

FC
2759
.T6
E44
Vol. 2

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

Phase II: PROTOCOLE D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE

soumis à : Service Scientifique
Service de l'Environnement Atmosphérique
Région du Québec
Environnement Canada

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



DÉCEMBRE 1991

TABLE DES MATIERES

EXECUTIVE SUMMARY.....	3
SOMMAIRE.....	5
1.0 INTRODUCTION.....	7
2.0 ÉCHANTILLONNAGE.....	9
ÉCHANTILLONNEUR D'AIR.....	10
Choix d'adsorbant.....	12
Procédure d'utilisation.....	14
Préparation de la mousse et du filtre.....	14
Changement de la mousse et du filtre.....	15
ÉCHANTILLONNEUR DE PRÉCIPITATIONS.....	16
Prétraitement de la résine.....	19
Remplissage de la colonne de résine.....	20
Changement de la colonne de résine.....	21
TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS.....	22
3.0 ANALYSE CHIMIQUE.....	25
4.0 CONCLUSION.....	34
5.0 RÉFÉRENCES.....	36
ANNEXE.....	40

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 Saint-Lawrence River. The Saint-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 the objective of the present project is to quantitatively assess this contribution.

This study comprises three stages which consist in conducting a literature survey to gather information on the many aspects involved in the quantitative determination of the atmospheric contribution to the pollution of the Saint-Lawrence River, in defining a strategy that would allow the chemical analysis and sampling of indicators of pollution by organic toxins and in implementing a system to control these organic indicators in order to establish their environmental fate. In a previous report, several organic chemicals that can be used to monitor the extent of the atmospheric contribution to the pollution of the Saint-Lawrence have been identified and procedures for their sampling in the atmosphere and their chemical characterization have been described. The present report describes the protocols for sampling and chemical analysis that are presently being implemented in order to quantitatively determine the extent of the atmospheric contribution to the contamination of the Saint-Lawrence River over the territory of Quebec.

The development of a network to monitor organic indicators of atmospheric pollution requires that many elements be assembled. Several criteria have to be established in order to identify a representative sampling site and using the criteria that had been listed in our previous report Ste-Françoise which lies between Montreal and Quebec was selected. This site meets most of the ideal criteria and is also in a central region which can be representative of the territory of interest. The choice of a proper sampling site is of prime importance in this study since initially only one site will be equipped with sampling equipment. It is also essential for the success of the study to have a proper sampling procedure. There are three mechanisms by which compounds present in the atmosphere can contaminate the River and the sampling procedure must reflect these mechanisms. Therefore, the sampling protocol includes sampling of the air using a high-volume sampler equipped with filters to trap particules matter in

suspension. The sampler utilizes polyurethane foam as solid sorbent. A second sampler for precipitations completes the sampling equipment and it uses XAD-2 resins as solid sorbent.

The indicators that will be monitored initially are included in five chemical classes which are chlorophenols, chlorinated pesticides, polyaromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalates. Following sampling, the compounds are desorbed from the filters and solid sorbents and submitted to chemical analysis. The samples are first fractionated using a silica column doped with silver ions in order to separate the different chemical classes and simplify the chromatographic analysis. Following this first step the different fractions are submitted to gas chromatographic analysis on a DB-5 stationary phase with detection by flame ionization or electron capture for non-chlorine and chlorine containing compounds respectively. The confirmation procedure uses gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS).

Initially a few compounds from each chemical classes are targeted because the identity and quantities of the compounds present in the atmosphere are unknown. The target compounds are used to optimize the sampling procedure and the analytical protocol. As pollutants are identified and their concentrations measured a more completed list of the most representative indicators in each chemical class will be available.

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 de ses affluents. Le fleuve Saint-Laurent a été identifié comme hautement contaminé par des composés inorganiques et organiques et les sources de contamination sont multiples. Parmi celles-ci, la contamination par apport atmosphérique peut être importante pour certains composés organiques toxiques et il est important d'évaluer qualitativement et quantitativement la contamination du fleuve par cet apport.

