
Figure 16. Atrazine dans l'air ambiant à Point Petre..... 700

## 1. Historique et mandats

### 1. 1. Historique du Réseau de mesure des dépôts atmosphériques (RMDA)

L'Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands Lacs (AQEGL) mandate les États-Unis et le Canada "à éliminer virtuellement l'apport de substances toxiques rémanentes de façon à protéger la santé humaine et à assurer la santé et la productivité prolongées des ressources aquatiques vivantes." Au cours des années 1970 et 1980, plusieurs substances toxiques biocumulatives ont été bannies ou restreintes au Canada et aux États-Unis, et au cours des années suivantes, plusieurs sources ponctuelles de polluants toxiques aux Grands Lacs ont été éliminées. Cependant, le contrôle a révélé que, même après les baisses initiales marquées des concentrations, le système a continué d'être contaminé à des niveaux dépassant les normes dans le poisson, une voie primaire d'exposition aux humains. On a jugé que le dépôt atmosphérique jouait un rôle important dans la contamination prolongée des Grands Lacs.

En fait, le dépôt atmosphérique de substances chimiques toxiques rémanentes aux Grands Lacs avait d'abord été observé dans la pluie par Sanderson et Frank (1977), suivis rapidement par Murphy et Rzeszutko (1977), Swain (1978) et Strachan et Huneault (1979). Les BPCs ont constitué le point de mire initial, et les concentrations observées, couplées au dépôt pluvial annuel, ont suggéré que les apports atmosphériques de BPCs étaient de plusieurs tonnes par lac. Un atelier de travail sur le bilan massique tenu en 1986 par la Commission mixte internationale (CMI) a conclu que l'atmosphère était en effet une source importante de contaminants préoccupants, particulièrement pour les Grands Lacs supérieurs (Strachan and Eisenreich, 1988). Cet atelier a fourni le support scientifique pour l'inclusion d'une Annexe séparée (#15) dans la révision du "Protocole" de l'Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands Lacs de 1978 (AQEGL; Révision de 1987).

Au même moment que ces révisions du Protocole étaient développées, le Groupe de travail sur la surveillance du Conseil de la qualité de l'eau du CMI a créé un Groupe de travail pour préparer un plan afin d'accomplir les aspects de surveillance de ce qui était alors contenu dans le Protocole préliminaire. Le "Plan" (IJC, 1988) a tracé les grandes lignes du besoin pour 17 études sur des sujets reliés au processus et à la mesure. Le rapport du Groupe de travail a constitué la base pour le développement subséquent du RMDA. Cependant, la gestion du processus a été transférée à Environnement Canada et à la U.S. EPA (les "Parties") dans le Protocole et, par la suite, la CMI a joué un moindre rôle dans la détermination de l'apport atmosphérique de substances toxiques rémanentes aux Grands Lacs.

En 1989, l'Accord Canada-Ontario a créé un Comité sur les substances toxiques de l'air sous la conduite du Service de l'environnement atmosphérique (SEA), et ce Groupe a développé des plans pour mettre en oeuvre l'Annexe 15 et les recommandations du Groupe de travail du côté canadien. L'effort canadien a identifié quelles substances chimiques devraient être contrôlées, quels devraient être les critères pour un site du RMDA, quel équipement serait nécessaire, et quel programme d'assurance–qualité/de contrôle de la qualité (AQ/CQ) était requis. La liaison avec le Bureau du Programme National des

Grands Lacs de la U.S. EPA a été initiée, et une rencontre a été tenue à Détroit les 4 et 5 décembre 1989 afin de s'entendre sur les détails d'un programme pour le RMDA, et potentiellement pour l'Annexe 15. Le résultat de cette rencontre a été la formation de trois Groupes de travail qui ont défini plus en détail les activités du réseau du RMDA. En 1990, le processus fut officialisé avec la signature d'un Plan de mise en oeuvre de 6 ans (Egar and Adamkus, 1990).

La première station du RMDA à être initiée fut celle de Point Petre, sur la rive nord du lac Ontario, en novembre 1988. Une station à Green Bay (lac Michigan) a été ouverte en 1989, mais cet emplacement fut relocalisé à Eagle Harbor sur la péninsule Keeweenaw (lac Supérieur) en 1990. Janvier 1990 a marqué la désignation officielle du commencement du RMDA. Des stations à Sturgeon Point (lac Érié), Burnt Island (lac Huron) et Sleeping Bear Dunes (lac Michigan) ont suivi en 1991-92.

Le premier Plan de mise en oeuvre (PMO1) du RMDA a été adopté en juin 1990. Son objectif énoncé était l'acquisition de "... données suffisantes et soumises à l'assurance-qualité pour estimer avec un degré de confiance spécifié la charge de substances toxiques choisies au bassin des Grands Lacs ". Ailleurs dans le PMO1, il est évident que l'intention de cet objectif était de déterminer l'importance relative de la voie atmosphérique. Alors que le RMDA est destiné à estimer les charges relatives de substances chimiques identifiées, le PMO1 a aussi reconnu le rapport du Groupe de travail sur le dépôt atmosphérique de la CMI, décrivant brièvement plusieurs questions cruciales quant à la recherche, et le fait que ces dernières nécessitaient une solution "...afin de comprendre et de quantifier l'importance de la voie atmosphérique pour les substances toxiques". Dans le PMO1, cependant, la recherche, autre que les besoins en équipement et le développement de méthodes, n'a pas été abordée.

Les buts pour le RMDA, tirés des directives dans le PMO1, étaient de:

- identifier quelles substances chimiques devaient être investiguées et de contrôler le dépôt atmosphérique,
- définir le nombre et les critères locaux pour la sélection de l'emplacement des stations d'échantillonnage,
- décrire la méthodologie analytique et d'échantillonnage, et
- développer un plan d'assurance-qualité/de contrôle de la qualité pour assurer la comparabilité des données.

Le PMO1 a aussi identifié les substances chimiques à être investiguées. Celles-ci étaient les BPCs, l'$\alpha$- et le $\gamma$-HCH, le plomb, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs, avec le benzo[*a*]pyrène comme substance chimique cible). Un second ensemble de substances chimiques a été établi, listant les substances chimiques à être ajoutées au programme de contrôle au fur et à mesure que les méthodes étaient confirmées, et un troisième ensemble de substances chimiques pour lesquelles les méthodes devaient être développées. Le PMO1 instruisait aussi l'établissement d'une station "principale" et de jusqu'à quatre stations "satellites" par lac, en plus de sites "en amont et en aval du vent"

(totalisant un maximum de 22 stations satellites). Les stations satellites étaient à l'origine identifiées dans le Plan de la CMI afin de fournir une couverture géographique plus large que celle fournie par des sites uniques sur chacun des lacs. Le PMO1 a prédit l'installation de 11 stations satellites durant la seconde période de deux années du programme, et de 11 stations satellites supplémentaires durant la troisième période de deux années. Cependant, au cours du PMO1, on a décidé de ne pas procéder à l'installation de nouvelles stations satellites du RMDA, mais plutôt d'adopter les sites déjà en opération dans plusieurs réseaux existants, alors que ces autres réseaux étaient liés par un échantillonnage coopératif à la station principale de Point Petre, ou faisaient partie du Projet de bilan massique du lac Michigan (et, ainsi, utilisaient les protocoles du RMDA). En plus du nombre de stations, le PMO1 demandait que les stations soient situées aussi près que possible des lacs, et la proximité des centres urbains devait être généralement évitée. Les critères locaux supplémentaires pour les sites ont été identifiés plus tard en 1990.

Dans le cas de la méthodologie d'analyse et d'échantillonnage, les directives (et les buts du RMDA) étaient très spécifiques pour la liste de l'équipement à être utilisé à chaque station principale, bien que la possibilité de les changer ait été gardée ouverte.

Le PMO1 demandait, avec certaines précisions, que le RMDA prépare un programme d'assurance-qualité vigoureux, et que les agences individuelles y adhèrent. Chacune des agences participantes a développé et échangé la documentation sur les protocoles d'échantillonnage et d'analyse. Le premier Plan d'assurance-qualité du programme du RMDA (PAQPg) a été signé en 1994. Tout ce qui avait été prescrit avait été conçu pour assurer la comparabilité des données entre les diverses agences qui participeraient dans les deux pays. Le PMO1 a de plus recommandé l'établissement d'un programme d'assurance-qualité et d'une base de données commune. Le programme d'assurance–qualité/de contrôle de la qualité (AQ/CQ) au cours de 1992 à 1994 était constitué d'audits de site aux stations principales canadiennes, et de neuf études de tests comparatifs inter-laboratoires. Ces études se sont concentrées sur les analyses de l'air et des précipitations; elles couvraient les substances organiques (les pesticides organochlorés, les BPCs et les HAPs) et les métaux; elles abordaient une étendue de concentrations. Les résultats des tests comparatifs inter-laboratoires ont démontré que les différences inter-laboratoires étaient plus grandes pour les analyses des substances organiques que pour les substances inorganiques, mais que les études n'étaient pas conçues pour déterminer les causes spécifiques de la variabilité. En se basant sur une analyse de Hoff (1994), on a conclu que, pour presque toutes les espèces mesurées par le RMDA, les erreurs analytiques de laboratoire constituaient une petite partie du bilan d'erreurs de la charge totale. Des activités plus récentes de AQ/CQ sont discutées à la Section 2.4.

En résumé, la réalisation majeure du PMO1 a été l'établissement du réseau RMDA pour conduire des mesures régulières sur un nombre limité de polluants dans l'air et dans les précipitations pour le dépôt atmosphérique. Il y a eu, cependant, plusieurs secteurs clés du PMO1 qui n'ont pas été réalisés; ceux-ci furent reportés au Plan de mise en oeuvre suivant, le PMO2.

## 1. 2. Les buts actuels du second Plan de mise en oeuvre du RMDA (1998)

Préalablement au développement du second Plan de mise en oeuvre (PMO2), le progrès du programme du RMDA a été décrit dans un sommaire technique comparable à celui-ci. Ce sommaire et une série de présentations furent l'objet d'une réunion de révision par des pairs tenue à San Francisco en 1997. Le Comité de révision par des pairs était constitué de cinq éminents scientifiques de stature internationale. Le sommaire technique de 1997 et les commentaires de ce Comité de révision par des pairs ont été utilisés pour générer le PMO2. Le nouveau Plan de mise en oeuvre a été conçu pour reformuler les buts du RMDA, pour décrire brièvement les futurs plans du RMDA pour la période de 1998 à 2004, et pour fournir un calendrier à partir duquel des plans de travail annuels pourraient être développés.

Le PMO2 articule clairement les buts du RMDA, qui sont de:

- déterminer, avec un degré de confiance spécifié, les charges atmosphériques et les tendances (spatiale et temporelle) des substances chimiques toxiques prioritaires aux Grands Lacs et à leur bassin sur une base bisannuelle, au minimum,;
- acquérir des mesures de concentration soumises à l'assurance-qualité pour l'air et les précipitations, en portant attention à la continuité et à la cohérence de ces mesures, de sorte que les données de tendance ne soient pas biaisées par des changements dans les opérations du réseau ou du personnel; et
- aider à déterminer les sources d'apports continuels de ces substances chimiques.

En réponse aux recommandations de la révision par des pairs du RMDA, le PMO2 permet une certaine révision des opérations du RMDA durant la période de six ans, mais chaque changement doit être documenté dans le Plan d'assurance-qualité du programme du RMDA (PAQPg).

L'importance de maintenir l'emplacement et l'opération des stations principales, ainsi que des stations satellites à plus long terme, est reconnue comme étant cruciale au développement de l'information sur les séries temporelles. Cependant, durant le PMO2, la rationalisation de l'emplacement et du nombre de stations satellites a été abordée, en se basant sur l'information sur la tendance spatiale dérivée jusqu'à maintenant. Chan et al. (sous presses) ont conduit une analyse des tendances spatiales dans les précipitations, alors que Buehler et al. (2001a) ont considéré les tendances spatiales dans l'air. Les discussions concernant les stations satellites se sont déroulées dans le contexte de cette information, ainsi qu'en considérant des engagements supplémentaires du RMDA. Le PMO2 comportait un engagement à développer une ou plusieurs stations pairées urbaines/rurales ou urbaines/éloignées pour évaluer l'impact de vastes zones urbaines sur les lacs. Ceci est présentement mise en oeuvre à travers une paire de stations à Sleeping Bear Dunes et à Chicago, sur le lac Michigan. La U.S. EPA procède aussi à la localisation d'une station à Cleveland, en Ohio. De plus, au cours du PMO2, la faisabilité de maintenir un site de contrôle routinier au-dessus des eaux de l'un des Grands Lacs devait être déterminée. L'utilisation d'une grande bouée dans le lac Ontario comme site routinier au-dessus de l'eau est présentement explorée.

Le PMO2 mandatait une révision de la liste des substances chimiques qui avait été établie dans le PMO1. On s'attendait à ce que de nouvelles substances chimiques soient ajoutées, alors que d'autres seraient supprimées, la suppression de ces dernières étant basée sur une analyse de leur fréquence de détection. La liste des nouvelles substances chimiques, ainsi que les protocoles pour l'addition et la suppression des substances chimiques, sont présentés à la in Section 2.1.

Le panel de révision par des pairs du RMDA a reconnu l'importance et la validité des données obtenues du RMDA. Afin d'assurer sa légitimité prolongée, des engagements ont été pris dans le PMO2 pour développer et améliorer le programme de AQ/CQ du RMDA. Un officier de AQ/CQ conjointement financé a été mis sous contrat pour superviser la maintenance de la documentation des protocoles analytiques et d'échantillonnage, pour mettre en oeuvre des études comparatives inter-laboratoires, pour conduire des audits des sites, pour scruter les données, et pour fournir des rapports AQ/CQ annuels au Comité de direction (voir la Section 2.4.). De plus, l'échantillonnage multi-agences à la station principale de Point Petre a été réétabli pour relier les mesures effectuées par les diverses agences contribuant au RMDA.

Finalement, le Comité de direction du RMDA a consenti à poursuivre son excellent dossier de compte rendu bisannuel conjoint des données dans le PMO2 (Hoff et al., 1996; Hillery et al., 1998; Galarneau et al., 2000; Buehler et al., 2001b). Les outils analytiques des données qui ont été utilisés pour générer ces rapports ont été incorporés dans le PAQPg et inclus dans le système de compte rendu des données (Système de gestion et d'assurance de la qualité des données de recherche, RDMQ). Le compte rendu et la diffusion sont aussi conduits à travers des présentations au public, des représentants du gouvernement et la communauté de recherche, ainsi qu'à travers les médias. Un nouveau site Web du RMDA a aussi été créé au cours du PMO2.

## 1. 3. Les mandats et les éléments moteurs du RMDA

### 1. 3. 1. L'Annexe 15 de l'Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands Lacs

L'Annexe 15 de l'Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands Lacs (AQEGL) (le Protocole de 1987) est reproduite dans son intégralité à l'Appendice 8.1. Les Parties (le Canada et les États-Unis) sont engagés à remplir les exigences de l'AQEGL et de ses Annexes. Les items 3 et 4 de l'Annexe 15 fournissent clairement un mandat direct pour le programme existant du RMDA. Les items 2(b) et 5 ne sont pas directement reliés aux activités de travail du RMDA.

Par définition, le RMDA est une partie cruciale de l'Annexe 15, mais il n'est pas l'Annexe 15. Ceci étant le cas, les composantes de recherche de l'Annexe 15 [items 2(a) et 2(c)] sont abordées sur une base *ad hoc* par la communauté de recherche d'un côté ou de l'autre de la frontière. Le RMDA continuera à supporter de tels efforts en permettant l'échantillonnage à ses sites et en fournissant des protocoles d'échantillonnage et d'analyse. Certaines des études supplémentaires étant réalisées en appui à l'Annexe 15 seront discutées à la Section 5.

### 1. 3. 2. La Stratégie binationale sur les produits toxiques dans les Grands Lacs

En se conformant à l'objectif de l'AQEGL de restaurer et de protéger les Grands Lacs, la Stratégie binationale sur les produits toxiques dans les Grands Lacs (SBTGL) a été signée en 1997 par Environnement Canada et la U.S. EPA (les "Parties") pour établir un processus de collaboration grâce auquel les Parties, en consultation avec les autres agences fédérales, provinciales et d'état, ainsi qu'avec les Tribus et les Premières Nations, travailleraient en coopération avec leurs partenaires publics et privés à l'atteinte du but de l'élimination virtuelle des substances toxiques rémanentes résultant des activités humaines. La SBTGL, en reconnaissance du fait que la présence prolongée de ces substances toxiques rémanentes résulte partiellement du dépôt atmosphérique, engage le Canada et les États-unis à évaluer les apports atmosphériques des substances des Niveaux I et II de la SBTGL aux Grands Lacs. En particulier, Environnement Canada et la U.S. EPA:

- *"…maintiendront les stations d'échantillonnage du dépôt atmosphérique pour détecter le dépôt et le transport des substances de la Stratégie."*
- *"…continueront la recherche sur la science atmosphérique des polluants toxiques pour raffiner et améliorer les modèles existants de la source, du récepteur et du dépôt, modèles fondamentaux à l'évaluation de l'impact. Ils amélioreront aussi l'intégration des réseaux existants d'échantillonnage des toxiques de l'air et les systèmes de gestion des données pour suivre le dépôt des contaminants dans les limites des Grands Lacs*."

### 1. 3. 3. Amendements de 1990 à la Loi sur la lutte contre la pollution atmosphérique

Le Congrès des États-Unis a adopté les Amendements de 1990 à la Loi sur la lutte contre la pollution atmosphérique (LLPA). La Section 112(m) ordonne la U.S. EPA, en coopération avec le National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), d'identifier et d'évaluer l'étendue du dépôt atmosphérique de polluants toxiques aux Grands Eaux[*]. Comme partie de l'évaluation, la U.S. EPA entreprend les activités suivantes:

- recherche pour le développement et l'amélioration des méthodes de contrôle et pour la détermination de la contribution relative des polluants atmosphériques aux polluants totaux dans les Grandes Eaux, et investigation des sources et des taux de dépôt des polluants de l'air,
- évaluation des effets nocifs sur la santé humaine et l'environnement,
- contrôle du dépôt atmosphérique, incluant l'établissement de réseaux de contrôle dans les Grands Lacs et autres localisations,
- déterminer si les programmes régulateurs sous la Section 112 sont "*aptes à prévenir des effets nocifs sérieux à la santé publique et des effets environnementaux sérieux ou généralisés"* associés au dépôt atmosphérique aux Grandes Eaux. En se basant sur cette détermination, la U.S. EPA est requise de prendre les mesures supplémentaires qui sont nécessaires et appropriées pour prévenir de tels effets nocifs sur la santé humaine et l'environnement, d'identifier les dépassements des normes de la qualité de

[*] "Grandes Eaux" incluent les Grands Lacs, la Baie de Chesapeake, le lac Champlain, et divers estuaires côtiers tels que désignés par la U.S. EPA et NOAA.

l'eau, d'échantillonner le poisson et la faune pour les polluants déposés atmosphériquement, et de caractériser les sources de tels polluants.

Il est évident que plusieurs des activités ci-dessus sont très semblables à celles de l'Annexe 15 et des exigences du RMDA. Les résultats scientifiques des activités du RMDA peuvent aussi servir à fournir certains des éléments d'entrée requis par l'Amendement (112) de la Loi sur la lutte contre la pollution atmosphérique (LLPA), au moins pour la Région des Grands Lacs.

### 1. 3. 4. La Stratégie américaine sur les Grands Lacs

La Stratégie sur les Grands Lacs de 2002 a été créée par le Comité américain chargé des politiques – un forum de représentants de cadres supérieurs des agences Fédérale, d'État, et Tribale responsable de la gestion des ressources environnementales et naturelles des Grands Lacs – pour aider à coordonner et à rationaliser les efforts des multiples partenaires gouvernementaux impliqués dans la protection des Grands Lacs. La Stratégie a été développée en coopération avec la U.S. EPA et les autres partenaires en consultation avec le public des Grands Lacs. Elle se concentre sur les enjeux environnementaux à travers le bassin, tel que le dépôt atmosphérique, et établit des buts communs pour les partenaires. La Stratégie établit les objectifs et les actions spécifiques qui réduiront les contaminants, restaureront l'habitat, et protégeront les ressources du bassin. Certains des objectifs et des actions supportent simplement les activités courantes, alors que d'autres sont des "buts étirés" qui encouragent de nouveaux efforts.

Les buts établis dans la Stratégie qui sont reliés au dépôt atmosphérique et au RMDA incluent:

- Intégrer le RMDA avec les nouveaux efforts de contrôle régionaux, nationaux, et internationaux, et rendre compte du dépôt de composés toxiques biocumulatifs rémanents.
- Ajouter le contrôle du dépôt du mercure à au moins une station américaine du RMDA, et évaluer la faisabilité et le coût de l'addition de substances chimiques préoccupantes additionnelles au réseau, tel qu'approprié.
- Évaluer l'expansion du réseau RMDA pour inclure de nouveaux sites urbains afin de déterminer les sources urbaines et d'évaluer les règlements actuels et futurs.
- Supporter l'expansion des efforts de contrôle de l'état et des tribus en relation au dépôt toxique de l'air, particulièrement pour les composés toxiques biocumulatifs rémanents, ce qui supporte les efforts de législation et de politiques.
- Étudier la relation entre l'Inventaire des émissions toxiques régionales de l'air des Grands Lacs et les données de contrôle du dépôt atmosphérique. Travailler à mieux comprendre les relations source/récepteur.

### 1. 3. 5. L'Accord Canada-Ontario relatif à l'écosystème du bassin des Grands Lacs

Depuis 1971, les Accords Canada-Ontario relatifs à l'écosystème du bassin des Grands Lacs (ACO) ont été en vigueur pour assister le Canada à rencontrer ces obligations sous

l'Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands Lacs entre le Canada et les États-Unis. Le dernier ACO, comportant 4 Annexes, est entré en vigueur le 22 mars 2002. En particulier, l'Annexe sur les polluants nocifs engage le Canada à:

> "*Maintenir les stations du Réseau de mesure des dépôts atmosphériques (RMDA) des Grands Lacs, se développer pour contrôler le mercure, les dioxines et les furanes, et réviser la couverture du contrôle pour assurer une liste compréhensive de substances et une couverture spatiale suffisante."*

De plus, dans l'Annexe sur l'Aménagement panlacustre, le Canada s'engage à:

> "*Contrôler les précipitations pour les contaminants et les polluants conventionnels à des sites choisis*."

### 1. 3. 6. La Conférence sur l'état de l'écosystème des Grand Lacs (CÉÉGL)

Les Gouvernements du Canada et des États-Unis (les Parties à l'AQEGL) ont établi la CÉÉGL en 1992 pour fournir un compte rendu indépendant de l'état de santé de l'écosystème du bassin des Grands Lacs. Afin de rendre compte de l'état des Lacs, et des contraintes aux lacs, la CÉÉGL a adopté une série d'indicateurs qui représentent objectivement la condition de l'écosystème du bassin des Grands Lacs, les contraintes sur l'écosystème, et les réponses humaines à ces contraintes. Ces indicateurs sont censés fournir un ensemble prédictible de signes de la santé du système, et du progrès réalisé pour remédier aux problèmes existants.

Un des indicateurs de la CÉÉGL (#117) est "le dépôt *atmosphérique de substances chimiques toxiques*", en particulier:

> "*Cet indicateur estimera les charges annuelles moyennes des substances chimiques toxiques prioritaires de l'atmosphère aux Grands Lacs, et il sera utilisé pour inférer les impacts potentiels des substances chimiques toxiques provenant du dépôt atmosphérique sur l'écosystème aquatique des Grands Lacs, ainsi que pour inférer le progrès de divers programmes des Grands Lacs envers l'élimination virtuelle des substances toxiques des Grands Lacs*."

L'information du programme du RMDA a été utilisée pour développer le rapport sur les indicateurs pour les réunions de la CÉÉGL de 2000 et 2002, et les futures réunions du CÉÉGL sont prévues s'appuyer sur le programme du RMDA pour des contributions prolongées.

En plus des mandats ci-dessus, le dépôt atmosphérique des substances chimiques toxiques a été identifié comme un indicateur du Programme binational du lac Supérieur, et de l'Initiative du lac Huron. Le Bureau du Programme National des Grands Lacs de la U.S. EPA rapporte aussi les concentrations atmosphériques des substances toxiques rémanentes pour remplir les exigences de la Loi sur le rendement et les résultats du gouvernement.

## 2. État actuel du Réseau

### 2. 1. Substances chimiques

Comme énoncé auparavant, le PMO2 mandatait une révision de la liste des substances chimiques. En outre, les procédures pour l'addition et la suppression des substances chimiques de la liste de contrôle devaient être développées.

Suite à une discussion considérable du Comité de direction, le concept d'une hiérarchie de substances chimiques a été rejeté. Initialement, une liste à plusieurs niveaux de substances chimiques a été utilisée pour séparer les substances chimiques comportant des méthodes bien établies de celles pour lesquelles le développement de méthodes était nécessaire. Cependant, le nombre et la variété de substances chimiques analysées en ce moment par le réseau sont limités plus par les ressources que par le manque de méthodes établies. Au lieu, deux listes du RMDA ont été compilées. La première est une liste des substances chimiques mesurées dans toutes les phases, à toutes les stations principales. Il était entendu que le RMDA s'efforcerait de déterminer les estimations des charges pour celles-ci, en assumant que l'information supplémentaire nécessaire (telles que les constantes de la loi de Henry et les données de concentration des eaux lacustres libres) était disponible. La seconde liste est une compilation des substances chimiques contrôlées dans toute phase par au moins une agence. Le but de cette liste est d'aviser les parties intéressées que de l'information pour ces substances chimiques est disponible, bien qu'elle soit sur une base limitée. Ces deux listes sont fournies au Tableau 1. Bien que le concept de plusieurs niveaux ait été abandonné, le réseau a quand même réussi à effectuer des mesures pour la plupart des substances chimiques du Niveau 1 du PMO2.

**Tableau 1.** Liste des substances chimiques du RMDA, révisée en mai 2000

**Substances chimiques mesurées à toutes les stations principales dans l'air et les précipitations**

BPCs (voir le Tableau 2)

***Pesticides organochlorés:***
Aldrine
*trans*-Chlordane (γ)
*cis*-Chlordane (α)
*p,p'*-DDT
*p,p'*-DDD
*p,p'*-DDE
*o,p'*-DDT
Dieldrine
α-Endosulfan (I)
β-Endosulfan (II)
Endrine
Heptachlor époxyde
Hexachlorobenzène (HCB)
α-HCH
β-HCH
γ-HCH (lindane)
Méthoxychlore
*trans*-Nonachlor

***Composés aromatiques polycycliques:***
Anthracène
Benz[*a*]anthracène
Benzo[*b*]fluoranthène
Benzo[*k*]fluoranthène
Benzo[*ghi*]pérylène
Benzo[*a*]pyrène
Chrysène + Triphénylène
Dibenzo[*a,h*]anthracène
Fluoranthène
Indéno[*1,2,3,cd*]pyrène
Phénanthrène
Pyrène

**Substances chimiques additionnelles pour lesquelles des données sont disponibles. Le contrôle est effectué par au moins une agence**.

*o,p'*-DDD (SMC, UI/EPA)
*o,p'*-DDE (SMC)
Endosulfan sulfate (SMC, UI/EPA)
Heptachlor (SMC, DSE)
Mirex (SMC, DSE)
Octachlorostyrène (UI/EPA)
Oxychlordane (SMC, UI/EPA)
Di- à pentachlorobenzènes (DSE)
Photomirex (SMC)
Acénaphtène (SMC, DSE)
Acénaphtylène (SMC, DSE)
Anthanthrène (SMC)
Benzo[*ghi*]fluoranthène (SMC)
Benzo[*e*]pyrène (SMC, UI/EPA)
2-Chloronaphtalène (DSE)
Coronène (SMC, UI/EPA)
Dibenzo[*a,c*]anthracène (SMC)
Fluorène (SMC, UI/EPA)
Indène (DSE)
1-Méthylnaphtalène (DSE)
2-Méthylnaphtalène (DSE)
Rétène (SMC, UI/EPA)
1,2,3,4-Tétrahydronaphtalène (DSE)

***Éléments traces:***
Arsenic (SMC)
Cadmium (SMC, DSE)
Plomb (SMC, DSE)
Sélénium (SMC)
Mercure (SMC, DSE)

**Substances chimiques pour lesquelles des estimations des charges sont disponibles** (Basé sur le rapport sur les charges publié en mai 2000)

| | |
|---|---|
| *trans*-Chlordane | Suite-BPCs du RMDA |
| *cis*-Chlordane | Congénères de BPCs 18, 44, 52, 101 |
| *p,p'*-DDD | Benzo[*b*]fluoranthène |
| *p,p'*-DDE | Benzo[*k*]fluoranthène |
| *p,p'*-DDT | Benzo[*a*]pyrène |
| Dieldrine | Indéno[*1,2,3,cd*]pyrène |
| α-Endosulfan | Phénanthrène |
| Endosulfan sulfate | Pyrène |
| Hexachlorobenzène (HCB) | Arsenic |
| α-HCH | Cadmium |
| γ-HCH | Plomb |
| *trans*-Nonachlor | Sélénium |

- Les agences participantes sont le Service météorologique du Canada (SMC), faisant partie d'Environnement Canada et anciennement le Service de l'environnement atmosphérique (SEA); la Division de la santé des écosystèmes d'Environnement Canada (DSE); et la U.S. Environmental Protection Agency en coopération avec l'Université de l'Indiana (UI/EPA).

---

L'adoption d'une suite normalisée de congénères de BPCs afin d'estimer les BPCs totaux dans l'air et dans les précipitations a constitué une amélioration approfondie de la liste de substances chimiques (désignée ici comme la "Suite-BPCs du RMDA"; voir le Tableau 2). Cette liste écourtée de congénères de BPCs était une recommandation de la dernière révision par des pairs de 1997. La sélection des congénères était basée sur une analyse des résultats de l'air et des précipitations de 1995 et 1996 des cinq stations principales, selon le critères suivants:

- le congénère était commun à toutes les agences rapportant des résultats de congénères de BPCs à cette époque (le Service météorologique du Canada, l'Université de l'Indiana, et l'Institut national de recherche sur les eaux); et
- il contribuait >1% de la masse de BPCs totaux pour au moins un site; ou
- il était l'un des congénères toxicologiquement importants (77, 105, 118, 126, 128, 138, 156, 169 et 170); ou
- il avait été auparavant identifié dans un effort semblable par Hoff (rapport interne du RMDA) comme ayant contribué significativement à la masse des congénères de BPCs dans les échantillons d'air prélevés à Eagle Harbor en 1997.

Toutes les agences participantes s'efforcent de mesurer ces congénères, au minimum. Les efforts d'assurance-qualité du RMDA, incluant les tests comparatifs inter-laboratoires et le RDMQ, et les plus récentes, ainsi que les futures, estimations des

charges du RMDA (incluant le compte rendu des tendances) sont basés sur la Suite-BPCs du RMDA.

**Tableau 2.** Suite-BPCs de congénères 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 |

---

Pour investiguer la pertinence de la liste des analytes du RMDA, une comparaison a été effectuée avec les listes cibles de substances chimiques pour les divers programmes/accords apparentés tels que l'Annexe 1 de l'AQEGL, les Polluants préoccupants des Grandes Eaux, et les polluants critiques des Plans d'aménagement panlacustre. Le RMDA aborde la plupart de ces substances chimiques cibles.

En réponse aux recommandations de la Révision par des pairs du RMDA, une procédure a été développée pour la désignation et l'addition possible de nouvelles substances chimiques à la liste des substances chimiques du RMDA. L'approche qui a été adoptée est de demander aux parties intéressées de préparer un dossier des substances chimiques, fournissant une justification pour leurs substances chimiques désignées. Une lettre d'appel est envoyée aux potentielles parties intéressées (par exemple, les coprésidents des PAPs; les coprésidents de la SBTGL; les coprésidents de la CÉÉGL). Les parties intéressées à désigner des substances reçoivent une feuille de renseignements fournissant le contexte du RMDA, incluant un liste courante des substances chimiques mesurées et des méthodes utilisées; et un formulaire demandant l'information sur la substance chimique désignée et les raisons pour la possible inclusion au programme de contrôle du RMDA (i.e., les effets nocifs, les concentrations élevées connues, etc.). Le paquet de désignation est disponible en ligne. Les désignations sont révisées bisannuellement par le Comité de direction, et les listes de substances chimiques résultantes sont incluses dans le rapport bisannuel du RMDA. Jusqu'à maintenant, cet exercice de consultation n'a pas été couronné de succès, parce qu'aucune désignation n'a été reçue. Cependant, au cours de la durée du programme du RMDA, de nouvelles substances chimiques ont été ajoutées; ceci a été accompli largement en ajoutant des substances chimiques qui peuvent être facilement accommodées avec les méthodologies analytiques existantes. Dans certains cas (par exemple, le mercure aux sites canadiens et les éthers diphényliques polybromés à certains sites américains), les substances chimiques ont été ajoutées via une infusion de financement supplémentaire.

