

FC

2759

.T6

E44

Vol. 1

3603876 G

**APPORT ATMOSPHERIQUE DE CERTAINS COMPOSÉS ORGANIQUES TOXIQUES
DANS LA COMPOSITION CHIMIQUE DU FLEUVE SAINT-LAURENT
ET QUELQUES UNS DE SES TRIBUTAIRES**

soumis à: **Services Scientifiques
Service de l'Environnement Atmosphérique
Région du Québec
Environnement Canada**

par: **Maroun El Khoury
et Michel J. Bertrand
Département de Chimie
Université de Montréal**

MARS 1991



PRÉAMBULE

Le présent rapport à trait à une étude que nous avons entreprise en collaboration avec le Service d'Environnement Atmosphérique d'Environnement Canada et le Centre St-Laurent dans le but d'évaluer la contribution de la composante atmosphérique dans la composition chimique du fleuve St-Laurent et quelques uns de ses tributaires. Du fait que très peu d'information existe sur ce sujet qui peut revêtir un caractère important dans le cadre du mandat du Centre St-Laurent, nous avons dans un premier temps effectué une recherche bibliographique dans le but de faire le point sur la situation. Ce rapport résume sommairement les différents éléments sur lesquels nous nous sommes penchés et a pour but de suggérer une stratégie expérimentale qui puisse nous permettre d'entreprendre à court et moyen termes une étude systématique visant à quantifier la part de cette composante atmosphérique à la contamination du fleuve par certaines toxines organiques.

TABLE DES MATIERES

EXECUTIVE SUMMARY.....	4
SOMMAIRE.....	6
1.0 INTRODUCTION.....	11
2.0 CADRE DU PROJET.....	13
3.0 LISTE DES COMPOSÉS ORGANIQUES.....	16
Pesticides.....	16
Biphényles Polychlorés.....	19
Hydrocarbures Polyaromatiques.....	23
Dioxines et Furanes.....	28
Autres Polluants.....	31
4.0 PROCÉDURE D'ÉCHANTILLONNAGE.....	35
Échantillonneur d'air.....	36
Échantillonneur de précipitations.....	43
5.0 PROCÉDURE D'ANALYSE.....	46
6.0 SITES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	53
7.0 CONCLUSION.....	58
8.0 RÉFÉRENCES.....	61

EXECUTIVE SUMMARY

This report is part of a study planned by the Atmospheric Environment Service, Division of Quebec, of Environment Canada and conducted in collaboration with le Centre Saint-Laurent in order to characterize the chemical contamination of the St-Lawrence River. The St-Lawrence has been identified as highly contaminated by organic and inorganic compounds and it has become essential to identify the many sources that contribute to this pollution. For some types of toxic organic chemicals, the atmospheric contribution to the contamination of the River can be important and since little or no information on this topic was available in Quebec the objective of the present project was to quantitatively assess the atmospheric contribution to the contamination of the St-Lawrence River.

This project includes three phases that consist in conducting a literature survey to gather information on the many aspects involved in the quantitative determination of the atmospheric contribution to pollution of the St-Lawrence, in defining an experimental strategy that would allow the sampling and analysis of organic indicators that reflect this contribution and in implementing a system to control these organic indicators in order to assess their environmental fate. The objectives of the literature survey which constitutes the first phase of the project were to identify a list of toxic organic substances that could be used as pollution indicators, to identify sampling and analytical procedures that can be used to quantify these substances in air and to identify geographical regions that would allow a proper assessment of pollution over the whole territory of the St-Lawrence River.

In order to determine a list of candidate-substances that can be used as indicators of the atmospheric contribution to the pollution of the St-Lawrence River, a set of criteria has been defined. These include substance toxicity, ease of chemical analysis, universality of use and scientific evidence of long range transport in the atmosphere. The toxic organic substances that meet these criterias and have been retained as candidates are; chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls (PCB), polyaromatic hydrocarbons (PAH), polychlorinated dibenzodioxines and polychlorinated dibenzofuranes (PCDD, PCDF), phthalates, phenols, benzene, toluene and xylenes. These substances are all transported in the atmosphere because of their relatively high vapor pressure and are all indicators of specific sources of pollution.

Reports in the literature indicate that many mechanisms are involved in the passage of organic pollutants from the atmosphere to the aqueous medium and all of these have to be considered for the sampling procedure to be significantly representative. Organic substances will exist in air as gaseous species or adsorbed on particulate matter depending on their volatility and they will penetrate the aqueous medium by phase exchange, dry deposits or precipitations that can scavenge the atmosphere. Thus, it becomes important to sample both the air and the precipitations and to filter out particulate matter in order to be able to assess the contamination correctly. Many air and precipitation sampling procedures have been published in the literature and most of them make use of fiber glass filters and solid sorbents to filter out the particulates and adsorb organic substances present in the air or the precipitations. A high volume air sampler using polyurethane foam and solid sorbents and a precipitation sampler using solid sorbents have been identified and found satisfactory for the purpose of this project.

The chemical analysis of the toxic organic substances of interest can be conducted by gas chromatography after they have been desorbed from the filters and the solid sorbents using appropriate organic solvents. This technique using flame ionization or electron capture detection has the necessary resolution and sensitivity for the detection and quantitation of the substances of interest. Certain limitations of gas chromatography can be overcome using liquid chromatography and mass spectrometry which should serve as supporting techniques for the chemical analysis. Substances such as dioxines, furanes and nitro-PAHs should be neglected in the early stage of the project because they require more elaborate equipment.

It is essential for the success of this project that not only the sampling and analytical procedures be appropriate but also that the proper regions be sampled in order to obtain significant results. Four regions have been identified to reflect the overall contamination from aerial sources and they are : the region west of Montreal, the region between Montreal and Quebec, the region east of Quebec and the Gulf area. Criteria have been determined to select sampling sites within the regions in order to eliminate any bias in the results.

SOMMAIRE

Le présent rapport se situe dans le cadre d'une étude instiguée par le Service de l'Environnement Atmosphérique d'Environnement Canada, région du Québec, et effectuée en collaboration avec le Centre Saint-Laurent visant à caractériser la contamination chimique du fleuve Saint-Laurent et certains de ses affluents. Le fleuve Saint-Laurent a été identifié comme hautement contaminé par des composés inorganiques et organiques. Les sources de contamination du fleuve sont multiples et il importe de les identifier. Parmi celles-ci, la contamination par apport atmosphérique peut être importante pour certains composés organiques toxiques et du fait que peu de choses ont été faites à ce jour au Québec pour quantifier cette voie de contamination le but du présent projet est d'évaluer qualitativement et quantitativement la contamination du fleuve par cet apport.

Le projet considéré possède trois phases qui consistent à effectuer une recherche bibliographique visant à documenter les principaux éléments reliés à la détermination quantitative de l'apport atmosphérique de substances organiques toxiques, à définir une stratégie expérimentale permettant d'échantillonner et de quantifier certains indicateurs organiques de cet apport atmosphérique et à instaurer à plus long terme un système de contrôle des substances organiques identifiées de façon à pouvoir étudier leur évolution dans l'environnement. Les objectifs de la recherche bibliographique, qui constitue la phase I du projet, étaient d'identifier une liste de substances organiques toxiques candidates qui puissent servir d'indicateurs de pollution par apport atmosphérique, d'inventorier les différentes procédures d'échantillonnage atmosphérique et d'analyse pour ces substances et d'identifier des régions et des sites d'échantillonnage qui puissent être représentatifs de l'apport atmosphérique sur tout le territoire parcouru par le fleuve Saint-Laurent.

De façon à identifier les substances organiques toxiques pouvant servir d'indicateurs de pollution par apport atmosphérique, un certain nombre de critères ont été retenus. Parmi ceux-ci, une certaine importance a été attribuée à la toxicité de la substance, à son universalité, à sa facilité d'analyse ainsi qu'à l'évidence scientifique de son transport à longue distance. Les substances retenues pour le projet qui rencontrent tous les critères de sélection sont les pesticides organochlorés, les biphényles polychlorés (BPC), les hydrocarbures polyaromatiques (HPA), les dibenzodioxines et dibenzofuranes polychlorés (PCDD, PCDF), les phtalates, les phénols ainsi que le benzène, le toluène et les xylènes. Ces substances ayant des tensions de vapeur relativement élevées sont toutes aéroportées et chacune des classes est un indicateur de sources spécifiques de pollution.

Au niveau de l'échantillonnage, qui doit être représentatif, l'examen de la littérature indique qu'il y a plusieurs mécanismes qui peuvent contribuer au passage des composés organiques de l'atmosphère au milieu aqueux. Dépendant de leur volatilité, les substances existeront dans l'atmosphère sous forme gazeuse et/ou adsorbée à des particules et elles peuvent pénétrer le milieu aqueux par échange de phase, par dépôts secs, ou par les précipitations qui peuvent jouer un rôle important. Ainsi il est nécessaire d'échantillonner l'air et les précipitations en filtrant dans les deux cas les particules en suspension. Sur le plan de la procédure d'échantillonnage il existe plusieurs types d'échantillonneur mais la plupart font appel à des filtres de fibres de verre pour retenir les particules et à des adsorbants solides pour capter les composés présents dans l'air ou les précipitations. Un échantillonneur d'air mixte à grand volume utilisant de la mousse de polyuréthane et des adsorbants solides ainsi qu'un échantillonneur de précipitation ont été identifiés et répondent aux besoins du projet.

L'analyse des substances organiques identifiées peut s'effectuer par chromatographie en phase gazeuse après la récupération des substances par extraction des filtres et des adsorbants solides à l'aide de solvants appropriés. Cette technique utilisant la détection par ionisation de flamme ou par capture d'électrons possède un pouvoir de séparation suffisant et une sensibilité adéquate pour la détermination des substances d'intérêt. Les quelques problèmes qui pourraient être rencontrés dans l'analyse chromatographique peuvent être solutionnés à l'aide de la chromatographie liquide et de la spectrométrie de masse qui serviront de techniques analytiques de support. Sur le plan analytique, les dibenzodioxines, les dibenzofuranes ainsi que les nitro-HPA seront négligés dans les phases initiales du projet car ces substances nécessitent des techniques analytiques plus élaborées.

Il est essentiel pour la réussite du projet que les procédures d'échantillonnage et d'analyse soient adéquates mais également que les régions échantillonnées reflètent bien l'apport total des contaminants pouvant être impliqués. A ce niveau, quatre régions d'échantillonnage ont été identifiées comme importantes et celles-ci se situent à l'ouest de Montréal, entre Montréal et Québec, à l'est de Québec ainsi que dans l'Estuaire. De façon à identifier des sites physiques d'échantillonnage à l'intérieur de ces régions, des critères permettant d'éliminer tout biais d'échantillonnage ont été retenus pour le choix des sites.

1.0 INTRODUCTION

Le présent rapport se situe dans le cadre d'une étude instiguée par le Service de l'Environnement Atmosphérique, région du Québec, et effectuée par le Centre Saint-Laurent visant à caractériser la contamination chimique du fleuve Saint-Laurent et certains de ses affluents. Le bassin hydrographique du fleuve Saint-Laurent est le siège d'activités de toutes sortes et revêt une importance capitale pour la région tant sur le plan géographique qu'économique. Lié au bassin des Grands-Lacs, le fleuve Saint-Laurent a été identifié comme étant hautement contaminé par des composés inorganiques tels que le plomb et le mercure ainsi que des composés organiques tels que les biphényles polychlorés (BPC) et les hydrocarbures polyaromatiques (HPA) (1,2).

Les sources de contamination du fleuve sont multiples et il importe de les identifier. Parmi celles-ci, la contamination par apport atmosphérique retient principalement notre attention. En effet, bien que la communauté scientifique ne doute plus de l'importance de l'apport atmosphérique de plusieurs substances, peu de choses ont été faites à ce jour au Québec pour quantifier cette voie de contamination. Plusieurs études publiées dans la littérature scientifique confirment que l'atmosphère est une voie significative pour le transfert des composés organiques et inorganiques du continent vers les océans (3,4,5). Des rapports traitant de la présence des composés organochlorés, tels que les BPC et les pesticides dans l'atmosphère au dessus de l'Atlantique (6) et au dessus du Golfe du Mexique (7), ont démontré que les polluants organiques sont transportés sur de longues distances dans l'atmosphère. Ces rapports combinés à des études effectuées sur l'atmosphère au dessus des continents et des Grands-lacs (3,8) indiquent que les polluants organiques sont grandement dispersés dans l'Hémisphère Nord. Ainsi, l'ensemble de ces informations suggère qu'il devient important dans le contexte du fleuve Saint-Laurent de caractériser les apports spécifiques de la contamination atmosphérique.

La caractérisation de l'apport atmosphérique à la pollution du fleuve Saint-Laurent est une chose complexe compte tenu de la diversité des polluants qui existent et de leurs concentrations. Plusieurs études ont été effectuées sur l'environnement aquatique du fleuve Saint-Laurent (1,2,9,10) pour évaluer la contamination mais aucune étude n'a été entreprise pour déterminer les polluants organiques dans l'atmosphère québécois pouvant contribuer à cette contamination. Faute de pouvoir identifier et quantifier tous les polluants pouvant être impliqués, il est possible dans un premier temps de concentrer les efforts sur certains composés cible qui peuvent servir d'indicateurs de l'apport

atmosphérique en substances organiques toxiques. Ici, le terme toxique est utilisé à son sens large impliquant toute substance ayant été identifiée comme ou présumée être nocive à l'humain ou d'autres éléments de l'écosystème. Ainsi, le présent projet s'intéressera d'abord à des substances organiques toxiques pour lesquelles il y a évidence de transport atmosphérique de façon à se servir de celles-ci comme indicateurs de contamination.

Dans le contexte précité, le présent projet possède des objectifs à court, moyen et long terme qui consistent à:

- i) effectuer à court terme une recherche bibliographique visant à documenter les principaux éléments reliés à la détermination quantitative de l'apport atmosphérique de substances organiques toxiques à la contamination du fleuve Saint-Laurent;
- ii) définir une stratégie expérimentale permettant d'échantillonner, d'identifier et de quantifier certains indicateurs organiques de cet apport atmosphérique;
- iii) instaurer à plus long terme un système de contrôle des substances organiques identifiées de façon à pouvoir étudier leur évolution dans l'environnement. Ainsi, l'atteinte des différents objectifs du projet devrait permettre d'étudier de façon approfondie les différents facteurs reliés à la composante aéroportée et d'intégrer cette composante dans le cadre du plan d'action du Centre Saint-Laurent tout en générant des informations utiles sur le plan environnemental.

Le présent rapport s'insère donc dans la phase I du projet qui consiste à effectuer une recherche bibliographique sur les différents éléments impliqués dans l'implantation d'une stratégie expérimentale permettant la détection et l'identification des substances organiques toxiques aéroportées pouvant contribuer à la contamination du fleuve. Les points qui font l'objet du rapport et sur lesquels la recherche bibliographique a porté sont les suivants:

- i) identification d'une liste de substances organiques toxiques pour lesquelles il y a évidence de transport atmosphérique et qui soient pertinentes à notre étude;

- ii) évaluation des techniques de prélèvement qui peuvent permettre d'échantillonner les substances identifiées dans l'air ou dans les précipitations, sous forme libre ou associées à des aérosols;
- iii) inventaire des traitements d'échantillons et des techniques d'analyse chimique pouvant permettre d'identifier et de quantifier les substances d'intérêt;
- iv) définition des critères permettant d'identifier et par la suite de choisir des sites ou des régions d'échantillonnage qui puissent fournir une représentation adéquate et significative de la contamination atmosphérique affectant l'ensemble de la géographie considérée.

Ainsi, l'information que nous avons recueillie est décrite dans les différentes sections de ce rapport et est utilisée pour suggérer une approche expérimentale tangible de permettre l'évaluation de la composante aéroportée dans la composition des substances organiques toxiques dans le fleuve Saint-Laurent.

2.0 CADRE DU PROJET

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la phase I de ce projet consiste à effectuer une recherche bibliographique approfondie visant à obtenir de l'information sur l'apport atmosphérique de substances organiques toxiques dans le fleuve Saint-Laurent dans le but de quantifier cet apport par la mise sur pied d'un système de contrôle analytique de cette pollution. A ce niveau, du fait qu'il n'y ait pas à notre connaissance d'études publiées sur le sujet, il est possible dans un premier temps d'inventorier les résultats d'études similaires ayant été effectuées dans d'autres milieux de façon à pouvoir transposer ces résultats ou la méthodologie utilisée à la situation qui nous intéresse i.e. le fleuve Saint-Laurent. Ainsi, la recherche effectuée peut dans un premier temps s'adresser aux divers éléments reliés à ce contrôle des substances organiques toxiques aéroportées. Ces éléments peuvent être classifiés en fonction des différentes étapes impliquées dans ce contrôle soit: l'échantillonnage, et l'analyse.

Il y a deux choses qui sont importantes au niveau de la procédure d'échantillonnage et celles-ci sont reliées aux sites physiques d'échantillonnage et à la méthode de prélèvement des échantillons. En ce qui a trait aux sites d'échantillonnage, ceux-ci doivent rencontrer un certain nombre de critères définis en fonction des informations désirées et le choix des sites dépendra des critères sélectionnés et de la région à être étudiée. En ce qui concerne la procédure de prélèvement des échantillons, celle-ci peut être déterminée en inventoriant les différentes techniques utilisées pour le prélèvement de substances organiques, adsorbées ou non à des particules, dans l'air ou les précipitations qui représentent les véhicules d'entrée dans le fleuve.

