CANADA INLAND WATERS DIRECTORATE SCIENTIFIC SERIES # 159 (FRENCH)

Environnement Environment Canada Canada

Les contaminants organochlorés dans les eaux du lac Ontario

AUG 20 1987

J. Biberhofer et R.J.J. Stevens



GB 707 C335 no. 159F

Locator No: WQMS87-016 Contribution No: 87-59F

ÉTUDE Nº 159, SÉRIE SCIENTIFIQUE

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES ET DES TERRES RÉGION DE L'ONTARIO DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX **BURLINGTON (ONTARIO) 1987**

(Available in English on request)

Les contaminants organochlorés dans les eaux du lac Ontario

J. Biberhofer et R.J.J. Stevens

ÉTUDE Nº 159, SÉRIE SCIENTIFIQUE

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES ET DES TERRES RÉGION DE L'ONTARIO DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX BURLINGTON (ONTARIO) 1987

(Available in English on request)

Publié avec l'autorisation du ministre de l'Environnement

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1987 N° de cat. En36-502/159F ISBN 0-662-94373-2

Table des matières

| RÉSUMÉ | <u> </u> | ٧ |
|-------------|--|------------|
| ABSTRA | .cт | v |
| INTROD | UCTION | 1 |
| MATÉRI | EL ET MÉTHODES | 1 |
| | | |
| RÉSULT | ATS ET DISCUSSION | 3 |
| Chlore | benzènes | 3 |
| α-BHC | Cet lindane | 6 |
| Chlore | dane | 7 |
| Endri | ne et dieldrine | 8 |
| DDTt | et méthoxychlore | 8 |
| BPC . | | 8 |
| | | |
| CONCLU | SION | 9 |
| DEMESO | DICA4CAITO | _ |
| REMERC | CIEMENTS | .9 |
| RÉFÉRE | NCES | 9 |
| ANNENE | Objectify at manager de moulief de Manager | |
| ANINEXE | E. Objectifs et normes de qualité de l'eau | 11 |
| | | |
| | | |
| | | |
| Table | eaux | |
| | | |
| | | |
| 1 Coord | onnées des stations | |
| | rs trouvées pour certains contaminants organochlorés | 1 |
| | s corrélées des contaminants organochlorés du lac Ontario | 5 |
| J. Valeur | s correlees des contaminants organocinores du lac Ontario | 5 |
| | | |
| | | |
| | | |
| Illust | trations | |
| | | |
| | | |
| Figure 1. | Stations échantillonnées pour l'analyse des contaminants | |
| 5 | organochlorés (à 1 m de profondeur) | 2 |
| Figure 2 | Concentrations des trichlorobenzènes aux stations échantillonnées | 3 |
| | Concentrations des tétrachlorobenzènes aux stations échantillonnées | |
| | Concentrations des tetrachiorobenzènes aux stations echantifionnées | 4 |
| i igui e 4. | aux stations échantillonnées | |
| Figure 5 | Rapport de l'α-BHC au lindane. | 4 |
| | Concentrations de l' α -chlordane, du γ -chlordane et du Σ -chlordane | 6 |
| . iguic U. | aux stations échantillonnées | · - |
| Figure 7 | Concentrations des BPC totaux aux stations échantillonnées | 7 |
| i igui e /. | Concentrations des DFC totaux aux stations echantillonnées | 9 |

Page

Résumé

En octobre 1983, des échantillons de 36 L d'eau ont été prélevés à 14 stations du lac Ontario et analysés pour déceler la présence de 23 contaminants organochlorés comprenant des chlorobenzènes, des pesticides ainsi que leurs sous-produits et des biphényles polychlorés (BPC). Des 23 composés dosés, quinze étaient présents dans tous les échantillons, et, des huit autres composés, le toxaphène, le mirex, le photomirex et les dichlorobenzènes n'ont pas été décelés. L'analyse de l'eau prélevée à une station située à l'est du port de Hamilton a révélé que les concentrations de BPC totaux (3.1 ng·L⁻¹), d'oxychlordane (0.263 ng·L⁻¹) et d'heptachlore-époxyde (0.375 ng·L⁻¹) étaient le plus élevées à cet endroit, qui arrive au deuxième rang pour la concentration de DDT total. Les plus fortes concentrations d' α -BHC (8.08 ng·L⁻¹), d' α -chlordane (0.046 ng·L⁻¹) et de γ-chlordane (0.062 ng·L-1) ont été enregistrées à une station située juste à l'ouest du port de Toronto. C'est au large de l'embouchure du ruisseau Eighteen Mile que la concentration de la plupart des chlorobenzènes était le plus élevée; toutefois, il a été impossible de prouver, en raison du nombre insuffisant d'échantillons, que la présence de ces composés en forte quantité était due au panache de la rivière Niagara. Même si les concentrations de pesticides n'ont pas été supérieures aux normes établies en vertu de l'Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands lacs et par l'Environmental Protection Agency des États-Unis, les concentrations de lindane, de dieldrine, d'endrine et de DDT total variaient entre ces valeurs normatives et un dixième de ces valeurs.

Abstract

During October 1983, 36-L water samples were collected at 14 stations in Lake Ontario and analyzed for a range (23) of organochlorine contaminants: chlorobenzenes, pesticides and their by-products, and polychlorinated biphenyls (PCBs). Fifteen of the 23 compounds analyzed were ubiquitous in distribution and, of the remaining eight compounds, toxaphene, mirex, photomirex and dichlorobenzenes were undetected. A station located east of Hamilton Harbour was ranked highest in total PCBs (3.1 ng·L-1), oxychlordane (0.263 ng·L-1) and heptachlor epoxide (0.375 ng·L⁻¹), and ranged second highest in total DDT (tDDT). The highest concentrations for α -BHC (8.08 ng·L⁻¹), α -chlordane and γ -chlordane (0.046 and 0.062 ng·L⁻¹, respectively) were recorded at a station situated just west of Toronto Harbour. Most of the chlorobenzenes were highest offshore of Eighteen Mile Creek; sampling, however, was insufficient to demonstrate that the observed levels were the result of the Niagara River plume. While pesticide levels did not exceed current criteria established by the Great Lakes Water Quality Agreement and the United States Environmental Protection Agency, concentrations of lindane, dieldrin, endrin, and tDDT were within one order of magnitude of these criteria.