En développant un protocole pour la suppression de substances chimiques de la liste de contrôle du RMDA, on a considéré le fait que différentes substances chimiques puissent être fréquemment détectées seulement au cours de saisons choisies, dans des bassins lacustres spécifiques, ou de façon préférentielle, dans une phase plutôt qu'une autre. Ainsi, le Comité de direction du RMDA a examiné la détectabilité des substances chimiques dans chaque média, saison et lac. On a déterminé que toutes les substances chimiques contrôlées sont détectées dans au moins 25% des échantillons pour une saison, un lac, et un média. On a accepté qu'une substance chimique demeure sur la liste du RMDA aussi longtemps qu'elle continue de rencontrer ce critère (i.e., si elle était détectée dans au moins 25% des échantillons pour une saison, un lac, et un média). Ainsi, comme les substances chimiques atteignent leur limite de détectabilité, il faudra considérer supprimer cette substance chimique, peut-être en faveur d'ajouter de nouvelles substances à la liste.

## 2. 2. Sites du RMDA

Tel que discuté à la Section 1. ci-dessus, le RMDA opère cinq stations principales, une sur chacun des Grands Lacs, et plusieurs stations satellites. Ces sites sont fournis à la Figure 1. L'emplacement des sites satellites a changé légèrement au cours du temps. Le Ministère de l'environnement de l'Ontario a abandonné le programme en 1999, avec la perte subséquente de leurs stations du RMDA. De plus, nous avons récemment déterminé que les concentrations de la plupart des BPCs et des pesticides chlorés sont sensiblement les mêmes aux sites de Eagle Harbor et de Brule River (Buehler et al., 2001a); ainsi, en août 2002, nous avons fermé le site de Brule River et nous avons commencé à déplacer l'équipement au centre urbain de Cleveland, en Ohio. Ceci permettra des investigations plus approfondies de l'impact de zones urbaines sur le dépôt panlacustre, tel que recommandé par la révision précédente par des pairs.

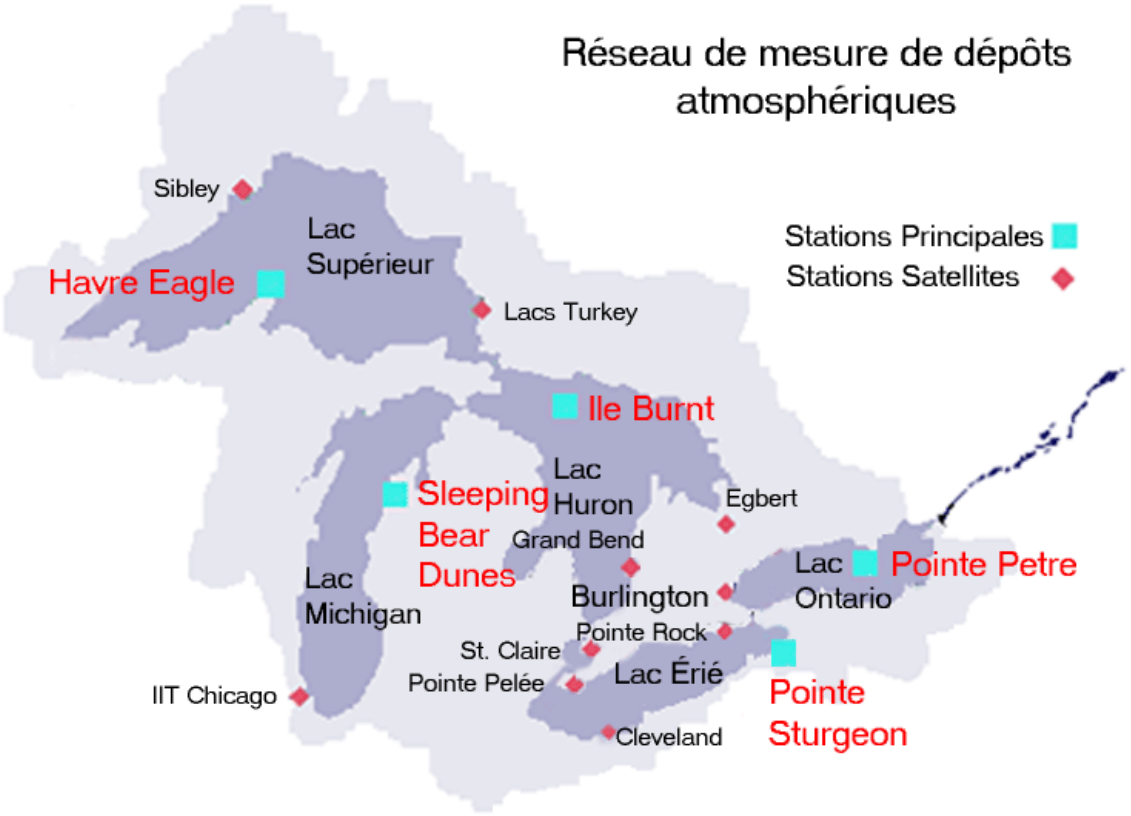



**Figure 1.** Carte des sites du RMDA. Les stations principales sont les sites majeurs dans le réseau. Les stations satellites ont été ajoutées ou adoptées à travers le projet pour augmenter les stations principales.

### 2. 3. Méthodes d'échantillonnage et d'analyse

Les sections suivantes réfèrent à l'état actuel du RMDA, mais nous devons souligner que le Ministère de l'environnement de l'Ontario et l'Institut national de recherche sur les eaux participaient à ce projet au cours de la période de 1990 à 1999. Parce que leurs méthodes ont été rapportées dans le Sommaire technique de 1998, nous avons omis leurs protocoles et procédures des sections suivantes.

#### 2. 3. 1. Protocoles d'échantillonnage

##### 2. 3. 1. 1. Précipitations

Les détails de tous les protocoles d'échantillonnage sont donnés dans les Manuels de procédures d'échantillonnage pour chaque agence. Ces détails seront révisés brièvement ici et seront montrés au Tableau 3. Toutes les stations (incluant toutes les installations satellites, sauf pour Egbert) ont des échantillonneurs pour mesurer le dépôt humide des composés organiques gazeux. L'échantillonneur de précipitation utilisé pour les mesures organiques est uniforme à travers le réseau, un collecteur MIC-B avec un entonnoir en acier inoxydable.

L'Université de l'Indiana utilise des cartouches de la colonne de résine XAD-2 pour accumuler les composés organiques. La DSE utilise un système d'extraction au solvant dichlorométhane dans lequel l'eau de pluie est stabilisée grâce à 250 ml de dichlorométhane, puis extraite en utilisant du dichlorométhane frais via une extraction liquide/liquide. L'Université de l'Indiana échantillonne les précipitations sur une base cumulative de 28 jours. La DSE prélève des échantillons sur une base cumulative de 14 jours ; cependant, à compter de 2000, les échantillons de 14 jours sont amalgamés en des échantillons de 28 jours avant l'analyse. Les dates du début et de la fin de la période de 28 jours sont alignées entre les deux agences. Pour les métaux traces, la DSE utilise un échantillonneur de précipitation MIC-B. Les échantillons de précipitation sont recueillis dans des seaux en polyéthylène pré-nettoyés. L'Université de l'Indiana ne mesure pas les métaux traces.

### 2. 3. 1. 2. Air

L'échantillonnage des composés organiques dans l'air utilise des échantillonneurs modifiés à grand volume avec des combinaisons de filtre et de matériel absorbant. L'Université de l'Indiana utilise un échantillonneur HiVol avec une cartouche d'absorbant XAD. Ceci permet de recueillir un volume d'échantillon supérieur à 800 $m^3$. Le SMC utilise une mousse de polyuréthane comme matériel absorbant pour les composés organiques. Dans ce cas, les volumes des échantillons sont maintenus inférieurs à 400 $m^3$ afin d'éviter la fuite des composés organiques plus légers durant les chauds mois d'été. Toutes les agences ont maintenant adopté une fréquence d'échantillonnage d'un échantillon de 24 heures à tous les 12 jours. A cause des faibles masses des analytes sur les filtres, les protocoles des agences ont changé au cours du RMDA. Les résultats préliminaires ont montré que peu de la masse des composés organochlorés se retrouvait sur le filtre. Par exemple, à la station de Point Petre en 1992, la proportion de la masse particulaire par rapport à la masse gazeuze était de 2.3% pour les BPCs totaux, et de < 1% pour les HCHs, le *p,p'*-DDE et l'HCB. L'absence générale de la plupart des pesticides organochlorés et des BPCs sur les filtres a mené Environnement Canada à abandonner la mesure de ces composés sur les filtres en 1993. L'Université de l'Indiana a cessé l'analyse des BPCs sur les filtres en 1995 ; cependant, l'UI continue d'analyser les pesticides sur les filtres à cause de leurs concentrations plus élevées dans les échantillons urbains.

Les deux agences impliquées dans la mesure des métaux traces dans l'air ont utilisé des équipements et des fréquences d'échantillonnage différents, tel que montré au Tableau 3. Le SMC utilise un échantillonneur HiVol, et l'UI utilise un échantillonneur dichotomique. La U.S. EPA a cessé l'analyse des métaux dans l'air en 1994, bien que le prélèvement des échantillons se soit poursuivi jusqu'en 2000.

**Tableau 3**. Sommaire des méthodes actuelles d'échantillonnage et d'analyse.

| Média/ Paramètre | Agence | Méthode d'échantillonnage | Fréquence d'échantillonnage | Méthode analytique | Unités de compte rendu | État |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Organiques air (BPCs, pesticides, HAPs) | SMC | HiVol: FFV + MPU | 24 hres à tous les 12 jours | Soxhlet/CPG-DCE (BPCs, Pesticides); CHLP fluorescence (HAPs) | pg/$m^3$ | continuelle |
| | UI | HiVol: FFQ + XAD-2 | 24 hres à tous les 12 jours | Soxhlet/CPG-DCE (BPCs, Pesticides); CPG/SM (HAPs) | pg/$m^3$ | continuelle |
| Métaux air | SMC | PM-10/15 HiVol | 24 hres à tous les 12 jours | ICP-SM ou AANI | ng/$m^3$ | continuelle |
| | UI/EPA | PM-10 Dichot | 96 hres à tous les 28 jours | FRX | ng/$m^3$ | Analyse abandonnée en 1997 & échant. 2000 |
| Organiques précipitation (BPCs, pesticides, HAPs) | DSE | MIC-B/DCM | 14 jours | CPG-DCE or CPG-SM | pg/L | continuelle |
| | UI | MIC-B/XAD-2 | 28 jours | CPG-DCE, CPG-SM | ng/L | continuelle |
| métaux précipitation | DSE | MIC-B | Mensuellement | ICP | µg/ L | continuelle |

| Média/ Paramètre | Agence | Méthode d'échantillonnage | Fréquence d'échantillonnage | Méthode analytique | Unités de compte rendu | État |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Mesures de l'air apparentées** | | | | | | |
| Particules totales en suspension | SMC | HiVol/FFV | 24 hres à tous les 6 jours | Gravimétrique | µg/m$^3$ | Abandonnée en 1998 |
| | UI | HiVol/FFQ | 24 hres à tous les 12 jours | Gravimétrique | µg/m$^3$ | continuelle |
| PM-10 | SMC | TEOM | Continuelle | concentration masse & totale | µg/m$^3$ µg | juin 1997 à mars 2000 |
| **Météorologie** | | | | | | |
| Température | SMC, UI | Thermistor | Moyenne horaire | lecture directe | °C | continuelle |
| Humidité relative | SMC, UI | Hygristor | Moyenne horaire | lecture directe | pourcent | continuelle |
| Pression barométrique | SMC, UI | | Moyenne horaire | lecture directe | kPa | continuelle |
| Vitesse du vent | SMC, UI | Anémomètre | Moyenne horaire | lecture directe | m/s | continuelle |
| Vecteur vitesse du vent | SMC | Anémomètre | Moyenne horaire | calculée par enregistreur de données | Degrés | continuelle |
| Direction vitesse du vent | SMC, UI | Girouette | Moyenne horaire | lecture directe | Degrés | continuelle |
| Écart-type direction du vent | SMC | Anémomètre | Moyenne horaire | calculée par enregistreur de données | Degrés | continuelle |
| Quantité de Précipitation | SMC | Jauge à pluie de Type B | 24 hres | lecture directe | mm | continuelle |

| Média/ Paramètre | Agence | Méthode d'échantillonnage | Fréquence d'échantillonnage | Méthode analytique | Unités de compte rendu | État |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | UI, SMC | Jauge Belfort | continuelle | lecture directe | mm | SMC 2000 |
| Irradiation solaire | SMC | Pyranomètre | Moyenne horaire | lecture directe | $W/m^2$ | continuelle |
| | UI | Pyranomètre | Moyenne horaire | lecture directe | Langleys | continuelle |

**NOTES:**

a. Les méthodes d'échantillonnage et d'analyse utilisées par différents groupes peuvent sembler similaires, mais elles diffèrent dans les détails opérationnels et autres.
b. La fréquence d'échantillonnage est quelquefois donnée comme la durée de l'échantillon/l'intervalle d'échantillonnage.

**CLÉ AUX ABBRÉVIATIONS**

| | |
|---|---|
| DCM | solvant dichlorométhane |
| Dichot | échantillonneur dichotomique |
| DCE | détecteur à capture d'électrons |
| CPG | chromatographie en phase gazeuse |
| FFV | filtre en fibre de verre |
| HiVol | échantillonneur à grand volume |
| ICP | spectrométrie à plasma inductif |
| AANI | analyse par activation neutronique instrumentale |
| UI | Université de l'Indiana |
| MIC-B | échantillonneur de précipitation MIC type B |
| SM | spectromètre de masse |
| PM-xx | matière particulaire < xx μm de diamètre |
| MPU | mousse de polyuréthane |
| FFQ | filtre en fibre de quartz |
| XAD | résine XAD |
| FRX | fluorescence rayon X |

### 2. 3. 1. 3. Estimation de la variabilité

De la fin de 1988 jusqu'à 1990, les stations principales de Point Petre et de Eagle Harbor comportaient l'échantillonnage en triplicat pour les composés organiques dans l'air et les précipitations. Cette étude de triplicats (Hoff and Brice, 1993) a montré que le coefficient de variabilité entre les trois échantillonneurs d'air co-situés du SMC était de 31% pour les BPCs 16+32, 13% pour l'α-HCH, 15% pour l'γ-HCH, 12% pour le *trans*-chlordane, 22% pour le benzo[*k*]fluoranthène, et 14% pour le benzo[*a*]pyrène. Ces résultats étaient constants à tous les sites d'échantillonnage, où des études de réplication se produisaient aussi. A cause de cette reproductibilité dans les mesures et dû aux pressions dans les ressources, on a décidé que l'échantillonnage prolongé en triplicat n'était maintenant plus nécessaire à la station principale de Point Petre pour toutes les mesures; cependant, un certain échantillonnage en duplicata se poursuit à ce site et aussi à Sleeping Bear Dunes sur le lac Michigan, à Eagle Harbor sur le lac Supérieur, et à Sturgeon Point sur le lac Érié. Au cours de 1994, la DSE a installé trois échantillonneurs de précipitation organique à la station satellite du RMDA à Burlington pour déterminer la variabilité totale (de terrain et de laboratoire) dans les estimations du dépôt à un site donné. Les estimations du dépôt des trois échantillonneurs ont montré une variabilité de <10% pour les pesticides organochlorés, et de 24% pour les BPCs totaux. L'analyse statistique des données a montré, au niveau de 95%, qu'il n'y avait pas de différences significatives dans les résultats des trois échantillonneurs. Aux sites américains, un protocole de réplication rotative entre les échantillonneurs d'air est utilisé où un échantillon en duplicata par mois est obtenu de l'un des trois sites.

### 2. 3. 2. Protocoles analytiques

Les protocoles analytiques de laboratoire exigent généralement une extraction par solvant des médias d'échantillonnage organiques, avec l'addition d'étalons de recouvrement de substituts. Les extraits sont alors concentrés, suivi par une épuration sur colonne chromatographique, un fractionnement, une purge sous pression à l'azote à un petit volume (environ 1 ml), et une injection (typiquement 1 µL) sur chromatographe en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons (CPG-DCE), ou sur chromatographe en phase gazeuse muni d'un spectromètre de masse (CPG-SM). Les détails de ces analyses peuvent être trouvés dans les Manuels des protocoles de laboratoire ou dans les Plans d'assurance-qualité du projet spécifiques aux agences (PAQPjs). Les variations dans les colonnes et dans la programmation de la température du chromatographe en phase gazeuse ont mené à une différente chromatographie entre les agences. Ainsi, les congénères de BPCs rapportés par divers laboratoires peuvent ne pas correspondre identiquement (certains laboratoires résolvent certains congénères, d'autres laboratoires ne le font pas). Tel que stipulé à la Section 2.2., une liste de congénères de BPCs a été adoptée en 2001 par le RMDA (voir le Tableau 2).

L'analyse de métaux est effectuée en utilisant l'analyse par activation neutronique (AAN) (abandonnée en octobre 1998), et l'analyse par spectrométrie à plasma inductif (ICP) au Canada pour les particules et les précipitations. Le mercure dans l'air a été mesuré aux stations principales canadiennes depuis 1997, et dans les précipitations depuis 2000, en tant que partie du Canadian Atmospheric Mercury Network (CAMNet).

Les analyses des particules totales en suspension (PTS) et du carbone organique total (COT) n'ont pas été aussi utiles qu'originalement prévu. Le principal usage de ces deux paramètres devait être la répartition du matériel entre les phases gazeuse et particulaire (Pankow, 1987). Le PTS est un substitut pour l'aire de la surface particulaire dans ces calculs, et on espérait que le COT fournirait un meilleur paramètre de mise à l'échelle que le PTS. Dans la pratique, cependant, le rapport COT/PTS a été remarquablement bien défini, variant en moyenne de $0.11 \pm 0.09$ aux trois sites canadiens. Avec une telle petite variabilité de ce paramètre, l'analyse du PTS/COT a été abandonnée. Un second facteur à se présenter dans cette décision était la disponibilité de nouveaux appareils de mesure en continu (TEOMs, R&P Inc., Rochester, NY) qui sont devenus disponibles pour produire des mesures en temps réel du PM-2.5 et du PM-10. Ces instruments sont maintenant acceptables comme méthodes de l'EPA pour la masse particulaire. L'utilisation de ces appareils de mesure en continu sera préférable à l'analyse du filtre gravimétrique utilisée auparavant; cependant, à cause des restrictions des ressources, le RMDA n'a pas ajouté ces instruments plus nouveaux à l'arsenal de mesure américain, puisque que les sites canadiens utilisaient ces instruments depuis une courte période de temps (de juin 1997 à mars 2000), et qu'ils ont alors abandonné ces mesures.

### 2. 3. 3. Développement des méthodes

Au cours de la période du PMO1 et du PMO2, un développement considérable de méthodes a été effectué afin d'ajouter de nouvelles substances chimiques à la liste des analytes:

- La CLHP et la détection par fluorescence ont été appliquées pour la détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) dans l'air ambiant de fond (Alexandrou and Brice, 1997).
- Les méthodes pour analyser fiablement les BPCs coplanaires en utilisant la chromatographie en phase gazeuse (CPG) multidimensionnelle (Brice et al., 1996a), ainsi que le toxaphène (Brice et al., 1996b; Shoeib et al., 1999), ont été développées.
- Les méthodes de terrain pour inclure le mercure gazeux et particulaire dans le réseau ont été développées (Lu and Schroeder, 1999) et sont maintenant utilisées aux deux stations principales canadiennes.
- L'usage des ratios énantiomériques de certains pesticides a fourni des résultats potentiellement importants comme traceurs des sources de composés organochlorés (Ridal et al., 1997; Ulrich and Hites, 1998).

Des méthodes analytiques ont été développées pour d'autres composés toxiques au laboratoire de l'Université de l'Indiana en utilisant des extraits archivés des échantillons du RMDA. Ces autres composés incluent le chlorthalonil, le dacthal (James and Hites, 1999), le toxaphène (Glassmeyer et al., 1999), et les éthers diphényliques polybromés (Strandberg et al., 2001). Ces composés peuvent constituer des études préliminaires utiles pour l'expansion future du RMDA.

## 2. 4. Situation de l'assurance-qualité / du contrôle de la qualité

Le PMO2 a décrit l'assurance-qualité/le contrôle de la qualité (AQ/CQ) comme le sceau de qualité du programme du RMDA, et a discuté comment le programme AQ/CQ devait être continué et augmenté pour le futur du programme. Un officier d'assurance-qualité a fait partie du programme tout au long de son histoire, tel que recommandé par le PMO1. Des ateliers de travail sur l'assurance-qualité ont été tenus en 2000 et 2001.

Un ensemble régulier de blancs de laboratoire et de terrain, ou de manipulation, est prélevé et enregistré pour la comparaison aux échantillons de terrain du RMDA. L'usage régulier de blancs de terrain est une composante essentielle du programme alors que les données de terrain remettent souvent en question les limites de détection de l'équipement analytique. Les données pour le programme ne sont pas corrigées au moyen des blancs, mais plutôt les données de blancs sont utilisées pour évaluer les estimations des charges pour les lacs. De plus, une suite de substituts chimiques et d'étalons internes est utilisée de façon extensive dans la plupart des analyses.

Le Plan d'assurance-qualité du programme du RMDA (PAQPg), produit originellement en 1994, a été mis à jour et signé par les directeurs canadiens et américains du programme en 2001. En juillet 2000, chacun des laboratoires participants a été contacté pour demander des copies électroniques et sur papier de leurs procédures d'opération normalisées (SOPs) de laboratoire et d'analyse en relation avec le programme du RMDA. Toutes les SOPs disponibles furent réunies, placées dans un relieur à feuilles mobiles, et envoyées au gestionnaire de la base de données. Les fichiers SOPs électroniques disponibles ont aussi été archivés par le gestionnaire de la base de données. De plus, quelques SOPs analytiques ont été mises à jour durant le processus, et la SOP d'échantillonnage du Service météorologique du Canada (SMC) a été réécrite.

### 2. 4. 1. Audits

Les audits des systèmes techniques de terrain et de laboratoire ont été effectués durant la période de compte rendu. Les audits des sites de terrain des cinq stations d'échantillonnage principales et des trois stations satellites effectués au cours de 1999-2000 ont décrit les différences entre les procédures utilisées par les différentes agences, ont fourni des observations détaillées, et ils ont recommandé des actions correctrices. Toutes les actions correctrices ont été mises en oeuvre.

Les audits de laboratoire ont été effectués au cours de 2000 à l'Université de l'Indiana (UI), au Service météorologique du Canada (SMC), à la Division de la santé des écosystèmes (DSE), au Laboratoire national des essais environnementaux (LNEE) et à la Philip Analytical Services Corp. (PASC). Les laboratoires ont fourni leurs SOPs des méthodes analytiques. L'officier d'assurance-qualité a examiné comment ces SOPs étaient mises en oeuvre en visitant les laboratoires individuels. Une comparaison des différentes approches analytiques utilisées par chaque laboratoire a été effectuée et les conclusions pour chaque laboratoire ont été présentées.

L'approche à l'échantillonnage et à l'analyse des paramètres du RMDA est très différente dans chacun des laboratoires. Les méthodes analytiques utilisées dans chaque laboratoire sont logiques et capables de produire des données défendables. Pour la plupart, les SOPs sont adéquates et sont mises en oeuvre telles qu'écrites. Cependant, on a recommandé la mise à jour de quelques SOPs, et ceci est abordé. On a noté quelques cas où la pratique de laboratoire, telle qu'observée, a varié d'une SOP courante. Ces variances notées étaient toutes relativement mineures, et sont abordées.

Bien qu'aucune erreur majeure ne soit évidente dans les opérations de laboratoire, certains risques à la qualité continue des données ont été identifiés. Les différentes méthodes d'échantillonnage et d'analyse utilisées dans le programme ont le potentiel de causer un biais dans les données entre les laboratoires. Certains des laboratoires n'ont pas utilisés des étalons indépendants de contrôle pour confirmer la pertinence et la stabilité continues de leurs étalons réguliers de calibration. La calibration des températures, des instruments volumétriques et des balances n'a pas été effectuée régulièrement dans tous les cas.

Suite au programme d'audit, la mise en oeuvre d'étalons de vérification indépendants et l'utilisation d'un étalon de référence commune comme une vérification de la qualité ont été adoptés pour l'analyse des BPCs, des HAPs et des pesticides.

### 2. 4. 2. Expériences des tests comparatifs inter-laboratoires

Le besoin pour un étalon de référence commune a été identifié suite aux tests comparatifs inter-laboratoires du RMDA tenus en 1992 et 1993, et mis en oeuvre pour la Suite-BPCs du RMDA, les pesticides et les HAPs dans le programme en 2001. Bien que ces étalons ne remplacent pas les étalons de calibration existants utilisés dans les laboratoires participants, ils ont été utilisés comme étalons des tests comparatifs inter-laboratoires et sont utilisés comme étalons de vérification indépendants pour vérifier les calibrations continues.

Des programmes de tests comparatifs inter-laboratoires avec échantillons fractionnés ont été conduits en 1998, et encore en 2001. L'étude de 1998 menée par l'Université de l'Indiana a impliqué l'échange de solutions étalons, d'extraits d'échantillons et d'échantillons pairés prélevés à l'aide d'échantillonneurs à réplicats. Les résultats ont montré une meilleure concordance sur les étalons que sur les échantillons. La contamination d'un échantillonneur, due à l'entreposage dans un environnement contaminé, a été découverte. Un recouvrement faible de certains pesticides a été retracé jusqu'à l'inclusion de matériel utilisé pour nettoyer l'échantillonneur dans l'extracteur Soxhlet. L'efficacité de l'extraction pour les HCHs dans les échantillons de précipitation a été améliorée à l'Université de l'Indiana en omettant de l'extraction les nettoyages de l'échantillonneur.

Les tests comparatifs inter-laboratoires de 2001 ont utilisé des échantillons fractionnés et des extraits d'échantillons pour les BPCs, les pesticides et les HAPs dans les précipitations, l'air et les filtres particulaires. L'étalon de référence commune a aussi été analysé

comme échantillon inconnu en tant que partie des tests comparatifs inter-laboratoires. Sauf pour quelques composés, les tests comparatifs inter-laboratoires ont démontré une concordance raisonnable pour les données des composés organiques traces. Les données de précipitation sont moins précises que les données de la mousse de polyuréthane (MPU), qui sont à leur tour moins précises que les données du filtre en fibre de verre (FFV).

En général, l'étude des tests comparatifs inter-laboratoires de 2001 a montré que, pour les HAPs, l'UI rapporte des données environ 30% plus élevées que le SMC pour les échantillons de la MPU, mais il n'y avait pas de tel biais pour le FFV ou la neige fondue. Pour les BPCs, le LNEE rapporte des données environ 40% plus élevées que l'UI dans la neige fondue. L'UI a rapporté des données environ 30% plus élevées que le SMC dans la MPU. Pour les pesticides, l'UI rapporte des données environ 30% plus élevées que le SMC dans la MPU, mais comparables au LNEE dans la neige fondue.

Il importe de noter que les résultats des tests comparatifs inter-laboratoires ne peuvent être appliqués seulement qu'à un point dans le temps, et qu'ils devraient être appliqués avec prudence à l'ensemble de données de dix ans du programme du RMDA.

### 2. 4. 3. Aperçu des résultats d'assurance-qualité

Un programme d'échantillonneurs co-situés a été en opération à la station principale de Point Petre depuis 2000, tel que recommandé par le dernier panel de révision par des pairs en 1997. L'air, les particules aéroportées et les précipitations sont échantillonnés mensuellement et analysés pour les composés organiques du RMDA en utilisant les différentes techniques d'échantillonnage et d'analyse utilisées par les diverses agences. Les données sont utilisées pour établir la variabilité due aux différentes techniques employées.

Les données de l'étalon de référence commune, les tests comparatifs inter-laboratoires de 2001, et les échantillonneurs co-situés de Point Petre peuvent être utilisés pour évaluer les diverses composantes du processus d'échantillonnage et d'analyse, et les résultats obtenus en utilisant les différents médias d'échantillonnage. La Figure 2 présente des données de ces trois activités d'assurance-qualité pour le γ-HCH (lindane). Somme toute, ces données sont représentatives d'approximativement 300 combinaisons de substances chimiques et de médias étant couramment contrôlées dans le cadre du RMDA.

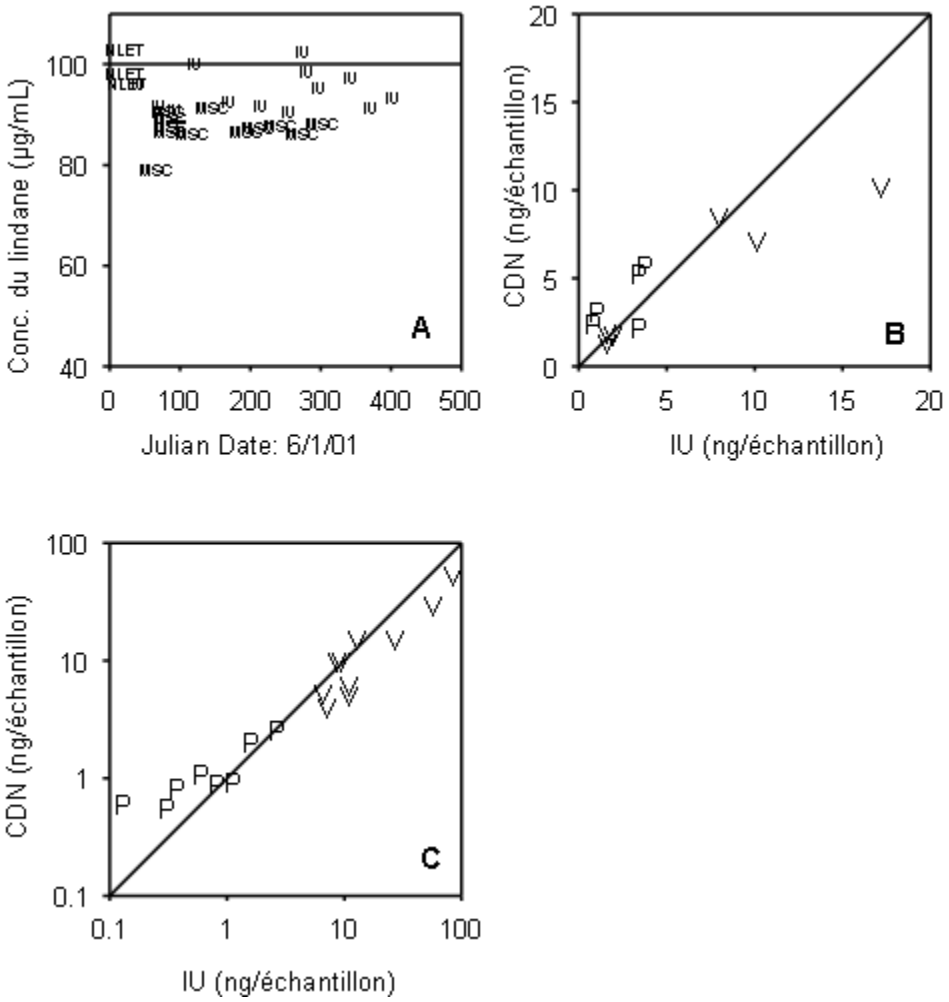



**Figure 2**. Résultats d'assurance-qualité du lindane. (**A**) Concentrations du lindane dans l'étalon de référence commune en fonction de la date; la valeur de référence était de 100 µg/mL. (**B**) Concentrations du lindane dans les expériences de tests comparatifs inter-laboratoires; la ligne 1:1 représente une concordance parfaite entre les laboratoires canadien (CDN) et de l'Université de l'Indiana (UI). *P* indique les échantillons de précipitation, et *V* indique les échantillons de vapeur. (**C**) Concentrations du lindane dans les échantillonneurs co-situés à Point Petre; la ligne 1:1 représente une concordance parfaite entre les laboratoires canadien (CDN) et de l'Université de l'Indiana (UI). Veuillez noter l'échelle logarithmique.