Le cadre du présent projet comporte trois phases qui consistent à documenter les principaux éléments reliés à la détermination quantitative de l'apport atmosphérique de substances organiques toxiques, à définir une stratégie d'échantillonnage et d'analyse chimique de ces substances et enfin d'instaurer à plus long terme un système de contrôle de ces substances de façon à pouvoir étudier leur évolution dans l'environnement. Dans un premier rapport, nous avons inventorié les différentes substances toxiques, tangibles d'être aéroportées, qui pourraient servir d'indicateurs de pollution ainsi que les différentes méthodes d'échantillonnage et d'analyse qui peuvent être utilisées pour le contrôle de ces substances. Le présent rapport décrit les protocoles d'échantillonnage et d'analyse qui sont à être implantés de façon à pouvoir contrôler des indicateurs de pollution par apport atmosphérique qui peut affecter le fleuve Saint-Laurent sur le territoire québécois.

La mise sur pied d'un système de contrôle nécessite que plusieurs éléments soient rassemblés. Ces éléments ont trait au choix du site d'échantillonnage, au type d'échantillonnage ainsi qu'aux procédures de traitement et d'analyse chimique des échantillons. Sur le plan du choix et du site d'échantillonnage, nous avons déterminé dans notre premier rapport des critères de sélection et en utilisant ces critères notre choix s'est fixé sur le site de Ste-Françoise située entre Montréal et Québec. Ce site répond à la plupart des critères retenus et représente un lieu central en mesure de refléter la zone d'intérêt. Du fait qu'initialement les prélèvements seront effectués en un seul site exige que ce site soit représentatif de l'ensemble du territoire. En ce qui a trait à l'échantillonnage, il est nécessaire pour avoir une bonne évaluation de la situation d'échantillonner l'air, les particules en suspension ainsi que les précipitations qui représentent les différents mécanismes par lesquels les contaminants peuvent pénétrer dans le milieu aquatique. Sur ce plan, le site de prélèvement est muni d'un échantillonneur d'air à haut volume utilisant des filtres pour les particules et de la mousse de polyuréthane comme

adsorbant solide. Un échantillonneur de précipitations utilisant de la résine XAD-2 comme adsorbant complète l'équipement de prélèvement.

Au niveau de l'analyse chimique, cinq classes de composés ont été retenues initialement. Ces classes qui incluent des indicateurs de plusieurs types de pollution sont les chlorophénols, les pesticides chlorés les biphényles polychlorés, les hydrocarbures polyaromatiques et certains phtalates. Suite à la collection des échantillons, les substances à analyser sont désorbées des filtres et adsorbants solides et soumises à une procédure de fractionnement chimique. Cette étape utilise principalement une colonne de silice et d'alumine dopée à l'argent dont le rôle est de séparer les différentes classes de composés de façon à simplifier l'analyse chromatographique. Les fractions ainsi obtenues sont analysées par chromatographie en phase gazeuse utilisant la détection par ionisation de flamme pour les composés non-chlorés et la détection par capture d'électrons pour les composés chlorés. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) est utilisée comme outil de confirmation.

Initialement du fait que l'identité des substances présentes ainsi que leurs concentrations ne sont pas connues, il est nécessaire d'utiliser certaines substances cibles dans chacune des familles de façon à pouvoir optimiser les conditions d'échantillonnage et d'analyse. Par contre, à mesure que l'identité des différents polluants présents sera confirmée et leurs concentrations mesurées, une liste de substances incluant des composés de chacune des familles chimiques impliquée sera dressée de façon à effectuer le contrôle des indicateurs de pollution les plus représentatifs à l'intérieur de chaque famille.

1.0 INTRODUCTION

Le présent rapport se situe dans le cadre de l'étude menée par le Centre Saint-Laurent qui vise à caractériser la contamination chimique du fleuve Saint-Laurent et certains de ses affluents. Cette étude, instiguée par le Service de l'Environnement Atmosphérique d'Environnement Canada, région du Québec, a comme but ultime de mesurer, de façon systématique, la composante aéroportée de la pollution chimique du fleuve Saint-Laurent. Lié au bassin des Grands-Lacs, le fleuve Saint-Laurent et ses affluents ont été identifiés comme étant hautement contaminés 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) (1,2,3).