Les contaminants organochlorés dans les eaux du lac Ontario

J. Biberhofer et R.J.J. Stevens

INTRODUCTION

Les contaminants organochlorés (OC) présents dans les eaux du lac Ontario proviennent des sources suivantes : les effluents urbains et industriels; les cours d'eau tributaires du lac (Frank et coll., 1981, 1982; Conseil de la qualité de l'eau des Grands lacs, 1983a); les retombées atmosphériques (Strachan et Huneault, 1979; Strachan et coll., 1980); la rivière Niagara (Kuntz et Warry 1983; Comité des toxiques de la rivière Niagara, 1984); la remise en suspension des sédiments de fond contaminés. Strachan et Edwards (1984) ont fait une étude de la charge en contaminants organiques du lac Ontario. Les facteurs mentionnés influent donc, individuellement ou globalement, sur la teneur des eaux en contaminants organiques. Cette teneur peut diminuer en raison de phénomènes, comme la sédimentation, l'enfouissement ou la volatilisation, qui ont pour effet de débarrasser l'eau de ces composés ou de les séparer.

Les toutes dernières études effectuées sur les contaminants organochlorés du lac Ontario ont traité du problème de la pollution de la rivière Niagara et du lac Ontario décrit par Allan et coll. (1983), et ont surtout porté sur le panache de la rivière Niagara et le bassin ouest du lac. Thomas (1983), ainsi que Frank et coll. (1979), ont effectué des relevés des contaminants organochlorés présents dans les sédiments de tout le lac, mais peu de recherches ont été réalisées concernant la teneur des eaux en organochlorés, à l'échelle du lac. La faisabilité du contrôle régulier de ces contaminants ne date que depuis peu, car la plupart des méthodes employées à cette fin n'étaient pas assez sensibles, en raison du facteur de dilution du lac. En conséquence, seuls les composés présents en concentration assez élevée ont été dosés. La mise au point de techniques d'extraction pour de grands volumes d'échantillons (36 L) et les récents progrès de la chimie analytique ont permis d'abaisser les limites de détection et de contrôler plus efficacement les contaminants organiques.

Cette étude a été réalisée dans le cadre du programme de surveillance des Grands lacs de la Direction de la qualité des eaux (Région de l'Ontario) d'Environnement Canada. Elle avait pour but de déterminer dans quelles zones un échantillonnage plus fréquent serait nécessaire, de relever

les sources ponctuelles de pollution et de fournir des données de base en vue de l'évaluation des tendances relatives à certains paramètres.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Des échantillons d'eau non filtrés de 36 L chacun ont été prélevés à 14 stations du lac Ontario du 3 au 7 octobre 1983. Pour déterminer les zones littorales où les concentrations de contaminants pourraient être élevées à cause de l'apport de sources locales, 11 des 14 stations (figure 1, tableau 1) ont été choisies parce qu'elles se trouvaient à moins de 10 km des côtes.

Tableau 1. Coordonnées des stations

| N ^o de la station | Latitude N. | Longitude O. |
|---------------------------------|-------------|-----------------------------|
| 1 | 43°18′52″ | 79°44 ′ 59 ′′ |
| 8 | 43°37′24" | 79° 27′ 28″ |
| 21 | 43°18′02″ | 79°07′06′′ |
| 24 | 43°26′29′′ | 79°07′45″ |
| 31 | 43°53′05″ | 78° 27' 26" |
| 35 | 43°21′29″ | 78°43′53″ |
| 40 | 43°35′19″ | 78°00′39″ |
| 57 | 43°16′20″ | 77° 35′ 32″ |
| 71 | 42°28′32″ | 76° 31′41″ |
| 74 | 43°45′05″ | 76° 31′ 08″ |
| 78 | 44°05′03″ | 76° 24' 37" |
| 86 | 45°15′13″ | 79°11′39″ |
| 90 | 44°08′22″ | 76°49′30″ |
| 97 | 43°57′40″ | 76°07′26″ |

Les échantillons ont été prélevés à une profondeur de 1 m à l'aide d'une pompe submersible de type March munie d'un tube en acier inoxydable, à guipage, chemisé de téflon. À chaque station, on a purgé l'échantillonneur avant de remplir les neuf bouteilles de verre de couleur ambre, d'une capacité de 4 L, qui ont ensuite été bouchées à l'aide d'une feuille d'aluminium, préalablement rincée au solvant. Les échantillons ont été conservés à 4 °C et amenés à la température ambiante (20 °C) au moment de l'extraction, qui a été faite à l'aide de l'extracteur APLE (Aqueous Phase Liquid Extractor) (McCrea et Fischer, 1985). Le dichlorométhane utilisé comme solvant d'extraction (4 L) avait été

Tableau 2. Valeurs trouvées pour certains contaminants organochlorés (ng·L-1)