Sur le plan de l'analyse des substances organiques toxiques pouvant contaminer le fleuve, il s'agit dans un premier temps de définir une liste des substances d'intérêt et par la suite d'identifier des techniques de traitement d'échantillons et d'analyse chimique pour les substances organiques retenues. L'identification des procédures analytiques à être utilisées peut s'effectuer à partir d'informations présentes dans la littérature du fait que les techniques d'identification et de quantification des substances organiques à l'état de traces dans les mélanges complexes sont relativement bien connues. Celles-ci font généralement appel aux techniques de chromatographie et de spectrométrie de masse. Par contre, l'établissement de la liste des substances à être contrôlées est beaucoup plus difficile du fait qu'il y a peu d'information disponible sur la composition en matières organiques de l'atmosphère au dessus de la région qui nous intéresse. Cette liste doit être déterminée à partir de critères reliés aux types de substances organiques qui sont

aéroportées, à la toxicité connue ou redoutée des différentes espèces chimiques, aux facteurs géographiques reliés à la région étudiée ainsi qu'à certains critères d'ordre pratique tels que les ressources humaines et financières ainsi que les équipements disponibles pour l'étude. Les informations dans la littérature sur les types de substances qui sont aéroportées seront précieuses dans l'établissement d'une liste préliminaire de substances candidates qui seront par la suite sélectionnées en fonction des objectifs particuliers du projet.

Dans ce contexte, nous traiterons des différents éléments impliqués à la lumière des objectifs de l'étude en utilisant l'information présente dans la littérature comme support à l'argumentation qui doit être développée en fonction des différentes particularités du projet. Ainsi, chacun des points sera traité de façon séquentielle et dans un ordre qui facilite la compréhension. L'ordre des éléments qui seront traités et qui font partie de la méthodologie globale sera donc:

- i) détermination de la liste des substances organiques choisies
- ii) évaluation des procédures d'échantillonnage
- iii) évaluation des techniques d'analyses chimiques
- iv) détermination des critères pour le choix des régions d'échantillonnage et sélection des régions ou sites d'échantillonnage.

3.0 LISTE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

Les polluants organiques volatils présents dans l'atmosphère existent surtout dans la phase gazeuse (11). Dans l'air, les composés organiques ayant des tensions de vapeur supérieures à 10^{-4} torr devraient exister exclusivement sous forme de vapeur alors que les substances possédant des tensions de vapeur inférieures à 10^{-8} torr sont adsorbées sur des particules (12). La plupart des polluants persistants dans l'atmosphère ont des tensions de vapeur entre ces deux extrêmes (13).

La densité des particules dans l'air déterminera en partie la distribution de phase des polluants. Ainsi, à proximité de secteurs industrialisés, la densité des particules dans l'air augmente et la proportion des polluants associés à des particules augmente en conséquence (14). Ainsi, le rapport de distribution vapeur/particule influencera le temps de résidence de certains polluants dans l'atmosphère et les conditions de leur transport à distance (15).

Du fait que l'éventail des polluants organiques couvre une gamme de volatilités considérable, on doit assumer que ceux-ci existent dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou associés à des particules. Ainsi, la contamination du fleuve par ces substances s'effectuera selon différents mécanismes. Parmi ces mécanismes, on peut mentionner le dépôt sec où la contamination peut être déposée de la phase vapeur ou sous forme adsorbée à des particules. Le partage d'une substance entre la phase vapeur et le milieu aqueux s'effectuera selon la loi d'Henry pour les solutions diluées et la constante d'Henry sera définie par le rapport de la tension de vapeur de la substance sur sa solubilité pour les composés ayant une faible solubilité en milieu aqueux. Dans le cas de dépôts associés à des particules, la vitesse de sédimentation ainsi que le contenu de polluants joueront un rôle déterminant (16). Un second mécanisme par lequel les composés organiques peuvent contaminer le fleuve est le drainage de l'atmosphère par les précipitations. Ce type d'apport atmosphérique favorise la contamination par les composés hydrosolubles qui seront plus entraînés que des substances inertes comme les BPC. Des études ont démontré que ces mécanismes sont opérationnels et que l'apport atmosphérique est la source primaire d'apport des BPC dans les Grands-Lacs (17, 18).

Le nombre de substances organiques toxiques pouvant se retrouver dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou adsorbées sur des particules et être transportées à distance est considérable si l'on considère la gamme de tension de vapeur impliquée. De plus, la concentration des différentes espèces peut varier énormément ce qui peut avoir des

répercussions sur la procédure d'échantillonnage et les quantités minimales de composés à détecter. Du fait qu'il est impossible pour des raisons de temps et de ressources de mesurer tous les composés organiques qui puissent être présents dans l'atmosphère, une des approches envisageables est de définir dans un premier temps des composés cible. Cette approche offre l'avantage d'être plus simple expérimentalement en limitant le nombre d'analyses nécessaires et permet également d'optimiser la procédure d'échantillonnage. Il devient ainsi possible d'obtenir des informations sur le degré de contamination en suivant un nombre limité de substances et ce nombre peut être augmenté avec le temps si cela devient nécessaire. Évidemment, les substances indicatrices doivent être choisies avec précaution ainsi que les régions d'échantillonnage pour que cette façon de procéder donne des résultats significatifs. Ce type d'approche suggère l'utilisation de l'échantillonnage à distance avec analyse en laboratoire au lieu de l'analyse en continu (19-22). En effet, l'échantillonnage avec analyse en continu possède une reproductibilité limitée et est restreint dans le nombre et le type de substances pouvant être mesurées alors que l'échantillonnage à distance avec analyse en laboratoire permet d'éviter certaines limitations au niveau du type et du nombre de substances à analyser et permet une certaine flexibilité sur le plan expérimental (23).

Devant la multitude des substances qui puissent se retrouver dans le fleuve Saint-Laurent et provenir d'un apport atmosphérique, il est essentiel d'utiliser certains critères dans la détermination d'une liste restreinte de composés de façon à limiter les besoins en analyses. Ces critères qui sont utilisés pour tenir compte des moyens physiques disponibles doivent être choisis judicieusement pour que la liste des composés retenus soit pratiquement significative. Ainsi il est important de définir ces critères de sélection en s'appuyant sur des informations disponibles dans la littérature de façon à retenir des composés qui soient pertinents aux objectifs de l'étude. Dans ce contexte, les critères retenus pour dresser la liste des substances considérées dans le présent projet sont les suivants:

- la substance doit être reconnue comme ayant ou étant présumée avoir une certaine toxicité au niveau de l'environnement;
- il doit y avoir évidence que la substance peut être aéroportée;
- la substance doit être indicatrice d'une ou plusieurs sources de pollution;
- la substance doit être un composé organique connu;
- la substance doit être présente en quantité détectable par des techniques d'analyse utilisées de façon courante;
- la substance doit être d'intérêt environnemental et universel.

Au niveau des substances organiques qui sont reconnues pour avoir une certaine toxicité au niveau de l'environnement, il est possible de répertorier des classes de composés qui ont déjà causé des problèmes environnementaux. Parmi ces substances, il est possible d'en identifier un certain nombre qui sont utilisées à grande échelle et qui sont dispersées dans l'environnement. C'est le cas des pesticides et des herbicides organo-chlorés qui sont largement utilisés pour des fins domestiques, pour contrôler la végétation et en agriculture (24,25). De façon similaire, les biphényles polychlorés (BPC) ont été utilisés dans la fabrication d'équipement électrique jusqu'au début des années 80 et une bonne partie de ces équipements est encore en usage (26). Les BPC sont également générés par combustion tout comme les dioxines, les furanes, les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) et autres hydrocarbures chlorés (27). Les HPA ont été étudiés depuis plusieurs années spécialement par des équipes américaines et scandinaves (28-35). Ces composés sont souvent mutagéniques et quelques uns sont cancérigènes. Les HPA sont générés par le chauffage domestique, la combustion du pétrole, les raffineries, les fonderies, les incinérateurs et autres procédés de combustion (36) et se retrouvent dans l'atmosphère où ils peuvent être transformés en composés nitro-aromatiques par des procédés photolytiques (28-35). Les composés nitro-aromatiques sont potentiellement plus toxiques que les composés initiaux (37). Il existe d'autres composés toxiques comme le benzène, les xylènes et les chlorobenzènes qui sont produits en quantité appréciable par la combustion incomplète. Le benzène, le toluène et les xylènes sont également d'excellents indicateurs de la pollution automobile (38). En ce qui a trait à la pollution industrielle, il existe des substances comme les phtalates, les phénols et les crésols qui peuvent servir d'indicateurs de ce type de pollution (17,39-44). Ainsi, il existe un ensemble de familles de composés organiques toxiques, dont plusieurs sont relativement volatils, qui peuvent dans un premier temps être utilisées pour mesurer les différents apports atmosphériques à la composition chimique du fleuve Saint-Laurent.

Les familles de composés énumérées n'ont pas seulement la réputation d'être toxiques dans l'environnement, mais elles respectent également la plupart des autres critères qui ont été retenus pour la sélection des composés. En effet, les substances énumérées sont bien connues, d'intérêt et d'utilisation universel et elles représentent des substances indicatrices de sources spécifiques de pollution. Sur le plan analytique, la plupart des substances mentionnées peuvent s'analyser par des techniques courantes et sur une base routinière sauf possiblement pour les dioxines et les furanes qui nécessitent des techniques plus avancées telles que la chromatographie en phase vapeur couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (GC/MS) (45). Plusieurs parmi les

substances mentionnées sont présentes en quantités mesurables dans le fleuve Saint-Laurent (1,2,9,10) et il devrait être possible en effectuant des prélèvements adéquats de mettre en évidence la présence de ces substances dans des échantillons d'air ou de précipitations et ainsi de démontrer quantitativement l'apport atmosphérique.

Parmi les critères énumérés pour dresser la liste des substances qui devraient retenir notre attention dans l'évaluation de l'apport atmosphérique à la contamination du fleuve, l'un des critères importants est la présence d'évidences que ces substances sont aéroportées. A ce niveau, en plus de la volatilité et de l'adsorption sur des particules, qui sont des indices de la présence probable dans l'atmosphère, il est possible de s'appuyer sur la littérature pour vérifier les substances, parmi les candidats énumérés, qui ont déjà été mesurées dans l'atmosphère. Les informations contenues dans la littérature sur les substances qui sont aéroportées sont décrites ci-bas pour les classes de composés qui rencontrent les autres critères de sélection.

Pesticides

Les pesticides au sens large sont des formulations de composés chimiques destinés au contrôle de la végétation, d'insectes ou de parasites. Ces substances au Canada comme ailleurs dans le monde sont utilisées à des fins agricoles, forestières et domestiques. Reconnues comme élément essentiel et bénéfique pour la production agricole, ces substances peuvent représenter une menace sérieuse pour l'environnement. Les pesticides organiques de synthèse sont apparus sur le marché il y a plus de cinquante années et le DDT a été l'un des composés les plus répandus. Par exemple, le DDT ou l'un de ses métabolites le DDE (13) a été mesuré dans l'atmosphère au dessus de l'Hémisphère Nord ainsi que dans le nord de l'Océan Pacifique (39). D'autres études de surveillance effectuées en Suède ont démontré que le DDT et le DDE étaient transportés du continent européen dans ce pays par voie atmosphérique (13). Ces mêmes études ont révélé une dépendance de la température sur les mécanismes de transport indiquant une prépondérance gazeuse des espèces durant les périodes chaudes alors que les composés étaient principalement adsorbés sur des particules durant les périodes plus froides.

Au Canada, l'utilisation des pesticides a connu une augmentation spectaculaire entre 1975 et 1979 où les ventes sont passées de 163 à 350 millions de dollars (46). Au Québec plus particulièrement, les ventes en pesticides ont atteint 1 700 000 kg en 1982 (47) étant réparties en quelques 450 produits commerciaux. L'emploi inconsidéré de pesticides peut

avoir de graves répercussions à long terme comme des effets pathogènes sur l'homme et les animaux et la destruction des cultures. Même employés avec discernement, ces composés ont de nombreux effets marginaux inévitables. Leur durabilité à laquelle s'ajoute leur tendance à être bioaccumulable produit un effet d'accumulation dans la chaîne alimentaire qui résulte en des effets toxiques sur les êtres vivants (48). Par exemple, même si l'usage du DDT est rigoureusement restreint au Canada (49) on en retrouve encore des niveaux élevés dans les tissus humains (48) et son métabolite le DDE se retrouve dans le lac Ontario. Le DDE résiste notamment au processus de traitement des eaux de Toronto (50). De façon similaire l'endrine qui est un insecticide organo-chloré utilisé dans les Maritimes est relié à l'extermination du poisson à l'Île-du-Prince-Edward et cette substance bioaccumulable peut s'attaquer au foie et au système nerveux central (51).

Ces substances qui rencontrent la plupart des critères retenus sont souvent appliquées par arrosage aérien et se retrouvent dans l'atmosphère où elles peuvent être transportées sur des distances considérables (13). Elles ont fait l'objet de mesures atmosphériques par des techniques analytiques courantes dans plusieurs études et le Tableau I donne des exemples de composés mesurés ainsi que des concentrations représentatives. De façon à représenter différentes situations atmosphériques, ces valeurs sont tirées de deux études, l'une portant sur des villes américaines (52) et l'autre rapportant des mesures effectuées dans l'Océan Pacifique Nord (39). Bien que les concentrations retrouvées dans le Pacifique soient inférieures à celles présentes dans les villes, ces données démontrent bien le caractère universel de ces substances organochlorées ainsi que leur transportabilité dans l'atmosphère.

Il est intéressant de constater que les substances énumérées au Tableau I sont également utilisées au Canada. Même le DDT est encore utilisé pour le contrôle des chauves-souris, des mouches noires et de certains moustiques (24). Certaines de ces substances sont contrôlées par Environnement Ontario et elles représentent des candidats intéressants pour l'évaluation de la contamination du fleuve Saint-Laurent. En effet, certaines régions du Saint-Laurent étant à proximité de l'Ontario, du nord des États-unis et des Maritimes, il est probable que ces substances puissent être transportées à distance et contribuer à la contamination du fleuve.

TABLEAU I
PESTICIDES ORGANOCHLORÉS

Nom commun	Concentrations mesurées		
	A (ng/m ³)	B (ng/m ³)	C (ng/l)
- DDT	201	N.D	N.D
- DDE	22	0.003	<0.02
- 2,4 - D	4	N.D	N.D
- Endrine	59	N.D	N.D
- Heptachlore	11	N.D	N.D
- Hexachlorocyclohexane(α et γ)	3	0.132	1.81
- Dieldrine	30	0.010	<0.02
- Aldrine	8	N.D	N.D
- Toxaphène	1309	N.D	N.D
- Hexachlorobenzène	N.D	0.10	<0.03
- Chlordane(α et γ)	N.D	0.013	<0.02
- Nonachlore ^d	N.D	N.D	N.D
- Epoxyde d'heptachlore ^d	N.D	N.D	N.D
- Méthoxychlore ^d	N.D	N.D	N.D
- Mirex ^d	N.D	N.D	N.D
- Oxychlordane ^d	N.D	N.D	N.D
- Chlorobenzènes(1à5) ^d	N.D	N.D	N.D

N.D: Non détecté

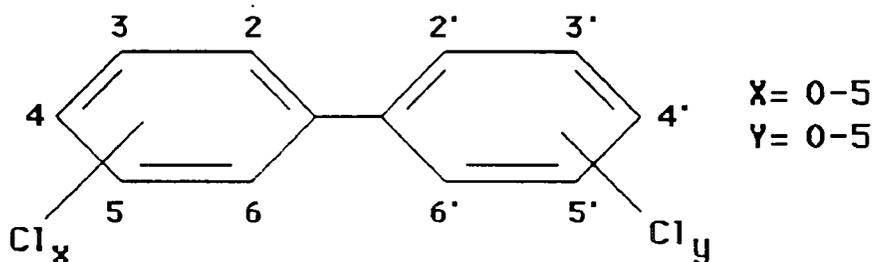
A) moyenne de neuf villes américaines (52)

B,C) atmosphère et environnement marin (39)

d) contrôlées par Environnement Ontario (26)

Biphényles Polychlorés

Les biphényles polychlorés (BPC) dont la structure chimique est donnée ci-bas constituent une famille de composés incluant 209 congénères, contenant entre 1 et 10 atomes de chlore, et ces substances ont été utilisées durant plusieurs décennies dans la fabrication de composantes électriques. Ces derniers ont été importés en raison de 1500 tonnes par année et sont principalement utilisées pour leurs propriétés physiques. Les BPC en plus de posséder d'excellentes propriétés électriques, sont résistants à haute température et possèdent une très grande stabilité thermique et chimique (53). C'est à cause de cette grande stabilité chimique que ces substances créent des problèmes environnementaux et qu'elles sont devenues avec le DDE les agents aromatiques chlorés les plus répandus (54,55) dans l'écosystème. Dans l'environnement, les BPC peuvent subir des réactions radicalaires et nucléophiles par action photolytique (56). Cependant, ces réactions dépendent du nombre de chlores ainsi que de leurs positions sur la molécule. Des travaux ont démontré que les congénères hautement chlorés perdaient des atomes de chlore plus facilement (57,58). Dans la photodégradation d'isomères particuliers, la perte de chlore suit l'ordre ortho > méta > para (59). Ces réactions de dégradation ne sont cependant pas suffisantes pour modifier significativement la présence des BPC dans l'environnement du fait que seulement 5% des congénères légèrement chlorés perdent un atome de chlore par année alors que les congénères qui possèdent plusieurs atomes de chlore en perdent en moyenne un par année (60).



STRUCTURE DES BPC

Ainsi, les BPC sont répandus dans l'environnement et dès 1966 on les retrouvait dans des échantillons de poissons et d'animaux sauvages (61). Étant très solubles dans les hydrocarbures ces substances sont facilement accumulées et stockées dans les lipides. Certains estimés évaluent que les concentrations de BPC dans l'air sont de l'ordre de 1

ng/m³ et qu'elles sont de l'ordre de 1 mg/Kg dans les organismes vivants (62). Ces estimations ne représentent que des valeurs approximatives du fait que ces concentrations varient en fonction des protocoles d'échantillonnage. Par exemple, les concentrations atmosphériques mesurées dans l'atmosphère au dessus de l'océan Pacifique sont de l'ordre de 0.54 ng/m³ alors que dans les précipitations des concentrations de 0.6 ng/L ont été obtenues. Dans ces mêmes échantillons, on a détecté la présence d'une trentaine de congénères différents. Bien que leur usage soit devenu restreint, les BPC sont émis dans l'atmosphère par combustion incomplète ou encore par émanation à partir de stocks entreposés de façon inadéquate. Une fois que les BPC se retrouvent dans l'atmosphère, ils peuvent être transportés sur de grandes distances (39). Une étude sur la présence des BPC dans l'environnement québécois (63) a démontré que les déversements de BPC originaient des grands centres industriels situés en amont de l'Estuaire. Dans une étude sur les moules séchées on a retrouvé des concentrations atteignant 1.7 µg/g démontrant ainsi la contamination généralisée des zones côtières (1).