En analysant l'étalon de référence commune, les divers laboratoires ont rapporté des concentrations de lindane qui étaient comparables, à 90% de la valeur de référence. L'expérience de tests comparatifs inter-laboratoires a cependant démontré que le LNEE rapportait généralement des concentrations de lindane qui étaient 50% plus élevées que l'UI pour les échantillons de précipitation, alors que l'UI rapportait des données 50% plus

élevées que le SMC pour la vapeur. Les résultats de l'étude en colocation de Point Petre ont montré que l'UI rapportait systématiquement des données de vapeur plus élevées que le SMC d'environ 30%, alors que la concordance était bonne entre l'UI et le LNEE pour les échantillons de précipitation.

Le programme d'assurance-qualité réussit à identifier les substances chimiques exhibant une faible qualité de données. Les concentrations des substances chimiques sont très faibles dans la plupart des échantillons du RMDA et sont souvent près des limites de détection des laboratoires (qui varient avec la substance chimique), mais une concordance raisonnable est souvent obtenue quand la substance chimique est présente à plus de 1 ng par échantillon, ou 1 pg/$m^3$.

Les résultats d'assurance-qualité jusqu'à présent montrent que les différences entre les organisations sont causées en partie par les différents étalons, en partie par le traitement des échantillons dans les différents laboratoires, et en partie par les différences dans les protocoles d'échantillonnage. L'étalon de référence commune est utilisé dans les laboratoires participants pour identifier les étalons incorrects et comme une solution d'ajout connu. Le Groupe de travail sur l'assurance-qualité du RMDA continuera d'obtenir l'information sur l'assurance-qualité et d'ajuster les procédures afin d'assurer des données adéquates.

### 2. 5. Gestion des données et production des estimations des charges

Tel que mandaté dans le PMO2, une base de données centralisée a été établie en 1995. Des ateliers de travail sur les données et les charges ont été tenus en 1999 et 2001, et un autre est prévu pour janvier 2003 afin de développer les charges pour 1995-96, 1997-98 et 1999-2000, respectivement.

Toutes les données pour les substances chimiques du RMDA sont soumises à un processus d'assurance-qualité utilisant le Système de gestion et d'assurance de la qualité des données de recherche (RDMQ™). RDMQ fournit un ensemble unifié de données soumises à l'assurance-qualité incluant des fanions pour chaque point de données qui peuvent être utilisés pour évaluer l'aptitude des données à l'usage. L'usage du système d'étiquetage est essentiel alors que nombreux composés organiques traces du RMDA sont sujets à l'interférence et à la co-élution chromatographique. Des sommaires statistiques des concentrations annuelles sont générés par le programme et utilisés comme intrants dans les calculs de charges. Pour tous les rapports sur les charges jusqu'à présent, les valeurs qui sont rapportées comme "inférieures à la limite de détection" ont été remplacées par le 2/3 de la valeur du niveau de détection pendant le programme de calcul de la concentration. Au cours de l'atelier de travail sur les charges de 2001, le Comité de direction a décidé d'abandonner la dé-censure des données en utilisant le 2/3 de la valeur du niveau de détection. Pour les rapports sur les charges de 1999-2000, la valeur inférieure à la limite de détection sera remplacée par zéro. L'atelier de travail sur les charges de 2003 étudiera l'effet de ce changement dans la procédure en recalculant les estimations passées des charges. Les estimations révisées seront rapportées dans le prochain rapport sur les charges, dû au milieu de 2003.

Le but dans le PMO2 était de rapporter les charges à tous les deux ans; ce qui signifie que le rapport sur les charges de 1999-2000 devrait être complété d'ici 2003. Ainsi, la période de rotation pour les calculs des charges est maintenant de trois années. C'est une amélioration par rapport aux premières années, mais un financement accru peut être nécessaire pour améliorer la période de rotation au delà du niveau présent, notamment au Canada.

## 3. Tendances temporelles et spatiales

### 3. 1. Air

#### 3. 1. 1. Pesticides

La détermination des tendances dans la concentration de l'air des composés organiques dans la phase gazeuse est compliquée par une composante saisonnière hautement variable des concentrations (Hillery et al., 1997; Burgoyne et al., 1993; Hoff et al., 1992; Hermanson and Hites, 1989). Les fluctuations de la température ambiante sont largement responsables des tendances saisonnières dans les concentrations de la phase gazeuse. La relation entre les températures et les pressions partielles des composés organiques semi-volatils dans la phase gazeuse peut être décrite par l'équation de Clausius-Clapeyron:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + const \qquad (1)$$

où $P$ est la pression partielle du composé (en atm), $\Delta H$ est une énergie de transition de phase caractéristique du composé (en kJ/mole), $R$ est la constante des gaz parfaits, et $T$ est la température (en K).

Si l'introduction d'un pesticide dans l'environnement cesse, la baisse dans la concentration atmosphérique peut être modélisée par une décroissance de premier ordre. Ainsi, la pression partielle de la phase gazeuse peut être exprimée comme une fonction de la température et du temps comme

$$\ln P = a_0 + a_1\left(\frac{1}{T}\right) + a_2 time \qquad (2)$$

où *time* est la date à laquelle l'échantillon a été prélevé (en jours juliens relatifs), et les valeurs de $a$ sont des constantes ajustées. Les paramètres $a_1$ et $a_2$, qui peuvent être estimés en utilisant des régressions linéaires multiples, représentent $-\Delta H/R$ de l'équation 1, et $-k$ (une constante de vitesse d'élimination de premier ordre), respectivement. Les demi-vies atmosphériques peuvent être déterminées en divisant le logarithme naturel de 2 par $a_2$.

En utilisant l'équation 2, nous avons été capables d'estimer les demi-vies de 10 pesticides à chaque station principale du RMDA sur chacun des Grands Lacs. Les résultats sont

montrés au Tableau 4. Les données pour Burnt Island et Point Petre étaient disponibles jusqu'à la fin de 1998, alors que les données pour Sturgeon Point, Sleeping Bear Dunes, et Eagle Harbor étaient disponibles jusqu'à la fin de 2000.

Le *p, p′*-DDT et ses métabolites décroissent à des taux semblables à tous les sites, sauf pour deux exceptions. Le *p, p′*-DDT à Burnt Island a une demi-vie d'environ 3 années, presque la moitié de celles aux autres sites. La demi-vie du *p, p′*-DDD à Sturgeon Point est d'approximativement 10 années, presque le double de celle à Burnt Island et à Point Petre. L'α-HCH diminue avec une demi-vie de 3 à 5 années, alors que le γ-HCH est plus lent à décroître, avec des demi-vies variant de 5 à 8 années. Le γ-HCH est toujours en usage au Canada, de sorte qu'il ne soit pas surprenant qu'il ait des demi-vies plus longues. La dieldrine exhibe des demi-vies plus longues aux lacs Huron et Ontario, avec des demi-vies de 8 à 9 années à ces sites, alors que les trois autres lacs indiquent une demi-vie d'environ 4 années. Les demi-vies des composés du chlordane varient de 5 années pour l'α-chlordane, à 18 années pour le *t*-nonachlor. L'HCB a les plus longues demi-vies à tous les sites; bien qu'il ne soit plus utilisé comme pesticide, l'HCB est encore émis comme sous-produit de plusieurs processus industriels.

Les résultats de cette étude sont pertinents à la Stratégie binationale sur les produits toxiques dans les Grands Lacs, qui a été signée par les États-Unis et le Canada en avril 1997. Le but de cette stratégie est de faciliter l'élimination virtuelle des substances toxiques rémanentes dans le bassin des Grands Lacs. Parce que la plupart de ces pesticides ne sont plus en usage répandu et que l'atmosphère est considérée être le contributeur primaire de la contamination courante aux Grands Lacs, l'estimation des dates d'élimination virtuelle atmosphérique régionale est pertinente à la stratégie.

En assumant la cinétique de premier ordre et des apports futurs minimaux, nous pouvons utiliser l'information temporelle obtenue de l'équation 2 pour estimer une date d'élimination virtuelle (Cortes et al., 1998) pour les pesticides dans le Tableau 4. Cette date est le temps où nous ne serons plus capables de détecter ces composés dans l'atmosphère. Ces estimations sont représentées à la Figure 3. L'Annexe I de l'Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands Lacs définit "absent" comme la limite de détection utilisant la meilleure technologie disponible; ainsi, nous avons utilisé une concentration minimalement détectable de 0.1 pg/m$^3$ pour déterminer les dates d'élimination montrées à la Figure 3. Une nouvelle technologie et une méthodologie améliorée occasionneront presque certainement des limites de détection plus faibles à mesure que les concentrations environnementales décroissent, de sorte que ces dernières sont des dates d'élimination minimales.

**Tableau 4.** Demi-vies atmosphériques ($t_{1/2}$) et erreurs-type relatives (ETR) des pesticides dans la phase gazeuse aux stations du RMDA, telles que déterminées à partir de l'équation 2.[a]

| | Eagle Harbor | | Sleeping Bear Dunes | | Sturgeon Point | | Burnt Island | | Point Petre | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t_{1/2}$ (an) | ETR (%) | $t_{1/2}$ (an) | ETR (%) | $t_{1/2}$ (an) | ETR (%) | $t_{1/2}$ (an) | ETR (%) | $t_{1/2}$ (an) | ETR (%) |
| **α-HCH** | 3.8 | 4 | 3.9 | 6 | 3.2 | 5 | 4.9 | 8 | 4.8 | 6 |
| **γ-HCH** | 6.4 | 12 | 4.6 | 13 | 4.6 | 11 | 8.4 | 25 | 6.8 | 17 |
| **Dieldrine** | 3.9 | 12 | 4.5 | 17 | 4.3 | 13 | 8.7 | 36 | 8.3 | 24 |
| **DDT** | 5.7 | 20 | 5.4 | 22 | 4.5 | 16 | 2.9 | 14 | 5.4 | 20 |
| **DDD** | *NS*[b] | *NS*[b] | *NS*[b] | *NS*[b] | 10.4 | 52 | 4.6 | 22 | 5.0 | 17 |
| **DDE** | 5.3 | 11 | 5.7 | 12 | 5.9 | 12 | 4.5 | 17 | 6.3 | 17 |
| **α-chlordane** | 5.1 | 15 | 5.8 | 18 | 5.4 | 13 | 6.8 | 28 | 6.0 | 18 |
| **γ-chlordane** | 17.3 | 42 | 16.8 | 42 | 8.6 | 16 | 9.0 | 30 | 7.5 | 19 |
| ***t*-nonachlor** | 17.9 | 42 | *NS*[b] | *NS*[b] | 8.2 | 18 | 5.5 | 20 | 5.3 | 14 |
| **HCB** | 36.7 | 33 | 22.1 | 22 | 19.2 | 16 | *na*[c] | *na*[c] | *na*[c] | *na*[c] |

[a] Demi-vies calculées à partir de paramètres significatifs au niveau de confiance de 90% ou plus grand.
[b] Données non significatives au niveau de confiance de 90%.
[c] Les données de HCB à Burnt Island et à Point Petre sont considérées comme non fiables et ainsi ne sont pas incluses.

---

En général, le DDT et ses métabolites seront les premiers à disparaître à chaque site. Ceci est principalement dû aux faibles concentrations atmosphériques courantes. Ceci est logique alors que le DDT a été le premier pesticide à être banni et comporte probablement le moins de sources courantes dans l'environnement. En fait, le DDD aurait dû être éliminé virtuellement à Burnt Island en 1996. L'inspection des moyennes annuelles de DDD à ce site indique qu'en 1996, la moyenne était en effet inférieure à 0.1 pg/m$^3$. Les dates d'élimination virtuelle sont en moyenne autour de 2035 pour l'α-HCH à tous les sites, la date à Sturgeon Point étant légèrement plus précoce. Les estimations pour l'élimination virtuelle du γ-HCH sont de 5 à 10 années plus tard. Parmi les pesticides, l'HCB demeurera dans l'atmosphère le plus longtemps à tous les sites, jusqu'à un certain moment au 23$^{ième}$ siècle. Les dates d'élimination virtuelle pour la dieldrine et les composés du chlordane varient entre les sites, la dieldrine étant plus lente à être enlevée des sites canadiens, et les composés du chlordane comportant des dates d'élimination plus longues aux sites américains. Somme toute, il semble que la date d'élimination virtuelle de la plupart des pesticides surviendra vers le milieu de ce siècle.

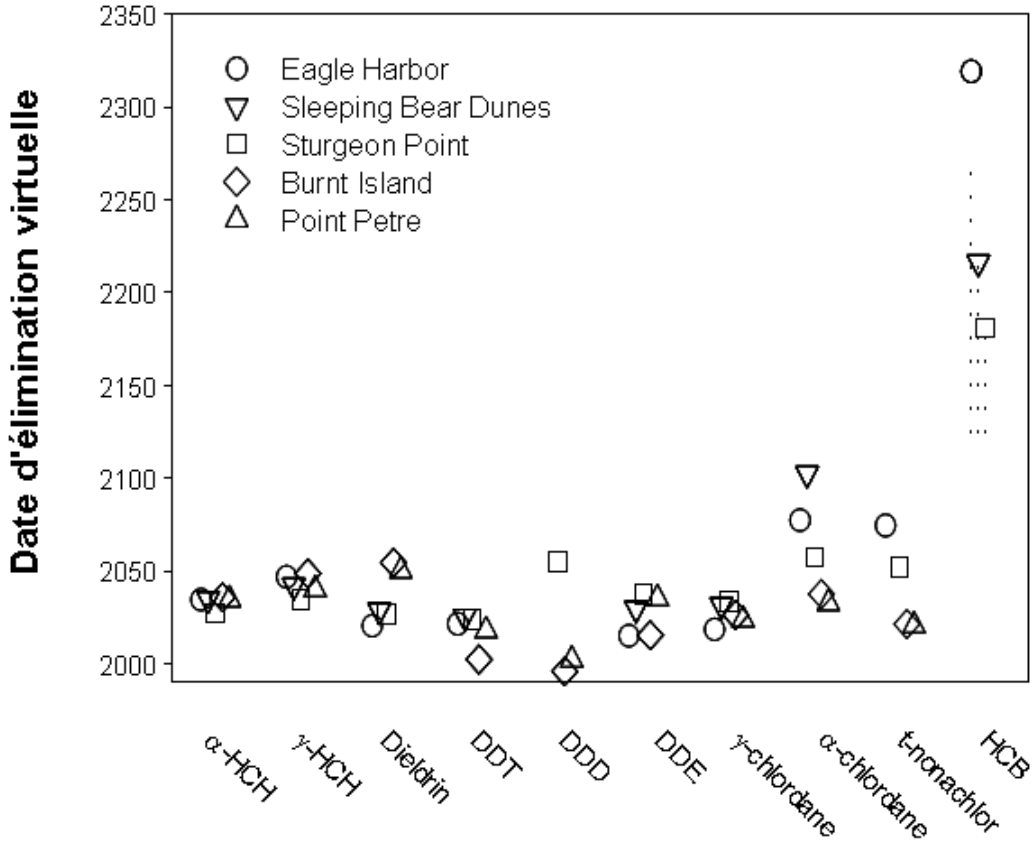



**Figure 3.** Dates estimées de l'élimination virtuelle. Aucune date d'élimination virtuelle n'a été calculée où les constantes de vitesse n'étaient pas significatives.

### 3. 1. 2. BPCs

Une analyse semblable à celle réalisée sur les pesticides ci-dessus a été effectuée sur les BPCs dans la phase gazeuse aux stations principales du RMDA afin d'obtenir des demi-vies pour les BPCs totaux (ΣBPCs, ce qui est simplement la somme de tous les congénères individuels de BPCs). Cette analyse a été effectuée sur presque 10 années de données de Sleeping Bear Dunes (1992-2000) et de Eagle Harbor (1991-2000). Hillery et al. (1997) et Simcik et al. (1999) ont examiné les tendances de la ΣBPCs du RMDA dans la phase gazeuse jusqu'à la fin de 1995 et 1997, respectivement. Comme prolongement à ces études, nous examinerons les données de la ΣBPCs du RMDA jusqu'à la fin de 2000.

Pour toutes les périodes de temps, la ΣBPCs dans la phase gazeuse du lac Michigan (Sleeping Bear Dunes) montrent des baisses statistiquement significatives en fonction du temps, mais ces tendances varient grandement selon les années incluses dans l'analyse. Pour les données jusqu'à la fin de 1995, la ΣBPCs a une demi-vie de 3 années. Lorsque deux années additionnelles de données sont ajoutées, la demi-vie augmente à 5 années. Lorsque les données de la ΣBPCs sont ajoutées jusqu'à la fin de 2000, la demi-vie qua-

druple à 20 années. L'augmentation dans la demi-vie de 1995 à 1997 est plus probablement due à certaines concentrations élevées de la ΣBPCs à la fin de 1997, et la demi-vie inhabituellement élevée pour les données jusqu'à la fin de 2000 est probablement due à la hausse apparente des concentrations de la ΣBPCs en 1998 et 1999.

Les concentrations de la ΣBPCs au lac Supérieur (Eagle Harbor) comportaient aussi des demi-vies variables en fonction du temps. La ΣBPCs jusqu'à la fin de 1995 ne présentait pas de tendance à la baisse statistiquement significative. Avec l'addition de données jusqu'à la fin de 1997, une demi-vie de 9 années a été observée, presque le double de la même période au site du nord du lac Michigan. L'analyse de toutes les données de la ΣBPCs du RMDA jusqu'à la fin de 2000 au lac Supérieur a donné une demi-vie de 19 années, semblable à celle retrouvée au lac Michigan pour la même période. Une augmentation apparente dans les concentrations de la ΣBPCs a aussi été observée à ce site, avec des niveaux commençant à augmenter à la fin de 1999 et se maximisant en 2000.

Comme la production et l'usage de BPCs ont été bannis depuis presque 25 années, il ne devrait pas y avoir de nouvelles sources anthropiques de ces composés. Sans nouvelles sources, on devrait s'attendre à ce que les concentrations de la ΣBPCs continuent de baisser, alors que leur approvisionnement dans les surfaces terrestres et aquatiques diminue. Ainsi, la hausse apparente des concentrations atmosphériques de la ΣBPCs près des Grands Lacs en 1998-99 est anormale. Des analyses précédentes se fiaient seulement aux données du RMDA pour inférer des tendances à long terme dans les concentrations atmosphériques de la ΣBPCs. Étant donné le comportement anormal des tendances récentes de cette étude, nous avons cru nécessaire d'examiner les données du RMDA selon une différente perspective afin d'acquérir une meilleure compréhension de la manière dont la ΣBPCs se comporte dans l'atmosphère des Grands Lacs. A cette fin, nous avons analysé les données présentées ci-dessus dans un contexte historique plus large en incorporant les données de la ΣBPCs qui avaient été recueillies précédemment par d'autres chercheurs (Eisenreich et al., 1981; Doskey and Andren, 1981; Eisenreich et al., 1983, 1987; Manchester-Neesvig and Andren, 1989; Baker et al., 1990; Hornbuckle et al., 1993, 1994; Achman et al., 1993; Cotham and Bidleman, 1995; Pirrone et al., 1995; Monosmith and Hermanson, 1996). Un manuscrit sur l'approche a été récemment accepté pour fins de publication dans *Environmental Science and Technology*.

Huit années de données sur la ΣBPCs dans la phase gazeuse de 1978 à 1990 ont été ajoutées aux données atmosphériques du lac Supérieur recueillies par le RMDA, alors que sept années de données de 1977 à 1991 ont servi à compléter les données du RMDA du lac Michigan. Tel que noté dans l'équation 1, la température a un effet important sur les pressions partielles atmosphériques des BPCs. Nous pouvons enlever cet effet de la température en ajustant les pressions partielles à une température de référence de 288 $^0$K en utilisant l'équation suivante:

$$P_{288} = P \exp\left[\frac{-\Delta H}{R}\left(\frac{1}{288} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad (3)$$

où $P_{288}$ est la pression partielle du composé à la température de référence de 288 $^0$K, et

$-\Delta H/R$ est tiré de l'équation 1. Cette approche fournit des résultats semblables à ceux de la technique de régression linéaire multiple donnée à l'équation 2, et non significativement différents. Nous avons tracé toutes ces données comme pressions partielles moyennes annuelles ($P_{288}$) en fonction du temps, corrigées selon la température. Les courbes de la ΣBPCs pour les lacs Michigan et Supérieur sont montrées à la Figure 4. Avec des données de la ΣBPCs aussi anciennes que 1977, nous avons été capables de suivre leur tendance à partir du temps où ils ont été bannis jusqu'à présent.

Les données pour les deux lacs (voir la Figure 4) suivent des courbes exponentielles montrant des processus de perte de vitesse de premier ordre pour la ΣBPCs. Les deux lacs montrent de grandes baisses dans les concentrations de la ΣBPCs à partir de la fin des années 1970 jusqu'au milieu des années 1990, lorsque les concentrations ont commencé à devenir relativement stables. Bien que les données du RMDA elles-mêmes montrent certaines fluctuations, la courbe exponentielle générale indique que, depuis que la production de BPCs a été bannie en 1977, les niveaux dans le bassin ont diminué par un facteur de 7 à 10, avec des concentrations annuelles chutant d'environ 1000 pg/m$^3$ à approximativement 100 pg/m$^3$.

En utilisant les constantes de vitesse des courbes dans la Figure 4, nous pouvons calculer les demi-vies pour la ΣBPCs dans l'air près de chaque lac. La ΣBPCs dans l'atmosphère du lac Michigan a une demi-vie de 10.0 ± 1.8 années, alors que les données du lac Supérieur indiquent une demi-vie de 5.7 ± 0.7 années. Ces valeurs contrastent avec les demi-vies d'approximativement 20 années trouvées en utilisant les données du RMDA jusqu'à la fin de 2000. Les demi-vies de 6 à 10 années, cependant, se comparent bien aux demi-vies des BPCs trouvées dans d'autres médias aux deux lacs. Dans ce contexte historique, les augmentations apparentes dans la ΣBPCs montrées dans les données du RMDA de 1998-1999 sont très probablement temporaires, et, en fait, la concentration moyenne de la ΣBPCs en 2000 *a diminué* par rapport à celle de 1999. La cause de cette élévation temporaire est présentement inconnue.

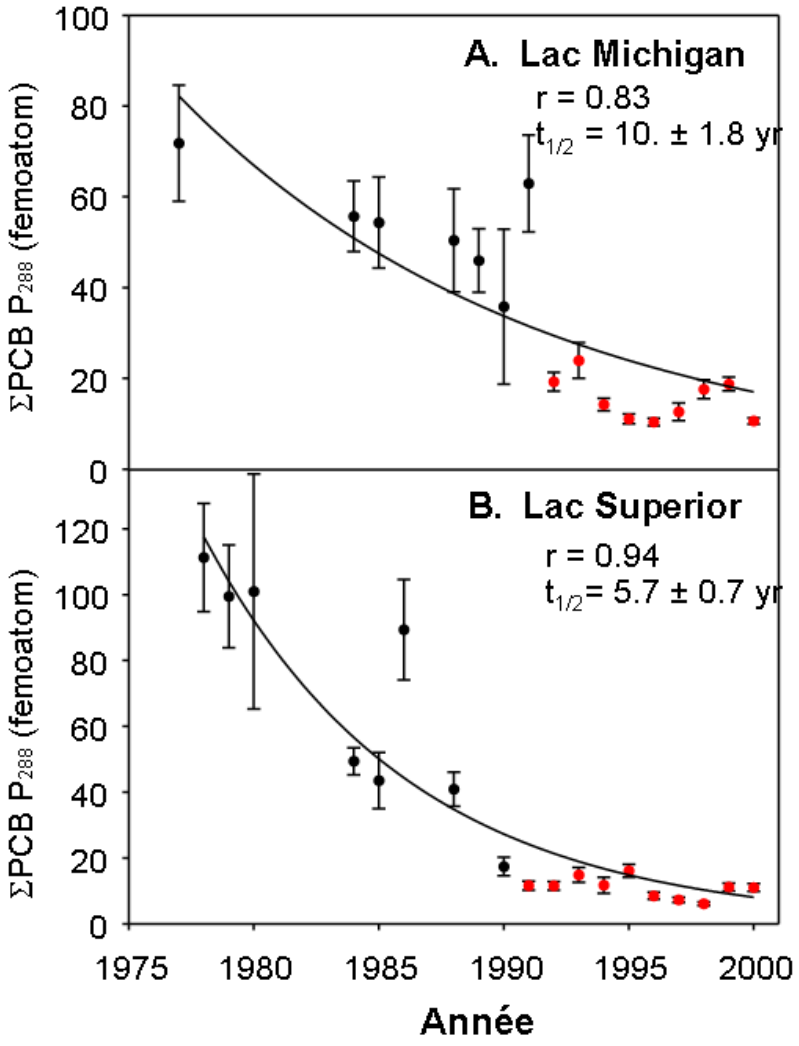



**Figure 4.** Pressions partielles moyennes annuelles corrigées selon la température ($P_{288}$) de la ΣBPCs dans la phase gazeuse en femtoatmosphères ($10^{-15}$ atm) en fonction du temps pour les lacs Michigan (**A**) et Supérieur (**B**). Les moyennes en rouge indiquent les données du RMDA. Tous les autres points sont des données historiques. Les barres d'erreur représentent l'écart-type de chaque moyenne annuelle. Les coefficients de corrélation (*r*) et les demi-vies ($t_{1/2}$) (avec les erreurs asymptotiques) sont donnés pour chaque courbe exponentielle et sont significatifs au niveau de confiance de 95% ou plus grand.

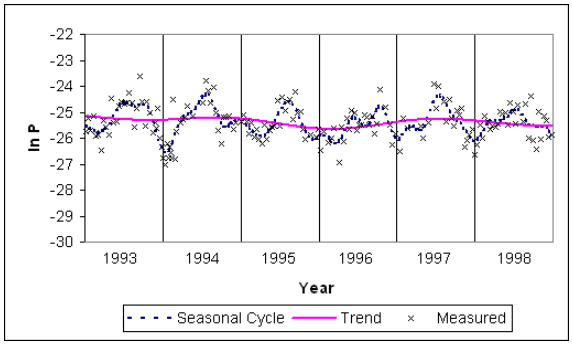
Une autre technique d'analyse de la tendance a récemment été appliquée aux données de BPCs du RMDA (Hung et al., in preparation) pour déterminer si les concentrations atmosphériques diminuent à deux sites: Burnt Island et Point Petre. Cette analyse a été conduite sur les données de BPCs de 1992 à 1998 pour Point Petre, et de 1993 à 1998 pour Burnt Island. Tel que discuté dans le cas des pesticides, les BPCs démontrent aussi une saisonnalité. Pour déterminer une tendance temporelle, la variabilité intra-annuelle doit être réduite. Une technique d'analyse statistique de séries temporelles (la filtration numérique, FN) a été utilisée pour lisser toute saisonnalité dans les données de l'air (Nakazawa et al., 1997). Cette technique a été utilisée avec succès pour déterminer les tendances des BPCs (Hung et al., 2001) et des composés organochlorés dans l'air arctique (Hung et al., 2002), ainsi que dans les niveaux atmosphériques des gaz traces, par

exemple, le méthane et le dioxide de carbone (Nakazawa et al., 1997; Worthy et al., 1998). Pour chaque composé, une tendance approximative à long terme et un cycle saisonnier moyen ont été estimés en ajustant une spline cubique de lissage du type Reinsch et des composantes de Fourier aux données, respectivement (Nakazawa et al., 1997). Des variations à court et à long terme de la tendance et du cycle saisonnier ont alors été extraites en utilisant des filtres numériques itératifs avec deux périodes-cadre: une période-cadre à court terme, fixée à 4 mois, et une période-cadre à long terme, fixée à 24 mois. Les variabilités plus longues que 4 mois et plus courtes que 2 années ont été extraites pour obtenir le cycle saisonnier général, et les variabilités plus longues que 2 années ont été extraites pour obtenir la tendance à long terme finale. Les périodes-cadre, qui on produit "le meilleur ajustement" aux ensembles de données spécifiques, ont été choisies par essais et erreurs en se basant sur l'inspection visuelle du cycle saisonnier ajusté. Les valeurs aberrantes, qui étaient des données supérieures à 3 écarts-type d'ajustement en dehors de la courbe ajustée, ont été successivement rejetées après chaque ajustement itératif (Hung et al., 2001, 2002).

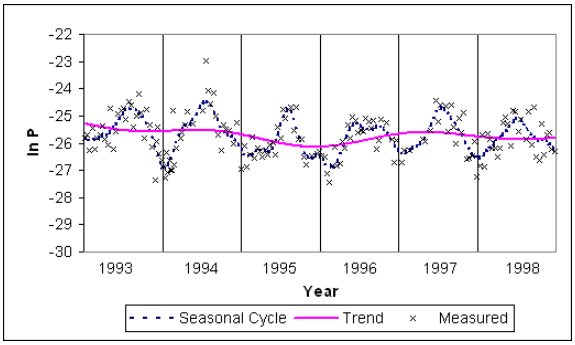
Des exemples des tendances et des cycles saisonniers estimés par les techniques de FN sont montrés à la Figure 5 pour les BPCs 44 et 101 à Point Petre et à Burnt Island. Les tendances et les cycles saisonniers ont aussi été générés pour Sleeping Bear Dunes en utilisant pour la comparaison toutes les données disponibles jusqu'à la fin de 1998. Les tendances ont aussi été dérivées pour les autres congénères de BPCs.

Burnt Island

PCB 44

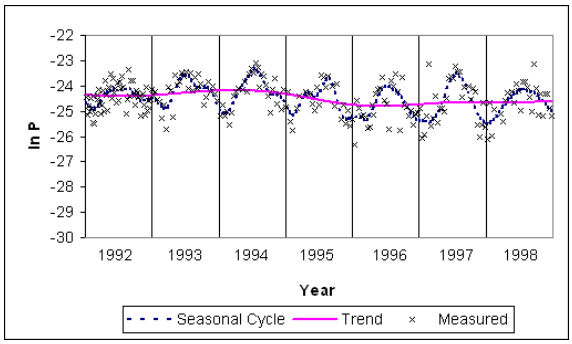



PCB 101

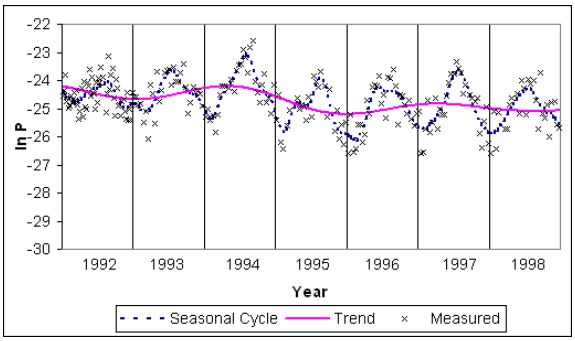



Point Petre

PCB 44

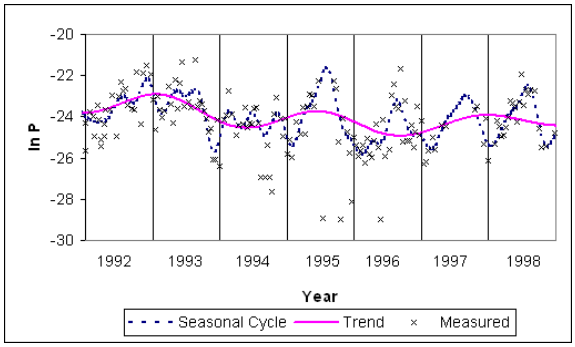



PCB 101




Sleeping Bear Dunes

PCB 44




PCB 101

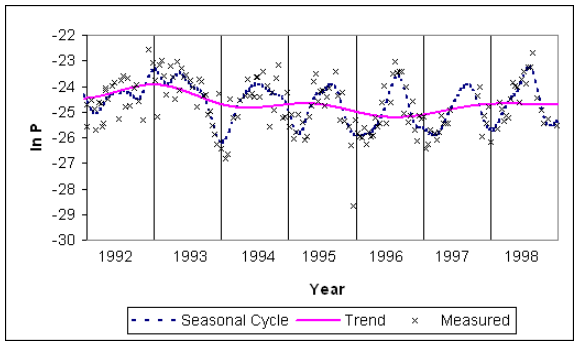



**Figure 5.** Tendances et cycles saisonniers dérivés en utilisant la technique de filtration numérique pour les BPCs 44 et 101 à Burnt Island, Point Petre, et Sleeping Bear Dunes. Les tendances étaient statistiquement significatives avec une confiance de 95 % déterminée avec des tests de F par rapport à des données désaisonnalisées.