| | | · | | | | 1 | Nº de la | station | 1 | | . 1 | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| Paramètre | 1 | 8 | 21 | 24 | 31 | 35 | 40 | 57 | 71 | 74 | 78 | 86 | 90 | 97 | Variations |
| 1,3-DCB | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 1,4-DCB | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 1,2-DCB | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 1,3,5-TCB | ND | ND | ND | 0.079 | ND | 0.046 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND-0.079 |
| 1,2,4-TCB | 0.069 | 0.139 | 0.163 | 0.185 | 0.124 | 1.360 | 0.141 | 0.128 | 0.117 | 0.647 | 0.049 | 0.022 | 0.035 | 0.063 | 0.022-1.360 |
| 1,2,3-TCB | 0.084 | 0.111 | 0.133 | 0.140 | 0.056 | 0.672 | 0.024 | 0.056 | 0.055 | 0.065 | 0.040 | 0.020 | 0.048 | 0.008 | 0.008-0.672 |
| TeCB2 | 0.071 | 0.061 | · ND | 0.024 | ND | 0.322 | 0.020 | 0.009 | 0.035 | 0.024 | ND | 0.009 | ND | ND | ND-0.322 |
| 1,2,3,4-TeCB | 0.037 | 0.125 | 0.081 | 0.082 | 0.037 | 0.572 | 0.086 | 0.057 | 0.058 | 0.091 | 0.017 | 0.034 | 0.014 | ND | ND-0.572 |
| PeCB | 0.042 | 0.095 | 0.097 | 0.053 | 0.028 | 0.220 | 0.031 | 0.031 | 0.031 | 0.054 | 0.019 | 0.037 | 0.019 | 0.009 | 0.009-0.220 |
| HCB | 0.068 | 0.089 | 0.095 | 0.043 | 0.068 | 0.103 | 0.036 | 0.042 | 0.017 | 0.033 | 0.031 | 0.052 | 0.034 | 0.019 | 0.017-0.103 |
| α-BHC | 6.94 | 8.08 | 7.78 | 4.89 | 8.81 | 6.89 | 7.36 | 4.36 | 7.97 | 6.83 | 4.83 | 6.53 | 5.78 | 6.50 | 4.36-8.81 |
| Lindane | 1.66 | 1.85 | 1.18 | 0.806 | 1.54 | 1.47 | 1.77 | 0.83 | 1.05 | 1.09 | 1.16 | 1.60 | 1.34 | 0.856 | 0.806-1.85 |
| Oxychlordane | 0.263 | 0.179 | 0.213 | 0.131 | 0.174 | 0.156 | 0.191 | 0.133 | 0.160 | 0.189 | 0.208 | 0.191 | 0.156 | 0.143 | 0.131-0.263 |
| Heptachlore-époxyde | 0.375 | 0.264 | 0.362 | 0.211 | 0.243 | 0.167 | 0.306 | 0.222 | 0.299 | 0.374 | 0.333 | 0.236 | 0.257 | 0.262 | 0.167-0.375 |
| α-Chlordane | 0.035 | 0.046 | 0.022 | 0.008 | 0.014 | 0.014 | 0.041 | 0.017 | 0.008 | 0.008 | 0.010 | 0.020 | 0.019 | 0.008 | 0.008-0.046 |
| γ-Chlordane | 0.048 | 0.062 | 0.050 | 0.033 | 0.048 | 0.043 | 0.045 | 0.028 | 0.042 | 0.029 | 0.026 | 0.048 | 0.029 | 0.037 | 0.026-0.062 |
| Dieldrine | 0.456 | 0.527 | 0.453 | 0.259 | 0.631 | 0.352 | 0.470 | 0.325 | 0.442 | 0.361 | 0.538 | 0.510 | 0.047 | 0.300 | 0.259=0.631 |
| Endrine | 0.123 | 0.131 | 0.083 | 0.044 | 0.129 | 0.051 | 0.145 | 0.071 | 0.089 | 0.072 | 0.093 | 0.093 | 0.101 | 0.056 | 0.044-0.145 |
| Photomirex | ND | ND | ND | ND | . ND | ND | ND | ND | . ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Mirex | ND . | ND | ND | ND | ND | ND . | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Méthoxychlore | 0.060 | 0.058 | 0.052 | 0.054 | 0.069 | 0.086 | 0.086 | ND | ND | 0.032 | 0.052 | 0.050 | 0.040 | ND . | ND-0.086 |
| DDT total | 0.264 | 0.271 | 0.107 | 0.123 | 0.126 | 0.108 | 0.106 | 0.155 | 0.069 | 0.015 | 0.175 | 0.231 | 0.145 | 0.122 | 0.069-0.271 |
| Toxaphène | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| BPC totaux | 3.100 | 0.580 | 0.830 | 1.140 | 0.840 | 1.010 | 0.430 | 0.430 | 0.700 | 0.320 | 0.430 | 0.870 | 0.720 | 1.920 | 0.32-3.1 |

DCB = Dichlorobenzène.

TCB = Trichlorobenzène.

TeCB = Tétrachlorobenzène.

PeCB = Pentachlorobenzène.

HCB = Hexachlorobenzène.

TeCB2 = 1,3,2,5-TeCB + 1,2,4,5-TeCB

ND = Non décelé.

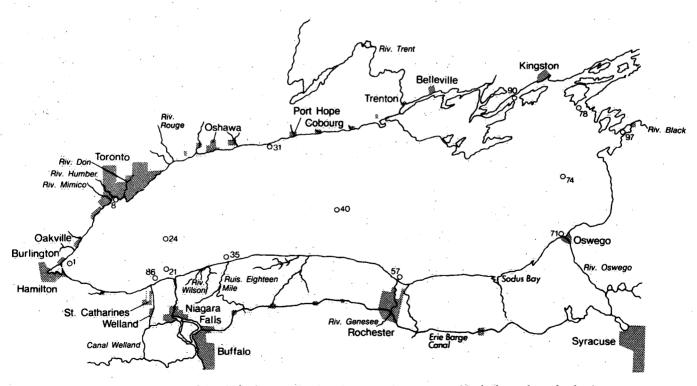


Figure 1. Stations échantillonnées pour l'analyse des contaminants organochlorés (à 1 m de profondeur).

distillé dans le verre. Pour les paramètres mentionnés dans le tableau 2, les extraits ont été préparés conformément au *Manuel des méthodes analytiques* (Environnement Canada, 1986), sauf dans le cas du toxaphène, où une méthode modifiée d'analyse par le biote, mise au point par Zenon Environmental Inc., de Burlington, Ontario (communication personnelle), à été utilisée.

Pour les dosages effectués par chromatographie en phase gazeuse (avec détecteur à capture d'électrons), voici quelles étaient les conditions opératoires :

Colonne SÉ 54, long. : 30 m; d.i. : 0.25 mmTempérature de l'injecteur $230 \,^{\circ}\text{C}$ Gaz vecteur N_2 à 30 cm/s

Mode d'injection Sans séparation : 30 s

Séparation $30 \, \text{mL/min}$ Température du four 80° isotherme durant $2 \, \text{min}$, jusqu'à 160° à 8° /min,

jusqu'à 260° à 4°/min, isotherme durant 8 min Température du détecteur 350°C

Gaz d'appoint pour le détecteur

30 mL/min argon/méthane (95/5)

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les concentrations des contaminants et leur intervalle de variation, pour tout le lac, figurent au tableau 2. La figure 1 montre l'emplacement des stations d'échantillonnage. Il est à signaler que la présence des deux isomères du DDT (le o,p'-DDT et le p,p'-DDT) et des métabolites p,p'-DDE et p,p'-DDD a été recherchée. Pour donner une meilleure idée de la représentation de ce groupe, ses constituants ont également été réunis sous l'étiquette DDT total (DDT_t). Quinze des 23 composés recherchés étaient présents dans tous les échantillons. Le méthoxychlore a été décelé à 11 des 14 stations échantillonnées, tandis qu'on n'a trouvé nulle part de traces de toxaphène, de mirex, de photomirex et de plusieurs chlorobenzènes (CB) contenant un petit nombre d'atomes de chlore (tableau 2).