Les BPC sur le continent Nord-Américain ont été commercialisés principalement par Monsanto sous la forme de mélanges portant le nom générique d'Aroclor. Ces mélanges sont générés par la chloruration du biphenyl et le pourcentage de chloruration est codé dans le nom du produit. Ainsi, la formulation Aroclor 1254 représente un mélange de biphenyls qui a été chloré à 54% par poids. Or, ces mélanges contiennent plusieurs congénères et dépendant de la source d'émission on retrouvera les BPC par groupes. Ainsi, dans l'Aroclor 1254, par exemple, 69 pics chromatographiques sont détectés et 19 congénères sont présents en quantité importante alors que les 50 autres se retrouvent en quantités minimales. Ainsi, les substances dans ces mélanges diffèrent dans leurs propriétés physiques car les isomères incorporant plusieurs atomes de chlore sont moins volatils que ceux comportant peu d'atomes de chlore et certains congénères sont défavorisés lors de la chloruration car les substitutions de chlore dans les positions 2-4-, et 6- ainsi que 3-, 3.5- et 2.3- sont défavorisées (55). Ainsi, il est probable que dans l'atmosphère le transport de certains congénères soient favorisés. Le Tableau II donne une liste des congénères de BPC qui ont été identifiés dans l'atmosphère lors de certaines études (13,64). Dans la plupart des cas, les congénères ont été identifiés spécifiquement mais les auteurs n'ont pas rapporté les concentrations individuelles.

TABLEAU II
BIPHÉNYLS POLYCHLORÉS

Congénères	Isomères
Dichloro	3,3'-DCB^a
Trichloro	2',3,4-TCB^a 2,4',5-TCB^a
Tétrachloro	2,2',5,5'-TCB^a 3,3',4,4'-TCB^a
Pentachloro	2,2',3,4,5' -PCB^b 2,2',3,4',6 -PCB^b 2,2',3,5,6 -PCB^b 2,2',4,5,5' -PCB^a 2,3,3',4',5' -PCB^b 2,3,4',5,6 -PCB^b
Hexachloro	2,2',3,3',4,4' -HCB^b 2,2',3,3',4,6' -HCB^b 2,2',3,4,4',5 -HCB^b 2,2',3,4',5',6 -HCB^b 2,2',3,4,5,5' -HCB^b 2,2',3,5,5',6 -HCB^b 2,2',4,4',5,5' -HCB^b 2,2',4,4',6,6' -HCB^a 2,3,3',4,4',5 -HCB^b 2,3',4,4',5,5' -HCB^b
Heptachloro	2,2',3,3',4,4',5-HCB^b 2,2',3,3',4,5,5'-HCB^b 2,2',3,3',4,5,6'-HCB^b 2,2',3,3',4,6,6'-HCB^b 2,2',3,4,4',5,5'-HCB^b 2,2',3,4,4',5',6-HCB^b 2,2',3,4',5,5',6-HCB^b 2,3,3',4',5,5',6-HCB^b
Octachloro	2,2',3,3',4,4',5,5'-OCB^b 2,2',3,3',4,4',5,6'-OCB^b 2,2',3,3',4,5',6,6'-OCB^b 2,2',3,3',5,5',6,6'-OCB^b
Nonachloro	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NCB^b

a) référence (64)

b) référence (13)

TABLEAU III

**BIPHÉNYLS POLYCHLORÉS PLANAIRES
MONO-ORTHO ET DI-ORTHO-SUBSTITUÉS (114)**

Type ^a	Isomère	Type ^a	Isomère
Tétrachlorobiphényles		Hexachlorobiphényles	
P	3,3',4,4'	M	2,3,3',4,4',5
P	3,4,4',5	D	2,3,3',4,4',6
		D	2,3,4,4',5,6
		M	2,3',4,4',5,5'
		D	2,3',4,4',5',6
		P	3,3',4,4',5,5'
Pentachlorobiphényles		Heptachlorobiphényles	
M	2,3,3',4,4'	D	2,2',3,3',4,4',5
M	2,3,4,4',5	D	2,2',3,4,4',5,5'
M	2,3',4,4',5	M	2,3,3',4,4',5,5'
M	2',3,4,4',5	D	2,3,3',4,4',5,6
P	3,3',4,4',5	D	2,3,3',4,4',5',6
Hexachlorobiphényles		Octachlorobiphényles	
D	2,2',3,3',4,4'	D	2,2',3,3',4,4',5,5'
D	2,2',3,4,4',5	D	2,3,3',4,4',5,5',6
D	2,2',3,4,4',5'		
D	2,2',4,4',5,5'		
M	2,3,3',4,4',5		

a) P: Planaire, M: Mono-ortho, D: Di-ortho

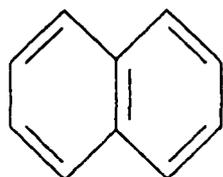
Il est intéressant de constater que les différents congénères ont des activités biologiques ou des toxicités variables ce qui est consistant avec le fait que leurs propriétés physiques sont différentes. Des études ont suggéré que les congénères tels que le 3, 4, 3', 4' TCB et le 3, 4, 5, 3',4' PCB sont plus toxiques que les autres (61). Les BPC substitués dans les deux positions para et en au moins deux positions méta sont plus actifs sur le plan biologique et possèdent une toxicité plus élevée. Ces BPC substitués latéralement qui ne possèdent pas de substituants en position ortho qui empêcheraient la libre rotation autour du lien central C-C sont appelés planaires ou co-planaires. Cependant, les huit BPC mono-ortho substitués et cinq des treize di-ortho-substitués présentent également une toxicité élevée qui est comparable à celle des planaires (66). La toxicité des congénères correspondant à ces composés est comparable à celle du 2, 3, 7, 8, TCDD car ils agissent sur les mêmes sites récepteurs que celle-ci (67).

Ainsi, les BPC représentent des substances qui doivent être retenues pour le présent projet car ils rencontrent toutes les conditions requises et bien qu'il soit souhaitable de tous les mesurer, une attention particulière peut-être portée sur ceux qui sont les plus toxiques. En effet, il est possible de constater que certains des BPC répertoriés dans le Tableau III se retrouvent également dans le Tableau II indiquant que certains de ces composés, comme par exemple le 3, 3', 4, 4' TCB ont déjà été détectés dans l'atmosphère.

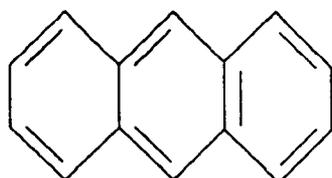
Hydrocarbures Polyaromatiques (HPA).

Les hydrocarbures polyaromatiques (HPA) formés de noyaux aromatiques condensés comme démontré ci-bas pour quelques congénères, sont des substances très répandues dans l'environnement (68). En effet, ces derniers ont été détectés dans une variété d'échantillons environnementaux incluant l'air, l'eau, les sédiments, les sols, la nourriture, les huiles et les goudrons (69). Les HPA existent naturellement dans l'environnement cependant il est possible de discerner à l'aide des congénères spécifiques et de leurs rapports de concentrations les apports naturels des apports industriels (2). Les sources majeures de contamination par les HPA sont reliées aux activités technologiques des sociétés industrialisées. Ils sont générés par chauffage domestique, la combustion du pétrole et de ses sous produits, les raffineries et les fonderies ainsi que les incinérateurs (36). Des études ont démontré que l'air ambiant dans les régions urbaines a une concentration de HPA significativement plus élevée que dans les régions rurales (70-72). Des sources d'émission non-industrielles telles que les feux de forêt ou les feux

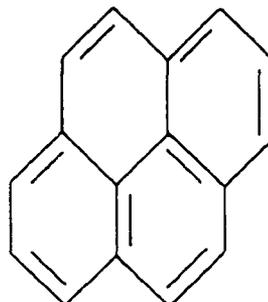
utilisés en agriculture peuvent dans certains cas contribuer de façon significative à la contamination par les HPA (73).



NAPHTALÈNE



ANTHRACÈNE



PYRÈNE

HYDROCARBURES POLYAROMATIQUES (HPA)

Comme pour les pesticides et les BPC, le transport des HPA s'effectue de façon importante à travers l'atmosphère (74). Il a été démontré que des aérosols contenant des HPA ont été transportés du Royaume-Uni vers la Norvège (75). De façon similaire, des études ont démontré que les hautes concentrations de HPA sont retrouvées dans les masses d'air ayant traversé des zones industrialisées ou de haute densité de population. La présence de HPA spécifiques varie en fonction de l'endroit d'échantillonnage. Par exemple, les échantillons prélevés dans des régions urbaines contiennent jusqu'à 30% de naphthalène alors que ce composé n'excède pas 15% dans des régions éloignées de toute civilisation (76).

Très peu de données sont disponibles sur l'émission totale des HPA du fait que ces derniers proviennent de plusieurs sources. En 1976, il a été estimé que dans le monde l'émission annuelle de benzo(a)pyrène (BaP) dans l'atmosphère était de l'ordre de 5000 tonnes (74). Compte tenu que le BaP ne représente qu'un des nombreux HPA, cette quantité est très importante. De plus, les HPA sont des composés chimiques dont la plupart ont des activités biologiques importantes qui en font des substances cancérigènes dont certaines ont des effets mutagéniques et tératogéniques (77). La détermination quantitative des HPA dans l'atmosphère est pour plusieurs raisons une tâche difficile du fait que certains composés se retrouvent en faibles concentrations et que plusieurs sont relativement volatils et instables. Ainsi, les faibles concentrations requièrent l'échantillonnage de

grands volumes d'air de façon à respecter les limites de détection des techniques analytiques mais d'autre part un temps d'échantillonnage court permet de réduire les pertes d'échantillon et la formation d'artefacts. Il est possible, à l'aide du Tableau IV d'évaluer les concentrations atmosphériques en HPA en fonction de différents sites d'échantillonnage. Ces valeurs varient entre des concentrations de l'ordre de 0.02 ng/m^3 dans des endroits isolés près de la Méditerranée jusqu'à des valeurs de 286 ng/m^3 dans des régions industrialisées de la Norvège. Dans le cas des valeurs norvégiennes, les auteurs attribuent les hautes concentrations de HPA à la proximité d'aluminuries près des sites d'échantillonnage.

Contrairement aux BPC, les HPA peuvent être modifiés dans l'atmosphère par des réactions d'oxydation en phase vapeur ou à la surface de particules (37). Les HPA peuvent réagir avec l'ozone et les oxydes d'azote pour conduire à des composés comme les nitro-HPA (78). Les mécanismes impliqués dans l'atmosphère sont complexes et certains procédés peuvent être reproduits en laboratoire. La pentoxide d'azote (N_2O_5) est l'un des composés qui réagit avec les HPA dans l'atmosphère ce qui conduit à la formation de composés nitros. Ces réactions photolytiques qui modifient la nature chimique des HPA conduisent souvent à la formation de composés ayant des toxicités supérieures aux composés initiaux lorsque testés sur certaines bactéries (79). Il y a également évidences que les nitro-HPA peuvent être émis adsorbés sur des particules lors de certaines combustion (31).

Il existe très peu de données sur la formation dans l'atmosphère des nitro-HPA. Il a été démontré que les 1- et 2-nitronaphtalène ainsi que le 3-nitrobiphényl sont suffisamment volatils pour être retrouvés sous forme gazeuse. De plus, les nitro-arènes à deux cycles sont plus abondants dans l'air ambiant que les HPA à quatre ou cinq cycles tels que le fluoranthène, le B(a)P ou le B(e)P (37). Bien qu'il existe peu de données sur ces substances certaines ont été détectées dans l'atmosphère et les données du Tableau V indiquent que leur concentration est de l'ordre de 0.03 ng/m^3 . Ces concentrations seront fortement dépendantes de la volatilité de ces composés.

TABLEAU IV
HYDROCARBURES POLYAROMATIQUES DANS L'AIR

Congénère	Concentrations mesurées (ng/m ³)				
	C ₁	C ₂ ^a	C ₂	C ₃	C ₃ ^a (ug/g)
- Benzo(a)Pyrène	6.1	0.02	N.D	90	60
- Chrysène	29.6	0.08	0.02	260	180
- Pyrène	64.0	0.23	0.41	780	540
- Fluoranthène	111.4	0.43	0.55	250	180
- Phénanthrène	286.0	N.D	3.41	N.D	N.D
- Naphtalène	11.3	N.D	23.95	N.D	N.D
- Acénaphène	32.5	N.D	N.D	N.D	N.D
- Fluorène	59.3	N.D	2.36	N.D	N.D
- Benzo(e)Pyrène	N.D	0.19	0.03	N.D	N.D
- Benz(a)Anthracène	N.D	0.05	0.23	270	190
- Benzo(ghi)Pérylène	0.08	0.22	N.D	250	180
- Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	N.D	0.08	N.D	50	40
- Anthracène	N.D	0.05	0.18	N.D	N.D
- Benzo(b)Fluoranthène	N.D	0.09	0.01	110	70
- Benzo(k)Fluoranthène	N.D	0.03	N.D	40	30
- Dibenzo(ah)Anthracène	N.D	0.03	N.D	140	100
- Coronène	N.D	0.08	N.D	N.D	N.D

a) associées à des particules
 C₁) tiré de référence (112)
 C₂) tiré de référence (28)
 C₃) tiré de référence (113)

TABLEAU V

HYDROCARBURES NITRO-AROMATIQUES DANS L'AIR

Congénère	Concentration mesurée(ng/m ³)(31)
- nitro-9 Anthracène	0.03
- nitro-10 Benz(a)Anthracène	0.01
- nitro-1 Naphtalène	D
- nitro-2 Naphtalène	D
- nitro-6 Benzo(a)Pyrène	D
- dinitro-9,10 Anthracène	D
- nitro-1 Pyrène	0.01
- nitro-2 Pyrène	D
- dinitro-1,5 Naphtalène	D
- nitro-2 Fluoranthène	D
- nitro-3 Fluoranthène	D
- nitro-8 Fluoranthène	D

D: Détecté

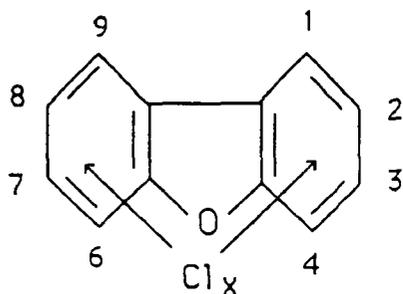
Certaines études ont été effectuées sur la présence des HPA dans le fleuve Saint-Laurent et celles-ci ont démontré que les concentrations de HPA dans la moule bleu séchée pouvaient atteindre 51 ng/g (1). Il est fort probable que l'apport atmosphérique soit responsable d'une bonne partie de cette pollution surtout si l'on considère qu'il y a, au Québec, plusieurs alumineries sur les rives du fleuve et que selon les données norvégiennes celles-ci peuvent produire des concentrations atmosphériques importantes en HPA.

En ce qui a trait aux nitro-HPA, il existe à notre connaissance aucune étude qui a été faite au Québec pour démontrer leur présence dans l'atmosphère ou les eaux du fleuve Saint-Laurent. Du fait que leur existence est fortement reliée à la présence de HPA, il est probable que ces substances soient détectables dans l'atmosphère locale. Ainsi, les HPA analysables par des techniques chromatographiques sont une troisième classe de composés qui devrait être considérée lors de l'évolution de l'apport atmosphérique à la composition chimique du fleuve Saint-Laurent. En ce qui a trait aux nitro-HPA, il serait intéressant de connaître leur répartition dans l'atmosphère locale car il n'y a eu aucune étude d'effectuée mais du fait que leur présence est liée à celle des HPA, il n'est pas évident dans un premier temps que ces données apporteraient plus d'information sur la pollution par apport atmosphérique compte tenu que leur analyse est assez complexe sur le plan expérimental. Par contre, lors du projet, il serait peut-être souhaitable de vérifier si un ou deux nitro-HPA qui s'analysent plus facilement ne pourraient pas être détectés.

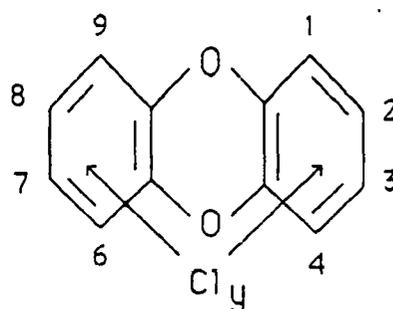
Dioxines et Furanés

Les dibenzo-p-dioxines (PCDD) et les dibenzo-p-furanés (PCDF) polychlorés dont les structures chimiques sont données ci-bas, ont été le sujet d'intérêt dans les sciences biomédicales et environnementales à cause de leurs effets toxiques prononcés chez les animaux de laboratoire (80). Comme chez les BPC et les HPA, la toxicité varie selon le congénère, étant en général plus grande pour les congénères possédant un nombre d'atomes de chlore intermédiaire (TCDD). Ces dioxines et furanes qui sont des substances chimiques hautement stables ont été identifiées comme sous-produits formés durant la fabrication de quelques pesticides chlorés (81,82). Elles sont aussi formées dans les incinérateurs municipaux (83) et comme sous produits résultant la plupart du temps du traitement de chlorobenzènes à haute température et pression sous conditions alcalines (84). On retrouve également des dioxines et furanes dans quelques mélanges commerciaux de BPC tels que les Aroclor, Clophen et Phenoclor (85). En général, les dioxines et les

furanes représentent un plus grand danger biologique que les composés qu'ils contaminent à cause de la toxicité élevée de certains congénères (86). Les polychlorodibenzodioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF) sont des substances aromatiques tricycliques qui possèdent des propriétés chimiques très similaires (85) et le nombre de congénères dans chacune des classes est le 75 et 135 respectivement.