On a observé que, pour Point Petre et Burnt Island, les congénères hautement chlorés diminuent généralement plus rapidement que les congénères faiblement chlorés. Comme les congénères faiblement chlorés sont plus volatils et mobiles, la volatilisation de ces congénères de l'eau du lac (Buehler et al., 2001b) et le transport atmosphérique à partir de sources à proximité immédiate pourraient maintenir les niveaux de ces composés dans l'air. D'un autre côté, les congénères hautement chlorés, qui sont plus lourds et plus lipophiles, sont sujets à l'enlèvement par la précipitation ou les processus de piégeage, accélérant la baisse de leurs concentrations dans l'atmosphère.

Pour obtenir les taux relatifs de décroissance des différents congénères, les demi-vies apparentes de premier ordre, $t_{1/2}$, ont été estimées en divisant le ln 2 par les pentes de régression des courbes de tendance. Les résultats de la régression pour des congénères choisis sont présentés au Tableau 5. Les demi-vies ont aussi été déterminées pour Sleeping Bear Dunes en utilisant pour la comparaison la technique FN avec toutes les données disponibles jusqu'à la fin de 1998. Les demi-vies pour ce site déterminées ici sont très différentes de celles déterminées par Simcik et al. (1999) en utilisant la technique de régression linéaire multiple. Ceci est principalement dû au fait que Simcik et al. ont ségrégé les données d'après l'origine de la masse d'air. Dans leur étude, les demi-vies ont été déterminées pour des échantillons avec une masse d'air originant au-dessus de la surface de la terre et au-dessus de la surface de l'eau, séparativement. Ces échantillons avec des masses d'air originant au-dessus du lac et de la terre n'ont pas été inclus dans la détermination des demi-vies. Les demi-vies générées avec la technique FN ont été déterminées avec toutes les données disponibles sans ségrégation, et cela a allongé les séries temporelles de Simcik et al. (1999) avec l'addition des données de 1998, totalisant de 166 à 177 échantillons. Ces deux types d'analyses fournissent deux différentes perspectives des données de concentrations atmosphériques. En ségrégant les données selon la masse d'air d'origine, Simcik et al. (1999) ont mis en évidence l'effet des sources sur les concentrations enregistrées à ces sites relativement ruraux. D'un autre côté, l'utilisation de toutes les données disponibles dans cette étude se concentre sur le taux général de décroissance des concentrations de l'air au-dessus des lacs.

A partir du Tableau 5, il apparaît que, pour Burnt Island et Point Petre, les congénères faiblement chlorés aient généralement montré des demi-vies plus longues que les congénères hautement chlorés. Cette configuration est moins dominante à Burnt Island qu'à Point Petre. Aussi, les demi-vies pour le même congénère à Burnt Island sont généralement plus longues et les corrélations sont habituellement plus faibles ($r^2$ plus petit) que celles observées à Point Petre. Alors que Point Petre est influencée par d'importants développements urbains, tels que Toronto et Buffalo, Burnt Island est éloigné de telles régions sources. Sans l'influence de grandes sources urbaines, la plupart des BPCs plus légers peuvent être plus près de l'équilibre air-eau au lac Huron qu'au lac Ontario, résultant en des demi-vies atmosphériques plus longues.

**Table 5.** Demi-vies ($t_{1/2}$) et valeurs $r^2$ déterminées par une régression linéaire des tendances à partir de la technique de la filtration numérique.

| BPC # | Burnt Island | | | Point Petre | | | Sleeping Bear Dunes | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t_{1/2}$ | $r^2$ | $n^a$ | $t_{1/2}$ | $r^2$ | $n^a$ | $t_{1/2}$ | $r^2$ | $n^a$ |
| 18 | 47 | 0.03 | 170 | 24 | 0.43 | 232 | 13 | 0.11 | 177 |
| 44 | 19 | 0.21 | 166 | 9.3 | 0.53 | 230 | 4.5 | 0.35 | 166 |
| 101 | 12 | 0.22 | 168 | 6.0 | 0.56 | 230 | 6.4 | 0.42 | 177 |
| 180 | 4.1 | 0.35 | 161 | 8.4 | 0.34 | 226 | 3.1 | 0.79 | 168 |

$n^a$ = nombre d'échantillons utilisés dans la régression

---

On peut voir que les mêmes congénères décroissent à différentes vitesses aux trois sites présentés au Tableau 5. Divers facteurs peuvent contribuer à cette différence, par exemple, les conditions ambiantes, les concentrations aqueuses à proximité du site, l'influence des masses d'air dominantes, les taux de précipitation, etc. Une étude plus approfondie devrait être réalisée pour investiguer les relations entre ces facteurs et les vitesses de changement des divers congénères à différents sites.

### 3. 1. 3. HAPs

L'équation 2 a été utilisée pour estimer les demi-vies pour les HAPs individuels de la phase gazeuse à Sleeping Bear Dunes, Eagle Harbor, et Sturgeon Point. Les données pour le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène, et le chrysène jusqu'à la fin de 2000 ont été utilisées à chaque site. Tous les HAPs ont montré des tendances à la baisse statistiquement significatives au niveau de confiance de 90% ou mieux. Le phénanthrène avait tendance à avoir la demi-vie la plus élevée à tous les sites, variant de 14 à 18 années. La demi-vie pour le fluoranthène avait une étendue plus large parmi les trois sites et augmentait d'ouest en est à travers le bassin. Ceci peut être relié à une plus grande population ou à l'industrialisation d'ouest en est à travers les Grands Lacs. La demi-vie pour le fluoranthène était de 11 années au-dessus du lac Supérieur, de 13 années au-dessus du lac Michigan, et de 16 années au-dessus du lac Érié. Les demi-vies du pyrène étaient approximativement la moitié de celles trouvées pour le fluoranthène, étant en moyenne d'environ 6 années. Le chrysène a montré la plus faible variation dans les vitesses de décroissance à travers le bassin, avec une demi-vie de 4 années à Eagle Harbor et Sleeping Bear Dunes, et d'environ 6 années à Sturgeon Point.

Plusieurs HAPs sont présents principalement dans la phase particulaire. Une étude par Cortes et al. (2000) a trouvé qu'une tendance à la baisse significative ne pouvait être observée pour les HAPs dans cette phase à Sturgeon Point. Dans ce cas, Cortes et al. (2000)

ont découvert que les concentrations de HAPs à cette station principale étaient influencées par la direction du vent durant l'échantillonnage.

Les directions horaires du vent ont été incorporées dans un modèle de régression linéaire qui divisait le vent en quatre secteurs basés sur les configurations dominantes du vent à chaque site (voir l'équation 4).

$$conc = a_0 + a_1 f_{wd,1} + a_2 f_{wd,2} + a_3 f_{wd,3} + a_4 f_{wd,4} \quad (4)$$

où *conc* est la concentration totale de la phase gazeuse pour la période d'échantillonnage de 24 heures, et $f_{wd,i}$ est la fraction de la période de 24 heures durant laquelle le vent soufflait du secteur *i*.

Les statistiques du modèle et les paramètres ajustés pour chaque site montrent que le modèle est significatif seulement pour le site de Sturgeon Point, où la direction du vent explique à elle seule 29% de la variance dans les concentrations de HAPs dans la phase gazeuse. Ceci indique que des sources régionales de HAPs sont présentes. Les paramètres du modèle indiquent aussi comment la direction du vent influence les concentrations de HAPs au site. Le vent qui est constamment de la région de Buffalo produit une concentration de 10,000 pg/m$^3$, alors que le vent soufflant constamment du lac produit une concentration de 3000 ou 1600 pg/m$^3$, selon si le vent souffle du nord ou de l'ouest. Nos résultats indiquent ainsi que les vents de la région de Buffalo sont une source de HAPs pour Sturgeon Point.

Sturgeon Point n'est pas le seul site où nous avons trouvé des sources régionales de HAPs. Le RMDA opère deux stations sur le lac Supérieur, une station principale à Eagle Harbor, et une station satellite à Brule River. Ces stations sont approximativement éloignées de 400 km, Brule River étant situé à 40 km au sud-ouest de Duluth, MN, une ville avec une population d'environ 100,000 habitants. Une comparaison récente des concentrations de BPCs, de HAPs, et de pesticides à ces deux sites par Buehler et al. (2001a) a indiqué que, alors que les concentrations de BPCs et de pesticides sont comparables aux deux sites, les concentrations de HAPs à Brule River étaient en moyenne jusqu'à 3 fois plus élevées que les niveaux à Eagle Harbor, et pendant certaines journées individuelles, 10 fois plus élevées. Une analyse des rétrotrajectoires a montré que les vents provenaient généralement à Brule River du nord-ouest, ou de la direction de Duluth, MN. Le manque d'autres villes prospectives dans le secteur, couplé avec les configurations du vent, a indiqué que Duluth était une source de contamination en HAPs au site de Brule River, indiquant que même une relativement petite ville peut avoir un impact sur les niveaux de HAPs à un site d'échantillonnage rural.

### 3. 2. Précipitations

Les analyses temporelles et spatiales ont été conduites sur l'ensemble du bassin pour les composés organochlorés et les HAPs dans les précipitations (Chan et al., in press). L'hexachlorocyclohexane (HCH) et la dieldrine dans les précipitations des Grands Lacs ont poursuivi leur décroissance. La Figure 6 montre l'usage global de

l'hexachlorocyclohexane (HCH) technique pour la période de 1950 à 1995 (Li, 1999), ainsi que la concentration moyenne annuelle pondérée en fonction du volume de l'α-HCH (l'isomère dominant dans le HCH technique) dans les précipitations à Sibley pour la période de 1985 à 1998. L'usage global de l'α-HCH a atteint un sommet en 1980 et a chuté significativement au début des années 1980. La chute significative des concentrations dans les précipitations à Sibley, de 15 à 25 ng/L au milieu des années 1980, à 2-3 ng/L à la fin des années 1990, coïncide bien avec la réduction de l'usage global. Une représentation graphique de la proportion de l'α-HCH par rapport au γ-HCH au cours des années est montrée à la Figure 7. Cette proportion a graduellement diminué de 3.5 à 0.7, indiquant l'usage d'une mixture de HCH plus riche en lindane, ce qui doit être prévu étant donné le bannissement de l'usage de la mixture technique qui était dominée par l'isomère alpha.

Une analyse non-paramétrique a été utilisée pour évaluer les tendances spatiales de plusieurs polluants organiques persistants dans les précipitations des Grands Lacs. Pour chacune des cinq années, chacune des neuf stations était classée par ordre de rang de concentration pour chaque contaminant, 1 étant la concentration la plus faible, et 9 étant la plus élevée. Le rang moyen de chaque station pour chaque contaminant au cours de la période de cinq années a alors été testé pour la signification statistique. La distribution de *t* pertinente (N = 5) avait une moyenne de 5.0, un écart-type de 2.7, des limites de confiance supérieure et inférieure à 95% de 7.6 et 2.4, respectivement. Les stations avec des rangs de contaminant en dehors de ces limites de confiance étaient considérées comme étant statistiquement différentes. Les résultats sont montrés au Tableau 6. Les résultats statistiquement différents pour chaque contaminant ont été donnés en caractères gras.

Il y avait une différence nord-sud distincte dans les concentrations de contaminants dans les précipitations dans le bassin des Grands Lacs. Les trois stations du nord comportaient des concentrations significativement plus faibles de la plupart des contaminants, alors que des concentrations significativement plus élevées étaient observées aux stations dans la partie sud du bassin. L'α-HCH était l'exception, avec aucune différence statistique dans les concentrations parmi toutes les neuf stations. Les concentrations de DDE les plus élevées dans les précipitations pour toutes les cinq années ont été mesurées au site de Point Pelee. Les concentrations de DDE à Pelee sont demeurées bien au-dessus de celles mesurées aux autres sites. Une investigation subséquente a révélé que toute la péninsule Pelee est lourdement contaminée au DDT suite à un important usage passé.

Les stations sur le même lac comportaient des concentrations significativement différentes de certains contaminants. Par exemple, la différence dans les concentrations de HAPs entre Burlington et Point Petre, et la différence dans les concentrations du DDE et de la dieldrine entre Point Pelee et Rock Point, étaient statistiquement significatives. Burlington a toujours eu des concentrations significativement plus élevées de α- et de β-endosulfan que les autres stations.

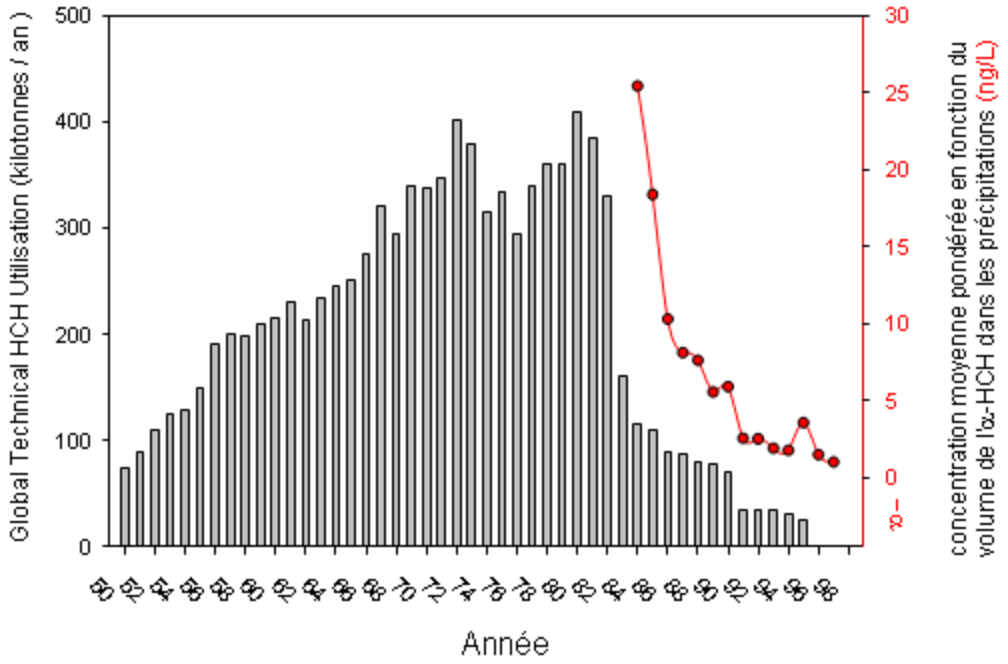



**Figure 6.** Tendances à long terme (1950-1996) dans l'usage global de l'hexachlorocyclohexane (HCH) technique et concentration moyenne pondérée en fonction du volume de l'α-HCH dans les précipitations (in ng/L) à Sibley, en Ontario, Canada.

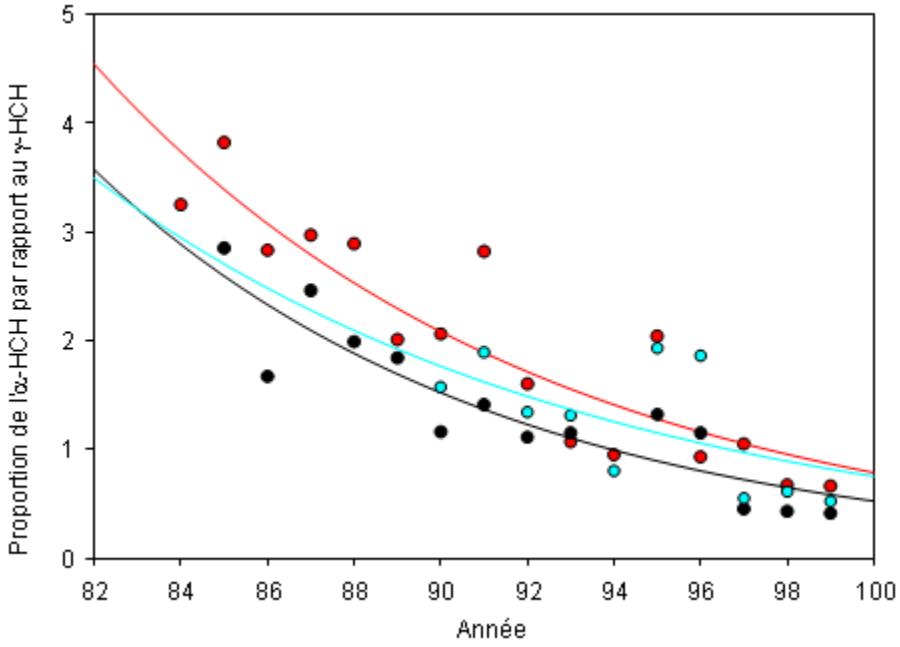



**Figure 7.** Proportion de l'α-HCH par rapport au γ-HCH (lindane) dans les échantillons de précipitations de Sibley (rouge), Pelee (noir), et Point Petre (bleu), de 1984-1999.

**Tableau 6.** Classement moyen des stations pour les pesticides organochlorés et les hydrocarbures aromatiques polycycliques choisis dans les précipitations des Grands Lacs.

| | α-HCH | γ-HCH | DDE | Dieldrine | α-Endo. | β-Endo. | Phen. | Fluoran. | Pyrène | 2-Mé-Naph. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sibley | 3.0 | **2.2** | **1.6** | **1.8** | **1.2** | **2.4** | 4.4 | **1.2** | **1.0** | **1.0** |
| Turkey Lakes | 3.8 | **2.0** | **2.2** | 3.0 | **1.8** | **1.8** | **1.2** | **2.4** | **2.4** | **2.4** |
| Burnt Is. | 5.6 | 4.0 | **2.2** | 4.6 | 3.2 | **2.0** | **2.4** | 2.8 | 3.4 | 3.4 |
| Grand Bend | 5.8 | 6.6 | 5.0 | 6.2 | 6.4 | 6.2 | 3.4 | 4.6 | 5.0 | 5.0 |
| St. Clair | 3.8 | 7.2 | 6.6 | 7.2 | 6.6 | 6.2 | **8.2** | **8.2** | 7.4 | 7.4 |
| Pelee | 4.8 | 6.4 | **9.0** | **8.8** | 5.0 | 5.4 | 7.2 | 7.0 | 6.6 | 6.6 |
| Rock Pt. | 7 | 5.8 | 5.4 | 3.8 | 5.6 | 4.8 | 6.0 | 5.6 | 5.6 | 5.6 |
| Burlington | 4.8 | 7.6 | 7.0 | 6.4 | **8.8** | **9.0** | **7.8** | **8.4** | **8.6** | **8.6** |
| Pt. Petre | 6.4 | 3.2 | 6.0 | 3.2 | 6.4 | 7.2 | 4.4 | 4.8 | 5.0 | 5.0 |

## 4. Charges

Un atelier de travail de la Commission mixte internationale (CMI) en 1986 à débouché sur les toutes premières estimations des charges atmosphériques aux Grands Lacs basées sur des données de 1980 à 1985 (Strachan and Eisenreich, 1988). Quatre années après ce premier rapport, une mise à jour des charges a été préparée (Eisenreich and Strachan, 1992) dans laquelle plusieurs améliorations nécessaires ont été mises en oeuvre. Bien que le RMDA dans sa forme courante se dessinait, les estimations des masses de charges n'étaient toujours disponibles que pour le dépôt particulaire humide et sec seulement. En 1996, le premier ensemble d'estimations de charges utilisant les données du RMDA, incluant l'échange gazeux et utilisant les valeurs mesurées des concentrations des phases gazeuse et particulaire dans l'air, était publié (Hoff et al., 1996). Ceci était suivi par le premier rapport formel des charges bisannuelles du RMDA pour la période de 1993-1994 (Hillery et al., 1998). Conformément à l'Annexe 15, le RMDA a continué de produire les estimations des charges bisannuelles avec la publication de deux autres rapports pour les périodes de 1995-1996 (Galarneau et al., 2000) et de 1997-1998 (Buehler et al., 2001b).

Des descriptions détaillées des calculs des charges ont été présentées dans des publications préliminaires des estimations (Hoff, 1994; Hoff et al., 1996; Hillery et al., 1998). En général, les estimations des charges ($L$, en kg/an) sont basées sur trois processus: le dépôt humide, le dépôt sec, et l'échange gazeux net. Elles sont représentées par l'équation:

$$L = C_p R_p A + C_a \phi_a v_d A + [k_{ol}(1-\phi_a) C_a (RT/H) A - k_{ol}(1-\phi_w) C_w A] \qquad (5)$$

Le dépôt humide est le produit de la concentration moyenne pondérée en fonction du vo-

lume de la phase de la précipitation, $C_p$ (kg/m$^3$), de la vitesse de la précipitation, $R_p$ (m/an), et de la superficie du lac, $A$ (m$^2$). D'une manière semblable, 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, $\phi_a$, de la vitesse de dépôt des particules, $v_d$ (m/an), et de la superficie du lac. Le transfert de gaz est divisé en deux composantes: la volatilisation et l'absorption. La variable, $k_{ol}$ (m/an), est le coefficient général de transfert de masse air-eau, $R$ (atm m$^3$ K$^{-1}$ mole$^{-1}$) est la constante des gaz parfaits, $T$ (K) est la température à l'interface air-eau, $H$ (mole 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, $(1-\phi_a)C_a$ est la concentration du composé dans la phase gazeuse. L'absorption est le transfert du composé dans la phase gazeuse de l'air à l'eau. Pour la volatilisation, $\phi_w$ est la fraction du composé dans la phase particulaire dans l'eau, faisant ainsi de $(1-\phi_w)C_w$ la concentration dissoute du composé d'intérêt. La volatilisation est alors le transfert de ce composé de l'eau à l'air. L'échange gazeux net est la somme des estimations de l'absorption et de la volatilisation. Un échange gazeux net positif indique l'absorption, alors qu'un échange gazeux net négatif indique la volatilisation. Alors que le RMDA mesure directement les concentrations des polluants dans les phases gazeuse, particulaire et de la précipitation, il doit se fier à d'autres chercheurs pour les mesures des concentration aqueuses et les estimations de la constante de la loi de Henry.

La constante de la loi de Henry (CLH, Pa m$^3$/mole) est un paramètre critique qui décrit la répartition d'équilibre des gaz traces entre l'air et l'eau. Elle est utilisée extensivement pour estimer le piégeage des composés gazeux par la précipitation et leur échange avec les lacs et les océans. L'échange gazeux est le processus dominant dans les charges des substances chimiques de la phase gazeuse aux Grands Lacs. Pour les composés légèrement solubles, la CLH peut être approximée par le rapport de la pression de vapeur à la solubilité de l'eau, bien qu'il soit désirable de mesurer la CLH directement, dû à des incertitudes dans les valeurs de la littérature pour ces propriétés. La plupart des CLHs utilisées dans les rapports passés sur les charges ont été mesurées directement et certaines sont dépendantes de la température. Pour certaines substances, les dépendances à la température ont été appliquées en utilisant une pente de BPCs (Tateya et al., 1988).

L'erreur associée à la CLH est une source importante d'erreur pour les calculs des charges et, dans le dernier rapport sommaire technique, on a recommandé d'inclure des coefficients de répartition air-eau plus précis. Depuis le dernier rapport sommaire technique, plusieurs des CLHs ont été mises à jour et incluent maintenant des dépendances à la température déterminées expérimentalement, mais certaines valeurs critiques manquent toujours, par exemple le β-endosulfan. Ces valeurs corrigées sont données au Tableau 7.

**Tableau 7.** Constantes de la loi de Henry corrigées en fonction de la température.

| Substance | Log H = m/T + b | | Référence |
|---|---|---|---|
| | M | b | |
| α-HCH [a] | -3268 | 10.722 | Sahsuvar et al., 2002 |
| γ-HCH (Lindane) [a] | -3334 | 10.552 | Sahsuvar et al., 2002 |
| Dieldrine [c] | -3416 | 12.2 | Cotham and Bidleman, 1991 |
| *trans*-Chlordane [b] | -1760 | 7.36 | Jantunen and Bidleman, in prep. |
| *cis*-Chlordane [b] | -1994 | 8.11 | Jantunen and Bidleman, in prep. |
| *trans*-Nonachlor [b] | -2317 | 9.28 | Jantunen and Bidleman, in prep. |
| *p,p'*-DDD [c] | -3416 | 11.3 | Suntio et al., 1987; Tateya et al., 1988; Hoff et al., 1996 |
| *p,p'*-DDE [b] | -2297 | 9.22 | Jantunen and Bidleman, in prep. |
| *p,p'*-DDT [c] | -3416 | 11.7 | Cotham and Bidleman, 1991 |
| α-Endosulfan | -1001 | 4.26 | Rice et al., 1997 |
| HCB [b] | -3094 | 11.92 | Jantunen and Bidleman, 2002 |
| BPC 18 (tri) [b] | -1823 | 4.13 | Bamford et al., 2000 |
| BPC 44 (tétra) [b] | -1347 | 2.56 | Bamford et al., 2000 |
| BPC 52 (tétra) [b] | -1593 | 3.45 | Bamford et al., 2000 |
| BPC 101 (penta) [b] | -1551 | 3.45 | Bamford et al., 2000 |
| Phénanthrène | -2469 | 8.89 | Bamford et al., 1999 |
| Pyrène | -2239 | 7.59 | Bamford et al., 1999 |
| Benzo[*b*]fluoranthène [c] | -3416 | 10.4 | Ten Hulscher et al., 1992 |
| Benzo[*k*]fluoranthène [c] | -3416 | 10.7 | Ten Hulscher et al., 1992 |
| Benzo[*a*]pyrène [c] | -3416 | 10.8 | Ten Hulscher et al., 1992 |
| Indéno[*1,2,3-cd*]pyrène [c] | -3416 | 6.95 | Ten Hulscher et al., 1992 |

a: Le HCH a été mis à jour en utilisant seulement les données les plus fiables couramment disponibles, avec la dépendance à la température déterminée expérimentalement.
b: Mises à jour avec des valeurs dépendantes de la température déterminées expérimentalement.
c: La dépendance à la température est appliquée en utilisant la pente des BPCs (-3416, Tateya et al., 1988)

---

Le rapport de 1995-1996 sur les charges a apporté quelques changements aux calculs utilisés dans l'estimation des charges. D'abord, huit substances supplémentaires ont été ajoutées à la liste originale des 20 polluants rapportés. Les constantes de la loi de Henry ont été mises à jour pour inclure les estimations dépendantes de la température récemment déterminées. Les vitesses mesurées du vent ont été utilisées pour déterminer le

terme de l'échange gazeux des flux, plutôt que la vitesse constante du vent de 5 m/s qui avait été utilisée dans les calculs précédents. Aussi, les calculs du transfert de masse utilisés dans les calculs du modèle de l'échange gazeux ont été simplifiés. Ces changements se sont appliqués dans le rapport de 1997-1998.

Le rapport sur les charges de 1997-1998 (Buehler et al., 2001b) présentait des estimations des charges annuelles aux Lacs s'étendant sur sept années de données du RMDA (de 1992 à 1998). Bien que ce rapport suivait les précédents en présentant les charges annuelles à chacun des cinq Grands Lacs, telles que déterminées à partir des données de concentration de la station principale du RMDA, il a utilisé une nouvelle approche pour analyser les tendances à long terme des charges. Buehler et al. (2001b) ont examiné les estimations des charges au cours de l'histoire du RMDA en utilisant une approche basée sur l'ensemble du bassin. Cette estimation sur l'ensemble du système a été obtenue en sommant les charges pour chaque substance à travers tous les cinq lacs (lorsque disponibles), pour chaque année. La Figure 8 montre ces charges régionales totales pour l'$\alpha$-HCH, un pesticide banni ; le $\gamma$-HCH (lindane), un pesticide en usage courant, bien que lourdement restreint; et les BPCs totaux, substances industrielles chimiques bannies.

La Figure 8 montre que les charges de l'$\alpha$- et du $\gamma$-HCH aux Grands Lacs ont généralement diminué depuis 1992. Cependant, malgré une telle diminution, le $\gamma$-HCH, un pesticide en usage courant, a presque toujours présenté les valeurs les plus élevées de charge régionale, à part celles des HAPs et des métaux couramment émis. Les estimations des charges sur l'ensemble de la région pour ces substances chimiques en usage courant (HAPs et métaux) ne montrent cependant pas de tendance réelle à la baisse. De telles substances chimiques continuent à comporter plusieurs sources anthropiques, leur permettant d'entrer directement dans l'atmosphère qui les transporte aux Grands Lacs où ils se déposent.

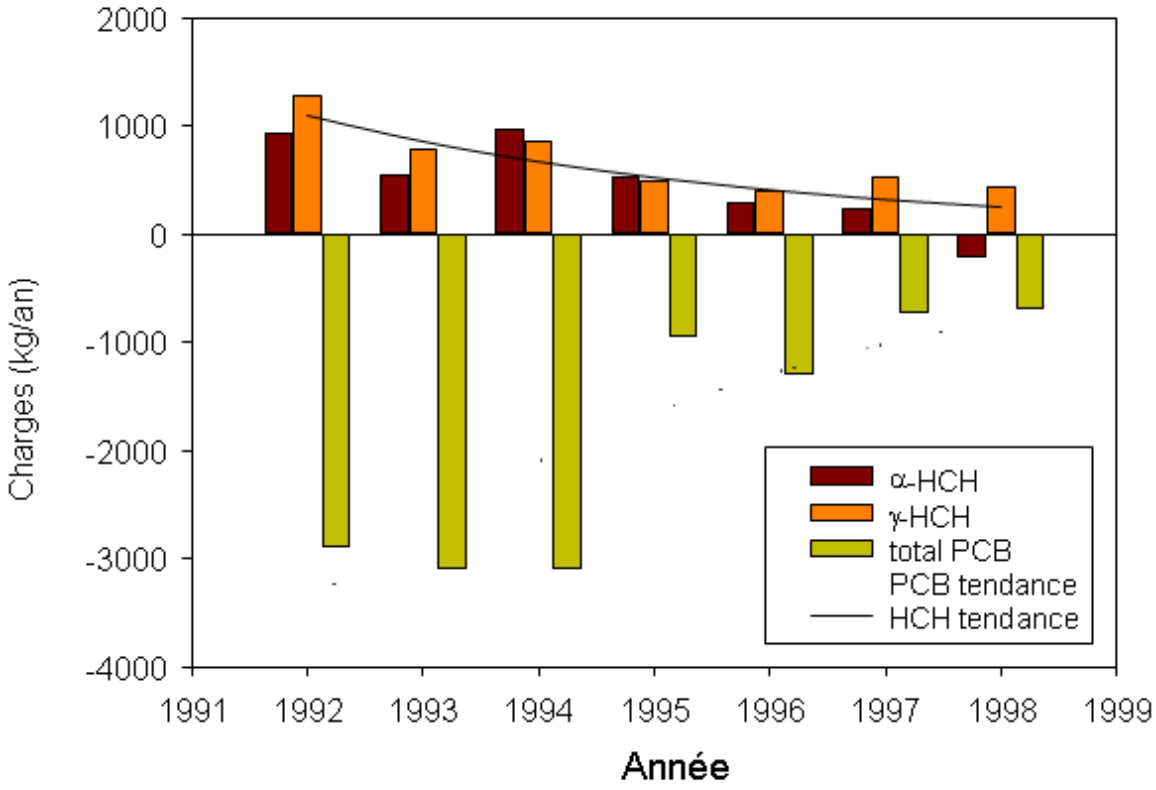



**Figure 8.** Charges annuelles de l'α-HCH, du γ-HCH (lindane), et des BPCs totaux aux, ou hors des, cinq Grands Lacs collectivement. Les deux courbes indiquent des tendances générales dans les charges de HCH (moyenne des isomères α- et γ-) et de BPCs. Les courbes exponentielles ajustées ont des coefficients de corrélation ($r^2$) de 0.833 et de 0.744 pour les charges de HCH et de BPCs, respectivement; les deux sont statistiquement significatives avec une confiance de 99%.