Chlorobenzènes

Les analyses ont révélé que les groupes de composés dérivés du chlorobenzène étaient largement répandus et que la corrélation entre les valeurs trouvées était élevée (tableaux 2 et 3). C'est à la station 35 que la concentration des composés appartenant à ces groupes était toujours la plus élevée (figures 2, 3 et 4), sauf dans le cas du 1,3,5-trichlorobenzène (TCB). Ces fortes concentrations peuvent provenir de la rivière Niagara ou même du ruisseau Eighteen

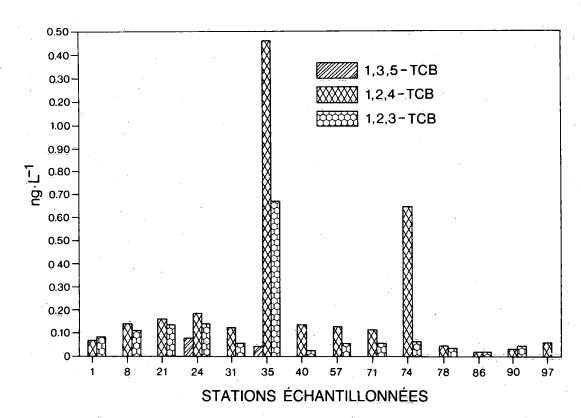


Figure 2. Concentrations des trichlorobenzènes (ng·L-1) aux stations échantillonnées.

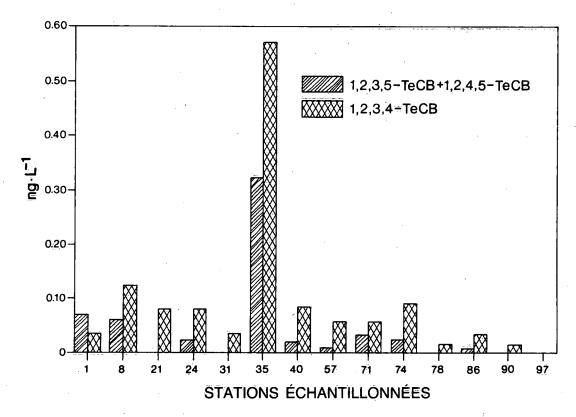


Figure 3. Concentrations des tétrachlorobenzènes (ng·L-1) aux stations échantillonnées.

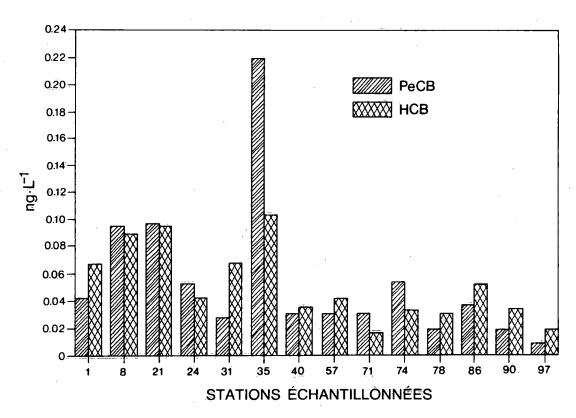


Figure 4. Concentrations des pentachlorobenzènes et des hexachlorobenzènes (ng·L-1) aux stations échantillonnées.

Tableau 3. Valeurs corrélées des contaminants organochlorés du lac Ontario (valeurs $r>0.5,\,p>0.05$)

| • · · | 1,2,4-TCB | 1,2,3-TCB | TeCB2 | ТеСВ | PeCB: | нсв | α-ВНС | Lin- dane | Oxy- chlor- dane | Heptachlore- époxyde | α-Chlordane | γ-Chlordane | Diel- drine | En- drine | Méthoxy- chlore | BPC totaux | Chlt | DDT |
|---------------------|-----------|-----------|-------|------|-------|------|-------|--------------|------------------------|-------------------------|-------------|---------------------------------|----------------|---|--------------------|---------------|------|------|
| 1,2,4-TCB | 1.00 | 0.90 | 0.88 | 0.93 | 0.86 | | | | | | | | | • | | | | |
| 1,2,3-TCB | | 1.00 | 0.97 | 0.98 | 0.94 | 0:64 | | | | | | • | | | | | | |
| TeCB2 | | | 1.00 | 0.96 | 0.90 | 0.57 | | | | | | | | | | | | |
| TeCB | | | | 1.00 | 0.94 | 0.60 | | | | | | | | | | | | |
| PeCB | | | | | 1.00 | 0.78 | | | | | | | | | * | | | |
| HCB | | | | | | 1.00 | | | | | | 0.65 | | | 0.62 | | 0.57 | |
| α-BHC | | | | | | | 1.00 | 0.57 | | | | 0.78 | | | 0.02 | | 0.59 | |
| Lindane | | | | | | | | 1.00 | 0.54 | | 0.79 | 0.71 | | 0.79 | 0.71 | | 0.83 | |
| Oxychlordane | | | | | | | | 2.00 | 1.00 | 0.76 | 0.77 | V. ; / ; 1 | | 0.54 | 0.71 | | 0.03 | |
| Heptachlore-époxyde | | | | | | | | | . 1100 | 1.00 | | | | 0.51 | | | | |
| α-Chlordane | | | | | | | | | | 1.00 | 1.00 | 0.67 | | 0.75 | | | 0.93 | 0.61 |
| γ-Chlordane | | | | | | | | | | | 1.00 | 1.00 | 0.57 | 0.75 | • | | 0.90 | 0.01 |
| Dieldrine | | | | | | | | | | | | 1.00 | 1.00 | | | | 0.70 | |
| Endrine | | | | | | | | | | | | | 1.00 | 1.00 | | | 0.71 | |
| Méthoxychlore | | | | | | | | | | - | | | | 1.00 | 1.00 | | 0.71 | |
| BPC totaux | | | | | | | | | | | | | | | 1.00 | 1.00 | | |
| Chl _t | | | | | | | | | | | | | | | | 1.00 | 1.00 | 0.59 |
| DDT _t | | | | | | | | | | | | | | | | | 1.00 | 1.00 |

Chl_t = α -chlordane + γ -chlordane DDT_t = DDE + DDD + p,p'-DDT TeCB = 1,2,3,4-TeCB TeCB2 = 1,2,3,5-TeCB + 1,2,4,5-TeCB

Mile. En effet, ce dernier est relié au réseau de transport Erie Barge Canal et il a déjà été identifié comme source d'hydrocarbures halogénés pour le lac Ontario (Kaiser et coll., 1983).