DIBENZOFURANES



DIBENZODIOXINES

Comme mentionné, ces classes de substances possèdent un grand nombre de congénères dont la toxicité est variable. Cependant, la toxicité élevée de certains congénères justifie la nécessité de contrôler l'émission de ces substances. Parmi les dioxines, le 2,3,7,8-TCDD est considéré comme une des toxines les plus dangereuses fabriquées par l'être humain (84). Des études de LD₅₀ effectuées sur plusieurs animaux de laboratoire ont démontré que celles-ci pouvaient être inférieure à 1µg/Kg chez le rat. Ainsi, ces résultats ont été à la base du contrôle des PCDD et des PCDF dans plusieurs milieux et à de très faibles niveaux de concentrations (< pg).

En plus d'être présentes dans les composés qu'elles contaminent, les PCDD et PCDF peuvent être générées directement. Les incinérateurs sont des sources d'émission de ces substances et les dioxines sont également produites lors du blanchiment au chlore utilisé au Québec dans l'industrie des pâtes et papiers. L'émission par les industries de pâtes et papiers s'effectue cependant directement dans le fleuve Saint-Laurent ou ses affluents. Les PCDD et PCDF se retrouvent dans l'atmosphère par évaporation et également par émission des incinérateurs. Dans l'atmosphère, ces substances qui ont des propriétés voisines aux BPC peuvent être transportées sur de grandes distances et ont été étudiées par plusieurs chercheurs. Dans une des études on a échantillonné des particules émises par les incinérateurs, les PCDD et PCDF ont été détectés par groupe de congénères mais les isomères spécifiques n'ont pas été quantifiés individuellement (87).

TABLEAU VI

DIBENZODIOXINES ET DIBENZOFURANES POLYCHLORÉS

Congénère	Concentration mesurée (fg/m ³) (87)
T=14 °C	
- tétrachloro dibenzofurane	54
- pentachloro dibenzofurane	5
- hexachloro dibenzofurane	4
- heptachloro dibenzofurane	7
- octachloro dibenzofurane	5
- tétrachloro dibenzodioxine	15
- pentachloro dibenzodioxine	18
- hexachloro dibenzodioxine	5
- heptachloro dibenzodioxine	44
- octachloro dibenzodioxine	2 9 0
T=25 °C	
- tétrachloro dibenzofurane	1 2 0
- pentachloro dibenzofurane	11
- hexachloro dibenzofurane	23
- heptachloro dibenzofurane	8
- octachloro dibenzofurane	33
- tétrachloro dibenzodioxine	91
- pentachloro dibenzodioxine	73
- hexachloro dibenzodioxine	16
- heptachloro dibenzodioxine	55
- octachloro dibenzodioxine	2 0 0

Les résultats de l'étude ont démontré que l'émission des PCDD et PCDF associés à des particules diminuait avec l'élévation de la température. En effet, les émissions de PCDD et PCDF diminuaient d'un facteur de 1000 quand la température de combustion passait de 200°C à 470°C.

Des résultats types d'analyses atmosphériques effectuées en milieu urbain sont présentes au Tableau VI. L'examen des résultats indique que les concentrations des différents congénères des PCDD et PCDF peuvent atteindre quelques centaines de femtogrammes (15-290)fg par mètre cube. La comparaison des données obtenues à 14°C et 25°C indique que les concentrations des congénères sont influencées par la température. A température plus élevée, on remarque une augmentation importante des concentrations principalement pour les isomères contenant peu d'atomes de chlore. Les résultats d'autres travaux ont démontré que les PCDD et PCDF pouvaient atteindre des concentrations jusqu'à mille fois plus élevées dans les précipitations (88).

Dans le contexte du présent projet, il serait intéressant d'incorporer ces deux classes de famille dans la liste des substances à contrôler. En effet, il existe pas ou très peu de travaux publiés sur les taux de ces substances dans l'atmosphère québécois ou même dans les différentes parties du fleuve Saint-Laurent. Les PCDD et PCDF rencontrent presque tous les critères retenus dans la sélection des substances à contrôler sauf celui d'être analysables par des techniques analytiques courantes. En effet, du fait que ces substances se retrouvent à de très bas niveaux (femtogram-picogram) dans la plupart des échantillons et que les BPC et certains pesticides interfèrent dans leur analyse chromatographique, il faut avoir recours à des techniques d'analyse hautement spécifiques telles que la GC/MS à haute résolution ou la MS/MS. Ainsi, à cause du temps requis pour ces analyses et de l'instrumentation spécialisé nécessaire, les coûts associés à la mesure et à la quantification de ces substances sont plus élevés. Dans le présent contexte, on peut considérer que la présence de ces substances sur la liste est souhaitable et que leur analyse pourrait être effectuée dans le contexte où un projet parallèle requièrerait également l'analyse de ces substances.

Autres Polluants

Il existe en plus des familles de composés inventoriées jusqu'ici (pesticides, BPC, HPA, PCDD et PCDF) un ensemble de composés appartenant à diverses familles chimiques qui

TABLEAU VII
AUTRES SUBSTANCES ORGANIQUES D'INTÉRÊT

Phtalates	Concentration mesurée(ng/m ³)
- diéthylphtalate	1.4 ^a
- dibutylphtalate	0.09 ^a
- dihexylphtalate	N.D ^b
- dioctylphtalate	0.3 ^a
- dibutylbenzylphtalate	N.D ^b
- diéthyl-2 phtalate	1.4 ^b

<u>Aromatiques</u>	<u>Concentration mesurée(ug/m³)</u>
- benzène	N.D ^b
- toluène	3.8 ^b
- xylènes (m, o et p)	1.4 ^b

Phénols^c

- phénol	- o-chlorophénol
- diméthyl-2,4phénol	- dichloro-2,4phénol
- p-nitrophénol	- trichloro-2,4,6phénol
- o-nitrophénol	- pentachlorophénol
- dinitro-2,4phénol	- chloro-4-méthyl-3phénol
- méthyl-2-dinitro-2,6phénol	

a) référence (17)

b) référence (39)

c) référence (40)

peuvent être intéressants dans le cadre de la présente étude. Ces composés possèdent des toxicités variables et sont des indicateurs d'émissions polluantes à partir de secteurs industrialisés ou de grands centres urbains. Ces substances sont intéressantes du fait qu'elles sont aéroportées et qu'elles représentent un ensemble d'activités urbaines ou industrielles reliées à un grand nombre de sources d'émissions plus ou moins spécifiques mais représentatives d'un ensemble difficilement caractérisable. On peut citer parmi ces substances les phtalates, le benzène, le toluène, les xylènes, et différentes catégories de phénols considérés comme polluants prioritaires par l'Environmental Protection Agency (USEPA). L'ensemble de ces substances incluant les différentes catégories de phénols sont répertoriées au Tableau VII.

Parmi ces substances d'intérêt, les phtalates représentent tout un secteur d'activités reliées à l'industrie des plastifiants. Les phtalates sont reconnus être transportés dans l'atmosphère (39) et sont considérés comme un danger pour certains organismes marins. Des études ont démontré la présence de ces substances au-dessus du Golfe du Mexique et de l'Atlantique Nord (3,7). Les concentrations mesurées dans l'atmosphère au-dessus du Golfe du Mexique et de l'Atlantique Nord varient entre 0.09 et 1.4 ng/m³ pour le dibutyl- et le di-butylbenzyl phtalate alors que les concentrations dans les eaux atteignent des valeurs entre 70-90 ng/L. Il peut exister plusieurs chemins par lesquels les phtalates envahissent l'environnement marin, mais le transport aérien en est sûrement un tel que démontré par des études faites par des équipes suédoise.

Pour les substances apparaissant au Tableau VII, le benzène, le toluène et les xylènes sont d'autres substances possédant une gamme de toxicités variables et comme ces substances sont très volatiles, elles se retrouvent dans l'atmosphère où elles peuvent être transportées. Ces substances sont donc d'excellents indicateurs de la pollution causée par les automobiles et autres véhicules de transport (38). Des concentrations non négligeables de ces substances ont été détectées dans l'atmosphère et dans les précipitations (17). Ces concentrations sont de l'ordre de quelques µg/m³ pour l'air. Ainsi, dans le contexte du présent projet, ces substances pourraient servir d'indicateurs du type de pollution qu'elles représentent et elles devraient contribuer à la pollution du fleuve à cause de leur volatilité et de leur présence dans l'atmosphère. Ces substances rencontrent les critères fixés et doivent être retenues sur la liste des indicateurs de pollution du fleuve par apport atmosphérique.

Une troisième catégorie de substances qui mérite d'être considérée renferme différents types de phénols. Ces substances phénoliques représentent des composés qui peuvent être utilisés pour évaluer la contribution d'un ensemble de procédés à caractère industriel qui peuvent émettre des substances dans l'atmosphère. Parmi les phénols répertoriés dont plusieurs sont considérés comme polluants prioritaires par l'EPA, on retrouve trois types de phénols qui sont les phénols, les chlorophénols et les nitrophénols. Les phénols se retrouvent dans les huiles non raffinées, sont produits par certaines réactions photochimiques du benzène dans l'atmosphère, par les automobiles (41), ainsi que par certains procédés utilisés dans l'industrie des pâtes et papiers, par la chlorination des eaux et par la gazéification du charbon (42). A cause de leur solubilité assez élevée en milieu aqueux, les phénols sont facilement entraînés par la précipitation et ils peuvent atteindre des concentrations de quelques ng/L dans les pluies. Ainsi, les composés qui ont été énumérés semblent avoir un excellent potentiel d'indicateurs plus ou moins spécifiques de la contribution industrielle ou urbaine à la contamination atmosphérique et de fait devraient se retrouver dans l'atmosphère au-dessus du fleuve Saint-Laurent. Ces substances rencontrent toutes les conditions pour être retenues et complètent bien la liste que nous avons déterminée auparavant.

L'ensemble des substances qui ont été décrites et retenues dans la détermination d'une liste de substances d'intérêt dans la contamination du fleuve Saint-Laurent pour apport atmosphérique, représente un éventail intéressant d'indicateurs de pollution. La plupart des substances de la liste sont reconnues comme toxiques, sont d'intérêt universel et représentent des polluants importants au niveau de l'environnement. Ces substances présentent l'avantage d'être indicatrices de différents types d'émissions à partir de centres urbains et industriels et sont toutes reconnues être aéroportées. Les différentes régions au-dessus du fleuve Saint-Laurent étant en contact avec l'Ontario, le Nord-Est des Etats-Unis et les Maritimes, ces substances devraient pouvoir permettre d'identifier la plupart des sources contribuant à la contamination du fleuve par apport atmosphérique. De plus, toutes les substances retenues sont bien connues chimiquement et la plupart peuvent être déterminées par des méthodes courantes d'analyse.

4.0 PROCÉDURE D'ÉCHANTILLONNAGE

Dans le but d'évaluer quantitativement l'apport atmosphérique à la contamination du fleuve Saint-Laurent, il est essentiel non seulement que les sites d'échantillonnage soient représentatifs, mais également que les échantillons prélevés caractérisent bien toutes les voies d'entrée dans le milieu aquatique. Comme nous l'avons vu précédemment, les polluants d'intérêt se retrouveront dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou associés à des particules ou à des aérosols. Le partage entre la quantité de composé en phase vapeur et associé à des particules dépendra de la tension de vapeur des composés, de la densité de particules dans l'atmosphère ainsi que de la température ambiante.

Il est possible d'identifier tous les mécanismes qui contribuent au passage des composés de l'atmosphère au milieu aqueux. Pour les substances en phase vapeur dans l'atmosphère, il s'établira un équilibre entre la concentration atmosphérique locale et le milieu aqueux et celui-ci sera régi par la loi d'Henry sur les solutions diluées. Ainsi, dépendant de la solubilité de ces substances en milieu aqueux et de leur tension de vapeur, une quantité plus ou moins importante de substance passera d'un milieu à l'autre. Il devient ainsi important de bien caractériser le mélange gazeux à la surface. Un deuxième mécanisme par lequel les substances peuvent passer de l'atmosphère vers le milieu aqueux est par le dépôt sec des particules de l'atmosphère. L'importance de ce mécanisme dépendra du type de particules, de la nature des polluants et de leur quantité en surface des particules et ce phénomène sera relié à la vitesse de sédimentation. Dans ce contexte, il faudra pouvoir caractériser la densité des particules dans l'atmosphère ainsi que les polluants qui puissent y être associés. Un troisième mécanisme qui est responsable du passage des contaminants de l'atmosphère au milieu aqueux est le drainage atmosphérique causé par les précipitations. En effet, les précipitations entraîneront les substances à l'état vapeur ainsi que celles associées aux particules (17) et ce drainage total W peut dans certains cas être exprimé en fonction du drainage gazeux W_g et du drainage particulaire W_p .

$$W = W_g (1 - \varphi) + W_p \varphi$$

Dans cette équation, le drainage W_g est le rapport de partition de la substance gazeuse entre l'eau et l'air et ce rapport est fixé par la loi d'Henry, W_p est le rapport des particules en solution sur les particules dans l'air et φ représente la proportion de la substance associée aux particules. Il est donc évident que les substances hydrosolubles

seront considérablement drainées par les précipitations alors que la quantité de particules qui seront entraînées dépendra des conditions atmosphériques de l'orage. Ainsi, pour que la procédure d'échantillonnage soit représentative, il sera obligatoire d'échantillonner les précipitations qui représentent une voie d'entrée importante pour certaines substances. Sur le plan expérimental, cela implique essentiellement de prélever au moins deux types d'échantillons qui seront de l'air et des précipitations. Dans les deux types d'échantillons, les particules seront séparées de la phase gazeuse et la phase liquide et analysées séparément.

Échantillonneur d'Air

A cause de l'importance croissante de caractériser les polluants organiques dans l'air de plus en plus d'efforts sont investis dans les méthodes de prélèvement d'échantillons atmosphériques. Du fait que la distribution et l'évolution des polluants dans l'atmosphère sont encore mal connues et que les procédés de drainage atmosphérique dépendent de l'état physique des polluants dans l'atmosphère, il est important qu'un système de prélèvement puisse échantillonner à la fois la vapeur et les particules. Ceci est d'autant plus important dans le cas des substances discutées précédemment car les tensions de vapeur de plusieurs d'entre elles seront intermédiaires et ces substances seront distribuées entre la phase gazeuse et les particules dans l'air.

Plusieurs approches ont été proposées pour effectuer l'échantillonnage de substances organiques dans l'air (19-21,89). Parmi ces méthodes certaines utilisent des réservoirs de gaz, d'autres des méthodes cryogéniques de condensation des substances organiques et une troisième catégorie fait appel à l'adsorption des substances organiques sur une phase solide comme le charbon activé, la résine XAD ou Sep-pak (C₁₈), du Teenax ou encore de la mousse de polyuréthane (20,41,64,90-96). Les techniques utilisant des adsorbants solides sont les plus utilisées car elles sont d'application générale en plus de permettre une préconcentration de l'échantillon. Dans les techniques utilisant des adsorbants, l'efficacité de collection dépend de la volatilité de la substance organique échantillonnée, du volume d'air total aspiré à travers le lit d'adsorbant et de la nature de l'adsorbant. Dans le cas qui nous intéresse, on doit avoir la possibilité d'échantillonner de grands volumes pour tenir compte du fait que certaines substances peuvent être présentes à de très faibles concentrations et on doit pouvoir collecter des quantités de composés compatibles avec les limites de détection des appareils d'analyse utilisés.

Parmi les différents adsorbants utilisés, la mousse de polyuréthane se distingue des autres car elle permet facilement le passage de grands volumes d'air. Cette mousse, à cause de sa structure ouverte possède une faible densité (0.022 g/cm^3). Lors de l'utilisation de cette mousse, la capacité d'adsorption varie en fonction de la volatilité des composés à échantillonner. La mousse retient plus facilement les composés ayant de faibles tensions de vapeur et le plus grand volume d'air à être prélevé doit être établie en fonction du composé le moins retenu. L'utilisation de la mousse, permettant d'échantillonner rapidement de grands volumes d'air, offre la possibilité de relier directement les résultats analytiques obtenus aux observations météorologiques. La mousse de polyuréthane a été utilisée de façon extensive pour échantillonner les pesticides (92,96), les HPA (95,97), les PCB (64,94,97) les substances organochlorées comme l'hexachlorobenzène (94, 97) et autres substances organiques comme les phtalates et les alcanes (104) dans l'air. Plusieurs substances très volatiles comme l'hexachlorobenzène et certains isomères volatiles des BPC sont moins adsorbés par la mousse (94,98,99). Des études ont démontré que les différents congénères des BPC éluaient à travers la mousse en fonction de leur volatilité (64).

Lors de l'utilisation de la mousse de polyuréthane, la récupération des composés s'effectue par extraction avec des solvants organiques. Des mélanges de 5% d'éther dans l'hexane (100) ou d'acétone/hexane (60:40) permettent des recouvrements généralement supérieurs à 80% ce qui est suffisant pour la plupart des études dans l'air.