---

Les charges en BPCs aux Grands Lacs en fonction du temps sont aussi montrées à la Figure 8. Dans ce cas, nous trouvons que les BPCs des eaux des Grands Lacs se sont volatilisés dans l'atmosphère depuis au moins 7 années (c'est la signification des charges négatives), et que le taux de volatilisation a généralement diminué avec le temps. Clairement, lorsque les BPCs ont été en usage dans les années 1960, il y a eu d'importants apports de ces composés aux Lacs. Maintenant que les BPCs ont été bannis et que les concentrations atmosphériques ont diminué (Hillery et al., 1997), l'équilibre air-eau s'est déplacé, et l'eau relâche ses stocks de BPCs de retour dans l'atmosphère. Les charges régionales pour les substances chimiques bannies, la dieldrine, le *p*,*p*′-DDE, et le HCB, sont aussi généralement négatives à travers le temps. En fait, les flux régionaux de la diel-

drine ont été négatifs à toutes les années et ont diminué d'environ le tiers de 1992 à 1998, comme pour les BPCs à la Figure 8.
Tel qu'indiqué par les deux courbes à la Figure 8, le dépôt des HCHs aux Lacs et l'évaporation des BPCs des Lacs semblent s'approcher de zéro. Parce que ces composés sont relativement volatils et qu'ils ne comportent que peu ou pas de dépôt sec ou humide aux Lacs (Buehler et al., 2001b), nous savons que le dépôt total montré à la Figure 8 est alimenté presqu'entièrement par l'échange air-eau. Cette observation suggère que la répartition air-eau pour ces composés s'approche de l'équilibre. En fait, les estimations des charges indiquent que la plupart des mesures des composés bannis du RMDA tendent vers l'équilibre.

L'usage des données d'un site d'échantillonnage éloigné pour caractériser chaque lac comporte un grand potentiel pour des erreurs dans les calculs des charges du RMDA (Hoff, 1994; Hillery et al., 1998). La recherche suggère que la variabilité spatiale existe pour plusieurs composés à travers n'importe quel lac (Achman et al., 1993; Monosmith and Hermanson, 1996). En particulier, on a démontré que les zones urbaines ont augmenté les niveaux de dépôt aux Grands Lacs à comparer aux niveaux de fond (Offenberg et al., 1997; Simcik et al., 1997; Franz et al., 1998; Zhang et al., 1999). Cela suppose que les charges calculées en utilisant seulement les données d'un site d'échantillonnage éloigné peuvent sous-estimer grossièrement le dépôt réel au lac entier. Étant donné les multiples centres urbains qui existent dans la région des Grands Lacs, plusieurs impacts urbains sur les estimations des charges aux Grands Lacs sont possibles. Alors que la caractérisation de telles sources était jugée nécessaire au design original à long terme du réseau, (Voldner and Eisenreich, 1987) les rapports sur les charges de 1995-1996 (Galarneau et al., 2000) et de 1997-1998 (Buehler et al., 2001b) ont évalué si l'approche du RMDA peut être utilisée pour estimer l'importance des ces apports concentrés aux lacs.

L'évaluation compare les données recueillies à Sleeping Bear Dunes (station principale du RMDA sur le lac Michigan) et à Chicago (station satellite du RMDA à l'Institut de technologie de l'Illinois). Pour évaluer si les flux plus élevés de Chicago étaient significatifs sur l'ensemble du lac, l'impact que Chicago pouvait avoir sur le lac entier a été estimé en utilisant un effet de panache urbain qui assume que le dépôt provenant de Chicago s'étend seulement au-dessus d'une petite sous-zone du lac Michigan. Cette sous-zone correspond à 1.7% de la superficie totale du lac pour le dépôt humide et sec, et à 3.5% de la superficie totale du lac pour l'échange gazeux (Galarneau et al., 2000). Une composante temporelle a aussi été ajoutée pour tenir compte du temps où l'air s'écoule de la ville au-dessus du lac et peut ainsi avoir un impact sur les charges. Alors, la hausse des flux panlacustres résultant de l'inclusion des flux urbains avec les données régionales a été calculée comme un pourcentage (effet urbain). Les résultats de ces calculs sont montrés au Tableau 8. Les pourcentages négatifs de l'effet urbain indiquent que les flux de volatilisation panlacustres du niveau de fond diminuent en incluant les apports urbains. Les flux du niveau du fond se réfèrent aux données de Sleeping Bear Dunes.

**Tableau 8.** Effet sur les charges panlacustres de l'ajout des flux provenant de Chicago sur les estimations de la station principale des flux régionaux du niveau de fond (NF) de Sleeping Bear Dunes.

| Espèces | Année | Dépôt Humide | | | Dépôt Sec | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | NF | Chicago | Effet | NF | Chicago | Effet |
| | | (kg/an) | (kg/an) | Urbain | (kg/an) | (kg/an) | Urbain |
| π-HCH | 1996 | 15 | 0.41 | 2.7% | - | - | - |
| | 1997 | 40 | 0.37 | 0.9% | 3.4 | 0.0028 | 0.1% |
| | 1998 | 17 | 0.24 | 1.4% | 0.91 | 0.0022 | 0.2% |
| π-HCH | 1996 | 6.6 | 0.34 | 5.2% | - | - | - |
| | 1997 | 31 | 0.51 | 1.6% | 2.3 | 0.029 | 1.3% |
| | 1998 | 13 | 0.47 | 3.6% | 1.9 | 0.011 | 0.6% |
| dieldrine | 1996 | 30 | 0.52 | 1.7% | - | - | - |
| | 1997 | 24 | 0.85 | 3.5% | 15 | 0.63 | 4.2% |
| | 1998 | 31 | 0.53 | 1.7% | 18 | 0.53 | 2.9% |
| π- | 1996 | 14 | 0.16 | 1.1% | - | - | - |
| endosulfan | 1997 | 15 | 0.28 | 1.9% | 36 | 0.15 | 0.4% |
| | 1998 | 10 | 0.45 | 4.5% | 140 | 0.12 | 0.1% |
| *cis* - | 1996 | 3.9 | 0.012 | 0.3% | - | - | - |
| chlordane | 1997 | 9.9 | 0.88 | 8.9% | 2.5 | 0.31 | 12.4% |
| | 1998 | 11 | 0.12 | 1.1% | 3.2 | 0.31 | 9.7% |
| *trans* - | 1996 | 9.6 | 0.16 | 1.7% | - | - | - |
| chlordane | 1997 | 1.1 | 0.1 | 9.1% | 1.5 | 0.075 | 5.0% |
| | 1998 | 1.2 | 0.17 | 14.2% | 1.8 | 0.075 | 4.2% |
| *trans* - | 1996 | 0.95 | 0.064 | 6.7% | - | - | - |
| nonachlor | 1997 | 0.78 | 0.068 | 8.7% | 1.1 | 0.027 | 2.5% |
| | 1998 | 0.89 | 0.04 | 4.5% | 0.82 | 0.017 | 2.1% |
| *p*,*p*'-DDD | 1996 | 1.8 | 0.05 | 2.8% | - | - | - |
| | 1997 | 0.36 | 0.1 | 27.8% | 0.76 | 0.015 | 2.0% |
| | 1998 | 2.9 | 0.029 | 1.0% | 0.99 | 0.016 | 1.6% |
| *p*,*p*'-DDE | 1996 | 3.9 | 0.16 | 4.1% | - | - | - |
| | 1997 | 2.5 | 0.12 | 4.8% | - | - | - |
| | 1998 | 2.7 | 0.14 | 5.2% | - | - | - |
| *p*,*p*'-DDT | 1996 | 9 | 0.53 | 5.9% | - | - | - |
| | 1997 | 4.3 | 0.42 | 9.8% | 1.1 | 0.17 | 15.5% |
| | 1998 | 3 | 0.43 | 14.3% | 2 | 0.092 | 4.6% |

**Tableau 8.** Effet sur les charges panlacustres de l'ajout des flux provenant de Chicago sur les estimations de la station principale des flux régionaux du niveau de fond (NF) de Sleeping Bear Dunes.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1996 | 15 | 0.41 | 2.7% | - | - | - | 300 | 8 |
| 1997 | 40 | 0.37 | 0.9% | 3.4 | 0.0028 | 0.1% | 300 | 4.2 |
| 1998 | 17 | 0.24 | 1.4% | 0.91 | 0.0022 | 0.2% | 200 | 1.5 |
| 1996 | 6.6 | 0.34 | 5.2% | - | - | - | 110 | 3.2 |
| 1997 | 31 | 0.51 | 1.6% | 2.3 | 0.029 | 1.3% | 150 | 2.4 |
| 1998 | 13 | 0.47 | 3.6% | 1.9 | 0.011 | 0.6% | 190 | 2.5 |
| 1996 | 30 | 0.52 | 1.7% | - | - | - | -220 | 1.6 |
| 1997 | 24 | 0.85 | 3.5% | 15 | 0.63 | 4.2% | -150 | 2.4 |
| 1998 | 31 | 0.53 | 1.7% | 18 | 0.53 | 2.9% | -210 | 0.41 |
| 1996 | 14 | 0.16 | 1.1% | - | - | - | 360 | 5 |
| 1997 | 15 | 0.28 | 1.9% | 36 | 0.15 | 0.4% | 830 | 5.7 |
| 1998 | 10 | 0.45 | 4.5% | 140 | 0.12 | 0.1% | 830 | 8.3 |
| 1996 | 3.9 | 0.012 | 0.3% | - | - | - | -3.3 | 1.3 |
| 1997 | 9.9 | 0.88 | 8.9% | 2.5 | 0.31 | 12.4% | 2.2 | 1.6 |
| 1998 | 11 | 0.12 | 1.1% | 3.2 | 0.31 | 9.7% | -4.5 | 1 |
| 1996 | 9.6 | 0.16 | 1.7% | - | - | - | -3 | 1.2 |
| 1997 | 1.1 | 0.1 | 9.1% | 1.5 | 0.075 | 5.0% | -0.36 | 1.2 |
| 1998 | 1.2 | 0.17 | 14.2% | 1.8 | 0.075 | 4.2% | -4.9 | 0.85 |
| 1996 | 0.95 | 0.064 | 6.7% | - | - | - | -15 | 0.023 |
| 1997 | 0.78 | 0.068 | 8.7% | 1.1 | 0.027 | 2.5% | -16 | -0.0048 |
| 1998 | 0.89 | 0.04 | 4.5% | 0.82 | 0.017 | 2.1% | -17 | -0.049 |
| 1996 | 1.8 | 0.05 | 2.8% | - | - | - | 4.7 | 0.2 |
| 1997 | 0.36 | 0.1 | 27.8% | 0.76 | 0.015 | 2.0% | 3.5 | 0.3 |
| 1998 | 2.9 | 0.029 | 1.0% | 0.99 | 0.016 | 1.6% | 5.3 | 0.31 |
| 1996 | 3.9 | 0.16 | 4.1% | - | - | - | -2.7 | 1 |
| 1997 | 2.5 | 0.12 | 4.8% | - | - | - | -1.5 | 0.74 |
| 1998 | 2.7 | 0.14 | 5.2% | - | - | - | -12 | 0.71 |
| 1996 | 9 | 0.53 | 5.9% | - | - | - | 5.6 | 1.8 |
| 1997 | 4.3 | 0.42 | 9.8% | 1.1 | 0.17 | 15.5% | 13 | 1.2 |
| 1998 | 3 | 0.43 | 14.3% | 2 | 0.092 | 4.6% | 14 | 1.1 |
| 1996 | 0.91 | 0.014 | 1.5% | - | - | - | 8.3 | 0.66 |
| 1997 | 0.75 | 0.018 | 2.4% | - | - | - | 16 | 0.46 |
| 1998 | 0.83 | 0.021 | 2.5% | - | - | - | 26 | 0.33 |

Les apports urbains ont un effet panlacustre mineur pour la plupart des pesticides. Cependant, il semble y avoir un effet important sur l'échange gazeux net et les flux massiques totaux du *cis*- et du *trans*-chlordane. L'échange gazeux net du *trans*-chlordane au-dessus de la sous-zone du lac de Chicago changera dramatiquement la volatilisation panlacustre et augmentera de façon marquée les flux massiques totaux. Il en va de même pour le *cis*-chlordane, bien qu'à une moindre envergure. Le *p,p'*-DDE montre aussi des effets urbains marqués, avec une volatilisation panlacustre grandement réduite et des flux massiques totaux accrus.

Les BPCs montrent un effet urbain varié. Alors que les apports urbains n'affectent pas énormément les flux de dépôt humide, des effets plus prononcés sont observés dans l'échange gazeux et les flux massiques totaux. Par exemple, en 1998, l'inclusion des flux de Chicago diminuera la volatilisation de la Suite-BPCs jusqu'à 53%, alors qu'elle augmentera les flux totaux sur l'ensemble du lac de plus de 500%. Dans la même année, les flux de dépôt humide n'augmenteront seulement que de 8.9% en incorporant Chicago aux charges panlacustres. Des disparités semblables dans les effets de dépôt sont observées en 1996 et 1997, mais non selon la même ampleur que pour les augmentations du flux total en 1998. Comme les BPCs avaient principalement des usages urbains, il n'est pas surprenant qu'un site urbain affecte les flux de BPCs avec une aussi grande ampleur. Les HAPs, qui comportent plusieurs sources à Chicago, montrent des effets urbains importants dans toutes les catégories de dépôt à comparer aux autres substances chimiques.

Les estimations des charges de 1996 à 1998 montrent qu'un centre urbain peut avoir un impact significatif sur les charges panlacustres pour certaines substances chimiques. Ces résultats encouragent davantage l'usage de données urbaines dans les rapports à venir et signalent aussi le besoin pour un plus grand nombre de stations satellites urbaines dans le programme du RMDA. La possession de mesures précises sur les centres urbains de tous les lacs permettra souhaitablement de faciliter le calcul de charges meilleures et plus exactes de façon à ce qu'un portrait plus complet des Grands Lacs soit brossé.

## 5. Extensions aux activités du RMDA

Il y a eu plusieurs requêtes pour les données du RMDA. Via l'usage du site Web, les individus ont demandé des données du RMDA pour leur recherche. De la création du site Web jusqu'à maintenant, le RMDA a reçu au moins 33 requêtes de données de chercheurs internes et externes dans des organisations et des universités provinciales, nationales et internationales. Des centaines d'autres scientifiques ont utilisé les données et les résultats du réseau du RMDA. Certains exemples de recherche de notre laboratoire et d'autres en relation avec le RMDA sont décrits ci-dessous.

### 5. 1. Analyse de la fonction de la contribution de source potentielle

La détermination des sources de polluants organiques persistants qui sont mesurés constitue une partie importante de l'Annexe 15 de l'AQEGL. Le travail sur la source-le récepteur a été reconnu par le dernier panel de révision par des pairs via une recommandation pour mettre en oeuvre ce type de recherche. Dans le passé, la direction générale et la localisation de la source étaient déterminées par une analyse de régression des mesures de

la vitesse et de la direction du vent effectuées au site d'échantillonnage (Hillery et al., 1997, Cortes et al., 2000), et par une analyse de trajectoire simple. En utilisant une grande quantité de trajectoires dans un modèle probabiliste appelé fonction de la contribution de source potentielle (FCSP), la localisation géographique de ces sources peut être estimée.

La FCSP a été originalement développée et utilisée pour les pluies acides produisant des aérosols (Malm et al., 1986, Zeng et al., 1989) et des métaux lourds. Le modèle utilise des rétrotrajectoires calculées en utilisant le programme HYSPLIT de NOAA. Les rétrotrajectoires sont composées de points horaires qui servent à approximer la localisation de la masse d'air quelques d'heures auparavant à partir du site d'échantillonnage, ce qui dans ce cas retourne optimalement en arrière de 96 heures. Souvent cette simple coordonnée peut ne pas représenter adéquatement la masse d'air entière. Pour tenir compte de ceci, des trajectoires multiples ont été calculées à chaque jour. La première trajectoire a été effectuée quand la période d'échantillonnage a commencé à 9:00 AM, trois autres furent alors effectuées à des incréments de 6 heures. Afin d'augmenter davantage le volume des points horaires, chacun de ces quatre temps de départ s'est composé de trois trajectoires calculées à des altitudes de départ de 10, 100, et 500 mètres au-dessus du niveau du sol.

Toutes les données de concentration pour les échantillons ont été converties en pressions partielles et corrigées selon la température, et lorsque nécessaire, corrigées selon les tendances temporelles. La moyenne de ces pressions partielles a été utilisée comme une ligne de division pour déterminer quelles trajectoires (et leurs points horaires représentatifs) seraient classées "élevées", et quelles seraient classées "faibles". La superficie autour des Grands Lacs a été divisée en une grille de cellules de latitude/longitude $0.5^{\circ} \times 0.5^{\circ}$. Tous les points horaires ont alors été placés dans leur cellule respective selon leurs coordonnées. La valeur de la FCSP est simplement le quotient des points horaires élevés dans chacune des cellules et du nombre total de points. Une valeur plus élevée de la FCSP indiquerait alors les probabilités qu'une trajectoire passant à travers cette cellule emporte une concentration élevée d'un polluant donné à un site d'échantillonnage. Pour améliorer la portée du modèle, seules les cellules avec 25 points horaires ou plus par cellule apparaissent dans la représentation graphique finale, ce qui correspond à au moins 3-4 trajectoires par cellule.

La Figure 9 (haut) illustre la représentation graphique de la FCSP pour les BPCs totaux arrivant au site de Eagle Harbor, sur le lac Supérieur, et au site de Sturgeon Point (bas), sur le lac Érié. Une quantité importante de données a été nécessaire pour chacune de ces représentations graphiques, 263 et 242 mesures, respectivement. La représentation graphique de Eagle Harbor indique que la zone urbaine de Chicago et de l'Indiana du nord-ouest sert de source de BPCs au lac Supérieur. En utilisant les données du RMDA, la concentration moyenne générale de l'air à Eagle Harbor et au site satellite à Chicago (Institut de technologie de l'Illinois) a été calculée. Une différence considérable existe entre les $1600 \pm 40$ pg/m$^3$ mesurés à Chicago et les $100 \pm 7$ pg/m$^3$ trouvés à Eagle Harbor. Ce gradient renforce l'évidence de la région source observée dans la représentation graphique. Un scénario semblable est observé sur la carte de Sturgeon Point. (Figure 9, bas).

Malgré la proximité de la ville de Buffalo, NY, il semblerait que la source dominante est située plus loin à l'est, débutant autour de la rivière Hudson et s'étendant à l'est à travers le Massachusetts jusqu'à l'Atlantique. La rivière Hudson est réputée contenir plus de 500 tonnes métriques de BPCs (US EPA, 2000), ce qui peut constituer une source significative à l'atmosphère. Aussi, les concentrations de BPCs au-dessus du port de New York ont été rapportées être d'environ 3000 pg/$m^3$ (Totten et al., 2001). C'est une différence supérieure à un facteur de 10 par rapport aux 280 ± 15 pg/$m^3$ mesurés à Sturgeon Point.

Ces représentations graphiques de la FCSP fourniront de nouveaux coups d'oeil sur le fonctionnement des transports atmosphériques dans le bassin des Grands Lacs. Parce que le nombre de trajectoires nécessaires à leur production est si élevé, elles soulignent aussi l'importance d'un réseau d'échantillonnage à long terme tel que le RMDA.

### 5. 2. Concentrations atmosphériques du toxaphène

Le toxaphène est l'une des substances ciblées par l'AQEGL (parmi d'autres accords traitant des substances toxiques rémanentes) et a été placé sur la liste des substances chimiques suggérées par le RMDA dans le PMO1 et le PMO2. Les chercheurs du RMDA ont mené le développement des méthodes et des activités de contrôle limitées pour cette substance. Trente-sept échantillons d'air ont été prélevés de septembre 1996 jusqu'à la fin de décembre 1997 à Eagle Harbor, au Michigan, pour déterminer la concentration atmosphérique du toxaphène près du lac Supérieur. Les concentrations variaient entre 0 et 63 pg/$m^3$, la plupart étant inférieures à 20 pg/$m^3$, ce qui concorde bien avec les mesures simultanées effectuées au-dessus du lac et près du lac Michigan par d'autres groupes de chercheurs. Ces concentrations sont significativement plus faibles que celles mesurées en 1988 et en 1989 à Egbert, un village dans le sud de l'Ontario (Hoff et al., 1993). L'énergie de la phase de transition a été calculée comme étant de 47 kJ/mole, la moitié de la valeur calculée pour le site de Egbert; cette disparité a été observée dans les comparaisons des valeurs obtenues de la rive du lac et au-dessus de la terre pour les autres composés. Si les effets de la température étaient enlevés, la concentration moyenne du toxaphène pour les échantillons de Eagle Harbor était de 6.4 ± 2.2 pg/$m^3$, ce qui est plus faible que la moyenne de 16 pg/$m^3$ à Egbert, en Ontario. Cette différence dans la concentration peut (ou peut ne pas) être due aux différences dans les dates ou les sites d'échantillonnage, ou dans les techniques de mesure. Ce travail a été publié par Glassmeyer et al. (1999).

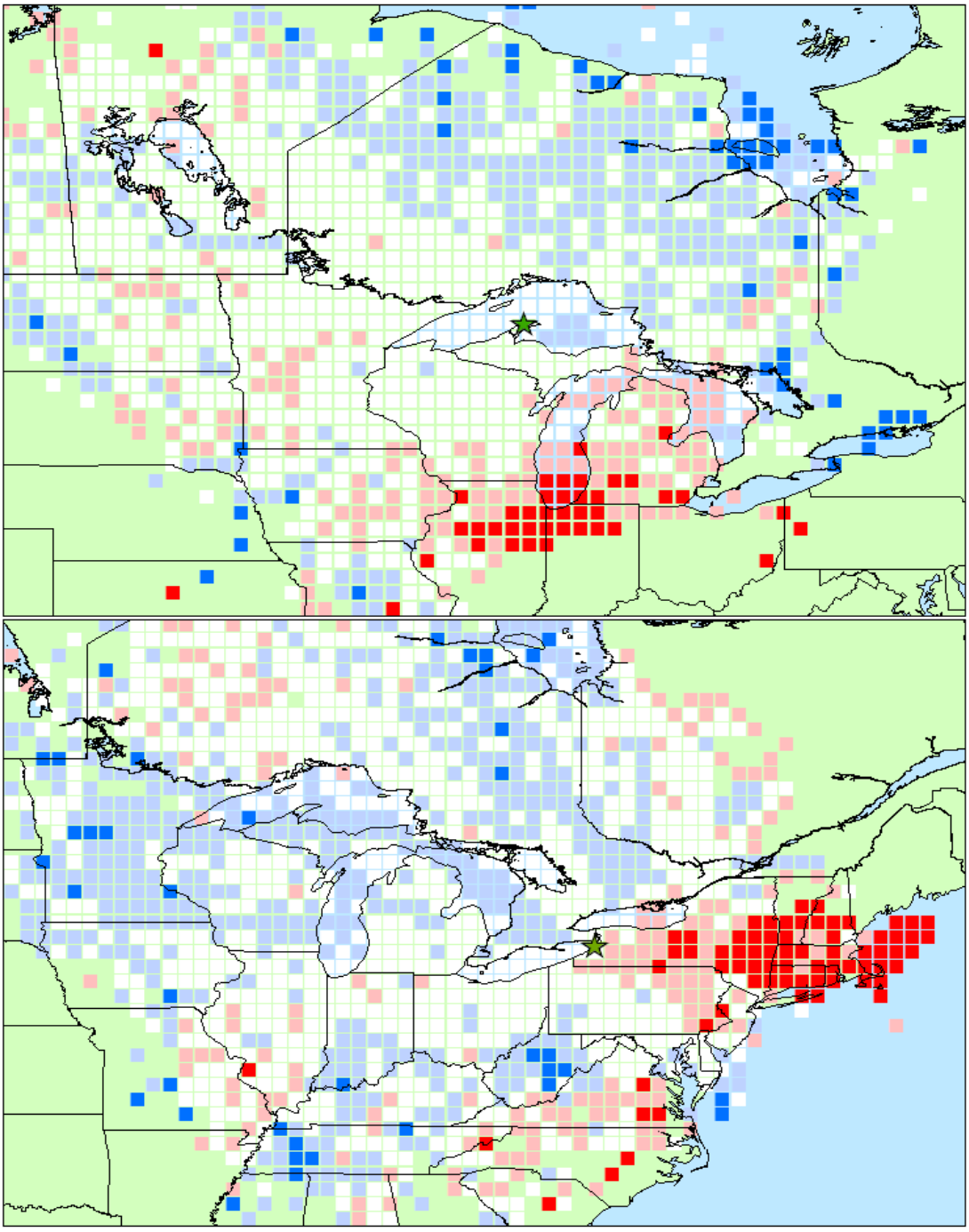


**Figure 9.** Cartes de la fonction de la contribution de source potentielle (FCSP) des BPCs totaux à Eagle Harbor sur le lac Michigan (haut) et à Sturgeon Point sur le lac Érié (bas). Le bleu foncé représente les probabilités de 0.00-0.20; le bleu pâle, 0.21-0.40; le blanc, 0.41-0.60; le rose, 0.61-0.80; et le rouge, 0.81-1.00. Les points rouges et bleus non goupés sont du bruit de fond.

### 5. 2. 1. Mesures du toxaphène du sud et du nord des États-Unis

Dans une étude plus récente conçue pour suivre le mouvement du toxaphène des États-Unis du sud aux Grands Lacs, James and Hites (2002) ont mis en oeuvre un réseau d'échantillonnage pour mesurer les concentrations du toxaphène dans la phase gazeuse près du lac Michigan, à Sleeping Bear Dunes, au Michigan (le site du RMDA); à Bloomington, en Indiana; à Lubbock, au Texas; et à Rohwer, en Arkansas. Des courbes de Clausius-Clapeyron pour toutes les données à tous les quatre sites sont données à la Figure 10. Les concentrations du toxaphène référencées à 288 $^0$K étaient de 11 ± 1, 25 ± 1, 150 ± 3, et 960 ± 30 pg/m$^3$, respectivement. James et Hites ont combiné ces données de concentration avec un modèle de régression multiple non-paramétrique, avec une trajectoire vers l'arrière, de la forme:

$$\ln(P) = a_0 + a_1/T + a_2\theta \qquad (6)$$

où *P* est la pression partielle du toxaphène (en atm) dans un échantillon donné, *T* est la température atmosphérique au site d'échantillonnage durant l'échantillonnage (en degrés Kelvin), et θ est 0 si la trajectoire vers l'arrière provient du nord, et 1 si la trajectoire provient du sud. Les paramètres de ce modèle étaient généralement significatifs, donnant une coefficient de température ($a_1$) correspondant à 45 ± 8 kJ/mole et un coefficient directionnel positif ($a_2$) de 0.6 ± 0.2 (sauf pour le Texas, qui n'était pas significatif). Le signe positif et la magnitude du coefficient directionnel indiquent que les sources de toxaphène sont situées au sud des sites d'échantillonnage.

### 5. 2. 2. Mesures du toxaphène aéroporté à Point Petre

En 1992, le Service météorologique du Canada (SMC) a commencé a travaillé au développement d'une méthode analytique fiable utilisant la chromatographie en phase gazeuse, l'ionisation négative avec capture d'électrons, et le spectromètre de masse (CPG-INCE-SM) pour la détermination des congénères individuels du toxaphène dans l'air ambiant. Afin de permettre une comparaison raisonnable avec les données précédentes pour le toxaphène rapportées par Muir et ses collègues de travail utilisant la chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons (CPG-DCE) (par exemple, Muir et al., 1988; Hoff et al. 1993), cette méthode a adopté leur approche se concentrant sur l'identification et la quantification des pics ou des groupes spécifiques dominants (espèces "T") typiquement observés dans des échantillons environnementaux, la somme de ces espèces "T" étant alors rapportée comme "toxaphène total". Le toxaphène technique a été utilisé comme l'étalon analytique, mais les facteurs de réponse indépendants ont été attribués aux pics et aux groupes cibles. A cause de la variabilité assez importante de la réponse de l'ionisation négative avec capture d'électrons et du spectromètre de masse (INCE-SM) affichée par les congénères individuels du toxaphène, ceci est considéré être une procédure raisonnable et potentiellement plus précise que l'application d'un "facteur de réponse unique" utilisée par plusieurs autres travailleurs. En outre, cette approche surmonte toutes les erreurs possibles émanant des différences compositionnelles significatives qui existent entre le toxaphène technique et les échantillons d'air typiques.

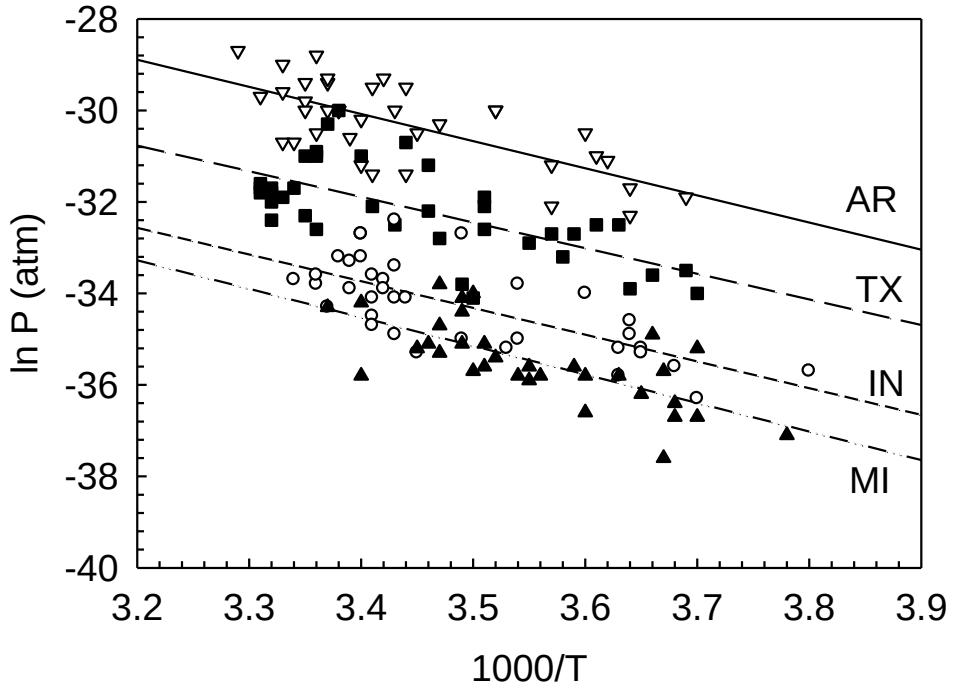



**Figure 10.** Dépendance à la température de la pression partielle (en atm) de la phase gazeuse du toxaphène aux quatre sites d'échantillonnage. Chaque site d'échantillonnage est représenté par une forme de ligne et un symbole différents; les données "MI" sont obtenues au site du RMDA à Sleeping Bear Dunes.

La méthodologie a été initialement appliquée à certains extraits archivés dérivés d'échantillons sur plusieurs jours prélevés à Point Petre en 1992. L'échantillonnage spécialisé sur plusieurs jours pour le toxaphène à Point Petre a débuté en octobre 1995 et se poursuit. La méthodologie et les résultats jusqu'à septembre 1997 ont été décrits en détail par Shoeib et al. (1999).

La Figure 11 montre les concentrations aéroportées de la phase gazeuse des composantes du toxaphène le T2 (7Cl), le T2 (8Cl), le T12B et le toxaphène total (défini comme la somme des composantes calibrées, une valeur de zéro étant attribuée aux concentrations non détectées) à Point Petre pour les périodes d'échantillonnage de 1992, et de 1995 à 1999. Les échantillons de la phase particulaire ont produit des réponses des composantes du toxaphène supérieures à la limite de détection dans seulement quelques échantillons, de sorte qu'ils ne sont pas considérés ici. Les blancs de terrain (MPU et FFV) ont aussi montré un contenu négligeable en toxaphène et par conséquent la correction de blanc des valeurs de la composition de l'échantillon n'a pas été nécessaire. Les concentrations aéroportées du toxaphène total (en tant que la somme des composantes calibrées) varient de 0.9 pg/$m^3$ à 10.1 pg/$m^3$.