Le rapport entre les concentrations d'α-BHC et de lindane, les deux principaux composés organochlorés présents dans les eaux du lac Ontario, a également servi à déterminer laquelle des deux sources susmentionnées avait une influence sur la distribution des contaminants à la station 35. Dans le cas de la rivière Niagara, les rapports calculés pour les concentrations fournies par la banque de données NAQUADAT (Environnement Canada, 1984) ainsi que par Oliver et Nicol (1984) étaient respectivement de 6.7 (n = 145) et de 7.1 (n = 104). Ces valeurs, comparées au rapport de 4.7 calculé pour les concentrations à la station 35 (figure 5), semblent indiquer un apport réduit de la rivière Niagara à cette station et l'existence d'une source locale.

Au cours d'une étude effectuée par Oliver durant la même période (1984) et portant sur la présence de chlorobenzènes dans le lac Ontario, trois stations qui ont servi aux fins de la présente étude ont également été échantillonnées. Bien que les résultats obtenus pour les tétrachlorobenzènes (TeCB), les pentachlorobenzènes (PeCB) et les hexachlorobenzènes (HCB) aient été les mêmes dans les

deux cas, Oliver a trouvé des valeurs plus élevées pour le 1,2,4-TCB. Nous avons obtenu des valeurs plus faibles pour ce dernier composé et nous n'avons pas décelé de dichlorobenzènes ni certains autres trichlorobenzènes, mais cela peut être dû en partie aux pertes par volatilisation résultant de l'utilisation d'un évaporateur rotatif. Oliver (1984) s'est servi d'une colonne de condensation Snyder à plusieurs étages, puis d'un condenseur Kuderna de type danois pour concentrer les extraits avant de les analyser.

α-BHC et lindane

Tel que mentionné plus haut, l' α -BHC et le lindane étaient les deux composés organochlorés les plus abondants. À l'exception des biphényles polychlorés (BPC), leur concentration était de dix à cent fois plus élevée que celle des autres composés décelés (tableau 2). Une analyse de corrélation des données non transformées (tableau 3) indique que la répartition du lindane dans les eaux du lac présente d'importantes similitudes (p = >0.05) avec d'autres pesticides organochlorés décelés, notamment avec le chlordane (α -chlordane + γ -chlordane) (r = 0.83), le méthoxychlore (r = 0.71) et l'endrine (r = 0.79), comme le montre le tableau 3. Ces similitudes peuvent indiquer que l'apport de ces substances se fait de la même façon et que leur résistance aux processus de dégradation dans l'environne-

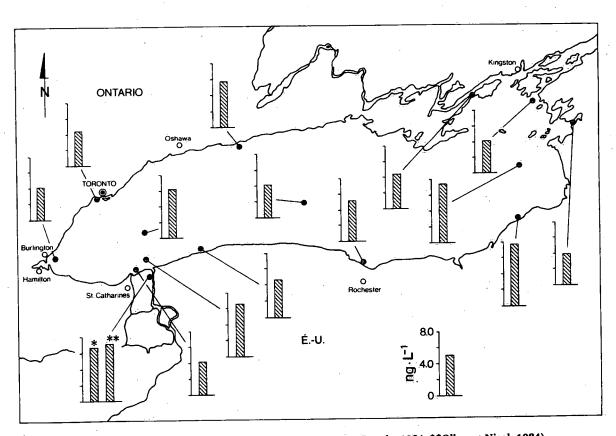


Figure 5. Rapport de l'a-BHC au lindane (*Environnement Canada, 1984; **Oliver et Nicol, 1984).

ment est semblable. La corrélation entre le lindane et l' α -BHC est significative, mais plus faible (r = 0.57), comme le montre la variation du rapport de l' α -BHC au lindane (figure 5). Cette variation peut être due à la composition des apports provenant de différentes sources; en effet, selon Strachan et Huneault (1979), le rapport de l' α -BHC au lindane est de 3 : 1 dans le cas des précipitations; ce rapport est de 6.7 : 7.1 pour les eaux de la rivière Niagara.

Chlordane

Entre 1969 et 1972, l'emploi d'un grand nombre de pesticides organochlorés largement utilisés comme le DDT, l'aldrine, la dieldrine et l'endrine a été interdit ou fortement restreint. Le chlordane a remplacé ces produits, mais les quantités employées ne sont pas les mêmes. En raison de l'usage généralisé de ce pesticide dans tout le bassin, le chlordane et ses dérivés sont omniprésents dans le lac. On a constaté que la concentration de chlordane total (α -chlordane + γ -chlordane) était la plus élevée dans la zone ouest du lac Ontario, notamment à la station 8 au large de Toronto (figure 6). Ces valeurs élevées sont peutêtre dues aux ruissellements des terres agricoles et à l'usage que l'on fait de ce produit dans les villes. Selon Frank et coll. (1978), il est possible que cette dernière source de

contamination soit plus importante que la première, notamment parce que la principale utilisation du chlordane, c'est-à-dire son emploi en agriculture, a été interdite en 1977 (Frank et coll., 1982).

L'heptachlore-époxyde (HE) et l'oxychlordane sont tous deux des métabolites des résidus du chlordane de qualité technique. L'heptachlore-époxyde provient surtout de l'heptachlore présent (11 %) dans le chlordane de qualité technique, et l'oxychlordane est un métabolite de l' α -chlordane et du γ -chlordane (Conseil national de recherches du Canada, 1974). Les traitements à l'heptachlore pourraient expliquer pourquoi on retrouve de l'HE dans les eaux du lac, mais cette interprétation est peu probable, car l'utilisation de ce produit était limitée avant qu'elle ne fasse l'objet de restrictions en 1969 (Frank et coll., 1978). En outre, il existe une forte corrélation entre l'HE et l'oxychlordane (r = 0.76), dont la présence est caractéristique des traitements au chlordane de qualité technique.