En ce qui a trait aux autres adsorbants solides, ceux-ci possèdent tous, en première approximation, des propriétés similaires mais sont utilisables à faible débit à cause de leur plus grande densité qui résulte en une résistance importante. Parmi ces adsorbants, l'un qui retient l'attention est le Teenax GC [poly (2,6-diphényl-phénylène oxide)] dont la densité spécifique d'environ $20 \text{ m}^2/\text{g}$ (101) permet une grande surface de contact avec les composés. Sauf pour la limitation au niveau du débit qui est plus petit qu'avec la mousse polyuréthane, le Teenax GC possède de grands avantages. En effet, il libère beaucoup moins d'impuretés que la résine macroréticulaire XAD à laquelle on le compare (102) ce qui représente un avantage considérable au niveau de l'analyse de traces. De plus, le Teenax GC offre la capacité d'adsorber les composés hautement volatiles (17) ainsi que les composés faiblement polaires comme le benzène et les xylènes (103). Par exemple, la capacité d'adsorption du Teenax pour l'hexachlorobenzène peut être dix-sept fois plus grande que celle de la mousse de polyuréthane (92). Ainsi, le Teenax sur le plan de l'adsorption possède des propriétés complémentaires à la mousse de polyuréthane. En

plus de ses propriétés d'adsorption, le Teenax possède également des propriétés physiques attrayantes: En effet, cet adsorbant est thermiquement stable et peut supporter des températures de l'ordre de 350°C sans saignement significatif (93). Cette propriété du Teenax permet entre autre d'effectuer la désorption thermique des composés, ce qui permet une haute sensibilité, une bonne précision et rend cet adsorbant compatible avec la chromatographie gazeuse capillaire. Un autre avantage qu'offre le Teenax sur le plan d'échantillonnage est que cette résine possède une très basse rétention pour l'eau. Cette propriété est importante principalement pour l'échantillonnage atmosphérique car les propriétés d'adsorption de la résine sont constantes pour des taux d'humidité entre 40-90% (93).

Ainsi, la résine Teenax offre des avantages certains au niveau des prélèvements atmosphériques. Cette résine offre les mêmes performances d'adsorption que la mousse de polyuréthane pour les composés de faible volatilité, mais ses caractéristiques d'adsorption pour les substances plus volatiles et moins polaires sont nettement supérieures. Bien que cette résine limite le débit d'échantillonnage, elle est relativement universelle et a été employée pour le prélèvement de plusieurs substances organiques volatiles dans l'air. En plus d'être recommandé par le USEPA (100,104), le Teenax a été utilisé pour les HPA (104), les BPC (91), les pesticides (91,92) et d'autres composés organiques volatils (17,93) ce qui en fait un adsorbant solide de choix pour les études impliquant un large éventail de substances comme l'étude sur l'apport atmosphérique dans la contamination du fleuve Saint-Laurent.

Lors de l'échantillonnage de substances organiques dans l'air en utilisant des adsorbants solides, plusieurs paramètres peuvent avoir une influence sur l'efficacité de trappage et la reproductibilité des résultats. La percée d'un analyte à travers un adsorbant est fonction de la température ambiante, des volumes d'échantillonnage, de la quantité d'adsorbant, du type d'adsorbant, de l'affinité de l'analyte pour l'adsorbant et de la dimension de la trappe (104). De façon à vérifier l'efficacité du piégage, il est coutumier de placer plusieurs cartouches d'adsorbant en série. Ainsi, la percée de composés à travers la première cartouche sera démontrée par la quantité de substances retenue sur la deuxième. Utilisant cette approche, il a été démontré en assumant 7,5 plateaux théoriques par cartouche de mousse de polyuréthane (95), que pour obtenir une efficacité de piégage de 99% avec deux cartouches, la première devait retenir au moins 75% de l'analyte (104). Ainsi, pour obtenir un piégage quantitatif, la deuxième cartouche doit recueillir moins de 25% de la substance. Dans ces conditions, il a été démontré que des composés ayant des volatilités

comparables ou inférieures au dibenzofurane sont quantitativement piégées par la mousse de polyuréthane. Dans les mêmes conditions, les composés plus volatils que l'acénaphène ne peuvent être captés quantitativement. Evidemment, la température à laquelle s'effectue l'échantillonnage aura une influence sur ces résultats. En effet, une augmentation de température aura pour effet d'augmenter la tension de vapeur des composés et ainsi de favoriser la percée dans les cartouches d'adsorbant. Par exemple, la tension de vapeur d'un composé comme le fluorène est augmenté d'un facteur 3.6 quand la température passe de 10^o à 20^oC (106). Ainsi, le système d'échantillonnage doit être conçu en fonction de la température d'échantillonnage si les résultats doivent être quantitatifs et reproductibles. De façon similaire, la capacité d'adsorption variera en fonction du volume d'échantillonnage. Le nombre de plateaux théoriques de la mousse de polyuréthane varie en fonction du rapport volume échantillonné/volume de percée et il est possible de calculer le volume maximum à être échantillonné en fonction du degré d'efficacité voulu. Par exemple, des cartouches de mousse de 7.5 cm d'épaisseur ayant 7.5 plateaux théoriques, le volume d'échantillonnage ne doit dépasser 62% du volume de percée pour que l'efficacité de collection de la première cartouche soit supérieure à 95%. Ainsi, ces différents facteurs doivent être considérés lors de l'utilisation des adsorbants solides.

Tel que mentionné précédemment, les composés de faible volatilité existeront sous forme vapeur et associés à des particules dans l'atmosphère. De façon à séparer les particules du gaz, les échantillonneurs utilisant des cartouches d'adsorbant se servent généralement de filtres de particules à l'entrée. Les filtres en fibres de verre sont très efficaces pour la collection des particules en permettant de grands débits d'échantillonnage. Avec ces filtres, la distribution des polluants entre le filtre et les cartouches de résine ou de mousse de polyuréthane varie considérablement (76). Il a été démontré que l'habileté des filtres à retenir les polluants de l'air est influencée par la concentration et la composition des polluants dans l'air ainsi que les paramètres d'échantillonnage tels que la chute de pression après le filtre et la température. L'efficacité des filtres augmente avec l'augmentation du niveau de pollution. Plusieurs études ont été effectuées dans le but d'obtenir de l'information sur la reproductibilité de l'échantillonnage avec un système utilisant des filtres et des cartouches. En utilisant des échantillonneurs côte à côte, il a été démontré que l'efficacité de collection sur les filtres et des cartouches varie considérablement pour les HPA. Par exemple, en moyenne 5 à 6% des HPA sont retenus par le filtre, 65 à 70% par une première cartouche et 25 à 30% par une deuxième cartouche. En insérant une troisième cartouche dans le système, il est possible de démontrer la percée de naphthalène, de biphényles et de traces de phénanthrène, d'anthracène, de fluoranthène et de pyrène dont

les pourcentages varient entre 0.3 et 13% des HPA totaux (76). Ces études ont aussi démontrées que l'utilisation de deux échantillonneurs en parallèle n'est pas nécessaire, puisque les résultats obtenues étaient identiques. Ainsi, lors d'études utilisant ces systèmes pour l'étude de composés spécifiques, comme c'est le cas dans le présent projet, les conditions propices d'échantillonnage doivent être optimisées. Les volumes d'échantillonnage, la quantité d'adsorbant, le débit d'échantillonnage et le nombre de cartouches sont tous les facteurs importants.

Les techniques d'échantillonnage d'air utilisant des filtres et des adsorbants font appel à des montages typiques et un échantillonneur classique est présenté à la Figure 1. Le système utilisé pour effectuer l'échantillonnage à grand volume est constitué d'une enceinte couverte par un capot qui empêche tout type de précipitations ou de dépôts solides de pénétrer dans l'enceinte. Il y a sous le capot un espace permettant à l'air d'entrer et un filtre en fibres de verre est installé dans l'orifice d'entrée de façon à capter les particules contenues dans l'air. Le volume gazeux est ensuite acheminé vers une cartouche contenant l'adsorbant solide. Pour des échantillonnages à grand débit ($> 1\text{L}/\text{min}$) la cartouche contiendra généralement de la mousse de polyuréthane alors que pour de faibles débits ($> 1\text{L}/\text{min}$) on pourra utiliser des cartouches contenant du Teenax ou une autre résine. Ce type d'échantillonneur est généralement muni d'un contrôleur de débit massique et d'un système d'horlogerie qui permettent de mesurer le volume total de gaz échantillonné de façon très précise et ainsi de calculer les concentrations des différentes espèces organiques trappées dans l'adsorbant. Le système comprend également un système de pompage et d'évacuation qui permettent d'aspirer et d'évacuer l'air une fois passé au travers du système. Ce type d'échantillonneur est distribué par la compagnie Siera-Andersen.

De manière à pallier au problème généré par la percée des substances volatiles à travers la mousse de polyuréthane et au problème de débit engendré par l'utilisation de résines du type Teenax, il est possible de modifier un échantillonneur à grand débit de façon à y introduire plusieurs types d'adsorbants en parallèle (104). Un tel échantillonneur est présenté à la Figure 2. Le montage de base est constitué d'un échantillonneur à grand volume dans lequel on introduit un circuit contenant des cartouches de Teenax en parallèle au cartouches de PUF. Le débit est évidemment différent dans chacune des sections de l'appareil et contrôlé par des filtres de différentes porosités. Ainsi, alors que le débit dans la cartouche contenant la mousse de polyuréthane est élevé ($\sim 150\text{L}/\text{min}$), les débits dans les deux circuits en parallèle sont respectivement de $\sim 600\text{ mL}/\text{min}$ et $\sim 40\text{ mL}/\text{min}$ permettant l'utilisation de cartouches de Teenax.

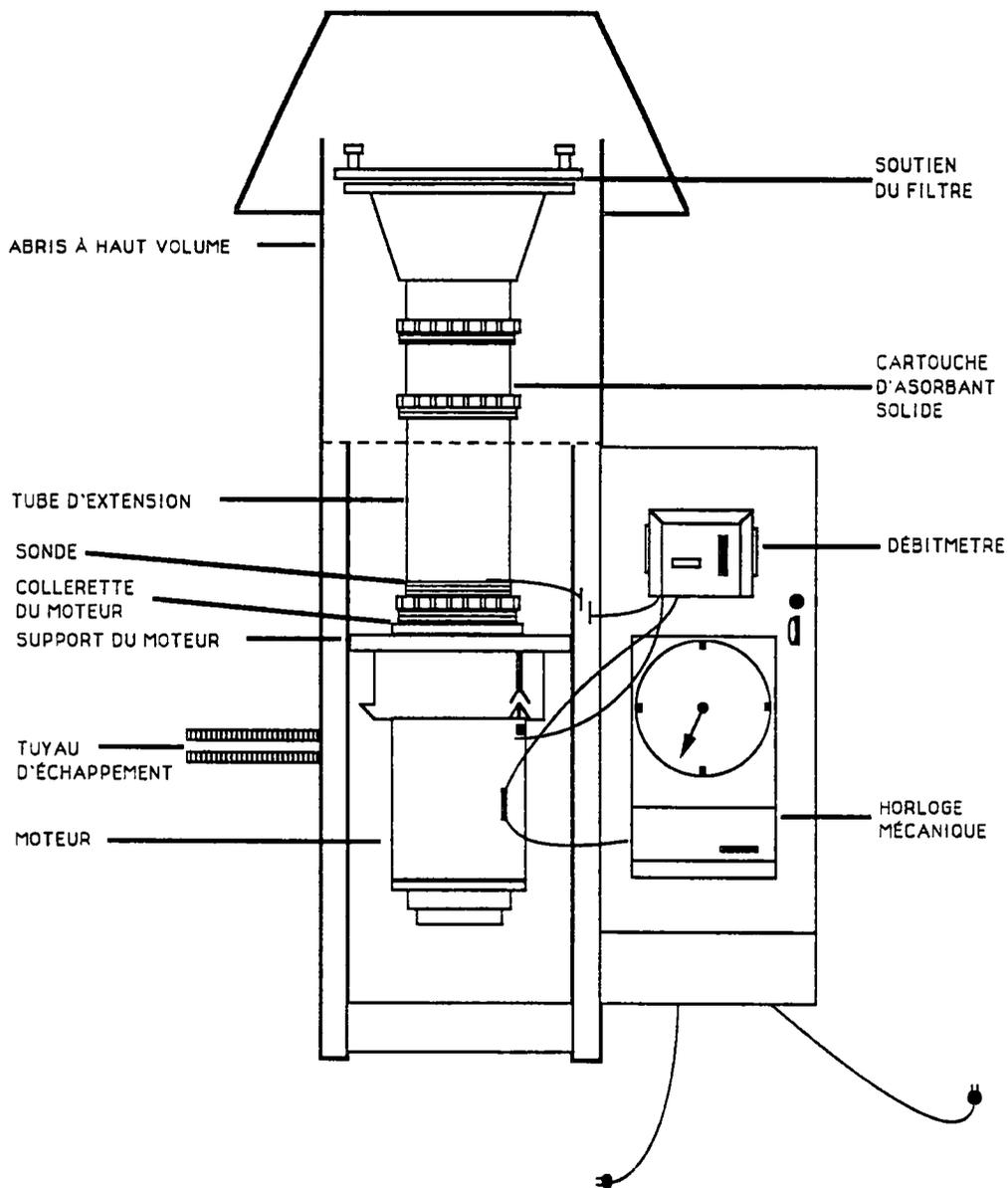


FIGURE 1. Échantillonneur à grand volume pour composés organique volatils

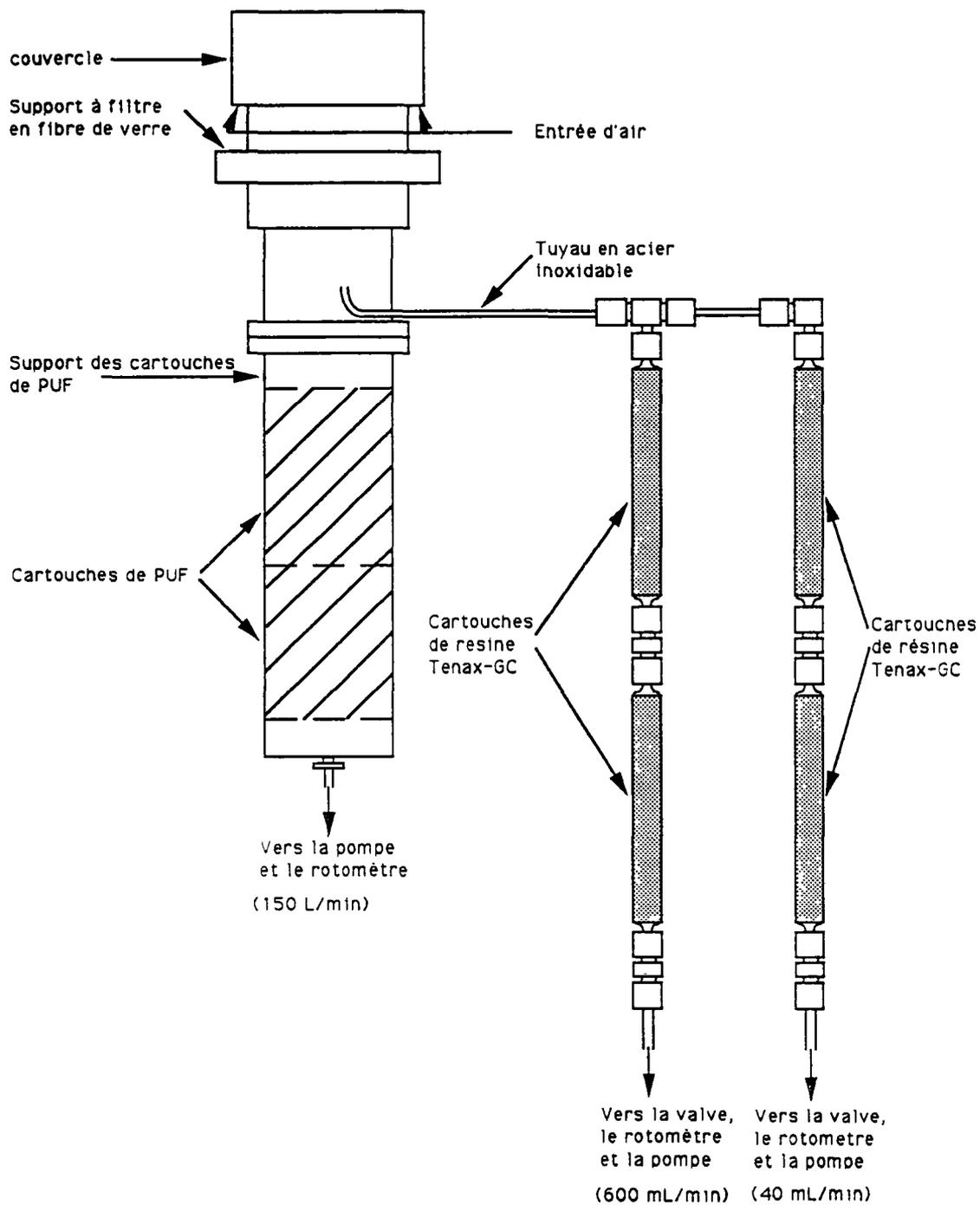


Figure 2. Échantillonneur HI-VOL modifié conçu pour la collection de particules et de composés organique de faibles et de relativement hautes volatilités de source atmosphérique

Ainsi, il devient possible d'échantillonner avec les deux types d'adsorbants et de capter des substances possédant une grande gamme de volatilités. Ce type de modification est très intéressant pour le genre d'étude qui est considérée et dans laquelle il est nécessaire de mesurer des substances dont la volatilité est très variable allant de celle du benzène jusqu'à celle des congénères les plus lourds des BPC et des HPA. Ce type de système permet d'autre part d'effectuer des études comparatives des différents adsorbants dans les mêmes conditions météorologiques ce qui est difficile à effectuer autrement. De plus, du fait que plusieurs circuits d'échantillonnage sont disponibles, il devient possible d'éliminer certains artefacts d'échantillonnage par comparaison des substances identifiées dans les différents circuits. En effet, il est reconnu que certains polluants atmosphériques peuvent dégrader le Teenax et engendrer des artefacts de prélèvement (108).