Une saisonnalité évidente semble être présente dans les données, avec un ratio de l'été par rapport à l'hiver d'environ 6. Les concentrations des trois espèces individuelles montrées à la Figure 11 tendent aussi à suivre la configuration du toxaphène total et apparaissent dans tous les échantillons, mais ensemble contribuent seulement environ 10% du toxaphène total dans l'air.

Les valeurs correspondantes du toxaphène total pour les échantillons d'air prélevés à Eagle Harbor de septembre 1996 à mai 1997 et analysés au SMC sont aussi illustrées dans la figure. Les concentrations sont remarquablement semblables à celles observées à Point Petre, suggérant qu'une variabilité spatiale significative n'existe pas pour ces espèces dans l'air de fond des Grands Lacs.

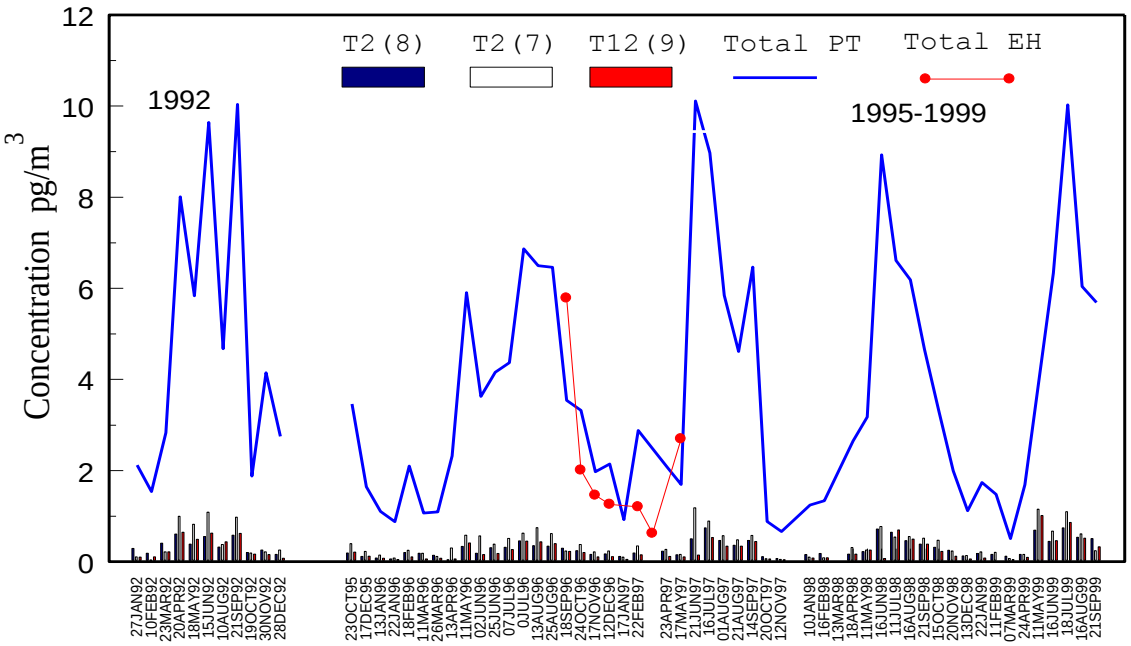



**Figure 11**. Concentration de la phase gazeuse du toxaphène aéroporté à Point Petre au cours de 1992 et de 1995 à 1999.

---

La Figure 12 montre les représentations graphiques du logarithme de la concentration du toxaphène vs. la température réciproque absolue pour des échantillons prélevés en 1992, et puis de 1995 à 1999. Les pentes des deux corrélations sont remarquablement semblables, bien qu'il semble y avoir une petite différence absolue dans les concentrations observées dans les deux périodes d'échantillonnage. Cependant, ceci pourrait facilement s'expliquer par les incertitudes de la calibration ou même par les petites différences dans les critères d'acceptation/de rejet du pic, ou par la différence réelle dans la source et le transport entre les deux périodes.

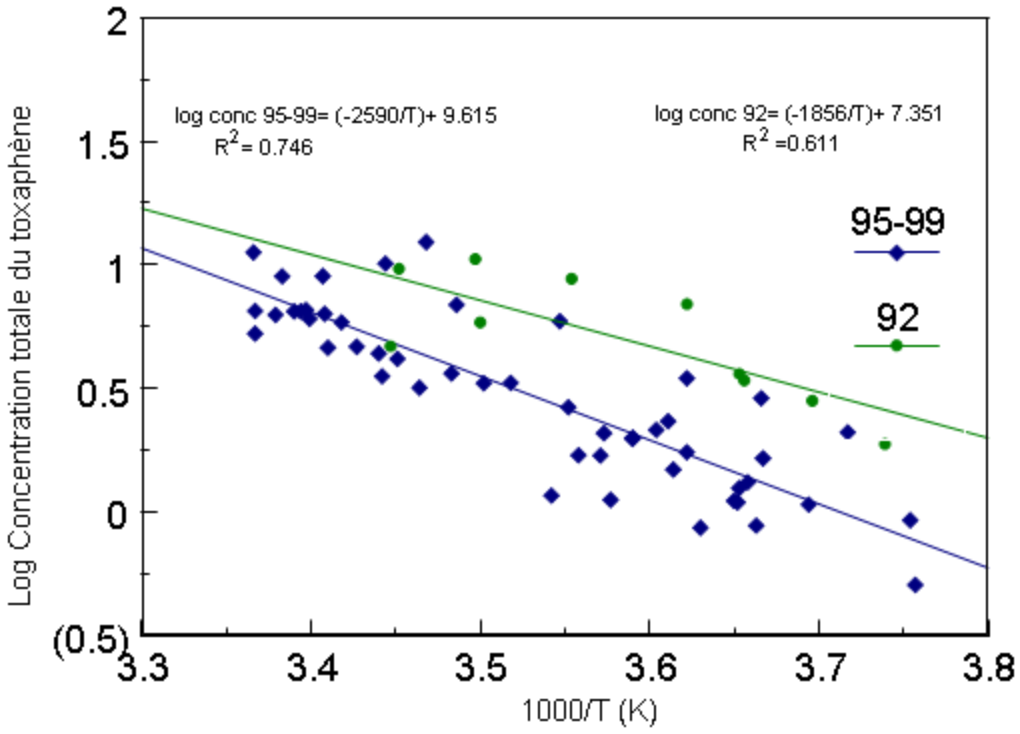



**Figure 12.** Concentration totale du toxaphène vs. l'inverse de la température moyenne.

---

Le Tableau 9 compare les paramètres de régression des courbes de Clausius-Clapeyron rapportés pour le toxaphène par d'autres travailleurs: les données courantes comportent des valeurs de pente plus faibles que celles observées plus tôt à Egbert, en Ontario, en 1988, et à Columbia, en Caroline du Sud, de 1977 à 1985 (les deux ensembles de données ont été obtenus incidemment en utilisant des méthodes analytiques de la CPG-DCE à colonne unique), mais elles semblent comparables à celles trouvées en 1994-95 au site de Columbia (en utilisant la CPG-INCE-SM), et aussi aux mesures récentes sur le rivage du lac Supérieur à Eagle Harbor. Hoff *et al.* (1998) ont discuté des possibles interprétations des pentes de Clausius-Clapeyron en termes de l'interaction des influences de sources diverses, par exemple, le transport à longue distance vs. l'échange air-surface local. Généralement, une pente plus faible est associée avec une plus grande influence du transport à longue distance sur les concentrations atmosphériques.

**Tableau 9.** Paramètres de régression pour les courbes de Clausius-Clapeyron du $\log_{10}$ du toxaphène total (en pg/m$^3$) vs. 1/T (en $^0$K).

| | Pente | Ordonnée à l'origine | $r^2$ | Nombre Échantillons | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|
| **Point Petre, Ontario** | | | | | |
| 1992 | -1856 | 7.3 | 0.61 | 10 | Ce travail |
| 1995-1999 | -2590 | 9.6 | 0.75 | 50 | Ce travail |
| **Eagle Harbor, Michigan** | | | | | |
| sep1996-déc 1997 | -2439 | 6.9 | 0.45 | 36 | Glassmeyer et al. (1999) |
| **Egbert, Ontario** | | | | | |
| 1988 | -4780 | 17.8 | 0.3 | 118 | Hoff et al. (193) |
| **Columbia, South Carolina** | | | | | |
| 1977-1985 | -4783 | 19.7 | 0.34 | 32 | Bidleman et al. (1998) |
| 1994-1995 | -2308 | 10.13 | 0.36 | 21 | Bidleman et al. (1998) |

---

### 5. 3. Ratios énantiomériques des composés apparentés au chlordane

Certains contaminants environnementaux importants sont chirals; ainsi, les ratios énantiomériques (REs) de ces composés peuvent fournir des coups d'oeil utiles sur leurs devenirs environnementaux. Dans cette étude (Ulrich and Hites, 1998), les colonnes de chromatographie en phase gazeuse de l'$\alpha$- et du $\gamma$-cyclodextrine perméthylée combinées avec la capture d'électrons, l'ionisation négative, et la spectrométrie de masse ont été utilisées pour mesurer les valeurs des REs du chlordane et des composés apparentés. Ces techniques ont fourni la sélectivité et la sensibilité nécessaires à ces déterminations environnementales de faible niveau. Des études utilisant des étalons racémiques et enrichis ont confirmé que ce système analytique produisait des mesures reproductibles et précises des REs. D'août 1994 jusqu'à la fin de septembre 1995, 48 échantillons d'air ont été prélevés près du lac Érié à la station de Sturgeon Point, 5 échantillons d'air ont été prélevés près du lac Michigan à la station de Sleeping Bear Dunes, et 6 échantillons d'air ont été prélevés près du lac Supérieur à la station de Eagle Harbor. Ces échantillons ont été analysés pour déterminer les tendances spatiales dans les valeurs des REs. Alors qu'il y avait de légères différences entre les divers sites, il y avait des différences considérables entre ces composés. Le RE général pour l'$\alpha$-chlordane était de 1.05 ± 0.02, ce qui se rapproche du mélange racémique. Le RE général pour le $\gamma$-chlordane était de 0.88 ± 0.02, ce qui est significativement différent du mélange racémique et de la valeur mesurée de l'$\alpha$-chlordane. Cette divergence suggère que l'$\alpha$- et le $\gamma$-chlordane sont métabolisés différemment dans l'environnement. Le RE général pour l'heptachlor époxyde était de 1.99 ± 0.04; cette grande déviation à partir du mélange racémique indique que ce composé est un produit de la dégradation enzymatique de l'heptachlor.

## 5. 4. Chlorthalonil et dacthal dans les échantillons d'air et de précipitation des Grands Lacs

Deux pesticides chlorés, le chlorthalonil et le dacthal, ont été observés à des concentrations relativement élevées dans des échantillons d'air et de précipitation prélevés autour des Grands Lacs (James and Hites, 1998). Le chlorthalonil est un fongicide utilisé principalement sur les arachides et les pommes de terre; le dacthal est un herbicide de prélevée utilisé principalement sur les onions et le brocoli. Ces composés ont été identifiés en utilisant la chromatographie en phase gazeuse, l'ionisation négative avec capture d'électrons, et le spectromètre de masse (CPG-INCE-SM), et leurs spectres de masse sont fournis à la Figure 13. Ces composés ont été subséquemment quantifiés à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse avec capture d'électrons. Les concentrations de ces composés dans l'air et les précipitations des Grands Lacs étaient aussi ou plus élevées que celles des autres pesticides organochlorés étant maintenant mesurés par le Réseau de mesure des dépôts atmosphériques (RMDA). Les mesures à long terme des concentrations atmosphériques et des précipitations de ces deux composés sont prises en considération par le Comité de direction du RMDA.

## 5. 5. Éthers diphényliques polybromés dans l'air des Grands Lacs

Les éthers diphényliques polybromés sont des retardateurs de flamme à usage répandu dont les concentrations augmentent dans l'environnement et qui semblent être biocumulatifs. Les échantillons d'air du RMDA de sites urbains, ruraux, et éloignés autour des Grands Lacs ont été analysés pour investiguer la présence, les concentrations, et les différences spatiales et temporelles des éthers diphényliques polybromés (ÉDPs) dans l'air (Strandberg et al., 2001). Les concentrations des ÉDPs ont été comparées à celles d'autres composés organiques halogénés tels que les BPCs et les pesticides organochlorés. Les échantillons ont été prélevés de 1997 à 1999, et afin de minimiser la variabilité des données, nous avons choisi seulement les échantillons prélevés lorsque la température atmosphérique était de 20 ± 3°C. Les ÉDPs ont été trouvés dans tous les échantillons, indiquant que ces composés sont distribués largement et qu'ils peuvent être transportés à travers l'atmosphère à des zones éloignées. Les concentrations totales des ÉDPs étaient semblables à certains des pesticides organochlorés telle que la ΣDDT, et variaient entre 5 $pg/m^3$ près du lac Supérieur, à environ 52 $pg/m^3$ à Chicago. En fait, la tendance spatiale était fortement corrélée à celle de la ΣBPCs; voir la Figure 14. Nos résultats indiquent un niveau relativement constant à partir du milieu de 1997 jusqu'au milieu de 1999. À 20 ± 3 $^oC$, environ 80 % des homologues tétrabromés sont dans la phase gazeuse, et environ 70% des homologues hexabromés sont associés avec la phase particulaire. Ainsi, la répartition particulaire à gazeuse dans l'atmosphère constitue un processus important pour ces composés. Les laboratoires du RMDA sont couramment en train d'étudier les concentrations des ÉDPs dans l'air et les précipitations pour les échantillons prélevés en 2002-2003. En se basant sur ces données et d'autres, le Comité de direction du RMDA pourrait allonger sa liste d'analytes pour inclure les ÉDPs.

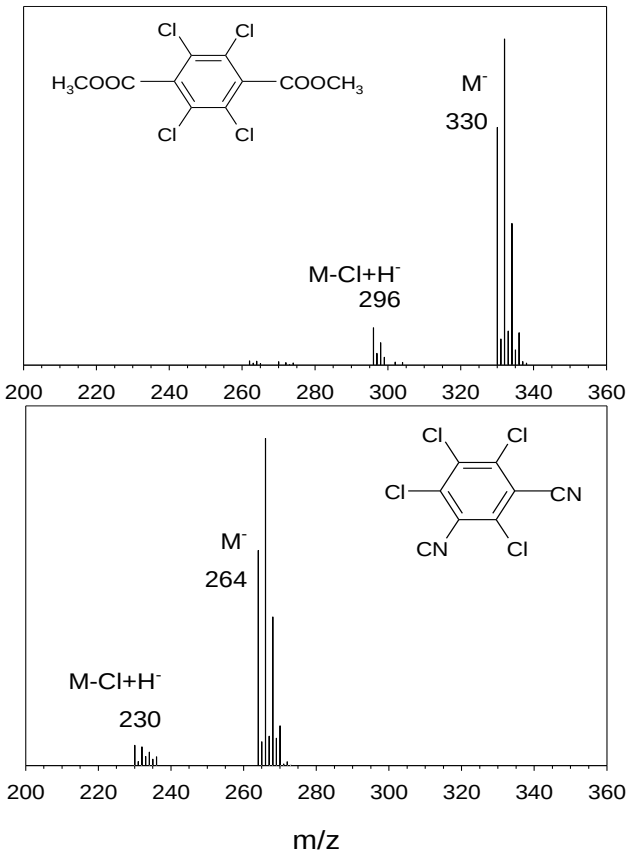



**Figure 13.** Spectres de masse avec ionisation négative avec capture d'électrons du dacthal (haut) et du chlorthalonil (bas), composés retrouvés en abondance relativement élevée dans les échantillons d'air du RMDA.

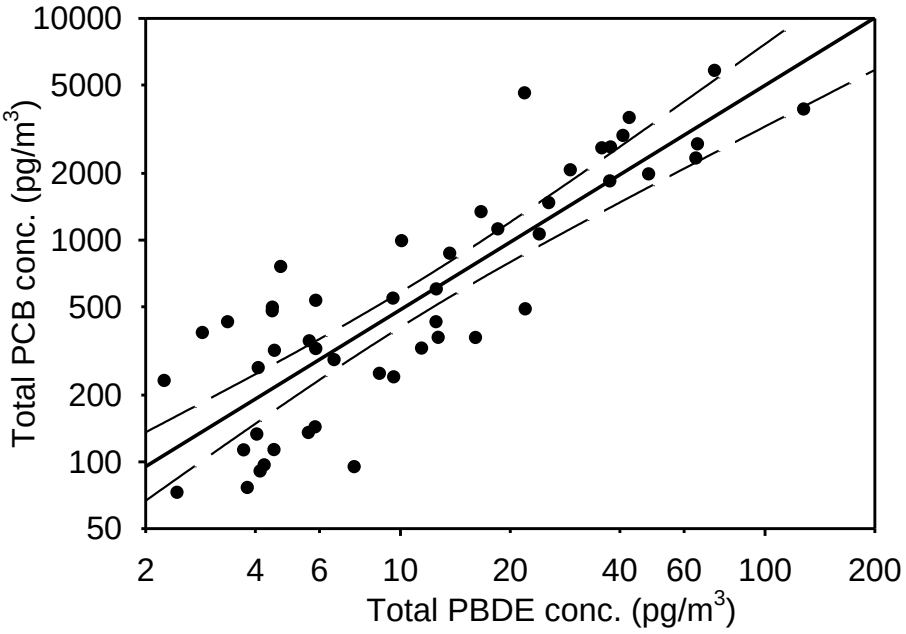



**Figure 14.** Concentrations des éthers diphényliques polybromés dans des échantillons du RMDA prélevés près des Grands Lacs en fonction des concentrations de la ΣBPCs dans ces échantillons. Le coefficient de corrélation (*r*) est de 0.856, et les limites de confiance de 95% de la régression sont illustrées.

### 5. 6. Mercure dans l'air

Le mercure existe dans l'atmosphère principalement dans sa forme élémentaire ($Hg^0$). À cause de sa stabilité, le mercure a un temps de résidence de l'ordre d'environ une année et il peut subir ainsi un transport à longue distance (Schroeder and Munthe, 1998). Suivant le dépôt, le mercure peut être converti au méthylmercure, une espèce chimique hautement toxique du mercure qui se biocumule dans le biote aquatique, spécialement le poisson. En compagnie des BPCs, le mercure demeure un contaminant préoccupant dans le poisson des Grands Lacs (Scheider et al., 1998). Pour obtenir la distribution spatiale et temporelle des niveaux du mercure total gazeux (MTG) du côté canadien des Grands Lacs, une campagne de mesure a été initiée en 1997 aux sites du RMDA. Le MTG a été mesuré à Point Petre depuis janvier 1997, à Burnt Island depuis avril 1998, et à la station satellite de Egbert depuis janvier 1997. À toutes les stations, les mesures ont été effectuées en utilisant les analyseurs à vapeur de mercure Tekran™ 2537A. Brièvement, après la collecte du MTG sur une cartouche d'or, il est thermiquement désorbé et détecté par spectroscopie à fluorescence atomique à vapeur froide (Schroeder et al., 1995). Deux cartouches ont fourni des mesures continues avec des temps d'intégration de 15 minutes. L'instrument a été calibré quotidiennement en utilisant une source interne de mercure vérifiée à chaque trimestre par injections manuelles (Steffen and Schroeder,

1999). Les données sont soumises au contrôle de la qualité en utilisant RDMQ™ (Environment Canada, 1995), et les moyennes horaires en ont été calculées. Les résultats récents de ces stations ont été résumés dans Blanchard et al. (2002) et seront brièvement discutés ici.

L'analyse statistique des données par filtration numérique (Hung et al., 2001) a démontré qu'au cours des 4 années de données à Point Petre et à Egbert, des tendances temporelles évidentes dans les données du MTG n'ont pu être observées. Ce qui est conforme avec les émissions canadiennes courantes qui sont demeurées stables entre 1996 et 2000 à environ 10 tonnes/année (Pilgrim et al., 2000). Les moyennes mensuelles du MTG et de la température sont présentées à la Figure 15 pour Egbert, Burnt Island et Point Petre. Les cycles saisonniers, avec les maxima en hiver et les minima en été, peuvent être observés pour les sites de Egbert et de Burnt Island. Cette configuration saisonnière pourrait résulter de plusieurs facteurs incluant: les différences dans les conditions météorologiques entre l'été et l'hiver, comme les hauteurs de mélange réduites, les vitesses plus élevées du vent en hiver, et l'enlèvement plus grand de l'atmosphère par le dépôt humide et sec au cours des mois plus chauds; une augmentation hivernale de la combustion de charbon pour les besoins de chauffage domestique dans l'hémisphère nord (Rotty, 1987); le cycle saisonnier des oxydants atmosphériques (par exemple, l'ozone); et possiblement le comportement du MTG à l'échelle de l'hémisphère, tel qu'illustré par les récentes données des profils verticaux du MTG (Banic et al., 2001) qui indiquent que les épisodes de déplétion du MTG au cours du printemps arctique pourraient résulter annuellement en un puits hémisphèrique significatif du MTG.

Au cours de la période, les mesures de plusieurs métaux traces ont été effectuées aux trois sites en tant que partie du RMDA, et les résultats pour Point Petre étaient disponibles pour 1997-1998. L'analyse en composantes principales (Henry et al., 1984) a été utilisée pour identifier les sources potentielles de métaux à ces deux sites. Ceci a été effectué en conjonction avec les rétrotrajectoires de parcelles d'air (Olson et al., 1978), incorporant l'information géographique à l'analyse statistique. Les résultats de l'analyse (Tableau 10) sont semblables à ceux obtenus précédemment (Blanchard et al., 1997). Les résultats incluent une composante crustale (CP1), une composante de combustion générale d'huile (CP2), une composante de combustion de charbon (CP3), et une composante de fonderie (CP4). La CP3 est particulièrement intéressante alors qu'elle comporte une charge élevée pour le MTG associée à l'Ag, au Cd, au Cr, au Mn, au Mo, au Se, à Sn et au Zn. Pour cette composante, des rétrotrajectoires lagrangiennes de trois jours associées avec le 10% le plus élevé des scores ont été calculées comme correspondant au milieu de la période d'échantillonnage. Ces dernières indiquent les parcelles d'air survolant les zones densément peuplées et industrialisées des Grands Lacs inférieurs jusqu'au sud-ouest du site.

**Tableau 10.** Analyse en composantes principales avec rotation Varimax des données de 1997-1998 des éléments traces et du mercure total gazeux à Point Petre.

| | CP1 | CP2 | CP3 | CP4 | CP5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ag | | | 0.48 | | |
| Al | 0.90 | | | | |
| As | | | | 0.92 | |
| Ba | 0.65 | | | | |
| Cd | | 0.66 | 0.31 | 0.41 | |
| Co | | 0.84 | | | |
| Cr | 0.36 | | 0.65 | | |
| Cu | | | | | 0.87 |
| Fe | 0.88 | | | | |
| Hg | | –0.14 | 0.73 | | |
| Mo | 0.41 | 0.39 | 0.69 | | |
| Ni | | 0.85 | | | |
| Pb | | | | 0.92 | |
| Sb | | | | 0.82 | |
| Se | 0.33 | | 0.79 | | |
| Sr | 0.83 | | | | |
| Sn | | 0.50 | 0.35 | 0.54 | |
| Ti | 0.76 | | | | |
| V | 0.35 | 0.81 | | | |
| Zn | 0.34 | 0.38 | 0.67 | | |
| Valeurs propres | 8.5 | 3.2 | 1.7 | 1.5 | 1.1 |
| % Expliqué de la Variance | 40.6 | 15.4 | 8.0 | 7.0 | 5.3 |

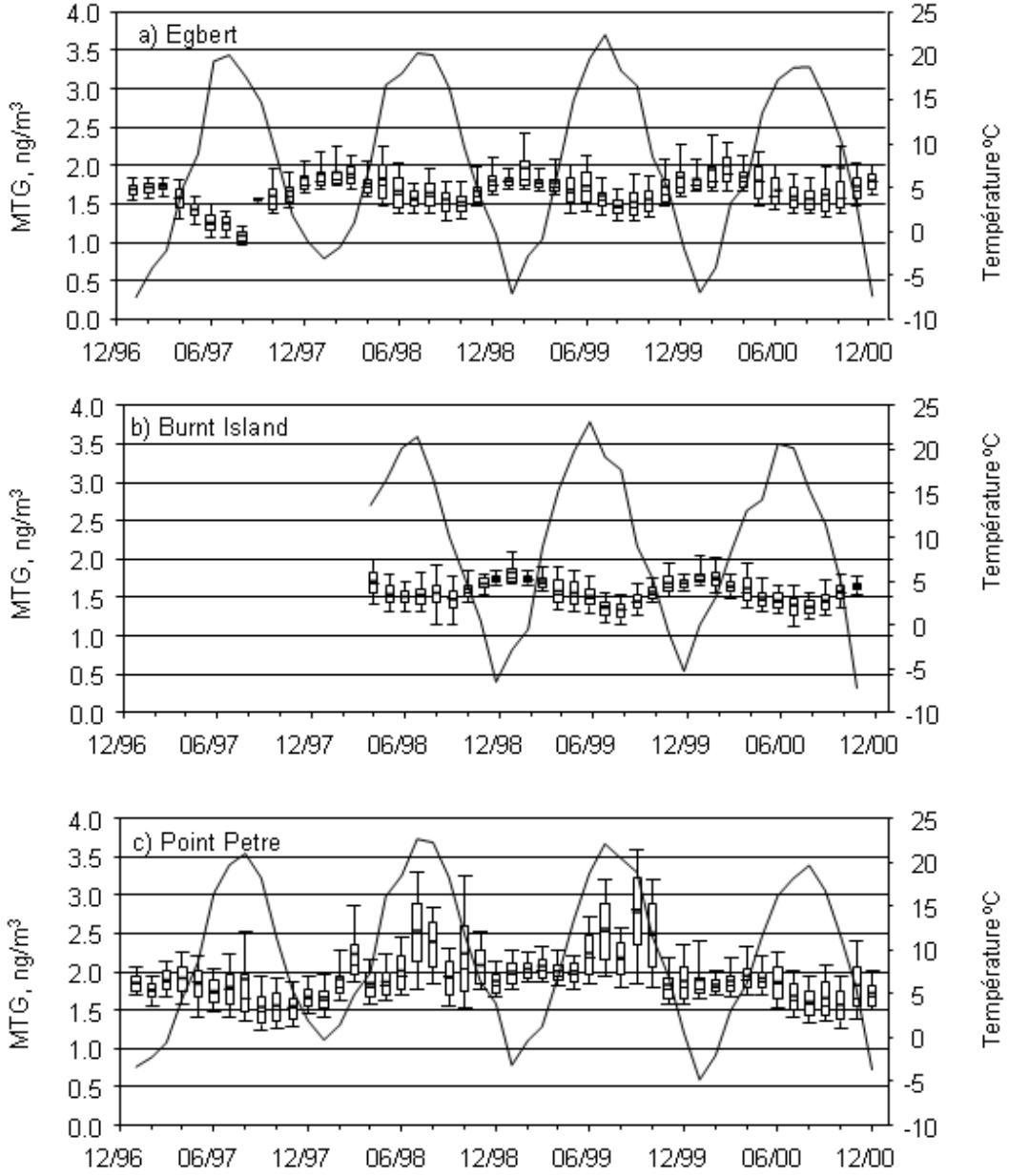



**Figure 15.** Moyennes mensuelles du mercure total gazeux (MTG) et de la température pour (A) Egbert, (B) Burnt Island, et (C) Point Petre. Les boîtes représentent les 25ième et 75ième percentiles. La ligne épaisse est la moyenne et la ligne fine est la médiane. Les barres d'erreur sont les 10ième et 90ième percentiles.

Les estimations des charges atmosphériques de mercure ont été calculées pour le lac Supérieur, et les résultats ont été rapportés dans Hoff et al. (1996). Il y a maintenant un plus grand nombre de données atmosphériques disponibles. Le réseau de dépôt du mercure (RDM), qui contrôle le mercure dans le dépôt humide, a commencé à opérer les sites autour des Grands Lacs depuis aussi longtemps que 1995; son URL est: http://nadp.sws.uiuc.edu/mdn/. Les deux stations principales canadiennes du RMDA et le site satellite (Egbert) font maintenant partie du RDM. De plus, au cours des récentes années, plusieurs campagnes ont été menées pour mesurer le mercure particulaire et réactif. Toutes ces données seront utilisées pour calculer des estimations mises à jour des charges pour les Grands Lacs pour le prochain rapport du RMDA sur les charges.

### 5. 7. Mesures de l'atrazine aéroportée aux sites canadiens du RMDA

L'atrazine (le chloro-2 éthylamino-4 isopropylamino-6 1,3,5-triazine) est utilisée pour améliorer la disponibilité de la ressource aux cultures agricoles en éliminant les plantes feuilles-large et les mauvaises herbes annuelles compétitrices. En Amérique du Nord, elle est utilisée principalement dans la culture du maïs, avec des épandages extensifs dans le Mid West des États-Unis. Les estimations officielles pour les États-Unis montrent que l'atrazine comporte le second tonnage d'épandage, surpassée seulement par l'alachlore, avec presque 30 millions de kilogrammes épandus annuellement. En se basant sur ses propriétés physiques, on a prédit que la majorité de l'atrazine épandue à une zone agricole sera restreinte à l'environnement aquatique et liée dans les résidus de sol plutôt que de faire l'objet de mouvement à travers l'atmosphère. Cependant, la présence de l'atrazine dans l'air de fond a été rapportée par d'autres chercheurs, bien que la quantité de données disponibles ait été limitée.

Dans un effort pour examiner la présence de l'atrazine dans les échantillons des phases gazeuse et particulaire prélevés aux sites canadiens du RMDA, les procédures d'épuration utilisées pour ces échantillons ont nécessité une modification pour permettre aussi d'isoler l'atrazine. Les efficacités d'extraction ont été évaluées en utilisant des échantillons à matrice avec ajout connu et une finition analytique efficace établie utilisant la chromatographie en phase gazeuse (CPG) combinée avec un bombardement électronique et la spectrométrie de masse sur un ancien HP5970 (1983). La méthode générale développée a été appliquée pour identifier la présence de l'atrazine dans les échantillons d'air aux sites de Point Petre, Burnt Island et Egbert.

La Figure 16 montre certaines valeurs ambiantes (inédites) et des configurations typiques observées à l'un des sites (Point Petre) de 1996 à 1999. Des représentations graphiques semblables de données sont disponibles pour les sites de Burnt Island et Egbert.

Certains des points de données sont toujours sous révision pour interpréter quelques valeurs suspectes de recouvrement de matrice avec ajout connu, et aussi pour évaluer les observations d'interférence apparente dans les ions déterminants du spectromètre de masse de manière plus significative pour les valeurs faibles de l'hiver dans la phase gazeuse. Des anomalies d'interférence semblables ont aussi été décelées dans les blancs de terrain. Afin de fournir la plus juste interprétation "brute" des données, ces "valeurs interférées"

n'ont pas été rejetées, mais les valeurs moyennes de blancs de terrain ont aussi été représentées graphiquement pour la comparaison.

Certaines caractéristiques importantes des données sont:

1) L'atrazine est présente à des niveaux élevés dans l'air pendant une période de temps limitée du printemps/de l'été;
2) Au cours de ces périodes de concentrations accrues, les phases gazeuse et particulaire sont mises en cause;
3) La méthode du SMC semble présentement comporter une certaine difficulté à détecter l'atrazine à faible niveau dans la phase gazeuse dû à une substance interférente qui apparaît être liée à la mousse de polyuréthane (MPU). Des changements chromatographiques et l'usage d'un nouveau chromatographe en phase gazeuse et spectromètre de masse (CPG-SM) de type Agilent 5973 sont prévus pour investiguer ce problème plus en profondeur.