Le facteur de solubilité, plutôt que leurs apports, expliquerait les concentrations relativement élevées de ces composés dans l'eau (de 0.167 à 0.375 ng·L⁻¹ pour l'HE et de 0.131 à 0.263 ng·L⁻¹ pour l'oxychlordane) comparative-

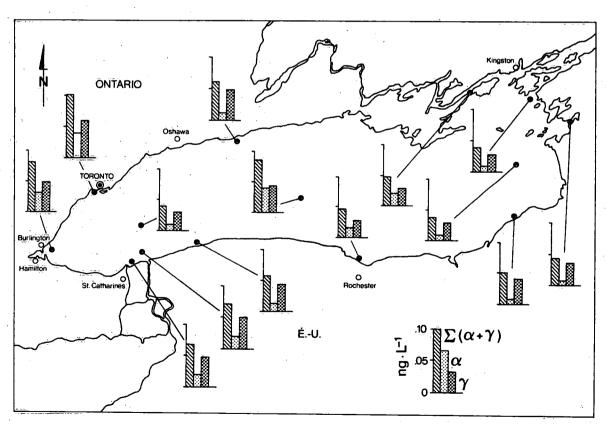


Figure 6. Concentrations de l'a-chlordane, du γ-chlordane et du Σ-chlordane (ng·L-1) aux stations échantillonnées.

ment aux composés isomères (de 0.008 à 0.046 ng·L⁻¹ pour l'α-chlordane, et de 0.026 à 0.062 ng·L⁻¹ pour le γ-chlordane). La solubilité du chlordane dans l'eau distillée serait comprise entre 6 et 9 ng·L⁻¹, et celle de l'HE serait de 350 ng·L⁻¹ (Conseil national de recherches du Canada, 1974). On croit que la solubilité de l'oxychlordane, qui est également un époxyde (le dichloro 1,2-chlordène), est à peu près semblable. Il est à signaler qu'en raison de leur structure chimique, ces métabolites, quoique plus hydrophiles, peuvent être plus toxiques que les composés isomères (Street et Blau, 1972).

Endrine et dieldrine

Bien que l'utilisation de ces deux pesticides ait été restreinte depuis 1969, on en trouve encore dans le lac (tableau 2). C'est à la station au centre du lac que la plus forte concentration d'endrine (0.145 ng·L⁻¹) a été enregistrée; la raison en est peut-être le manque de sédiments en suspension, qui auraient pû enlever de la colonne d'eau l'endrine d'origine atmosphérique (Strachan et Edwards, 1984). Des valeurs relativement élevées pour ce pesticide ont également été enregistrées aux stations 1 et 8 (figure 1), dans la zone nord-ouest du lac, au voisinage de la région Toronto-Hamilton.

Les fortes concentrations de dieldrine sont principalement dues aux fortes quantités d'aldrine utilisées avant que l'emploi de ce produit ne soit interdit en 1969 (Frank et coll., 1978). C'est à la station 31, près de Cobourg, en Ontario, que la plus forte concentration de dieldrine a été mesurée. Haile et coll. (1975) ont obtenu des résultats semblables, mais il est impossible de comparer directement les données, car les méthodes utilisées n'étaient pas les mêmes. On a également trouvé plus de dieldrine dans le centre du lac qu'à certaines stations dans les eaux littorales.

DDT_t et méthoxychlore

Comme dans le cas d'autres pesticides, on a trouvé du DDT_t dans tout le lac, même si certains constituants de ce groupe n'ont pas été décelés à chaque station. Les plus fortes valeurs pour le DDT_t ont été enregistrées dans la zone ouest du lac Ontario. Les isomères du DDT (le o,p'-DDT et le p,p'-DDT) ont été décelés à 11 des 14 stations. On a trouvé du DDE partout, et le p,p'-DDD a été décelé à 13 des 14 stations échantillonnées (tableau 2). Comme l'emploi du DDT et du DDE dans les bassins versants des Grands lacs a été interdit depuis 1972, la présence de ces composés est due, croit-on, à l'utilisation qui en a déjà été faite ou, probablement, à l'emploi courant des composés isomères. Deux sources diffuses de contamination pourraient être en cause : soit le transport atmosphérique de ces substances qui proviendraient de pays de

l'Amérique centrale où l'emploi de DDT est encore permis, soit l'utilisation locale de pesticides contenant du dicofol (kelthane). On a trouvé que le dicofol de qualité technique contenait, entre autres impuretés, les isomères o,p' et p,p' du DDT, du DDE et du DDD (U.S. EPA, 1985):

Le méthoxychlore, cet analogue du DDT qui contient le radical méthoxyl et dont l'emploi est encore limité, a été décelé dans toutes les stations sauf dans les trois de la zone sud-est du lac (tableau 2).

BPC

Ces composés sont présents dans le monde entier en raison de leur utilisation très répandue, notamment dans les systèmes ouverts, et de leur extrême stabilité dans l'environnement. La présence de BPC dans le lac peut être due en partie aux retombées atmosphériques, mais les concentrations enregistrées à plusieurs stations indiquent l'existence de sources locales (figure 7). La plus forte concentration (3.1 ng·L⁻¹) a été mesurée à la station 1, à environ 3.6 km à l'est du port de Hamilton (figure 1). Le Conseil de la qualité de l'eau des Grands lacs a qualifié cette baie de site de catégorie A, ce qui veut dire qu'il s'agit d'une zone très polluée, et il a mentionné que les BPC constituaient un problème important (Conseil de la qualité de l'eau des Grands lacs, 1983b). L'échange d'eau par le canal entre le port et le lac est variable; la vitesse d'écoulement de l'eau dans le lac peut atteindre 38.4 m3·s-1, et l'échange net est de 7.8 m³·s⁻¹ (ministère de l'Environnement de l'Ontario, 1985). Il résulte de cet échange un apport de BPC dans le lac Ontario, ce qui explique en très grande partie, croit-on, les concentrations mesurées à la station 1.