Parmi les multiples sources de contaminations du fleuve Saint-Laurent, la contamination par apport atmosphérique retient principalement notre attention. Bien que la communauté scientifique ne doute plus de l'importance du transport atmosphérique de plusieurs substances, peu de choses ont été faites à ce jour au Québec pour quantifier cette voie de contamination. En effet, une seule étude récente effectuée par une équipe ontarienne (4) a démontré la présence de HPA dans l'atmosphère québécois. Cependant plusieurs autres études publiées dans la littérature confirment que l'atmosphère est une voie significative pour le transport des composés organiques et inorganiques du continent vers les océans (5-9). 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 et de la grande gamme de concentrations impliquées. 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 cibles qui peuvent servir d'indicateurs de sources de pollution. Ainsi, le présent projet s'est intéressé d'abord à inventorier les substances organiques qui ont été identifiées comme étant toxiques et pour lesquelles il y a évidence dans la littérature de transport atmosphérique de façon à se servir de celles-ci comme indicateurs de contamination.

Dans la phase I de ce projet, nous avons effectué une recherche bibliographique qui visait à documenter les principaux éléments reliés à la détermination quantitative de l'apport de substances organiques toxiques à la contamination du fleuve Saint-Laurent (10). Nous avons dressé une liste de substances pour lesquelles il y avait évidence de transport atmosphérique

sur de grandes distances et qui rencontraient d'autres critères prédéfinis. De plus, nous avons proposé une stratégie expérimentale permettant d'échantillonner, d'identifier et de quantifier certains de ces indicateurs organiques tout en spécifiant les instruments, les conditions dans lesquelles ils devraient être utilisés ainsi que les méthodes analytiques qui pourraient servir à effectuer l'analyse des composés sélectionnés. Finalement nous avons suggéré, selon des critères appropriés, des endroits géographiques sur le territoire québécois où l'échantillonnage pourrait être effectué.

Dans le contexte où l'objectif visé à long terme consiste à implanter un réseau de contrôle de la composante aéroportée pouvant affecter le fleuve Saint-Laurent, la phase II du présent projet a trait à la mise en oeuvre des différents éléments impliqués dans la structuration d'un tel réseau. Ainsi, les objectifs spécifiques de la phase II, qui fait l'objet du présent rapport, sont:

- i) De développer un protocole d'échantillonnage des substances d'intérêt dans l'atmosphère et dans les précipitations. Ce protocole sera appliqué initialement aux prélèvements effectués à la station Ste-Françoise;
- ii) De mettre au point des techniques de récupération de ces substances à partir des équipements d'échantillonnage;
- iii) D'effectuer le fractionnement des polluants captés en différentes classes chimiques représentatives de sources spécifiques de pollution;
- iv) De mettre au point des techniques d'analyse qualitative et quantitative des composants des échantillons principalement à l'aide de techniques chromatographiques (GC, GC/MS).

Ainsi, les procédures développées pourront être optimisées expérimentalement et appliquées à la surveillance de la contamination atmosphérique. Pour ce faire, deux types de protocoles ayant trait à l'échantillonnage et à l'analyse chimique seront développés et validés lors du présent projet. Les résultats rapportés dans ce rapport viseront principalement à adapter les procédures d'échantillonnage à la présente situation et à déterminer le cadre des analyses chimiques qui seront effectuées dans le contrôle. Les difficultés à prévoir initialement dans l'élaboration de ces protocoles seront reliées au fait que ni la nature des polluants présents ni leurs concentrations sont connues.

2.0 ÉCHANTILLONNAGE

Les composés organiques volatils présents dans l'atmosphère i.e. ceux possédant des tensions de vapeur supérieures à 10^{-4} torr, devraient exister exclusivement sous forme vapeur alors que les substances possédant des tensions de vapeur inférieures à 10^{-8} torr seront adsorbées sur des particules (11). Cependant la plupart des polluants persistants dans l'atmosphère ont des tensions de vapeur entre ces deux extrêmes (12) et se retrouveront donc et sous forme vapeur et/ou adsorbés sur des particules. Ainsi les conditions de leur transport à distance et leur temps de résidence dans l'atmosphère seront influencés par le rapport de distribution vapeur/particule (13).