## 5. 8. Étude du dépôt atmosphérique sur le lac Ontario (LOADS)

LOADS est une initiative de recherche lancée en 2001 qui est d'intérêt au RMDA. Le but de ce projet est de fournir des estimations des charges d'un nombre de polluants critiques identifiés dans le Plan d'aménagement panlacustre du lac Ontario (PAP), ainsi que de plusieurs substances chimiques additionnelles. Les sources de ces polluants doivent être identifiées en utilisant des modèles source-récepteur de pointe. L'échantillonnage inclut le prélèvement d'échantillons d'air ambiant pour la mesure du Hg (élémentaire et réactif gazeux), des BPCs, du DDE, du mirex, de l'HCB et des dioxines/des furanes à tous les six jours pour une période approximative d'un an à Sterling, New York, sur la rive sud du lac Ontario. Les échantillons de dépôt humide pour la mesure du Hg, des BPCs, du DDE, du mirex, de l'HCB et des dioxines/des furanes, et les échantillons de dépôt sec direct pour la mesure des BPCs, du DDE, du mirex, et de l'HCB ont aussi été prélevés au même site. Des échantillons ont aussi été prélevés pendant une semaine chacun au printemps (avril) et à l'automne (septembre) à bord du navire de recherche de la U.S. EPA, le *Lake Guardian*. Au cours de chaque semaine sur le navire, les concentrations couplées de l'air et de l'eau ont été mesurées, et plusieurs échantillons de dépôt sec et humide ont été obtenus. Alors que l'échantillonnage s'effectuait sur le navire, des échantillons quotidiens intensifs étaient aussi obtenus à un site sur la terre ferme. Le SMC a prélevé des échantillons additionnels au site du RMDA à Point Petre et au site de la bouée de recherche au milieu du lac au cours des croisières du *Lake Guardian* afin de comparer les données LOADS à celles du RMDA. Le SMC a aussi prélevé des données sur le mercure total gazeux (MTG) à bord du *Lake Guardian* au cours des deux croisières. Ce projet est sous la direction du Prof. Thomas M. Holsen du Département de Génie Civil et Environnemental de l'Université Clarkson. Les membres de l'équipe technique du RMDA ont fourni leurs suggestions durant la phase de design du programme d'échantillonnage LOADS. Le panel de révision par des pairs de 1997 avait recommandé une collaboration explicite comme moyen d'étendre les activités du RMDA, et l'expérience de LOADS constitue un bon exemple d'une telle collaboration.

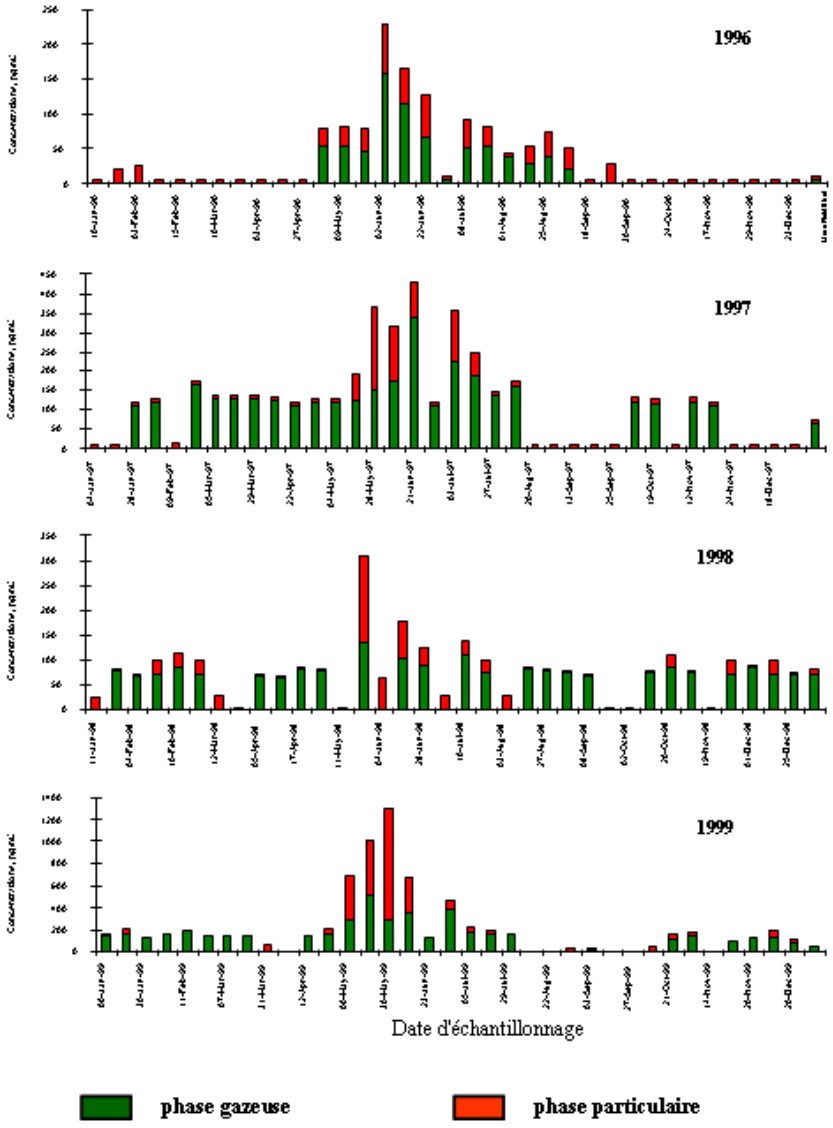



**Figure 16.** L'atrazine dans l'air ambiant à Point Petre de janvier 1996 à décembre 1999. Les barres vertes représentent les concentrations de la phase gazeuse, et les barres rouges représentent les concentrations de la phase particulaire.

### 5. 9. Comparaison corrélative Canada-Allemagne à Point Petre

Dans le cadre de la Convention Oslo-Paris pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est (OSPAR), un Programme de contrôle atmosphérique compréhensif (CAMP) existe pour mesurer les apports atmosphériques de contaminants choisis dans l'air et les précipitations. Bien que l'analyse des HAPs dans l'air et les précipitations ait été effectuée par CAMP depuis plusieurs années, il n'existe pas de méthodes harmoni-

sées. À la fin des années 1990, le groupe de travail de OSPAR a entrepris une étude de comparaison corrélative avec la Belgique, le Danemark, les Pays-Bas, la Suède, la Norvège, l'Allemagne, et le Royaume-Uni en tant que partie d'une étude pilote sur les HAPs. Cette comparaison corrélative de OSPAR a été la première et la plus complète relative à la détermination des HAPs dans des échantillons atmosphériques dans la région de OSPAR et en Europe.

Durant l'atelier de travail de 1999 sur la modélisation du transport atmosphérique et du dépôt de polluants organiques persistants (POPs) et de métaux traces, de l'Organisation météorologique mondiale (OMM)/ du Programme concerté de surveillance continue et d'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe (EMEP)/et du Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE), on a décidé d'étendre cette étude hors du continent européen. La German Federal Environmental Agency (FEA) a alors approché Environnement Canada pour participer à une étude conjointe pour déterminer si les HAPs dans l'air et les précipitations peuvent être déterminés en utilisant différentes méthodes d'échantillonnage et d'analyses avec une précision suffisante.

A cette fin, la FEA expédiera deux collecteurs d'air et de précipitations au Canada, à être installés à la station principale de Point Petre sur le lac Ontario. Pour une période d'un an, les échantillons réplicats d'air (gazeux, particulaire) et de précipitations seront prélevés et analysés par chaque pays pour une variété de HAPs, ainsi que pour le lindane. À la fin de cette étude, les données (incluant les données additionnelles du RMDA recueillies au site de Point Petre durant cette période de temps) seront partagées entre les agences, et un rapport conjoint sera publié. Le Centre de synthèse météorologique-Est (en Russie) du Programme concerté de surveillance continue et d'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe (EMEP) sera l'hôte d'un atelier de travail pour modéliser les données résultantes.

### 5. 10. Bouée de recherche ECO-1

La bouée de recherche ECO-1 d'Environnement Canada a été développée depuis 1996 comme plate-forme novatrice d'échantillonnage au-dessus de l'eau. L'échantillonnage au-dessus de l'eau a aussi été recommandé par le dernier panel de révision par des pairs. La bouée a un diamètre de 12 mètres et s'élève à 10 mètres au-dessus de la ligne de flottaison. Elle a été munie d'un équipement de contrôle météorologique et de la qualité de l'air. Elle est présentement localisée à un site au milieu du lac à l'extrémité ouest du lac Ontario, à approximativement 12 km au sud de Toronto, en Ontario, au Canada. Elle sert maintenant de laboratoire de contrôle autonome. Cette bouée de recherche est entretenue par le Service météorologique du Canada à partir de Downsview, en Ontario, et comme effort de recherche en appui au Réseau de mesure des dépôts atmosphériques. Le personnel du Centre expérimental de recherche atmosphérique supervise le Programme scientifique qui opère la bouée en appui aux chercheurs du SMC et aux collaborateurs scientifiques.

La bouée comporte trois chambres à même sa coque qui sont accessibles à partir du pont à travers une porte étanche à l'eau dans la tourelle de commandement. La bouée est ani-

mée par deux générateurs diesel de 8 kW et munie d 'un réseau d'ordinateurs relié au rivage par un réseau de radiocommunications bilatérales et un téléphone satellite. L'état de la bouée (courant, charges électriques, et températures internes), ainsi que l'état des expériences et des mesures en cours, peuvent être contrôlés du rivage. La tourelle de commandement porte des capteurs météorologiques pour mesurer la vitesse et la direction du vent, la température de l'air, l'humidité, et la pression atmosphérique, dont certaines sont rapportées horairement via satellite en tant que partie du réseau opérationnel météorologique du SMC. Des lignes d'entrée pour l'échantillonnage de l'air et un collecteur de précipitations du type entonnoir sont aussi présents sur la tourelle.

En 1999 et 2000, le système de communications de la bouée a été amélioré pour contrôler les conditions sur la bouée et interroger les opérations de prélèvement des échantillons à partir du rivage, et pour en lire les données en temps quasi réel. Durant ce temps, le système d'échantillonnage à grand volume d'air pour les contaminants organiques a été modifié pour des débits plus élevés, et une calibration et un contrôle améliorés. La bouée représente une capacité unique pour le RMDA utilisant les récents progrès dans les capteurs, les systèmes d'ordinateurs et les communications, et une plate-forme à la fine pointe de la technologie à partir de laquelle sont prélevés des échantillons de l'air du lac Ontario.

La bouée sert aussi comme plate-forme d'échantillonnage au-dessus de l'eau dans l'ouest du lac Ontario, un site qui est influencé par de grands centres urbains dans la région, incluant Toronto, Hamilton, et Buffalo. La bouée a été utilisée pour le contrôle en continu des gaz à effet de serre ($NO_x$, ozone) et le mercure total gazeux (MTG). À l'automne de 2000, un grand panache de mercure gazeux a été détecté à partir de la bouée, corroboré par des signaux semblables détectés à Egbert et à Point Petre, en Ontario (Blanchard et al., 2002). En ce qui concerne les polluants organiques persistants, les résultats d'un échantillonnage à grand volume simultané à la bouée et à Point Petre montrent des concentrations de chlordanes, de la dieldrine, et du DDT total qui étaient de 1.5 à 5 fois plus élevées qu'au site à Point Petre. Les valeurs élevées de ces contaminants peuvent représenter des apports au lac Ontario en provenance de sources régionales, alors que les concentrations des autres contaminants, tel que le γ-HCH qui est dérivé du transport à longue distance, étaient comparables entre les sites. Les sources régionales pouvaient inclure la Zone de production fruitière du Niagara, les centres urbains à proximité immédiate, et les zones agricoles du sud-ouest de l'Ontario et du Mid West des États-Unis. Plus récemment, la boue a été utilisée en appui à l'Initiative canadienne de recherche sur les substances toxiques pour mesurer l'échange gazeux air-eau des pesticides bannis ou en usage courant. Des échantillons d'air ont été prélevés d'août à novembre 2001, et ces résultats seront comparés à ceux du site de Point Petre.

### 5. 11. Autre recherche en cours

L'une des recommandations du panel de révision par des pairs de 1997 était de "supporter la recherche en appui aux activités du RMDA". L'établissement d'échantillonneurs passifs d'air aux sites du RMDA est l'un des exemples de telles activités de recherche. Les échantillonneurs passifs d'air ont été déployés à l'été de 2002 à environ 20 sites dans

le bassin des Grands Lacs pour cartographier les concentrations des substances toxiques de l'air.

Les échantillonneurs sont composés d'un disque de mousse de polyuréthane qui est monté dans une chambre de déploiement en acier inoxydable. Les études de calibration (Harner and Shoeib, submitted) indiquent que ces instruments échantillonnent l'air à un taux approximatif de 8 $m^3$/jour. Ainsi, une période de déploiement représentera approximativement 500 $m^3$ d'air. Ceci est conforme avec les volumes d'échantillons d'air du programme du RMDA. Les échantillonneurs seront déployés pour des périodes d'intégration de deux mois selon le calendrier suivant:

- Été: juillet-septembre 2002
- Hiver: janvier-août 2003
- Printemps: avril 2003.

Les sites incluent plusieurs stations principales et satellites du RMDA, la bouée du lac Ontario, et plusieurs autres sites urbains et ruraux. Les substances chimiques cibles incluront les BPCs, les pesticides organochlorés, et les ÉDPs. Les résultats de cette étude seront utilisés pour évaluer la distribution spatiale et temporelle des polluants organiques persistants (POPs) dans le bassin des Grands Lacs. Cette information fournira peut-être un coup d'oeil sur les sources et le comportement du transport des substances chimiques cibles. Ces données serviront aussi de comparaison intéressante avec l'échantillonnage de l'air en cours dans le cadre du RMDA.

Les données du RMDA sont aussi utilisées en conjonction avec les données du Réseau arctique du Canada dans le modèle des POPs globaux de l'Université de Toronto (Wania and Mackay, 1999). L'objectif est d'identifier les processus principaux de piégeage des BPCs atmosphériques en utilisant le modèle de transport global basé sur la fugacité. Les résultats seront utilisés pour expliquer les différences dans les tendances atmosphériques de BPCs observées aux sites arctiques et tempérés, tels que les sites autour des Grands Lacs. Ce travail est réalisé par le Dr. Hayley Hung (du SMC) en collaboration avec le Prof. Frank Wania et ses étudiants. Ce projet de modélisation est un autre exemple du type de collaboration de recherche recommandé par le dernier panel de révision. Le développement d'un modèle du mercure global par le Dr. Ashu Dastoor au SMC utilisant les données atmosphériques du mercure des sites du RMDA constitue un autre projet.

## 6. Où allons-nous à partir d'ici?

Le Comité de direction croit que le réseau a, en majorité, rempli les buts du RMDA proposés dans le PMO2 (de déterminer les charges et les tendances, d'acquérir des mesures soumises à l'assurance-qualité, et d'aider à déterminer les sources). Les publications de journeaux et les rapports sur les charges des membres du Comité de direction ont exploré l'interprétation des charges et des concentrations. L'assurance-qualité a été un point de mire important au cours de la seconde période de mise en oeuvre. La moindre quantité de travail s'est probablement effectuée dans le domaine de la détermination de la source,

bien que les techniques de modélisation et de rétrotrajectoires aient été appliquées aux données du RMDA pour déterminer les régions générales où les sources sont situées. Le repérage des sources nécessite des mesures effectuées à une échelle plus fine que le contrôle dans les zones éloignées pour obtenir un signal régional, tel que visé par le design du RMDA. Cependant, les données du RMDA demeurent disponibles à ceux qui mènent des études sur la modélisation et la détermination des sources; l'usage des données à de telles fins doit continuer à être encouragé.

Le programme du RMDA a mis en oeuvre plusieurs des recommandations proposées dans le dernier Sommaire technique et dans le PMO2. Une base de données centralisée a été établie, et un gestionnaire de la base de données a été embauché. Un officier d'assurance-qualité est en place, et une série d'audits et de tests comparatifs interlaboratoires a été conduite. L'échantillonnage co-situé a été réétabli et se poursuit au site de Point Petre. Un atelier de travail sur l'assurance-qualité a été formé pour réviser les résultats de ces activités et suggérer des améliorations. Le temps de rotation des données a été écourté depuis que le programme a débuté. Une liste écourtée de congénères communs de BPCs à être contrôlés par toutes les agences participantes (la "Suite-BPCs") a été développée en se basant sur la détection passée et l'importance toxicologique. Un site Web a été créé sur Internet fournissant l'information sur le contexte du RMDA, les emplacements des stations, une formule de demande de données, et une page de ressources reliant les usagers à la documentation sur les méthodes et à d'autres rapports. La liste des substances chimiques du RMDA a été révisée, et un dossier pour la désignation de nouvelles substances chimiques a été développé. Le contrôle urbain et rural pairé se poursuit à Chicago et à Sleeping Bear Dunes sur le lac Michigan, et l'Université de l'Indiana et la U.S. EPA établissement présentement une autre station urbaine à Cleveland, en Ohio. Des constantes améliorées de la loi de Henry ont été déterminées. Les membres du Comité de direction du RMDA continuent à former et à maintenir des contacts avec les autres programmes de contrôle et de substances toxiques. Tel que démontré à la section sur les "Extensions aux activités du RMDA", la recherche affiliée au RMDA a conduit au contrôle de substances chimiques additionnelles comme les ÉDPs et le mercure, à l'échantillonnage passif et au-dessus de l'eau, et à la détermination de la région source.

Alors que le RMDA a réussi à accomplir ses buts primaires, les résultats et la recherche du réseau doivent continuer à être de grande qualité et pertinents au domaine public. Des suggestions et des recommandations pour le futur du RMDA suivent. Elles sont des recommandations préliminaires et finales à être incorporées au PMO3 qui seront déterminées en se basant sur les suggestions expertes du panel scientifique de révision par des pairs ainsi que sur une discussion plus poussée par le Comité de direction du RMDA. Certaines dépendent de la disponibilité des ressources alors que d'autres nécessitent une communication accrue et améliorée avec les diverses parties intéressées. Les recommandations pertinentes au travail central du RMDA dans la fonction de surveillance et de contrôle viennent en premier, suivies par celles de nature orientée plutôt vers la recherche.

**Surveillance et contrôle**

- Être réceptif aux buts de la Stratégie américaine sur les Grands Lacs et de l'Accord Canada-Ontario. Par exemple, nous devons peut-être effectuer des additions à la liste des analytes et augmenter le nombre de sites urbains d'échantillonnage.

- Contribuer au contrôle national et international et aux efforts d'évaluation pour les substances toxiques biocumulatives rémanentes. Ceux-ci incluent le Plan de contrôle environnemental et d'évaluation de la Commission sur la coopération environnementale, et la Stratégie nationale de contrôle des substances toxiques biocumulatives rémanentes de la U.S. EPA, mais ne sont pas limités à ces derniers.

- Améliorer la distribution de nos résultats aux décideurs politiques et au public à l'aide de points de presse et de publications visant les parties intéressées avec une base de connaissance moins technique. De plus, nous continuerons de rapporter aussi les résultats à la communauté scientifique à l'aide de la littérature révisée par des pairs.

- Accélérer la sortie et le compte rendu des données et rapporter les résultats sur les charges en deçà de 2 années à partir du temps d'échantillonnage. Ceci devra peut-être nécessiter des engagements au point de vue des ressources de la part des agences participantes, en particulier le Canada.

- Supporter et encourager les efforts de contrôle de l'eau. Par exemple, la U.S. EPA devrait reprendre le contrôle de l'eau pour les substances toxiques rémanentes dans le lac Michigan.

- Continuer à comparer nos mesures et charges pour les Grands Lacs à celles pour les autres régions de l'Amérique du Nord et du monde, en particulier à celles pour l'Europe et la Russie.

- Continuer et intensifier nos efforts pour rapporter systématiquement et périodiquement les données d'assurance-qualité; automatiser les comparaisons corrélatives des données de laboratoire; et entreprendre les mesures correctives résultant de ces comparaisons. Des audits plus poussés sur place par l'officier de l'assurance-qualité pourraient être nécessaires pour déterminer les causes possibles des différences dans les données entre les agences.

**Recherche pertinente à l'Annexe 15**

Le RMDA satisfait la partie de l'Annexe 15 de l'AQEGL sur la surveillance et le contrôle. D'autre recherche sur le dépôt atmosphérique et les substances toxiques rémanentes est menée dans le gouvernement, l'industrie privée, et le milieu universitaire. Le personnel du RMDA doit s'efforcer de maintenir la prise de conscience de

cette recherche et d'améliorer la coopération et la communication avec ceux effectuant un tel travail. Le Comité de direction du RMDA devrait viser à:

- Se tenir au courant de l'information sur les nouvelles et émergentes substances toxiques biocumulatives rémanentes et sur leur addition potentielle au RMDA en encourageant et en promouvant l'usage du dossier de désignation sur le site Web du RMDA.

- Intéresser d'autres chercheurs à participer en utilisant les données d'autres programmes et projets pour examiner les concentrations et calculer les charges. Par exemple, les charges futures pourraient utiliser les données CAMNet et du réseau de dépôt du mercure (RDM), les données d'échantillonneurs passifs, et les mesures effectuées à partir d'une bouée.

- Continuer à collaborer avec d'autres scientifiques pour obtenir des propriétés physiques plus précises telles que les constantes de la loi de Henry et les coefficients de transfert de masse, et à étudier les processus de transformation environnementale qui affectent le devenir des substances toxiques dans les Grands Lacs.

- Initier des études collaboratives sur les mesures air-eau simultanées des substances toxiques du RMDA.

- Collaborer aux projets qui examinent les charges des tributaires pour mieux comprendre leur contribution relative aux charges panlacustres.

## 7. Références


Achman, D. R..; Hornbuckle, K. C.; Eisenreich, S. J. **1993.** Volatilization of polychlorinated biphenyls from Green Bay, Lake Michigan, *Environ. Sci. Techno.* 27:75-87.

Alexandrou, N.; Brice. K. A. **1997.** Application of HPLC and fluorescence detection for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in background ambient air, HPLC 97 Conference, Birmingham, UK.

Baker, J. E.; Eisenreich, S. J. **1990.** Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior. *Environ. Sci Technol.* 24:342-352.

Bamford, H. A.; Poster, D. L.; Baker, J. E. **1999.** Temperature dependence of the HLC of thirteen PAHs between 4 °C and 31 °C. *Environ. Toxicol. Chem.* 18:1905-1912.

Bamford, H. A.; Poster, D. L. Baker, J. E. **2000.** Henry's law constants of polychlorinated biphenyl congeners and their variation with temperature. *J. Eng. Données,* 45:1069-1074.

Banic, C. M.; Beauchamp, S. T.; Tordon, R. J.; Schroeder, W. H.; Steffen, A.; Anlauf, K. A.; Wong, H. K. T, **2002**. Vertical distribution of gaseous elemental mercury in Canada, Submitted to *J. Geophysical Research*.

Bidleman, T.; Alegria, H.; Green, C. **1998.** Trends of chlordane and toxaphene in the ambient air of Columbia, South Carolina, *Atmospheric Environment* 32:1849-1856.

Biegalski, S. R.; Landsberger, S.; Heydom, K. **1996.** Short-lived neutron activation analysis of aerosol samples utilizing a loss-free counting system. *J. Trace Microprobe Tech.* 14:87-101

Blanchard, P.; Hopper, J. F.; Hoff, R. M. **1997**. Principal component analysis of IADN data from a site in Ontario. 97-A805, Presented at the Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition, June 8-13, 1997, Toronto, Ontario, Canada

Blanchard, P.; Froude, F. A.; Martin, J. B.; Dryfhout-Clark, H.; Woods, J. T. **2002.** Four years of continuous total gaseous mercury (TGM) measurements at sites in Ontario, Canada. *Atmospheric Environment*, 36:3735-3743.

Brice, K. A.; Shoeib, M.; Hoff. R. M. **1996a.** Determination of toxic non-*ortho* and mono-*ortho* PCB congeners in air samples from Point Petre (Ontario) using multidimensional gas chromatography-electron capture detection (MDGC-ECD), Air & Waste Management Association Topical Meeting on Atmospheric Deposition to the Great Waters, Niagara Falls, NY.

Brice, K. A.; Shoeib, M.; Hoff, R. M. **1996b.** Determination of toxaphene in air samples from Point Petre (Ontario) using GC-electron capture detection negative ion mass spectrometry (ECNI-MS), Air & Waste Management Association Topical Meeting on Atmospheric Deposition to the Great Waters, Niagara Falls, NY.

Buehler, S. S.; Basu, I.; Hites, R. A. **2001a.** A comparison of PAH, PCB, and pesticide concentrations in air at two rural sites on Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.* 35:2417-2422.

Buehler, S.; Hafner, W.; Basu, I.; Audette, C. V.; Brice, K. A.; Chan, C. H.; Froude, F.; Galarneau, E.; Hulting, M. L.; Jantunen, L.; Neilson, M.; Puckett, K.; Hites, R. A. **2001b.** *Atmospheric Deposition of Toxic Substances to the Great Lakes: IADN Results Through 1998*; United States Environmental Protection Agency and Environment Canada: Chicago, IL and Toronto, ON, 88 pp.

Buehler, S. S.; Basu, I.; Hites, R. A. **2002.** Gas-phase polychlorinated biphenyl and hexachlorocyclohexane concentrations near the Great Lakes: An historical perspective. *Environ. Sci. Technol.* in press.

Burgoyne, T. W.; Hites, R. A. **1993.** Effects of temperature and wind direction on the atmospheric concentrations of α-endosulfan. *Environ Sci. Technol.* 27:910-913.

Chan, C. H.; Williams, D. J.; Neilson, M.; Harrison, B.; Archer, M. A. A review of IADN precipitation data 1990-1999. *J. Great Lakes Res.* in press.

Cortes, D. R.; Basu, I.; Sweet, C. W.; Brice, K. A.; Hoff, R. M., Hites, R. A. **1998.** Temporal trends in gas-phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 32:1920-1927.

Cortes, D. R.; Basu, I.; Sweet, C. W.; Hites, R. A. **2000.** Temporal trends in and influence of wind on PAH concentrations measured near the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 34:356-360.

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

Cotham, W. E.; Bidleman, T. F. **1995.** Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 29:2782-2789.

Doskey, P. V.; Andren, A. W. **1981.** Concentrations of airborne PCBs over Lake Michigan. *J. Great Lakes Res.* 7:15-20.

Egar, D. L.; Adamkus, V. V. **1990.** Integrated Atmospheric Deposition Network Implementation Plan. Environment Canada, 4905 Dufferin Street, Downsview, Ontario Canada, 12 pp.

Eisenreich, S. J.; Hollod, G. J.; Johnson, T. C. **1981.** In *Atmospheric Pollutants in Natural Waters*; Eisenreich, S. J., Ed.; Ann Arbor Science: Ann Arbor, Michigan, pp 425-444.

Eisenreich, S. J.; Looney, B. B.; Hollod, G. J. **1983.** In *Physical Behavior of PCBs in the Great Lakes*; Mackay, D.; Paterson, S.; Eisenreich, S. J. and Simmons, M. S., Ed.; Ann Arbor Science: Ann Arbor, Michigan, pp 115-125.

Eisenreich, S. J. **1987.** In *Sources and Fates of Aquatic Pollutants*; Hites, R. A. and Eisenreich, S. J., Ed.; American Chemical Society: Washington, D.C., pp 393-469.

Eisenreich, S. J.; Strachan, W. M. J. **1992.** *Estimating Atmospheric Deposition of Toxic Substances to the Great Lakes: An Update*, Report of the Workshop at Burlington, ON, Canada.

Environment Canada, **1995**. The Research Data Management and Quality Control System (RDMQ) User Manual. Meteorological Service of Canada, 4905 Dufferin Street, Toronto, Canada.

Franz, T. P.; Eisenreich, S. J.; Holsen, T. M. **1998.** Dry deposition of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan, *Environ. Sci. Techno.* 32:3681-3688.

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.

Glassmeyer, S. T.; Brice, K. A.; Hites, R. A. **1999.** Atmospheric concentrations of toxaphene on the coast of Lake Superior. *J. Great Lakes Res.* 25:492-499.

Henry R. C., Lewis C. W., Hopke P. K. and Williamson H. J. **1984.** Review of receptor model fundamentals, *Atmospheric Environ.* 18:1507-1515.

Hermanson, M. H.; Hites, R. A. **1989.** Long-term measurements of atmospheric polychlorinated biphenyls in the vicinity of Superfund dumps. *Environ. Sci. Technol.* 23:1253-1258.

Hillery, B. R.; Basu, I.; Sweet, C. W.; Hites, R. A. **1997.** Temporal and spatial trends in a long-term study of gas-phase PCB concentrations near the Great Lakes, *Environ. Sci. Technol.* 31:1811-1816.

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, *Environ. Sci. Technol.* 32:2216-2221.

Hoff, R. M.; Muir, D. C. G.; Grift, N. P. **1992.** Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in southern Ontario. *Environ. Sci. Technol.* 26:266-275.

Hoff, R. M.; Muir, D. C. G.; Grift, N. P.; Brice, K. A. **1993.** Measurement of PCCs in air in Southern Ontario, *Chemosphere* 27:2057-2062.

Hoff, R. M.; Brice, K. A. **1993.** Analysis of 1990 AES air sampling data from the Point Petre IADN master station, Air and Waste Management Association 86th Annual Meeting, Paper 93-RP-137.04, AWMA, Pittsburgh, PA, 13 pp.

Hoff, R. M. **1994.** An error budget for the determination of the atmospheric mass loading of toxic chemicals in the Great Lakes, *J. Great Lakes Res.* 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 Environ.* 30:3505-3527.

Hoff, R. M.; Brice, K. A.; Halsall, C. J. **1998.** Nonlinearity in the slope of Clausius-Clapeyron Plots for SVOCs. *Environ. Sci. Technol.*, 32:1793-1798.

Hornbuckle, K. C.; Achman, D. R.; Eisenreich, S. J. **1993.** Over-water and over-land polychlorinated biphenyls in Green Bay, Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 27:87-98.

Hornbuckle, K. C.; Jeremiason, J. D.; Sweet, C. W.; Eisenreich, S. J. **1994.** Seasonal variations in air-water exchange of polychlorinated biphenyls in Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.* 28:1491-1501.

Hung, H., Halsall C. J., Blanchard P., Li H. H., Fellin P., Stern G, and Rosenberg B. **2001.** Are PCBs in the Canadian Arctic atmosphere declining? Evidence from 5 years of monitoring**.** *Environ. Sci. Technol.* 35:1303-1311.

Hung, H.; Halsall, C. J.; Blanchard, P.; Li, H. H.; Fellin, P.; Stern, C. and Rosenberg, B. **2002.** Temporal trends of organochlorine pesticides in the Canadian Arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 36:862-868.

Hung, H.; Blanchard, P.; Brice, K. A.; Hites, R. A. Spatial and temporal analysis of organochlorines in Great Lakes air for more than 7 years of observations. In preparation.

International Joint Commission **1988. "**A Plan for Assessing Atmospheric Deposition to the Great Lakes", Atmospheric Deposition Monitoring Task Force of the Surveillance Work Group, Windsor, Canada, July 1988, 83 pp.

James, R. R.; Hites, R. A. **1999.** Chlorothalonil and Dacthal in Great Lakes air and precipitation samples. *J. Great Lakes Res.* 25:406-411.

James, R. R.; Hites, R. A. **2002.** Atmospheric transport of toxaphene from the southern United States to the Great Lakes region. atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 36:3474-3481.

Jantunen, L. M.; Bidleman, T. F. Temperature dependent Henry's Law constants for several components of technical chlordane, HCB and p,p'-DDE, In preparation.

Li, Y. F. **1999.** Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment from 1948-1997. *Sci. Total Environ.* 232:121-158.

Lu, J. Y.; Schroeder, W. H. **1999.** Comparison of conventional filtration and a denuder-based methodology for sampling of particle-phase mercury in ambient air. *Talanta* 49:15-24.

Malm, W. C., Johnson, C. E., Bresch, J. F., **1986.** Application of principal components analysis for purposes of identifying source-receptor relationships. In *Receptor Methods for Source Apportionment*, T. C Pace, Editor. Publication TR-5, Air Pollution Control Association, Pittsburgh, PA.

Manchester-Neesvig, J. B.; Andren, A. W. **1989**. Seasonal variations in atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol*. 23:1138-1148.

Monosmith, C. L.; Hermanson, M. H. **1996.** Spatial and temporal trends of atmospheric organochlorine vapors in the central and upper Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 30:3464-3472.

Muir, D.; Norstrom, R.; Simon, M. **1988.** Organochlorine contaminants in arctic marine food chains: accumulation of specific polychlorinated biphenyls and chlordane related compounds, *Environ. Sci. Technol.* 22:1071-1079.