Des concentrations supérieures à 1.0 ng·L⁻¹ (tableau 2, figure 7) ont été enregistrées à plusieurs autres stations, notamment à la station 97, dans la baie de la rivière Black (1.92 ng·L⁻¹), à la station 24, dans le panache de la rivière Niagara (1.14 ng·L⁻¹) et à la station 35, près du ruisseau Eighteen Mile (figure 1). D'après les résultats obtenus par Collin (1980), les sédiments de la rivière Black ont une teneur en BPC supérieure à 50 ppb. Il reste à confirmer si les concentrations mesurées dans les eaux de cette zone sont dues à la lixiviation sur place des contaminants contenus dans les sédiments ou à la somme des apports provenant d'autres sources.

Les objectifs et les normes établis par la Commission mixte internationale (Conseil de la qualité de l'eau des Grands lacs) et l'Environmental Protection Agency des États-Unis (U.S. EPA) pour les organochlorés qui ont fait l'objet de cette étude figurent à l'annexe. Les intervalles de variation des concentrations mesurées y sont aussi mentionnés. Aucune norme n'a encore été établie pour les

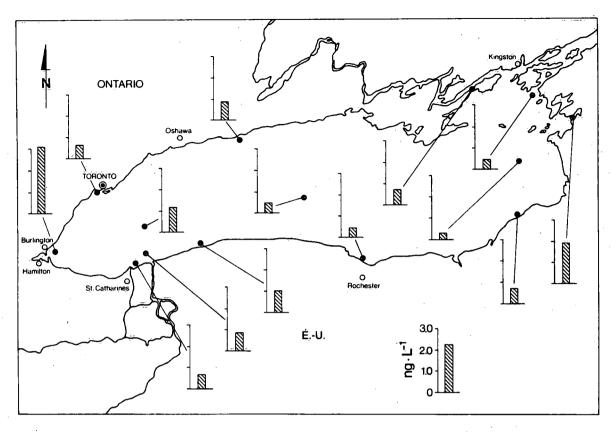


Figure 7. Concentrations des BPC totaux (ng·L-1) aux stations échantillonnées.

composés comme l'oxychlordane et l'heptachlore-époxyde. En outre, les effets synergiques qui pourraient résulter de la présence simultanée d'une grande diversité de composés ne sont pas connus.

Dans bien des cas, les concentrations des composés décelés varient entre les valeurs fixées pour les normes et les objectifs des eaux ambiantes susmentionnés et un dixième de ces valeurs. Toutefois, compte tenu des pertes qui peuvent se produire lorsque les échantillons sont prélevés, conservés et analysés, cette marge apparente de sécurité peut diminuer.

En outre, il a été mentionné que, en raison de la possibilité d'une bioaccumulation, la norme de l'EPA américain pour les BPC totaux (14 ng·L⁻¹) était peut-être dix fois trop élevée (U.S. EPA, 1980). Si la norme de 1.4 ng·L⁻¹ est adoptée, les teneurs en BPC dans plusieurs zones du lac seraient supérieures à cette valeur.

CONCLUSION

La concentration des contaminants organochlorés dans le lac Ontario n'a pu être déterminée avec exactitude à cause du nombre limité d'échantillons (14) prélevés et de

l'absence de dosage répété pour calculer la variabilité des méthodes employées. Les données obtenues montrent qu'une grande partie de ces composés sont présents partout dans le lac et que certaines zones d'échantillonnage aux stations 1, 8, 21, 24, 35 et 97 pourraient être contaminées par des sources locales. La mesure périodique des organochlorés devrait faire partie intégrante du programme actuel de surveillance pour pouvoir évaluer régulièrement la qualité de l'eau dans les Grands lacs.

REMERCIEMENTS

Nous désirons remercier le capitaine et l'équipage du navire scientifique canadien *Limnos* ainsi que le personnel de la Division des opérations techniques de l'Institut national de recherche sur les eaux d'Environnement Canada qui nous ont aidés à prélever les échantillons nécessaires pour réaliser notre étude. Nous remercions également M.A.T. Neilson, K.W. Kuntz et S. Metikosh de leurs critiques constructives.

RÉFÉRENCES

Allan, R.J., A. Mudroch, et A. Sudar. 1983. An introduction to the Niagara River/Lake Ontario pollution problem. J. Great Lakes Res., 9: 111-117.

- Collin, R.L. 1980. Inplace toxics in the waters of New York, pp. 75-85. Dans Proc. of the Conference on Toxic and Hazardous Materials, Central New York Water Regional Planning and Development Board, Syracuse, New York, 201 p.
- Comité des toxiques de la rivière Niagara. 1984. The report of the Niagara River Toxics Committee. U.S. Environmental Protection Agency, New York, New York. Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Toronto, Ontario. Environnement Canada, Toronto, Ontario. New York State Department of Environmental Conservation, Albany, New York.
- Conseil de la qualité de l'eau des Grands lacs. 1983a. An inventory of chemical substances identified in the Great Lakes ecosystem. Vol. 2. Lake Ontario and St. Lawrence River. Manuscrit. Commission mixte internationale, Windsor (Ontario), 274 p.
- Conseil de la qualité de l'eau des Grands lacs. 1983b. Report on Great Lakes water quality. Commission mixte internationale, Windsor (Ontario), 97 p.
- Conseil national de recherches du Canada. 1974. Chlordane: Its effects on Canadian ecosystems and its chemistry. Subcommittee on Pesticides and Related Compounds, Subcommittee Report No. 2, NRCC No. 14094, Ottawa, Canada, 189 p.
- Environnement Canada. 1984. NAQUADAT (Données sur la qualité des ressources en eau canadiennes). Banque nationale de données informatisées portant sur les paramètres de qualité des eaux dans des endroits précis au Canada. Environnement Canada, Ottawa.
- Environnement Canada. 1986. Manuel des méthodes analytiques.

 Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Ottawa.
- Frank, R., H.E. Braun, et M.V.H. Holdrinet. 1981. Residues from past uses of organochlorine pesticides and PCB in waters draining eleven agricultural watersheds in southern Ontario, Canada 1975-77. Sci. Total Environ., 20: 255-276.
- Frank, R., R.L. Thomas, M. Holdrinet, A.L.W. Kemp, et H.E. Braun. 1979. Organochlorine insecticides and PCB in surficial sediments (1968) and sediment cores (1976) from Lake Ontario. J. Great Lakes Res., 5: 18-27.
- Frank, R., R.L. Thomas, M.V.H. Holdrinet, G.J. Sirons, et B.D. Ripley. 1982. Agricultural and water quality in Canadian Great Lakes Basin. V. Pesticide use in 11 agricultural watersheds and presence in stream water, 1975-77. J. Environ. Qual., 11: 497-505.
- Frank, R., H.E. Braun, G.J. Sirons, M.V.H. Holdrinet, B.D. Ripley, D. Onn, et R. Coote. 1978. Stream flow quality pesticides in eleven agricultural watersheds in southern Ontario, Canada, 1974-77. PLUARG Tech. Rep., Commission mixte internationale, Windsor (Ontario), 174 p.