Échantillonneur de précipitations

En plus des échantillons d'air, il est important de collecter des échantillons de précipitations qui sont importantes dans le drainage des substances organiques toxiques de l'atmosphère. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les précipitations contribuent aux drainages gazeux et particulaire de l'atmosphère et peuvent ainsi contribuer à la contamination du fleuve de façon significative. Il existe plusieurs façons d'échantillonner les précipitations. En effet, il est possible de simplement recueillir l'eau dans des contenants pour extraire celle-ci par la suite (17) ou on peut utiliser des méthodes de préconcentration utilisant des adsorbants solides. Les adsorbants solides tels que le Teenax, les résines XAD, le PVC ont été utilisés pour adsorber des composés comme les chlorobenzènes, les pesticides chlorés, les BPC, les phtalates, les HPA ainsi que d'autres polluants organiques (6,17,103,109). Les polluants peuvent être désorbés des cartouches pour l'analyse en les extrayant à l'aide de solvants organiques tels que l'hexane, l'acétone ou l'éther (103). Des recouvrements de l'ordre de 80% peuvent être obtenus avec ces systèmes.

Le type de collecteur utilisant des cartouches d'adsorbant est présenté à la Figure 3. Le système (MIC TYPE B) est utilisé par Environnement Ontario (26) pour échantillonner les précipitations pour la présence de substances organiques et est adéquat pour le type d'échantillonnage considéré. L'enceinte contenant l'échantillonneur est muni d'un entonnoir recouvert d'un couvercle. L'entonnoir peut être chauffé en hiver et le couvercle est actionné par un moteur qui est commandé par un détecteur de précipitations.

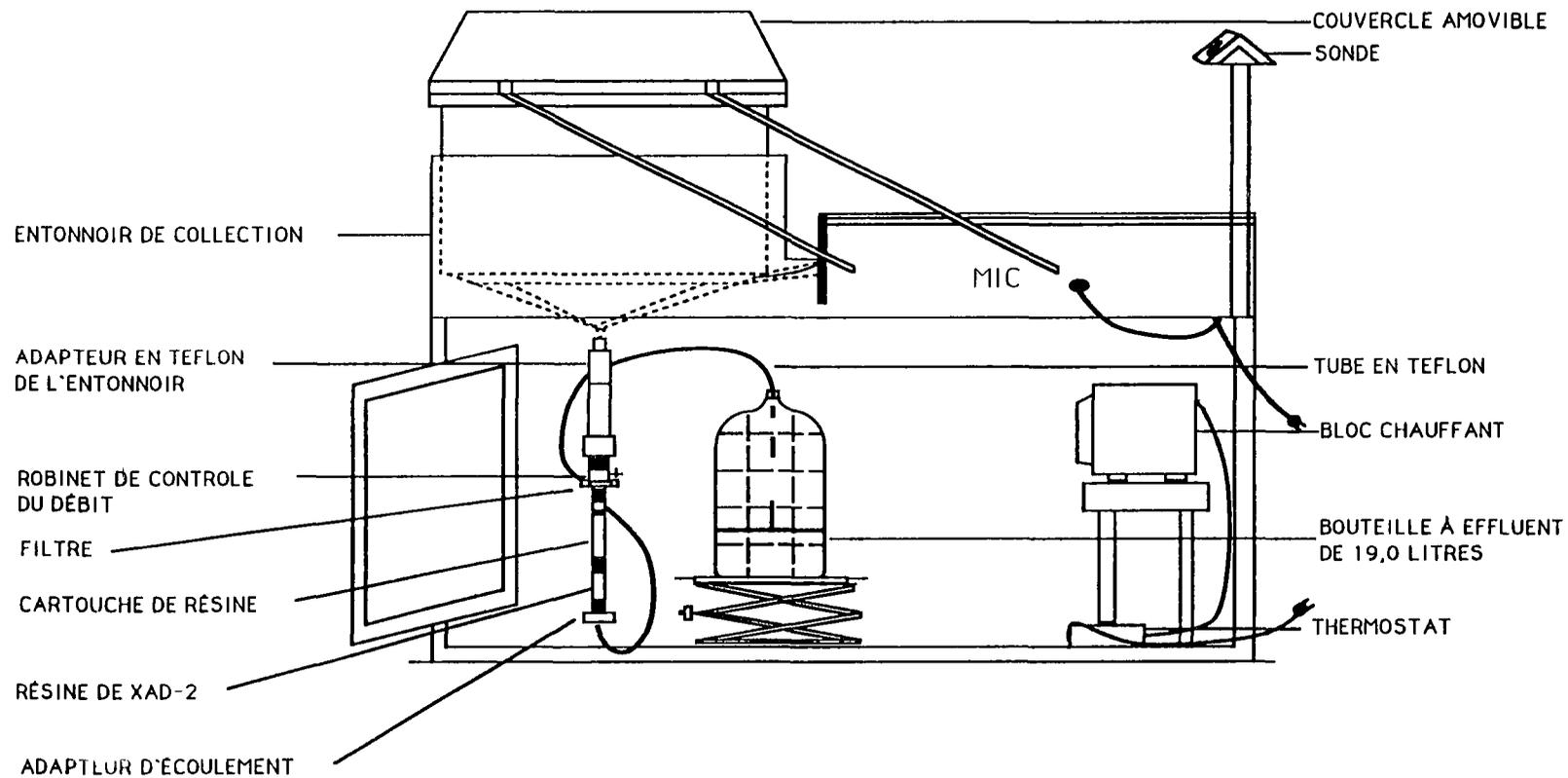


Figure 3. Collecteur MIC de type B, utilisé pour la collection des composés organiques lors des précipitations

Lors des précipitations, celles-ci tombent dans l'entonnoir qui est relié aux cartouches d'adsorbant par l'intermédiaire d'un filtre de fibres de verre à travers un robinet régulateur de débit. Le filtre retient les particules et le liquide après être passé sur la résine est collecté dans une bouteille à effluent d'un volume de 19L. Le filtre, la cuve ainsi que l'adsorbant sont changés périodiquement et amenés en laboratoire pour effectuer les analyses. Il existe également des versions de ce type d'échantillonneur utilisant une chambre de pressurisation où le liquide est poussé à travers des filtres de haute résistance à l'aide d'un débit d'azote sous une pression de l'ordre de 20 psi (17). Dans ce type d'échantillonneur, les particules sont séparées du liquide comme dans les échantillonneurs d'air et l'adsorbant est choisi en fonction des substances à analyser. Dans le projet qui nous intéresse, ce type d'échantillonneur est de grande importance pour les substances d'intérêt s'il est opéré avec un filtre de verre et une résine Teenax . Il est de plus possible de modifier l'échantillonneur pour effectuer du trappage en parallèle sur deux types d'adsorbants.

Ainsi, les systèmes d'échantillonnage décrits pour l'échantillonnage de l'air et des précipitations permettent dans les deux cas de séparer les particules des substances non associées et d'effectuer une préconcentration de l'échantillon à l'aide d'adsorbants solide. Ces systèmes sont capables de capter toutes les substances qui nous intéressent mais offre en plus la possibilité d'ajouter avec le temps d'autres substances grâce à leur caractère relativement universel. Ceci est important dans le contexte d'un projet évolutif où il devient souvent désirable de modifier la procédure à l'évolution du projet pour tenir compte de nouveaux éléments découverts durant le projet.

5.0 PROCÉDURE D'ANALYSE

L'analyse chimique effectuée sur les prélèvements obtenus lors de l'échantillonnage de l'atmosphère ou des précipitations comporte deux étapes qui sont essentiellement l'extraction des substances adsorbées sur les filtres, les particules, les adsorbants solides et leur fractionnement ainsi que l'étape d'identification et de quantification des différentes substances choisies comme indicateurs de pollution. Dans la première étape, les substances trappées lors de l'échantillonnage sont récupérées à partir des différents milieux impliqués et peuvent être fractionnées en différentes classes chimiques de façon à simplifier l'étape de l'identification et de quantification. Dans la deuxième étape, les fractions obtenues sont soumises à des techniques d'analyse chimique qui permettront d'identifier les substances d'intérêt dans les différentes fractions et de les quantifier individuellement. Cette étape vise entre autres la caractérisation des espèces moléculaires telles que les congénères qui sont incluses dans les différentes familles de substances retenues.

La récupération des différentes substances adsorbées sur les filtres, les particules ou les adsorbants solides peut généralement s'effectuer par extraction de ces matériaux en utilisant des solvants organiques appropriés. Les adsorbants solides comme la mousse de polyuréthane ou le Teenax-GC peuvent être désorbés à l'aide de solvants organiques comme l'éther de pétrole, le cyclohexane ou des mélanges de solvants comme acétone/hexane 60:40 (17, 76, 92, 103, 104). Ces extractions s'effectuent souvent dans un appareil de type Soxhlet (17, 76, 92, 104) et les recouvrements sont généralement supérieurs à 60% (17, 103, 104). En ce qui a trait aux filtres de fibres de verre ou aux particules qu'ils adsorbent ceux-ci peuvent être extraits avec des solvants comme la dichlorométhane (92) ou des mélanges eau/acétonitrile (82). Les extraits recueillis peuvent être fractionnés à l'aide d'extractions par solvants à différents pH ou encore en utilisant des colonnes chromatographiques à base de silice pour les composés polaires (92). L'utilisation de la chromatographie liquide ou d'adsorbants dans le traitement des fractions permet d'éliminer les interférences non souhaitables ou encore d'adsorber sélectivement certains composés à partir des fractions isolées. Par exemple, il est possible d'adsorber sélectivement les formes planaires des BPC en utilisant des charbons activés spécifiques (14). Ainsi, ces techniques de recouvrement sont adéquates pour les fins du présent projet et ont été utilisées dans l'analyse des BPC, des HPA, des pesticides chlorés, des phtalates, des chlorobenzènes et autres substances organiques toxiques (17, 39, 76, 82, 92, 103, 104, 114).

La deuxième étape impliquée au niveau de l'analyse chimique est celle de l'identification et de la quantification des substances organiques d'intérêt à partir des différentes fractions obtenues à partir des échantillons initiaux. Cette étape vise à confirmer la présence ou l'absence des composés d'intérêt à l'intérieur de chacun des échantillons et à déterminer le cas échéant la concentration de chacune des espèces chimiques dont la présence a été confirmée. Du fait que les substances recherchées se retrouvent généralement à l'état de traces dans les échantillons et que celles-ci sont en présence d'un grand nombre d'autres substances qui peuvent être présentes dans l'atmosphère sous forme de gaz ou adsorbées sur des particules, les techniques analytiques utilisées doivent être très sélectives. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser des techniques analytiques ayant un grand pouvoir de séparation tout en permettant de détecter des niveaux de concentrations de l'ordre de $1\mu\text{g}-1\text{pg}/\text{m}^3$ pour les échantillons d'air et de l'ordre de $1\text{ng}-100\text{ng}/\text{L}$ pour les précipitations. Présentement, les techniques analytiques permettant de séparer des substances organiques avec une bonne résolution et de les détecter avec une bonne sensibilité sont la chromatographie en phase gazeuse (GC) et la chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Ces techniques à cause de leur pouvoir de résolution élevé et de leur flexibilité de détection sont employées extensivement en analyse environnementale (115). La chromatographie en phase gazeuse peut être utilisée pour l'analyse des substances thermiquement stables ayant des tensions de vapeur appréciables jusqu'à 300°C alors que la chromatographie liquide à haute performance peut être utilisée pour l'analyse des substances thermolabiles ou très polaires. De plus, ces deux techniques peuvent être employées sur des bases routinières ce qui est un des prérequis pour le projet qui est envisagé.

L'examen des substances chimiques répertoriées aux tableaux I-VII indique que la plupart de ces substances sont volatiles et thermiquement stables. En effet, parmi les substances qui ont été retenues pour les fins du présent projet, les seules qui sont tangibles, à cause de leur polarité, de causer certaines difficultés au niveau de la volatilité sont les nitrophénols et les nitro-HPA. Toutes les autres sont relativement volatiles et se prêtent bien à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC). Sur le plan de la GC, il est possible de séparer les substances d'intérêt en trois classes et ces classes se distinguent principalement au niveau des propriétés de détection. En effet, on peut répartir les substances en trois catégories qui sont i) les substances possédant des atomes de chlore dans leur structure, ii) les substances ne possédant pas d'atome de chlore dans leur structure, et iii) les dioxines et les furanes, qui possèdent des atomes de chlore, mais qui se distinguent par le fait qu'elles requièrent des limites de détection excessivement basses.

Les substances chlorées telles que les chlorobenzènes, les hydrocarbures chlorés ou les BPC peuvent être analysées à l'aide d'un détecteur à capture d'électrons (ECD) (116). Les propriétés de détection de ce détecteur sont données au Tableau VIII.

Comme on peut le constater, l'ECD permet de mesurer ces substances à de très bas niveaux (0.1 pq) tout en profitant de la sélectivité du détecteur qui ne répond pas aux substances qui ne possèdent pas de groupements fonctionnels ayant une grande affinité électronique (41). Le détecteur ECD a été utilisé extensivement dans l'analyse des pesticides (6, 26, 39, 92, 103, 117), des BPC (6, 26, 39, 103, 114, 117) et autres substances organiques chlorées comme les chlorobenzènes. Il peut également être utilisé pour analyser les phtalates si ceux-ci sont dérivés de façon appropriée (6, 39).

La deuxième catégorie de substances qui peuvent être analysées par chromatographie en phase gazeuse sont les substances qui ne contiennent pas d'atome de chlore dans leur structure chimique. Les substances qui se retrouvent dans cette catégorie sont des substances comme le benzène, le toluène, les xylènes, certains phénols et les HPA. Dans ce cas, il est possible d'effectuer l'analyse en utilisant un détecteur à ionisation de flamme (FID). Ce détecteur dont les caractéristiques sont données au Tableau VIII est moins sensible que l'ECD et ne possède pas de propriétés de sélectivité. Cependant, pour ces substances, il représente la seule alternative possible si on exclue la spectrométrie de masse qui peut également être utilisée pour l'analyse de ces substances. La GC/FID a été utilisée pour l'analyse de routine des HPA (75, 76, 118) ainsi que l'analyse des phénols (28, 121), et cette technique est appropriée pour les fins du présent projet en autant que les échantillons subissent un pré-traitement car ce détecteur n'ayant aucune sélectivité est très vulnérable aux interférences.

La troisième catégorie de substances qui sont analysables par chromatographie en phase gazeuse mais qui se distingue des deux premières est constituée par les dibenzodioxines et les dibenzofuranes. Ces substances créent un problème analytique particulier du fait qu'elles se retrouvent à de très faibles concentrations et qu'elles sont vulnérables dans leur analyse chromatographique à un ensemble d'interférences provenant de la présence d'autres substances organochlorées comme les biphenyles qui sont difficiles à résoudre sur les colonnes capillaires couramment utilisées (45). Ces interférences causent donc des difficultés dans l'analyse des dioxines et des furanes du fait qu'elles sont généralement beaucoup plus concentrées que ces derniers.

TABLEAU VIII
DÉTECTEURS DE GC UTILISÉS POUR L'ANALYSE
DES POLLUANTS ORGANIQUES

Type de détecteur	Limites de détection	Gamme de linéarité	Éléments détectés
FID (U)	5 pg/sec	$10^6 - 10^7$	carbone
ECD (S)	0.01 pg/sec	$10^3 - 10^4$	halogènes
NPD (S)	0.1 pg/sec	$10^5 - 10^6$	azote phosphore
FPD (S)	1pg/sec	$10^4 - 10^5$	phosphore souffre
MS (U,S)	<1pg	10^5	

U=universel
S=sélectif

De plus, il est très difficile de les éliminer par extraction du fait qu'elles possèdent des propriétés très similaires à celles des dioxines et des furanes. De façon à effectuer l'analyse de ces substances aux niveaux de concentration requis et à éliminer les interférences qui puissent fausser les résultats, l'analyse des dioxines et des furanes est généralement effectuée par chromatographie en phase gazeuse utilisant la spectrométrie de masse à haute résolution comme mode de détection (45, 122, 123). Lors de ces analyses, le spectromètre de masse est focalisé sur des masses exactes et permet ainsi d'éliminer les interférences chromatographiques. L'élément discriminatoire obtenu à l'aide de la technique de GC-MS à haute résolution peut également être obtenu à l'aide de la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) (123, 124). Dans un cas comme dans l'autre, ces méthodes font appel à de l'instrumentation très spécialisée qui permet difficilement d'effectuer ces analyses de façon routinière et à de grands volumes d'échantillons. Ainsi, l'analyse des dioxines et des furanes doit faire l'objet d'un schéma analytique particulier qui se distingue des autres polluants. Ceci est d'autant plus vrai que des conditions expérimentales très sécuritaires doivent être employées à cause de la toxicité de ces substances.

Au niveau des analyses de routine, la plupart des substances organiques d'intérêt peuvent être détectées à l'aide d'un détecteur FID pour les substances non-chlorées et d'un ECD pour les substances chlorées et un schéma analytique doit inclure ces deux détecteurs. Du fait que les analyses chromatographiques sont limitées sur le plan de l'identification car plusieurs substances peuvent avoir des temps de rétention similaires même lors de l'utilisation de colonnes capillaires, il est souhaitable dans toute stratégie analytique d'avoir accès à un spectromètre de masse pour confirmer les résultats lorsqu'il y a possibilité d'interférence chromatographique ou si un résultat est douteux. Le spectromètre de masse a l'avantage d'être un détecteur à la fois universel et sélectif qui permet la confirmation de l'identité moléculaire d'une espèce chimique ainsi que la détection spécifique à de très bas niveaux (115). La GC/MS est utilisée couramment pour l'analyse des pesticides, des BPC, des HPA, des phénols et autres polluants (41, 55, 117, 119) mais il est moins dispendieux, si le volume d'analyse est élevé, d'effectuer les analyses par chromatographie conventionnelle et en utilisant la spectrométrie de masse comme technique de confirmation.