Murphy, T. J.; Rzeszutko, C. P. **1978.** Polychlorinated biphenyls in precipitation in the Lake Michigan Basin. *U.S. Environmental Protection Agency Report #EPA/600/3-78/071*, 42 pp.

Nakazawa, T.; Ishizawa, M.; Higuchi, K.; Trivett, N. B. A. **1997.** Two curve fitting methods applied to $CO_2$ flask data. *Environmetrics* 8:197-218.

Offenberg, J. H.; Baker, J. E. **1997.** Polychlorinated biphenyls in Chicago precipitation: enhanced wet deposition to near-shore Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 31:1534-1538.

Olson, M. P.; Oikawa, K. K.; Macafee, A. W. **1978**. AES Report LRTAP 78-4, Downsview, Ontario, Canada, 24 pp.

Pankow, J. F. **1987.** Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environ.* 21:2275-2283.

Pilgrim, W.; Poissant, L.; Trip, L. **2000.** The Northeast States and Eastern Canadian Provinces mercury study: A framework for action. Summary of the Canadian chapter, *Sci. Total Environ.* 261:177-184.

Pirrone, N.; Keeler, G. J.; Holsen, T. M. **1995.** Dry deposition of semi-volatile organic compounds to Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol. 29:*2123-2132.

Poster D. L.; Baker, J. E.; Hoff, R. M. **1995.** Measurements of the particle-size distributions of semi-volatile organic contaminants in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 29:1990-1997.

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

Ridal, J. J.; Bidleman, T. F.; Kerman, B.; Fox, M. E.; Strachan, W. M. J. **1997.** Enantiomers of α-hexachlorocyclohexane as tracers of air-water gas exchange in Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.* 31:1940-1945.

Rotty, R. M. **1987.** Estimates of seasonal variation in fossil fuel $CO_2$ emission., *Tellus*, 39B:184-202.

Sahsuvar, L.; Helm, P. A.; Jantunen, L. M.; Bidleman, T. F. **2002.** Henry's law constants for α- β- and γ-hexachlorocyclohexanes (HCHs) as a function of temperature and gas exchange in Arctic regions, submitted.

Sanderson, M.; Frank, R. **1977.** Cited in Background to the Regulation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Canada, Report of the PCB Task Force 76-1, p. 169.

Scheider, W. A.; Cox, C.; Hayton, A.; Hitchin, G.; Vaillancourt, A., **1998.** Current and temporal trends in concentrations of persistent toxic substances in sport fish and juvenile forage fish in the Canadian waters of the Great Lakes. *Environ. Monitoring Assess.* 53:57-76.

Schroeder, W. H.; Keeler, G.; Kock, H.; Roussel, P.; Schneeberger, D.; Schaedlich, F.; **1995.** International field inter-comparison of atmospheric mercury measurement methods. *Water, Air Soil Poll.* 80:611-620.

Schroeder, W. H.; Munthe, J. **1998.** Atmospheric mercury: An overview. *Atmospheric Environ.* 32:809-822

Shoeib. M.; Brice, K. A.; Hoff, R. M. **1999.** Airborne concentrations of toxaphene congeners at Point Petre (Ontario) using gas chromatography-electron capture negative ion mass spectrometry (GC-ECNI-MS). *Chemosphere* 39:849-871.

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 AREOLAS, *Environ. Sci. Technol.* 31:1991-1995.

Simcik, M. F.; Basu, I.; Sweet, C. W.; Hites, R. A. **1999.** Temperature dependence and temporal trends of polychlorinated biphenyl congeners in the Great Lakes atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 33:1991-1995.

Steffen, A.; Schroeder, W. H. **1999.** *Standard Operating Procedures Manual Procedure for Total Gaseous Mercury Measurements - Canadian Atmospheric Mercury Measurement Network (CAMNet),* Meteorological Service of Canada, 4905 Dufferin Street, Toronto, Canada.

Strachan, W. M. J.; Eisenreich, S. J. **1988.** *Mass Balance of Toxic Chemicals in the Great Lakes: The Role of Atmospheric Deposition*, International Joint Commission : Windsor, Ontario, Windsor, ON Canada

Strachan, W. M. J.; Huneault, H. **1979.** Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Great Lakes precipitation. *J. Great Lakes Res.* 5:61-68.

Strandberg, B.; Dodder, N. G.; Basu, I.; Hites, R. A. **2001.** Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air. *Environ. Sci. Technol.* 35:1078-1083.

Suntio, L. R.; Shiu, W. Y.; Mackay, D.; Sieber, J. N.; Glotfelty, D. **1987.** A critical review of Henry's law constants, *Rev. Environ. Contamin. Toxicol.* 103:1-59.

Swain, W. R. **1978.** Chlorinated organic residues in fish, water, and precipitation from the vicinity of Isle Royale, Lake Superior. *J. Great Lakes Res.* 4:398-407.

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*, Schmidke, N. W., Ed., Lewis Publisher: Chelsea, Michigan.

Ten Hulscher, T. E. M.; Van Der Velde, L. A.; Bruggerman, W. A. **1992.** Temperature dependence of HLCs for selected chlorobenzenes, PCBs and PAHs, *Environ. Toxicol. Chem.* 11:1595-1603.

Totten, L. A.; Brunciak, P. A.; Gigliotti, C. L.; Dachs, J.; Glenn, T. R.; Nelson, E. D.; Eisenreich, S. J. **2001.** Dynamic air-water exchange of polychlorinated biphenyls in the New York-New Jersey Harbor estuary. *Environ. Sci. Technol.* 35:3834-3840.

Ulrich, E. M.; Hites, R. A. **1998.** Enantiomeric ratios of chlordane-related compounds in air near the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 32:1870-1874.

United States Environmental Protection Agency **2000.** http://www.epa.gov/region02/superfund/npl/0202229c.pdf

Voldner, E. C.; Eisenreich, S. J. **1987.** *A Plan for Assessing Atmospheric Deposition to the Great Lakes: Scientific Background*, Report of the Atmospheric Deposition Monitoring Task Force to The Surveillance Work Group, Water Quality Board, International Joint Commission.

Wania, F.; Mackay, D. **1995.** A global distribution model for persistent organic chemicals. *Science of the Total Environment*, 160/161:211-232.

Worthy, D. E. J.; Levin, I.; Trivett, N. B. A.; Kuhlmann, A. J.; Hopper, J. F.; Ernst, M. K. **1998.** Seven years of continuous methane observations at a remote boreal site in Ontario, Canada. *J. Geophysical Res.* 103:15995-16007.

Zeng, Y.; Hopke, P. K. **1989.** A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada. *Atmospheric Environ.* 23:1499-1509.

Zhang, H.; Eisenreich, S. J.; Franz, T. P.; Baker, J. E.; Offenberg, J. H. **1999.** Evidence for increased gaseous PCB fluxes to Lake Michigan from Chicago, *Environ. Sci. Technol.* 33:2129-2137.

## 8. Appendices

### 8. 1. Annexe 15 – Substances toxiques aéroportées

1. **But.** Les Parties, en coopération avec les Gouvernements de l'État et provincial, devront conduire la recherche, la surveillance et le contrôle, et mettre en oeuvre des mesures de contrôle de la pollution dans le but de réduire le dépôt atmosphérique de substances toxiques, particulièrement les substances toxiques rémanentes, sur l'Écosystème du bassin des Grands Lacs.
2. **Recherche.** Les activités de recherche devront être conduites pour déterminer les voies, le devenir et les effets de telles substances toxiques pour la protection du Système des Grands Lacs. En particulier, la recherche devra être conduite afin de:
   a) comprendre les processus des dépôts humide et sec et ceux associés avec l'échange de vapeur des substances toxiques;
   b) comprendre les effets des substances toxiques rémanentes, isolément ou en combinaison synergétique ou additive avec d'autres substances, via les voies d'exposition aquatiques, sur la santé des humains, et sur la qualité et la santé de la vie aquatique où une source importante de ces substances est l'atmosphère, en accord avec le sous-paragraphe 4(b) de l'Annexe 12;
   c) développer des modèles du mouvement et de la transformation intermédiaire et à longue distance de substances toxiques pour déterminer;
      i) l'importance des charges atmosphériques sur le Système des Grands Lacs relativement à d'autres voies; et
      ii) les sources de telles substances de l'extérieur du Système des Grands Lacs.
3. **Surveillance et Contrôle.** Les Parties devront:
   a) établir, en tant que partie intégrante du Plan international de surveillance des Grands Lacs institué sous l'Annexe 11, un Réseau de mesure des dépôts atmosphériques en accord avec le paragraphe 4 ci-dessous;
   b) identifier, au moyen de ce Réseau, les substances toxiques et, en particulier, les substances toxiques rémanentes, apparaissant sur la Liste No. 1 décrite à l'Annexe 1, parmi celles désignées comme Polluants Critiques en vertu de l'Annexe 2 et leurs sources importantes en accord avec le sous-paragraphe 4(c) de l'Annexe 12, et de suivre leurs mouvements; et
   c) utiliser ce Réseau afin de:
      i) déterminer les charges atmosphériques des substances toxiques sur le Système des Grands Lacs en quantifiant l'apport atmosphérique total et net de ces mêmes contaminants, en vertu du sous-paragraphe 3(a) de l' Annexe 11;
      ii) définir les tendances temporelles et spatiales dans le dépôt atmosphérique de telles substances toxiques en accord avec le sous-paragraphe 4(a) de l'Annexe 12; et
      iii) développer des Plans de mesures correctives et des Plans d'aménagement panlacustre en vertu de l'Annexe 2.

4. **Composantes du Réseau de mesure des dépôts atmosphériques.** Les Parties devront s'entretenir le 1er octobre 1988 ou avant, en ce qui concerne;
   a) l'identité des substances toxiques à être contrôlées;
   b) le nombre de stations de surveillance et de contrôle;
   c) les localisations de telles stations;
   d) l'équipement à de telles stations;
   e) les procédures de contrôle de la qualité et d'assurance-qualité; et
   f) un calendrier pour la construction et le commencement de l'opération des stations.

5. **Mesures de Contrôle de la Pollution.** Les Parties, en coopération avec les Gouvernements de l'État et provincial, devront développer, adopter et mettre en oeuvre des mesures pour le contrôle des sources d'émission de substances toxiques et l'élimination des sources d'émission de substances toxiques rémanentes dans les cas où le dépôt atmosphérique de ces substances, isolément ou en combinaison synergétique ou additive avec d'autres substances, contribue significativement à la pollution du Système des Grands Lacs. Où de telles contributions proviennent de sources en dehors de la juridiction des Parties,
   a) Les Parties devront aviser la juridiction responsable et la Commission du problème et chercher une réponse convenable.

   b) Les Parties devront aussi évaluer et encourager le développement de technologies de contrôle de la pollution et de produits alternatifs pour réduire l'effet de substances toxiques aéroportées sur le Système des Grands Lacs.

6. **Compte rendu.** Les Parties devront rendre compte du progrès dans la mise en oeuvre de cette Annexe à la Commission de façon bisannuelle, en commençant avec un rapport au plus tard le 31 décembre 1988.

## 8. 2. Liste complète de publications

### 8. 2. 1. Publications révisées par des pairs


Alexandrou, N.; Smith, M.; Park, R.; Lumb, K.; Brice, K. A. **2001.** The extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate matter samples by accelerated solvent extraction (ASE), *International Journal of Environmental Analytical Chemistry,* 81:257-280.

Basu, I.; Hites, R. A. **2000.** A source of PCB contamination in modified high volume air samplers, *Environmental Science and Technology,* 34:527-529.

Biegalski, S. R.; Landsberger, S.; Hoff, R. M. **1997.** High bromine aerosol concentrations near Lake Huron from long-Range transport from the Arctic during polar sunrise, *Journal of Geophysical Research D,* 102:23337-23343.

Biegalski, S. R.; Landsberger, S.; Hoff, R. M. **1998.** Source-receptor modeling using trace metals in aerosols collected at three rural Canadian Great Lakes sampling stations, *Journal of the Air & Waste Management Association,* 48:174-184.

Brice, K. A.; Shoeib, M.; Hoff. R. M. **1996.** Determination of toxic non-*ortho* and mono-*ortho* PCB congeners in air samples from Point Petre (Ontario) using multidimensional gas chromatography-electron capture detection (MDGC-ECD), *Proceedings of the Air & Waste Management Association Topical Meeting on Atmospheric Deposition to the Great Waters*, Niagara Falls, NY.

Brice, K. A.; Shoeib, M.; Hoff, R. M. **1996.** Determination of toxaphene in air samples from Point Petre (Ontario) using GC-electron capture detection negative ion mass spectrometry (ECNI-MS), *Proceedings of the Air & Waste Management Association Topical Meeting on Atmospheric Deposition to the Great Waters*, Niagara Falls, NY.

Buehler, S. S.; Basu, I.; Hites, R. A. **2001.** A comparison of PAH, PCB, and pesticide concentrations in air at two rural sites on Lake Superior, *Environmental Science and Technology,* 35:2417-2422.

Buehler, S.; Hafner, W.; Basu, I.; Audette, C. V.; Brice, 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*; United States Environmental Protection Agency and Environment Canada, Chicago, IL and Toronto, ON

Buehler, S. S.; Hites, R. A. **2002.** It's in the air: A look at the Great Lakes Integrated Atmospheric Deposition Network, *Environmental Science and Technology*, 36:354A-359A.

Buehler, S. S.; Basu, I.; Hites, R. A. **2002.** Gas-phase polychlorinated biphenyl and hexachlorocyclohexane concentrations near the Great Lakes: An historical perspective, *Environmental Science and Technology*, in press.

Chan, C. H.; Bruce, G.; Harrison, B. **1994.** Wet deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls to the Great Lakes. *Journal of Great Lakes Research*, 20:546-560.

Chan, C. H.; Williams, D. J.; Neilson, M.; Harrison, B.; Archer, M. A. A review of IADN precipitation data 1990-1999. *J. Great Lakes Res.* in press.

Cortes, D. R.; Basu, I.; Sweet, C. W.; Brice, K. A.; Hoff, R. M.; Hites, R. A. **1998.** Temporal trends in gas-phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of the Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, 32:1920-1927.

Cortes, D. R.; Hoff, R. M.; Brice, K. A.; Hites. R. A. **1999.** Evidence of current pesticide use from temporal and Clausius-Clapeyron plots: A case study from the integrated atmospheric deposition network, *Environmental Science and Technology*, 33:2145-2150.

Cortes, D. R.; Hites, R. A. **2000.** Detection of statistically significant trends in atmospheric concentrations of semi-volatile pollutants, *Environmental Science and Technology*, 34: 2826-2829.

Cortes, D. R.; Basu, I.; Sweet, C. W.; Hites, R. A. **2000.** Temporal trends in and influence of wind direction on PAH concentrations measured near the Great Lakes, *Environmental Science and Technology*, 34:356-360.

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.

Glassmeyer, S. T.; Brice, K. A.; Hites. R. A. **1999.** Atmospheric concentrations of toxaphene on the coast of Lake Superior, *Journal of Great Lakes Research*, 25:492-499.

Glassmeyer, S. T.; De Vault, D. S.; Hites. R. A. **2000.** Rates at which toxaphene concentrations decrease in lake trout from the Great Lakes, *Environmental Science and Technology*, 34:1851-1855.

Goldenberg, M.; Brook, J. R. **1997.** Dry deposition of non-spherical particles on natural surfaces and surrogate surfaces. *Aerosol Science and Technology*, **27:**22-38.

Harner, T.; Ikonomou, M.; Shoeib, M.; Stern, G.; Diamond, M. **2002.** Passive air sampling results for polybrominated diphenyl ethers along an urban-rural transect. *Organohalogen Compounds*, 57:33-36.

Helm, P. A.; Jantunen, L. M.; Ridal, J. J.; Bidleman, T. F. **2003.** Spatial distribution of polychlorinated naphthalenes in air over the Great Lakes and air-water gas exchange in Lake Ontario, *Environ. Toxicol. Chem*. submitted.

Helm, P. A.; Bidleman, T. F. **2003.** Current combustion-related sources contribute to polychlorinated naphthalene and coplanar PCB levels and profiles in Toronto, Canada, *Environ. Sci. Technol.* submitted.

Hillery, B. R.; Hoff, R. M.; Hites, R. A.**1997.** Atmospheric contaminant deposition to the Great Lakes determined from the Integrated Atmospheric Deposition Network, *Atmospheric Deposition of Contaminants to the Great Lakes and Coastal Waters*, J. E. Baker, editor, SETAC Press, Pensacola, FL, pp. 277-291.

Hillery, B. R.; Basu, I.; Sweet, C. W.; Hites, R. A. **1997.** Temporal and spatial trends in a long-term study of gas-phase PCB concentrations near the Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, **31**, 1811-1816.

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.

Hoff, R. M.; Muir, D. C. G.; Grift, N. B. **1992.** The annual cycle of PCBs and organohalogen pesticides in air in southern Ontario: I. Air concentration data, *Environmental Science and Technology* **26**, 266-275.

Hoff, R. M.; Muir, D. C. G.; Grift, N. B. **1992.** The annual cycle of PCBs and organohalogen pesticides in air in southern Ontario: II. Atmospheric transport and sources, *Environmental Science and Technology,* **26**, 276-283.

Hoff, R. M.; Muir, D. C. G.; Grift, N. B.; Brice, K. A. **1993.** Measurement of PCCs in air in southern Ontario, *Chemosphere,* **27:**2057-2062.

Hoff, R. M.; Bidleman, T. F.; Eisenreich, S. J. **1993.** Estimation of PCC loadings from the atmosphere to the Great Lakes, *Chemosphere,* **27:**2047-2055.

Hoff, R. M. **1994.** An error budget for the determination of the atmospheric mass loading of toxic chemicals to 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.; Schroeder, W. H. **1996.** Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great Lakes: review of data through 1994. *Atmospheric Environment,* **30:**3505-3527.

Hoff, R. M.; Brice, K. A.; Halsall, C. **1998.** Nonlinearity in the Slopes of Clausius-Clapeyron Plots for SVOCs, *Environmental Science and Technology* **32**, 1793-1798.

Hoff, R. M.; Brice, K. A.; Halsall, C. **1998.** Nonlinearity in the slopes of Clausius-Clapeyron plots for SVOCs, *Environmental Science and Technology,* 32:1793-1798.

Hoff, R. M. **1999. I**mpact of airborne contaminants on the Great Lakes, in *Great Lakes Fisheries Policy and Management: A Binational Perspective*, W. W. Taylor, ed. Michigan State University Press, Lansing, MI.

James, R. R.; Hites, R. A. **1999.** Chlorothalonil and dacthal in Great Lakes air and precipitation samples, *Journal of Great Lakes Research,* 25:406-411.

James R. R.; McDonald, J. G.; Symonik, D. M.; Swackhamer, D. L.; Hites, R. A. **2001.** Volatilization of toxaphene from Lakes Michigan and Superior, *Environmental Science and Technology,* 35:3653-3660.

James, R. R.; Hites, R. A. **2002.** Atmospheric transport of toxaphene from the southern United States to the Great Lakes region, *Environmental Science and Technology*, 36:3474-3481.

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

Jantunen, L. M.; Bidleman, T. F. **2002**. Air-water gas exchange of toxaphene in Lake Superior, *Environ. Toxicol. Chem*. in press.

Karlsson, H.; Muir, D. C. G.; Strachan, W. M. J.; Burniston, D. A.; Bidleman, T .F.; Jantunen, L. M. **1999**. Searching for chiral tracers of toxaphene: Applications to air, lake water and water from the tributaries of Lake Superior. *American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, Extended Abstracts.* New Orleans.

Law, S.; Diamond, M.; Helm, P.; Jantunen, L. M.; Bidleman, T. F.; Alaee, M.; **2001**. Factors affecting the occurrence, isomer ratio and enantiomeric degradation of hexachlorocyclohexane in Arctic and temperate aquatic systems. *Environ. Toxicol. Chem*. 20:2690-2698.

Poster, D. L.; Hoff, R. M.; Baker, J. E. **1995.** Measurement of the particle-size distributions of semi-volatile organic contaminants in the atmosphere, *Environmental Science and Technology,* **29:**1990-1997.

Ridal, J. J.; Bidleman, T. F.; Kerman, B.; Fox, M. E.; Strachan, W. M. J. **1997.** Enantiomers of α-hexachlorocyclohexane as tracers of air-water gas exchange in Lake Ontario, *Environmental Science and Technology,* **31:**1940-1945 .

Shoeib, M.; Brice, K. A.; Hoff. R. M. **1999.** Airborne concentration of toxaphene congeners at Point Petre (Ontario) using gas chromatography-electron capture negative ion mass spectrometry (GC-ECNI-MS) and multi-dimensional gas chromatography-electron capture detection (MDGC-ECD), *Chemosphere*, 39:849-871.

Shoeib, M.; Brice, K. A.; Hoff, R. M. **2000.** Studies of toxaphene in technical standard and extracts of background air samples (Point Petre, Ontario) using multidimensional gas chromatography-electron capture detection (MDGC-ECD), *Chemosphere*, 40:201-211.

Simcik, M. F.; Basu, I.; Sweet, C. W.; Hites, R. A. **1999.** Temperature dependence and temporal trends of polychlorinated biphenyl congeners in the Great Lakes, *Environmental Science and Technology,* 33:1991-1995.

Simcik, M. F.; Hoff, R. M.; Strachan, W. M. J.; Sweet, C. W.; Basu, I.; Hites, R. A. **2000.** Temporal trends in semi-volatile organic contaminants in Great Lakes precipitation, *Environmental Science and Technology,* 34:361-367.

Strachan, W. M. J.; Eisenreich, S. J. **1988.** *Mass Balancing of Toxic Chemicals in the Great Lakes: The Role of Atmospheric Deposition*. Publ. International Joint Commission, Windsor, Canada, July, 113 pp.

Strandberg B.; Dodder, N. G.; Basu, I.; Hites, R. A. **2001.** Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air, *Environmental Science and Technology,* 35:1078-1083.

Ulrich, E. M.; Hites, R. A. **1998.** Enantiomeric ratios of chlordane-related compounds in air near the Great Lakes, *Environmental Science and Technology,* 32:1870-1874.

Wallace, J. C.; Hites, R. A. **1995.** Computer controlled low-volume air sampler for the measurement of semi-volatile organic compounds, *Environmental Science and Technology*, **29:**2099-2106.

Wallace, J. C.; Hites, R. A. **1996.** Sampling and analysis artifacts caused by elevated indoor air polychlorinated biphenyl concentrations, *Environmental Science and Technology*, **30:**2730-2734.

Wallace, J. C.; Hites, R. A. **1996.** Diurnal variations in atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls and endosulfan: Implications for sampling protocols, *Environmental Science and Technology* **30**, 444-446.

### 8. 2. 2. Autres publications et rapports


Basu, I. **1995.** *Analysis of PCBs and Pesticides in Air and Precipitation Samples, IADN Project Standard Operating Procedure*, Indiana University, Bloomington, IN.

Basu, I. **1997.** *Analysis of PCBs, Pesticides, and PAHs in Air and Precipitation Samples - IADN Project -Sample Preparation Procedure (Version 1.0), June 14, 1995*, EPA 905-R-97-012b, 61 pp.

Basu, I. **1999.** *Analysis of PCBs, Pesticides, and PAHs in Air and Precipitation Samples - IADN Project -Sample Preparation Procedure (Version 1.1),* Indiana University, Bloomington, IN.

Basu, I. **2000**. *Analysis of PCBs and Pesticides and PAHs in Air and Precipitation Sample (Version 1.2), IADN Project Sample Preparation Procedure,* Indiana University, Bloomington, IN.

Basu, I. **1995.** *Analysis of PCBs and Pesticides in Air and Precipitation Samples, Gas Chromatography Procedure (Version 1.0),* Indiana University, Bloomington, IN.

Basu, I. **1999.** *Analysis of PCBs and Pesticides in Air and Precipitation Samples, Gas Chromatography Procedure (Version 1.1),* Indiana University, Bloomington, IN.

Basu, I.; O'Dell, M.; Arnold. K. **2000.** *Analysis of PCBs and Pesticides in Air and Precipitation Samples, Gas Chromatography Procedure (Version 1.2),* Indiana University, Bloomington, IN.

Basu, I.; O'Dell M. **2000**. *Collection of Air and Precipitation Samples, IADN Project Standard Operating Procedure (Version 1.1),* Indiana University, Bloomington, IN.

Basu, I.; Stanko, T. **1996.** *Quality Control Report 1994-1995*, Indiana University, Bloomington, IN.

Basu, I.; Cortes, D. R.; O'Dell, M. **1997.** *Quality Control Report 1994-1996*, Indiana University, Bloomington. IN.

Basu, I.; Manire, A.; Cortes, D. R.; O'Dell, M. **1998.** *Quality Control Report 1994-1997*, Indiana University, Bloomington, IN.

Basu. I.; Agrawal, D.; O'Dell, M. **1999.** *Quality Control Report 1994-1998*, Indiana University, Bloomington, IN.

Basu. I.; Agrawal, D.; Strandberg, L. **2000.** *Quality Control Report 1999*, Indiana University, Bloomington, IN.

Basu, I.; Lee, A.D. **2001.** *Quality Control Report 2000,* Indiana University, Bloomington, IN.

Basu, I. **2000.** *Report on Interlaboratory Comparison Study at Point Petre, 1998*, Indiana University, Bloomington, IN.

Basu, I. **1994.** *Quality Assurance Project Plan (revision 2),* Indiana University, Bloomington, IN.

Basu, I. **2000.** *Quality Assurance Project Plan (revision 4),* Indiana University, Bloomington, IN.

Brice, K. A.; Shoeib, M.; Hoff, R. M. **1996.** *Determination of Toxic Non-Ortho and Mono-Ortho PCB Congeners in Air Samples from Point Petre (Ontario) using Multi-dimensional Gas Chromatography-Electron Capture Detection (MDGC-ECD),* EPA/AWMA Atmospheric Deposition Conference, Niagara Falls, NY.

Brice, K. A.; Shoeib, M.; Hoff, R. M. **1996.** *Determination of Toxaphene in Air Samples from Point Petre (Ontario) using Electron Capture Negative Ion Mass Spectrometry (ECNI-MS),* EPA/AWMA Atmospheric Deposition Conference, Niagara Falls, NY.

Cortes, D. **1997,** *Instrumental Analysis and Quantitation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (Version 3.0),* Indiana University, Bloomington, IN.

Cussion, S. **1992.** *Interlaboratory Study 92-1: Polychlorinated Biphenyl (PCB) Isomers Standard Solutions in support of the Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN),* Report ARD 93-11, Atmospheric Environment Service, 4905 Dufferin Street, Downsview, Ontario.

Cussion, S. **1992.** *Interlaboratory Study 92-2: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Standard Solutions in support of the Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN).* Report ARD 94-004, Atmospheric Environment Service, 4905 Dufferin Street, Downsview, Ontario.

Cussion, S. **1992.** *Interlaboratory Study 92-3: Organochlorine Pesticide (OC's) Standard Solutions in support of the Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN).* Report ARD 93-13, Atmospheric Environment Service, 4905 Dufferin Street, Downsview, Ontario.

Cussion, S. **1992.** *Interlaboratory Study 92-4: Trace Metal Standard Solutions in support of the Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN).* Report ARD 93-14, Atmospheric Environment Service, 4905 Dufferin Street, Downsview, Ontario.

Cussion, S. **1994.** *Interlaboratory Study 93-2: Organochlorine Pesticides (OC's) in support of the Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN).* Report ARD 94-006, Atmospheric Environment Service, 4905 Dufferin Street, Downsview, Ontario.

Cussion, S. **1996.** *Interlaboratory Study 93-3: Polychlorinated Biphenyl (PCB) Isomers in support of the Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN).* Report ARD 94-010, Atmospheric Environment Service, 4905 Dufferin Street, Downsview, Ontario.

Cussion, S. **1996.** *Interlaboratory Study 93-4: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in support of the Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN).* Report 96-002, Atmospheric Environment Service, 4905 Dufferin Street, Downsview, Ontario.

Cussion, S. **1996.** *Interlaboratory Study 94-1 (November 1994) Part A: Trace metals spiked into precipitation Part B: Trace metals spiked onto filters,* PUBS No. 3512E, Ontario Ministry of Environment and Energy, Toronto, ON.

Cussion, S. **2000.** *Integrated Atmospheric deposition Network(IADN) Audit Report from Sampling Stations,* Ontario Ministry of the Environment**.**

Environment Canada **1994.** *Integrated Atmospheric Deposition Network Sampling Protocol Manual (SPM),* Report ARD 94-003, Atmospheric Environment Service, 4905 Dufferin Street, Downsview, Ontario, Canada.

Fowlie, P. **2001**. *Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN) Interlaboratory Comparison for Pesticides, Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air and Particulate Samples (Revision 1),* Cornerstone Science, Burlington, ON.

Fowlie, P. **2001.** *Integrated Atmospheric Deposition Network Quality Assurance Project Plan (Revision 1.1),* Environment Canada, United States Environmental Protection Agency.

Hillery, B. **1995**. *Quality Assurance Project Plan (revision 3),* Indiana University, Bloomington, IN.

Hoff, R. M.; Muir, D. C. G.; Grift, N. B. **1991.** *Annual Concentration Cycle of PCBs and Organochlorines in Air Near the Great Lakes,* Proceedings 7th Joint Conference on Applications of Air Pollution Meteorology, AWMA/AMS Annual Meeting, New Orleans, LA. January, 1991.

Hoff, R. M.; Froude, F.; Heck, P.; Zuidema, A. **1991.** *Meteorological Data Summary, Point Petre Master Station, July - December 1990,* Report ARD-91-001, Atmospheric Research Directorate, Atmospheric Environment Service.

Hoff, R. M.; Brice, K. A. **1991.** *Canadian Air Toxics Master Stations,* Paper 91-76.9, Air and Waste Management Association, Vancouver, BC, June 1991.

Hoff, R. M.; Woods, J. **1992.** *Meteorological Data Summary, Point Petre Master Station, January 1991-June 1991,* Report ARD-92-001, Atmospheric Environment Service.

Hoff, R. M.; Brice, K. A. **1993.** *Analysis of 1990 AES Air Sampling Data from the Point Petre IADN Master Station,* Air and Waste Management Association 86th Annual Meeting, Paper 93-RP-137.04, AWMA, Pittsburgh, Pa, 13 pp.

Hoff, R. M.; Brice, K. A. **1994.** *Atmospheric deposition of PAHs and Trace Metals to Lake Ontario and Lake Huron,* Paper 94-RA110.04, Air and Waste Management Association, Cincinnati, OH.

Hoff, R. M.; Brice, K. A. **1994.** *Atmospheric Dry Deposition of PAHS and Trace Metals to Lake Ontario and Lake Huron.* Report 94-RA110.04, pp. 1-16, Annual Meeting of Air Waste Management Association, Pittsburgh, PA.

Khalidi, R. A. **1998.** *Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Air Samples near Lake Superior and Lake Michigan*, Masters Thesis, School of Public and Environmental Affairs, Indiana University, Bloomington, IN.

Ramsey, B. **1995.** *Total Suspended Particle and Total Organic Carbon (TSP and TOC) Analysis,* Undergraduate Thesis, Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN.

Tankard, M. W. **1996.** *Analysis of Organochlorine Pesticides in Atmospheric Samples Near Lakes Superior, Michigan, and Erie*, Masters Thesis, Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN.

Wassouf, M. C. **1996.** *Total Suspended Particle and Total Organic Carbon (TSP and TOC) Analysis,* Chemical Research Report, School of Public and Environmental Affairs, Indiana University, Bloomington, IN.

Woods, J.; Hoff, R. M.; Froude, F.; Martin, B. **1993.** *Meteorological Data Summary, Centre for Atmospheric Research Experiments, Egbert, Ontario, January 1992 - December 1992,* Report ARD-93-005, Atmospheric Environment Service, Egbert, ON.

Woods, J.; Hoff, R. M.; Froude, F.; Martin, B. **1993.** *Meteorological Data Summary, Centre for Atmospheric Research Experiments, Egbert, Ontario, January 1991 - December 1991,* Report ARD-93-003, Atmospheric Environment Service, Egbert, ON.

Woods, J.; Hoff, R. M.; Froude, F.; Martin, B. **1993.** *Meteorological Data Summary, Point Petre Master Station, July 1991 - December 1991*, Report ARD-93-004, Atmospheric Environment Service, Egbert, ON.