- Haile, C.L., G.D. Vieth, G.F. Lee, et W.C. Boyle. 1975. Chlorinated hydrocarbons in the Lake Ontario ecosystem (IFYGL). Ecol.
 Res. Series No. EPA 660/3-75-022, U.S. Environmental Protection Agency, Grosse Ile Laboratory, Grosse Ile, Michigan.
- Kaiser, K.L.E., M.E. Comba, et H. Huneault. 1983. Volatile halocarbons in the Niagara River and in Lake Ontario. J. Great Lakes Res., 9: 212-223.
- Kuntz, K.W., et N.D. Warry. 1983. Chlorinated organic contaminants in water and suspended sediments of the lower Niagara River. J. Great Lakes Res., 9: 241-248.
- McCrea, R.C., et J.D. Fischer. 1985. Conception et essais d'un extracteur liquide-liquide pour phase aqueuse (APLE) destiné au dosage des contaminants organochlorés. Étude nº 138, Série des rapports techniques, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario), 11 p.
- Ministère de l'Environnement de l'Ontario. 1985. Hamilton Harbour Technical Summary and General Management Options. Toronto, Ontario, 125 p.
- Oliver, B.G. 1984. Distribution and pathways of some chlorinated benzenes in the Niagara River and Lake Ontario. Water Pollut. Res. J. Can., 19: 47-58.
- Oliver, B.G., et K.D. Nicol. 1984. Chlorinated contaminants in the Niagara River 1981-1983. Sci. Total Environ., 39: 57-70.
- Strachan, W.M.J., et C.J. Edwards. 1984. Organic pollutants in Lake Ontario. Dans Toxic Contaminants in the Great Lakes, préparé par J.O. Nriagu et M.S. Simmons, John Wiley, New York, pp. 229-264.
- Strachan, W.M.J., et H. Huneault. 1979. Polychlorinated biphenyls and organochlorines in the Great Lakes region. J. Great Lakes. Res., 5: 61-68.
- Strachan, W.M.J., J.H. Huneault, W.M. Schertzer, et F.C. Elder. 1980. Organochlorines in precipitation in the Great Lakes region. Dans Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons in the Aquatic Environment, préparé par B.K. Afghan et D. MacKay, Plenum Press, New York, pp. 387-396.
- Street, J.C., et S.E. Blau. 1972. Oxychlordane: Accumulation in rat adipose tissue on feeding chlordane isomers and technical chlordane. J. Agric. Food Chem., 20: 395-397.
- Thomas, R.L. 1983. Lake Ontario sediments as indicators of the Niagara River as a primary source of contaminants. J. Great Lakes Res., 9: 118-124.
- U.S. EPA. 1980. Ambiént water quality criteria for polychlorinated biphenyls. EPA 440/5-80-068.
- U.S. EPA. 1985. Dicofol Special Review Position Document 2/3.
 Office of Pesticide Program, Office of Pesticides and Toxic Substances, U.S. EPA, Washington, D.C.

ANNEXE

OBJECTIFS ET NORMES DE QUALITÉ DE L'EAU

Tableau A-1. Objectifs et normes de qualité de l'eau

| Composé (ng·L ⁻¹) | AQEGL* : objectifs | U.S. EPA: normes | Variations |
|---------------------------------|--------------------|------------------|------------------|
| Trichlorobenzènes | | | ND-1.36 |
| Tétrachlorobenzènes | | | ND-0.572 |
| Pentachlorobenzenes | | | 0.099-0.220 |
| Hexachlorobenzène | • | | 0.017-0.103 |
| α-BHC | | • | 4.36-8.81 |
| Lindane | 10 | 10+ | 0.806-1.85 |
| Chlordane total | 60 | 4.3‡ | 0.034-0.108 |
| Heptachlore/heptachlore-époxyde | 1.0 | 1.0† | 0.167-0.375 (HE) |
| Oxychlordane | | · | 0.131-0.263 |
| Endrine | 2.0 | 2.3 § | 0.044-0.145 |
| Dieldrine | 1.0 | 1.9 | 0.259-0.631 |
| DDTt | 3.0 | 1.0¶ | 0.069-0.271 |
| Méthoxychlore | 40 | 30 | ND-0.068 |
| Toxaphène | 8 | 13** | ND |
| Mirex | DL | 1.0† | ND |
| Photomirex | • | · | ND |
| BPC totaux | | 14†† | 0,320-3.10 |

^{*} Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands lacs, 1978. Commission mixte internationale:

[†] U.S. EPA. 1976. Quality Criteria for Water (The Red Book). EPA 440/9-76-023.

[‡] U.S. EPA. 1980. Ambient water quality criteria for chlordane. EPA 440/5-80-027.

[§] U.S. EPA. 1980. Ambient water quality criteria for endrin. EPA 440/5-80-047.

U.S. EPA. 1980. Ambient water quality criteria for aldrin/dieldrin. EPA 440/5-80-019.

[¶] U.S. EPA. 1980. Ambient water quality criteria for DDT. EPA 440/5-80-038.

^{**}U.S. EPA. 1980. Ambient water quality criteria for toxaphene. EPA 440/5-80-076.

^{††}U.S. EPA. 1980. Ambient water quality criteria for polychlorinated biphenyls. EPA 440/5-80-068.

ND = Non décelé.

LD = Limite de détection.



Date Due

| | - IARI O | กกณ | |
|---------------|----------|-----------|-------------------|
| O | 7 JAN 2 | لتان | |
| | - | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | and many | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| <u></u> | | <u> </u> | |
| 1 | | | |
| A/Marie N. N. | | | |
| | | | |
| | | | |
| BRODART, INC. | Cat. No |). 23 233 | Printed in U.S.A. |