Sur le plan de la chromatographie en phase gazeuse, l'analyse des substances organiques d'intérêt peut s'effectuer dans des conditions expérimentales assez classiques. En effet, les températures requises pour analyser la plupart des polluants identifiés se situent entre

50-300°C et ce type d'analyses s'effectue généralement en programmation de température. En ce qui a trait aux phases stationnaires à utiliser, celles-ci sont très similaires d'une famille de composés à l'autre du fait que la plupart de ces molécules possèdent des caractéristiques semblables. Par exemple, les BPC et les pesticides organochlorés sont généralement analysés sur des phases de type DB-5 (103, 117, 126) ou SE-52 et SE-54 (17, 39, 104, 114) ainsi SE-30, OV-225, OV-17 ou Apiezon-L (26, 55, 92). Pour l'analyse des HPA, on retrouve dans la littérature essentiellement les mêmes types de phases stationnaires. Plusieurs travaux rapportent l'utilisation de colonnes SE-54 et SE-52 (17, 68, 76, 104, 125), de DB-5 (118, 119) ou de type OV-1 (75). Ces phases stationnaires sont également utilisées pour l'analyse des dibenzodioxines et dibenzofuranes (45, 123). Dans le cas des phénols, il existe plusieurs phases stationnaires utilisables dont le Teenax dopé au poly(métaphényl) éther (121), du noir de charbon traité (28), mais ces substances s'analysent également sur des phases de type DB-5 (126). Ainsi, en utilisant une procédure de traitement approprié où les familles de produits sont bien isolées, il est possible d'utiliser une phase du type OB-5 pour la plupart des analyses requises. Avec ce type de phase stationnaire et l'utilisation des détecteurs ECD et FID, il est possible d'analyser quantitativement les pesticides chlorés, les BPC, les HPA, les phtalates, le benzène, le toluène ainsi que les phénols et la plupart des problèmes d'interférences qui pourraient être rencontrés peuvent être solutionnés en utilisant la GC/MS comme technique de support.

Parmi les substances qui ont été retenues comme indicateurs de pollution, la plupart d'entre elles peuvent être analysées par chromatographie en phase gazeuse comme nous l'avons mentionné précédemment. Il existe parmi les substances d'intérêt quelques cas qui peuvent être problématiques en chromatographie en phase gazeuse et dans ces cas il est possible d'utiliser la chromatographie liquide à haute performance pour solutionner certains problèmes analytiques. La chromatographie liquide peut être utilisée dans l'analyse des phénols, des HPA à plusieurs cycles ou encore dans l'analyse des nitro-HPA. Dans le cas des phénols, il existe des approches utilisant la chromatographie liquide qui permettent d'analyser les trois types de phénols qui ont été retenus sur la liste. Ces méthodes peuvent être considérées au lieu de la chromatographie gazeuse si elle offre des avantages dans le schéma d'analyse. Elles utilisent souvent des phases stationnaires de type C₁₈ et des détecteurs de type UV-visible ou électrochimique (40-42, 120). Une autre situation où la chromatographie liquide à haute performance peut être très utile sur le plan analytique est dans l'analyse des HPA et des nitro-HPA. En effet, les HPA de hauts poids moléculaires ainsi que les nitro-HPA peuvent être difficile à analyser par

chromatographie en phase vapeur à cause de leurs faibles volatilités. Dans ces circonstances, il est possible d'utiliser la chromatographie liquide à haute performance avec des phases stationnaires normales ou inversées. Il existe des approches dans lesquelles la chromatographie liquide peut être utilisée pour séparer les HPA des nitro-HPA (125) ou encore pour analyser directement les HPA (28). Ainsi, dans l'analyse des HPA et les nitro-HPA lourds qui sont en général adsorbés sur des particules à cause de leur faible volatilité, la chromatographie liquide peut être utile comme technique d'appoint. Dans les premières phases du présent projet, cette technique de même que la spectrométrie de masse servira comme support à la chromatographie gazeuse du fait qu'il est possible d'obtenir de l'information sur l'apport atmosphérique à la contamination du fleuve à partir des HPA plus légers. Cependant, la chromatographie liquide pourrait s'avérer un outil analytique intéressant à plus long terme pour étudier la provenance de certains polluants comme les nitro-HPA ou encore pour étudier les espèces adsorbées sur des particules.

L'approche analytique qui est en mesure de répondre aux objectifs du présent projet est essentiellement basée dans les premières phases du projet sur l'utilisation de la chromatographie en phase vapeur avec détection par ECD et FID. Suite à l'extraction par solvants et au traitement des échantillons de façon à effectuer un fractionnement des principales classes de composés chimiques la plupart des substances d'intérêt pourront être détectées et quantifiées par chromatographie en phase gazeuse. Dans les étapes initiales les composés qui retiendront notre attention seront certains pesticides chlorés comme le chlordane le lindane et le DDT, les biphényles polychlorés, les HPA (incluant le benzène, le toluène et les xylènes), les phtalates et les phénols. Des substances comme les dibenzodioxines et les dibenzofuranes devront faire l'objet d'une étude séparée comme nous l'avons mentionné précédemment et les nitro-HPA seront limités à quelques espèces volatiles facilement analysables. Du fait que les nitro-HPA sont intimement reliés aux HPA, l'information qualitative fournie par les HPA devrait être suffisante pour répondre aux questions qui nous intéressent au départ. Par contre, ces substances pourront être intégrées à l'étude dans les autres phases pour pouvoir répondre à des questions plus spécifiques.

Dans la phase initiale du projet, la spectrométrie de masse et la chromatographie liquide doivent être disponibles pour supporter la chromatographie en phase gazeuse mais ces techniques seront utilisées pour solutionner des problèmes particuliers et non pour effectuer les analyses courantes d'échantillons. Du fait que nous n'ayons pas d'indications sur les concentrations des substances organiques d'intérêt dans l'atmosphère des essais

seront nécessaires en début de projet pour assurer que le bon volume d'air soit prélevé de façon à obtenir des concentrations mesurables de composés organiques. De façon similaire, différents volumes de précipitations seront utilisés de façon à obtenir une évaluation des concentrations de polluants présents dans celles-ci. Au départ, la procédure analytique sera calibrée en utilisant les substances dont les concentrations seront les plus élevées puis les autres substances seront intégrées dans le schéma d'analyse à mesure que leur présence aura été confirmée. Il est à prévoir que la spectrométrie de masse sera utilisée fréquemment au début des expériences de façon à pouvoir localiser certaines espèces à identifier certains pics détectés en chromatographie gazeuse et ainsi permettre une validation rapide de la méthode chromatographique. Durant cette étape de mise au point, il sera également possible d'optimiser les différents paramètres de la procédure de prélèvement et d'extraction des échantillons. Toute la stratégie analytique sera développée dans un cadre ouvert de façon à pouvoir augmenter le nombre de substances à analyser si nécessaire.

6.0 SITES D'ÉCHANTILLONNAGE

Le choix des sites d'échantillonnage dans une telle étude doit être soumis à un ensemble de critères de sélection qui doivent être définis en fonction des objectifs de l'étude ainsi que certaines considérations d'ordre pratique reliées à la fiabilité des prélèvements. De façon à assurer que l'échantillonnage soit représentatif pour l'ensemble d'une région, on peut s'appuyer sur une liste de critères qui a été suggérée par le Réseau de Déposition Atmosphérique Intégré (IADN) (22,110,111).

1. Le site doit être représentatif de l'environnement atmosphérique régional au dessus du cours d'eau d'intérêt. Toute variance à ces critères devrait être notée sur une liste de sites standard. Des déviations mineures aux critères peuvent être tolérées pour les sites majeures. Pour les sites secondaires, on permet des déviation plus significatives mais il ne doit pas y avoir plus d'une source d'émission importante près du site.
2. Le site doit se situer à une distance minimum de 40 km d'une source majeure d'émissions telle un grand centre urbain. Ainsi la population environnante doit être inférieure à 10 000 habitants et l'on doit éviter toute industrie lourde ou source importante de substances organiques aéroportées. Ceci exclut les usines chimiques, les fonderies , les raffineries, les usines de pâtes et papiers, les incinérateurs ou tout site de réparations majeures.
3. Le site doit être à une distance d'au moins 10 km d'une ville ayant une population entre 1 000 et 10 000 habitants. On doit éviter la présence d'autoroute majeure dans les environs ou de centrale électrique.
4. Le site doit être à une distance d'au moins un km de sources locales comme des véhicules ou des bateaux, le trafic excédant 30 unités/heure. On doit éviter les fermes ou terrains de culture, les entrepôts et l'utilisation des pesticides doit être documentée pour la région.
5. Le site doit être à une distance supérieure à 250 mètres d'une résidence, terrain de stationnement, élevage d'animaux, route publique et autres sources d'émissions dans l'entourage immédiat de l'échantillonneur. Pour les résidences en dedans de 5000 mètre du site, le type de chauffage et l'usage de produits chimiques doivent être documentés.

6. Les échantillonneurs doivent être situés sur un terrain ouvert de pente $<15^\circ$ et préférentiellement couvert de gazon. Le gazon ne doit pas dépasser 20 cm. Les échantillonneurs ne doivent pas sous-tendre un angle vertical inférieur à 30° avec aucune obstruction telles qu'arbres, tours, ou lignes électriques. Pour les régions où la neige est abondante, le site devrait être abrité par des arbres distancés de 2 à 4 fois leur hauteur. Les échantillonneurs devraient être placés sur une plate-forme à 1 mètre d'élévation.
7. Le site devrait être à l'intérieur de 1 km du fleuve Saint-Laurent.
8. Le site doit être accessible en toute saison et doit être muni d'une clôture de sécurité et d'alimentation électrique (200 amp., 120V). Les échantillonneurs doivent être espacés d'environ 2 mètres.
9. Il ne doit pas y avoir de développement commercial ou de construction planifiés dans le voisinage du site et le propriétaire doit accepter une opération continue pour au moins cinq années.

Ainsi, sur le plan de l'échantillonneur, ces critères sont en mesure d'assurer que les échantillons soient représentatifs de la pollution atteignant la région d'intérêt.

Dans le but de définir des régions propices à l'échantillonnage et par la suite des sites identifiés, il est important d'appliquer les critères définis. Ceci est d'autant plus important que le fleuve Saint-Laurent parcourt un immense territoire et que les différentes parties de ce territoire représentent des régions géographiques bien distinctes. Ainsi, il est essentiel de définir des régions d'influence qui puissent aider à obtenir une représentation significative de la géographie étudiée. Dans ce contexte, il est possible de définir quatre grandes régions à l'intérieur desquelles il est souhaitable d'avoir des sites d'échantillonnage. Ces régions peuvent être définies de l'ouest à l'est comme étant i) de la frontière de l'Ontario à Montréal, ii) de Montréal à Québec iii) de Québec à l'Estuaire et iv) une région de l'Estuaire. L'ensemble de ces régions permet non seulement d'échantillonner les différentes régions du fleuve, mais également d'échantillonner les masses d'air provenant des différentes régions adjacentes au fleuve Saint-Laurent.

Parmi les différentes régions considérées la région située à l'Ouest de Montréal permettrait d'échantillonner les masses d'air provenant de l'Ontario et de certaines régions des Etats-Unis. Cette région est intéressante, mais représente un problème du fait que la région de Montréal Métropolitain est relativement près de la frontière ontarienne. Ainsi, la plupart des sites intéressants se situent dans la zone d'influence de Montréal et risquent de refléter une contamination locale. Au niveau de cette région, un des sites qui pourrait être acceptable selon les critères que nous avons énumérés serait un endroit dans l'entourage de la réserve St-Régis. Cet endroit se situe à une certaine distance de Montréal tout en étant dégagé de l'espace ontarien.

La deuxième région qui se doit d'être échantillonnée est la région entre Québec et Montréal. Cette région se distingue de la première sur le plan géographique et l'atmosphère de cette région peut être représentative d'une autre zone d'influence sur le plan de l'apport atmosphérique. Le choix d'un site d'échantillonnage dans cette région crée un certain problème du fait que les régions vierges à partir de Montréal sont peu nombreuses. En effet, la région de Montréal sur le plan industriel s'étend jusqu'à Sorel par le biais du complexe pétro-chimique de Boucherville. Allant vers l'Est, les régions de Trois-Rivières au Nord et de Bécancourt au Sud représentent des régions à éviter à cause de leur concentration industrielle. Ainsi, en respectant la distance nécessaire de la ville de Québec, un site d'échantillonnage dans cette région devrait se situer près de Ste-Croix ou Deschailons.

Une troisième région d'intérêt sur le plan de l'échantillonnage est celle qui se situe à l'Est de la ville de Québec. Cette région s'étalant vers l'Estuaire est en contact avec le Nouveau-Brunswick et une partie du nord des Etats-Unis et l'atmosphère au-dessus de cette région possède un caractère distinct. Dans ce territoire, il serait intéressant d'identifier un site particulier et la région de Ste-Flavie semble toute désignée. En effet cette région est au Sud de la rive Nord et de la région du Saguenay, mais elle a l'avantage d'être près de l'Institut Maurice Lamontagne qui offre des possibilités uniques en termes de site. Ainsi, il serait désirable pour des raisons pratiques d'avoir un site d'échantillonnage à cet endroit.

La quatrième région allant vers l'Est se doit d'être représentative de l'Estuaire du Saint-Laurent et de la contamination pouvant provenir des Maritimes et de la côte Est des Etats-Unis. A ce niveau, il y a une région offrant un site idéal par rapport aux critères retenus et l'île d'Anticosti se présente comme un excellent site d'échantillonnage. Ce site est

éloigné de toute région peuplée et industrialisée, et pourrait servir d'endroit pour mesurer le bruit de fond de la pollution atteignant l'Estuaire.

De façon à déterminer des sites identifiés dans les régions d'intérêt, il est nécessaire d'appliquer les critères secondaires de sélection qui sont plus spécifiques et qui permettent à l'intérieur des régions spécifiées de choisir des sites particuliers. Dans le choix de ces sites particuliers certaines considérations ayant trait principalement à la disponibilité du terrain et à la présence de personnel technique près des installations méritent d'être pondérés. Cependant, quel que soit les sites individuels d'échantillonnage, si ceux-ci respectent les normes définies et s'ils se situent dans les régions identifiées, il est probable sinon certain que l'échantillonnage sera représentatif de l'apport atmosphérique à la contamination du fleuve Saint-Laurent sur tout le territoire considéré.

7.0 CONCLUSION

L'information recueillie dans la phase préliminaire de ce projet et qui est succinctement présentée dans ce rapport indique que la plupart des éléments impliqués dans l'étude et le contrôle de la pollution du fleuve Saint-Laurent par apport atmosphérique peuvent être intégrés dans une stratégie expérimentale. Les quatre éléments qui ont fait l'objet de la documentation recueillie sont l'établissement d'une liste de substances organiques toxiques tangibles de refléter le degré de contamination par apport atmosphérique, la mise au point d'une procédure d'échantillonnage pouvant fournir une représentation significative de l'apport atmosphérique, le développement d'une stratégie analytique pour l'identification et la quantification des substances sélectionnées et la détermination de sites d'échantillonnage permettant de caractériser la contamination sur toute la région géographique qui entoure le fleuve Saint-Laurent.

Au niveau de l'établissement d'une liste de substances organiques toxiques qui peuvent être impliquées dans la contamination du fleuve Saint-Laurent par apport atmosphérique, il appert important qu'il soit possible d'identifier des substances indicatrices qui sont reliées à des types de contaminations particulières et pour lesquelles il y a évidence de transport atmosphérique sur de longues distances. Les substances qui ont été identifiées respectent des critères de sélection bien précis et sont indicatrices de la plupart des sources d'émissions qui peuvent contaminer le fleuve Saint-Laurent par apport atmosphérique. Les substances incluses dans les six catégories retenues, qui sont les pesticides chlorés, les BPC, les HPA (incluant le benzène, le toluène et les xylènes) les phtalates, les phénols ainsi que les dibenzodioxines et dibenzofuranes polychlorés, sont toutes d'intérêt universel et se prêtent à l'échantillonnage et à l'analyse par des procédures connues et de routine. Ainsi, cette liste de substances couvre toutes les activités reliées aux zones industrielles et aux grands centres urbains ainsi que des activités importantes dans le domaine de l'agriculture ou d'éléments plus régionaux.

Sur le plan de l'échantillonnage des substances organiques identifiées, il est évident qu'une évaluation quantitative de l'apport atmosphérique doit inclure des prélèvements d'air ainsi que de précipitations et que dans les deux cas les particules de l'atmosphère doivent être isolées et identifiées séparément. Dans un cas comme dans l'autre, il existe dans la littérature scientifique une foule de procédures pour échantillonner l'air et les précipitations. Cependant, la plupart de ces procédures utilisent un filtre pour isoler les particules présentes dans l'échantillon et un adsorbant solide pour capter les substances

organiques présentes dans l'air à l'état gazeux et dissoutes dans les précipitations. Dans ce contexte, l'atteinte des objectifs de l'étude requiert deux types d'échantillonneurs qui sont un échantillonneur d'air à grand volume et un collecteur de précipitations. L'échantillonneur d'air utilisant à la fois de la mousse de polyuréthane et des cartouches d'adsorbants tels que le Teenax semble être une solution de choix pour le présent projet alors qu'un échantillonneur de précipitations utilisant des filtres de fibres de verre et un adsorbant solide complète bien l'appareil d'échantillonnage. Ces systèmes ont été amplement utilisés dans la plupart des pays du monde et leur capacité d'adsorption pour les substances choisies est bien documentée.

Les substances qui ont été retenues comme importantes pour les fins du présent projet peuvent être analysées de façon routinière à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse utilisant des colonnes capillaires de type méthylphénylsilicone et des détecteurs FID et ECD. Cette technique en est une de choix pour les analyses considérées car elle possède à la fois une bonne résolution et une excellente sensibilité qui permet dans la plupart des cas d'atteindre les faibles niveaux de concentration qui sont attendus pour certaines de ces substances. La chromatographie en phase gazeuse devrait permettre l'analyse courante des pesticides chlorés, des BPC, des HPA, des phénols, des phtalates ainsi que du benzène, du toluène et des xylènes. Dans la phase initiale du projet, les dibenzodioxines, les dibenzofuranes ainsi que les nitro-HPA ne seront pas analysés car les premiers requièrent une méthodologie spéciale qui devraient être utilisée dans une étude particulière et les secondes étant reliés aux HPA n'apportent pas d'information additionnelle quant à l'ampleur vu les sources de pollution. Cependant, ces substances pourraient devenir intéressantes dans d'autres phases du projet et à ce titre doivent être retenues. Ainsi, compte tenu qu'il est important que l'étape d'analyse puisse s'effectuer par des techniques courantes, la chromatographie en phase gazeuse est retenue comme la technique de choix. Par contre, du fait que cette technique est limitée en sensibilité et en sélectivité, il est important pour les fins de l'étude que la spectrométrie de masse et que la chromatographie liquide à haute performance puissent être disponibles pour supporter la chromatographie en phase gazeuse et permettre de calibrer cette dernière plus facilement. La disponibilité de ces techniques assurera également leur intégration dans le schéma analytique si les phases ultérieures du projet devaient nécessiter des techniques d'analyse plus performantes.

Le succès d'un projet tel que celui est envisagé repose sur une approche expérimentale saine au niveau de l'échantillonnage et de l'analyse mais le choix des sites d'échantillonnage est d'importance capitale pour que les résultats soient représentatifs de la région étudiée. A ce niveau, un certain nombre de critères ont été définis de façon à ce que les résultats ne soient biaisés par des facteurs locaux. Les régions qui doivent être échantillonnées et à l'intérieur desquelles les sites spécifiques doivent être situés se répartissent sur toute la géographie du fleuve Saint-Laurent et celles-ci ont été identifiées de façon à refléter les différents facteurs ou zones d'influence que peuvent être impliqués dans la contamination du fleuve Saint-Laurent par apport atmosphérique. Ainsi, compte tenu de la spécificité de chacune des régions identifiées, celles-ci représentent un échantillonnage minimum pour que les données obtenues soient représentatives.

Bien que la plupart des éléments nécessaires à la structuration d'une stratégie visant à quantifier la contamination du fleuve par apport atmosphérique soient discutés dans ce rapport, il existe encore plusieurs éléments qui sont inconnus et qui nécessitent une expérimentation. En effet, il existe peu ou pas d'information sur les concentrations circulantes des espèces impliquées qui sont mal documentées sur le plan régional. De plus, les sources importantes de contamination par voie atmosphérique ne sont pas complètement connues et à ce niveau seul un projet comme celui qui est considéré peu répondre de façon quantitative et non équivoque aux incertitudes qui existent à ce sujet.

8.0 RÉFÉRENCES

- 1 - Cossa D., (1980), "Rapport sur l'utilisation de la moule bleue comme indicateur de pollution par les métaux lourds et les hydrocarbures dans l'Estuaire et le Golfe du Saint-Laurent", INRS-Océanologie et Pêche et Océan Canada
- 2 - Pelletier E., Ouellet S. et Paquet M., (1989), "Détermination du niveau de contamination par les hydrocarbures dans les sédiments intertidaux de l'Estuaire du Saint-Laurent: Les cas de Matane et Pointe-Mitis", Pêche et Océan Canada Institut Maurice Lamontagne
- 3 - Harvey J. R. et Steinhauer W., (1974), *Atmos. Environ.*, 8, 777
- 4 - Duce R. A. et Hoffman G. L., (1975), *Science*, 187, 59
- 5 - Giam C. S. et Atlas E., (1980), *Atmos. Environ.*, 14, 65
- 6 - Giam C. S., Chan H. S. et Neff G. S., (1978), *Science*, 199, 419
- 7 - Giam C. S., Atlas E. et Chang H. S., (1977), *Rev. Int. Oceanogr. Med.*, 47, 79
- 8 - Murphy T. J. et Rzeszutko C. P., (1977), *J. Great Lakes Res.*, 3, 305
- 9 - Pelletier E., Ouellet S. et Maheu S., (1989), "Étude comparative de la distribution du mercure totale et des hydrocarbures polyaromatiques dans les sédiments récents du Fjord du Saguenay", INRS
- 10- Couillard D., (1982), "Géologie et géochimie du fleuve, de l'Estuaire et du Golfe Saint-Laurent", NRC
- 11- Doskey P. et Andren A., (1981), *Environ. Sci. Technol.*, 15, 705-711
- 12- Eisenreich S. J., Looney B. B. et Thornton J. D., (1981), *Environ. Sci. Technol.*, 15, 20-38
- 13- Larsson P. et Okla L., (1989), *Atmos. Environ.*, 23, 8, 1699-1711
- 14- Rodhe H., Söderlund R. et Ekstedt J., (1980), *Ambio.*, 9, 168-173
- 15- Lane D. A., (1990), "Gas and Particle Phase Determination of HCB, α -HCH and γ -HCH in Ambient Air with Annular Diffusion Denuder", *Envir. Can.*, AES, 90-72.1
- 16- Bidleman T. F. et Christiansen E. J., (1979), *J. Geophys. Res.*, 84, 7857-7862
- 17- Ligocki M. P., Leuenberger C. et Pankow J. F., (1985), *Atmos. Environ.*, 19, 1609-1626
- 18- Thomas W., (1986), *Atmos. Environ.*, 20, 995-1000
- 19- Pellizzari E. D., Gutknecht W. F. et Cooper S., (1984), Final report on EPA contract No. 68-02-2991, Research Triangle Institute, Research Triangle Park, Evaluation of sampling methods for gaseous atmospheric samples.
- 20- McClenny W. A. et Pleil J. O., (1984), *Anal. Chem.*, 56, 2947.

- 21- Mc Elroy F., (1987), U.S.E.P.A., Determination of volatil organic compounds in ambient air using SUMMA polished canister sampling gaz chromatic analysis, U.S.E.P.A., Draft report.
- 22- Critères de sélection pour sites d'échantillonnage, Integrated Atmosheric Depositon Network.
- 23- Jayanty R. K. M., (1989), Atmos. Environ., 23, 4, 777-782.
- 24- Laliberté D. et Goulet M., (1983), "Pesticides orgno-chlorés: Contamination du millieu aquatique au Québec méridional", Ministre de l'Environnement du Québec
- 25- Mellamby K., (1967), "Pesticides and Polllution", Collins Press, London and Glasgow
- 26- "The determination of organo-chlorines and polychlorinated Biphenyls in precipitation by GC-ECD", (1989), Environment Canada, Internal Report
- 27- Nikolaou K., Masclet P. et Mouvier G., (1984), The Science of Total Environ., 32, 103.
- 28- Masclet P., Pestikopoulos P., Beyne S. and Mouvier G., (1987), Atmos. Environ., 639-650.
- 29- Zielinska B., Arey J., Atkinson R. and McElroy P. A., (1989), Envir. Sci. Technol., 23, 723-729.
- 30- Gibson T. L., (1982), 16, 2037-2040.
- 31- Nielsen T. and Seitz B., (1984), Atmos. Environ., 10, 2159-2165.
- 32- Arey J., Zielinska B., Atkinson R., Winer A. N. and Ramdahl T., (1987), Atmos. Environ., 2339-2345.
- 33- Butler J. D. and Crossley P., (1981), Atmos. Environ., 15, 91-94.
- 34- Bronström E., Grennfelt P. and Lindskog H., (1983), Atmos. Environ., 17, P: 601-605.
- 35- Kamens R. M., Guo J., Guo Z. and McDow S. R. (1990), Atmos. Environ., 24A, #5, 1161-1173.
- 36- Masclet P. et Mouvier G., (1986), Atmos. Environ., 20, 3, 439-446.
- 37- Pitts J. N., van Cauwenberghe K. A. et Grosjean D., (1978), Science, 202, 515
- 38- Bertrand M. J., (1980), "Projet de détection et de mesure du benzène au centre-ville de Montréal", Environnement Canada, Rapport Scientifique No. OSD79-00037
- 39- Atlas E. et Giam C. S., (1981), Science, 211, 163-165
- 40- Buckman N. G., Hill J. O. et Magee R. J., (1984), J. Chromatogr., 284, 441-446

- 41- Kuwata K. et Tanaka S., (1988), *L. Chromatogr.*, 442, 407-411
- 42- Czuczwa J., Leuenberger C., Tremp J. et Giger W., (1987), *L. Chromatogr.*, 403, 233-241
- 43- Dietz F. et Traud J., (1978), *GWF, Gas-Wasserfach: Wasser/Abwasser*, 119, 318
- 44- Mangani F., Fabbri A., Crescentini G. et Bruner F., (1986), *Anal. Chem.*, 58, 3261-3263
- 45- Tondeur Y., Niederhut W. N., Campana J. E., (1987), 14, 449-456.
- 46- "Le circuit agro-alimentaire canadien", (1981), *Approvisionnement et Services Canada, Agriculture Canada*
- 47- Reiss R., Perron F., Paré J. et St-Jean R., (1984), "Les pesticides en agriculture au Québec en 1982", *Service de la protection de l'environnement, Environnement Canada*
- 48- Programme des Nations-Unies pour l'environnement (PNUE), (1978), *Annual Review, Nairobi, Kenya*
- 49- "Rapport sur les substances toxiques", (1981), *Conseil Canadien des ministres et des ressources de l'environnement(CCMRE)*
- 50- "Drinking water: make it safe", (1983), *Pollution Probe Foundation(PPF), Toronto, Probe 12*
- 51- "Report of the Cross Commission Task Force on the Environmental Contaminants Legislation", (1972), *Gouvernement du Canada, Ottawa, A9-A10*
- 52- Stanley C. W., (1971), *Environ. Sci. technol.*, 5, 430
- 53- Stratton C. L. et Sosebee J. B., (1976), *Environ. Sci. Technol.*, 10, 13, 1229-1233
- 54- Koeman J. H., Debrauw M. C. et Devos R. H., (1969), *Nature*, 221, 1126
- 55- Sisson D. et Welti D., (1971), *J. Chromatogr.*, 60, 5
- 56- Crosby D. E., Moilanen K. W. et Wong A. S., (1973), *Environ. Health Perspect.*, 5, 259
- 57- Hannan E. J. et Bills D. D., (1973), *J. Agric. Food Chem.*, 21,87.
- 58- Arisman R. K. et Musick R. C., (1981), *Proc. 35th Int. Waste Conf., Ann Harbor Science, Michigan*, 802.
- 59- Ruzo L. o. et Zabik M. J., (1974), *J. Amer. Chem. Soc.*, 96,3809.
- 60- Bunce N. J., (1978), *Chemosphere*, 7, 155.
- 61- Jensen S., (1966), *New Scientist*, 32, 612

- 62- Addison R. F., (1986), *Can. Chem. News*, 15
- 63- Bélanger C., Dubé J. C. et Lamontagne M. P., (1977), "La Présence des BPC dans l'environnement québécois", Pêche et Océan, Environnement Canada, Région de Québec
- 64- Simon C. G. et Bidleman T. F., (1979), *Anal. Chem.*, 51, 8, 1110-1113
- 65- Parkinson A., Safe S. H. et Roberston L. W., (1983), *J. Biol. Chem.*, 258, 5967
- 66- Parkinson A. et Safe S. H., (1987), "Mammalian biologic and toxic effects of PCBs", S. Safe ed., Springer,FRG
- 67- Goldstein J. A. et Safe S., (1987), "Mecanism of action and structure activity. Relationships of the chlorinated dibenzodioxins and related compounds", Elsevier, Amsterdam, 239-293
- 68- Bjorseth A. et Lunde G., (1979), *Atmos. Environ.*, 13, 45-53.
- 69- Norwegian Institute for Air Research, (1978), Unpublished results.
- 71- Bertsch W., (1974), *J. Chrom. Sci.*, 12, 175-182.
- 70- Grob G. et Grob K., (1971), *J. Chrom.*, 62, 1-13.
- 72- Holzer G., (1977), *J. Chrom.*, 142, 755-764.
- 73- "Particulate Polycyclic Organic Matter", (1972), National Academy of Sciences, Washington D. C.
- 74- Suess M. J., (1976), *Sci. Total Envir.*, 6, 239-250.
- 75- Lunde G. et Bjoseth A. , (1977), *Nature, Land*, 168, 518-519.
- 76- Thrane K. E. et Mikalsen A., (1981), *Atmos. Environ.*, 15, 6, 909-918.
- 77- Hirose M., (1984), *Cancer Res.*, 44, 1158-1162.
- 78- Atkinson R. et Aschmann S. M., (1989), *Atmos. Environ.*, 23, 12, 2679-2690.
- 79- Pitts J. N. Jr., (1987), *Atmos. Environ.*, 21, 2531-2547.
- 80- Mc Connell E. E., Moore J. A. et Haseman J. K.,(1976), *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 37, 146
- 81- Firestone D., Ress J., Brown N. L. et Barron R. P., (1972), *JAOAC*, 55, 85
- 82- Ahmed A., (1990), Thèse de maîtrise, "Gas chromatography and mass spectroscopy determination of chlorophenoxy acids and related herbicides as their cyanoethyl dimethylsilyl derivates", Université de Montréal
- 83- Karasek F. W. et Hutzinger R., (1986), *Anal. Chem.*, 58, 633A

- 84- Huff J. E., Moore J. A. et Saracci R., (1980), Environ. Health Perspect., 36, 221-240
- 85- "Monograph on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans", (1978), International Agency for Research on Cancer (IARC), Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls
- 86- Ramel C., (1978), Ecol. Bull., 27
- 87- Van Berkel O. M. et Olie K., (1988), Intern. J. Anal. Chem., 4, 51-67
- 88- Eitzer B. D. et Hites R. A., (1986), Intern. J. Environ. Anal. Chem., 27, 215-230
- 89- Mc Elroy F., (1974), U.S.E.P.A., Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in air. EPA-600/4-84-041. National Technol. Information Service. Springfield. VA.
- 90- Olivier K. D., McLenny W. A. et Pleil J. D., (1986), Atmos. Environ., 20, 7, 1403-1411
- 91- Majewski M. S., Dwight E. G. et Glotfelty D. E., (1989), Atmos. Environ., 23, 5, 929-938
- 92- Bidleman T. F. et Billings W. N., (1980), Environ. Sci. Technol. 14, 6, 679-683.
- 93- Pellizzari E. D., Bunch J. E. et Berkley R. E., (1976), Anal. Letters, 9, 1, 45-63
- 94- Burdick N. F. et Bidleman T. F., (1981), Anal. Chem., 53, 12, 1926-1929
- 95- You F. et Bidleman T. F. (1984), Environ. Sci. Technol., 18, 330.
- 96- Anderson D. J. and Hites R. A., (1989), Atmos. Environ., 2063-2066.
- 97- Bidleman T. F., Simon C. G. et Burdick N. F., (1984), J. Chromatogr., 301, 448-453
- 98- Rice C. P. et Olney C. E., (1977), T. F. World Meteorological organization special environmental report, 10, WMO-460, 216-224.
- 99- Lewis R. G. et Brown A. R., (1977), Anal. Chem., 49, 1668-1672.
- 100- Riggan R. M., (1984), "Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air", USEPA, Contract No.68-02-3745
- 101- Sakodynskii K. et Panina L., (1974), L. Chromatographia, 7, 339-344.
- 102- Junk G. A. et Richard J. J., (1974), J. Chromatogr., 99, 745-772.
- 103- Leuenberger C. et Pankow J. F., (1984), Anal. Chem., 56, 2518-2522.
- 104- Ligocki M. P. et Pankow J. F., (1985), Anal. Chem., 57, 1138-1144

- 105 - "Sampling and analysis procedures for screening of industrial effluents for priority pollutants", (1977), USEPA, Environmental monitoring and support laboratory, Cincinnati, OH
- 106 - Sonnefeld W. G., Zoller W. H. et May W. E., (1983), *Anal. Chem.*, 55, 275
- 107 - Senum G. I., (1981), *Environ Sci. Technol.*, 15, 1073.
- 108 - Buch J. E. et Pellizzari E. D., (1979), *J. Chromatogr.*, 186, 811
- 109 - Lawrence J. et Tosine H. M., (1976), *Anal. Chem.*, 10, 381-383
- 110 - ASTM, (1988), Standard guide for choosing locations and sampling methods to monitor atmospheric deposition, ASTM Committee D-22, P: 1-8.
- 111 - NAPD (1988) NAPD/NTN Instruction manual: Site selection and installation. NAPD program, Illinois State Water Survey, Champaign, IL 61820
- 112 - Vogt N. B., Brakstad F. et Thrane K., (1987), *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1, 35-44
- 113 - Boleij J. S. M., Ruigeward P. and Hoek F., (1989), Domestic air pollution from biomass burning in Kenya, *Atmos. Environ.*, 1677-1681.
- 114 - De Voogt P. et Wells D. E., (1990), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 40, 1-46
- 115 - Levsen K., (1988), *Org. Mass Spectro.*, 23, 406-415.
- 116 - Farwell S. O., Gage D. R. et Kagel R. A., (1981), *J. Chromatographic Sci.*, 19, 358-376
- 117 - Durell G. S. et Sauer T. C., (1990), *Anal. Chem.*, 62, 1867-1871
- 118 - Hoffman E. J. et Mills G. L., (1984), *Environ. Sci. Technol.*, 18, 580-586
- 119 - Guenther F. R., Chesler S. N. et Gordon G. E., (1988), *J. High Res. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 761-766
- 120 - Mac Crehan W. A. et Brown-Thomas J. M., (1987), *Anal. Chem.*, 59, 477-479
- 121 - Bartle K. D. et Elstob J., (1977), *J. Chromatogr.*, 135, 351-358
- 122 - Stanley J. S. et Sack T. M., (1988), *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, 17, 27-35
- 123 - Fraisse D., Gonnord M. F. et Becchi M., (1989), *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 3, 79-84
- 124 - Schellenberg D. H., Hobbie B. A. et Reiner E. J., (1987), *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1, 111-113
- 125 - Nielsen T., (1983), *Anal. Chem.*, 55, 286-290
- 126 - Hyver K. J., (1988), *J. High Res. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 11, 69-72