Un second mécanisme par lequel les composés organiques peuvent contaminer le fleuve Saint-Laurent est le drainage de l'atmosphère par les précipitations. Le partage d'une substance entre la phase vapeur et le milieu aqueux s'effectue selon la loi d'Henry pour les solutions diluées dont 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. Donc ce type d'apport atmosphérique favorise la contamination par les composés hydrosolubles qui seront plus entraînés que les substances moins solubles tels que les BPC. Cependant des études ont démontré que c'est l'ensemble de tous les mécanismes qui semble être responsable de la contamination des Grands-Lacs par les BPC (14,15). Donc dans le but d'évaluer quantitativement l'apport atmosphérique à la contamination du fleuve Saint-Laurent, il est essentiel que les échantillons prélevés caractérisent bien toutes ces voies d'entrée dans le milieu aquatique. Il est donc obligatoire pour obtenir des données représentatives d'échantillonner les particules en suspension, l'atmosphère ainsi que les précipitations à l'aide d'appareils appropriés.

Dans ce contexte, la station de prélèvement qui est en structuration à Ste-Françoise est munie de deux types d'échantillonneurs qui sont prévus pour la collection des précipitations et de grands volumes d'air. L'échantillonnage de l'air est effectué à l'aide de filtres qui permettent de séparer les particules en suspension de la vapeur même offrant donc la possibilité de bien caractériser les sources individuelles de chacun des polluants analysés. Les sections suivantes décrivent l'aspect physique des différents types d'échantillonneurs et du matériel d'échantillonnage ainsi que les procédures d'utilisation de ces échantillonneurs et les protocoles d'échantillonnage qui sont à être développés.

2.1 ÉCHANTILLONNEUR D'AIR

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 et d'autant plus comme nous l'avons discuté précédemment que les substances visées ont des tensions de vapeur situées entre 10^{-4} et 10^{-8} torr. Plusieurs approches ont été utilisées pour effectuer l'échantillonnage de substances organiques dans l'air (19-22). Cependant l'approche qui a retenue notre attention est celle qui utilise l'échantillonneur Hi-Vol de Sierra Anderson model PS-1 (Figure 1). Cet échantillonneur a fait l'objet de plusieurs études (23-25) et est l'échantillonneur qui est principalement utilisé par plusieurs établissements environnementaux en Ontario (26,27) ainsi que par la U.S.E.P.A. (28). Cet échantillonneur a l'avantage de capter les particules sur un filtre en fibres de verre et d'adsorber les substances, volatilisées présentes dans l'air, sur une mousse de polyuréthane (PUF) comme nous l'avons suggéré précédemment.

Cet échantillonneur est entièrement fabriqué d'aluminium et d'acier inoxydable de façon à minimiser les contaminations de l'échantillon. À la Figure 1 on voit l'enceinte de la chambre d'échantillonnage qui comprend le support du filtre de 10 cm et la cartouche de pyrex dans laquelle la mousse (PUF) est insérée. Le support à filtre est muni de façon à retenir des filtres en fibres de verres de type Gelman Sciences qui sont placés entre 2 rondelles de teflon pour maintenir une bonne étanchéité. La cartouche de pyrex, sert à contenir des mousses ayant 7 cm de diamètre x 8 cm de hauteur. Le filtre en fibres de verre et la mousse doivent subir un pré-traitement (traitement de l'échantillon) avant d'être insérés dans l'échantillonneur. Ce type d'échantillonneur est muni d'un moteur capable d'atteindre un débit maximum de 280 L/min. Cependant une visse ajustable servant à varier le courant passant dans le moteur contrôle le débit voulu. Le débit est mesuré à travers une jauge Magnehelic 0-100". L'appareil doit être calibré aux trois mois sur le site par la méthode fournie avec appareil afin de maintenir une exactitude d'échantillonnage .

Une horloge réglable permet de programmer le début et la fin de l'échantillonnage, au jour et à l'heure voulue, jusqu'à sept jours à l'avance. Un compteur de temps non initialisable, vérifie l'accumulation total d'échantillonnage y est également inclus. Il est calibré pour donner le temps en dixième de minutes et a un registre total de 99 999.9 minutes. Aucune maintenance n'est requise à part que les brosses du moteur doivent être changées à tous les quarantes jours d'utilisation.

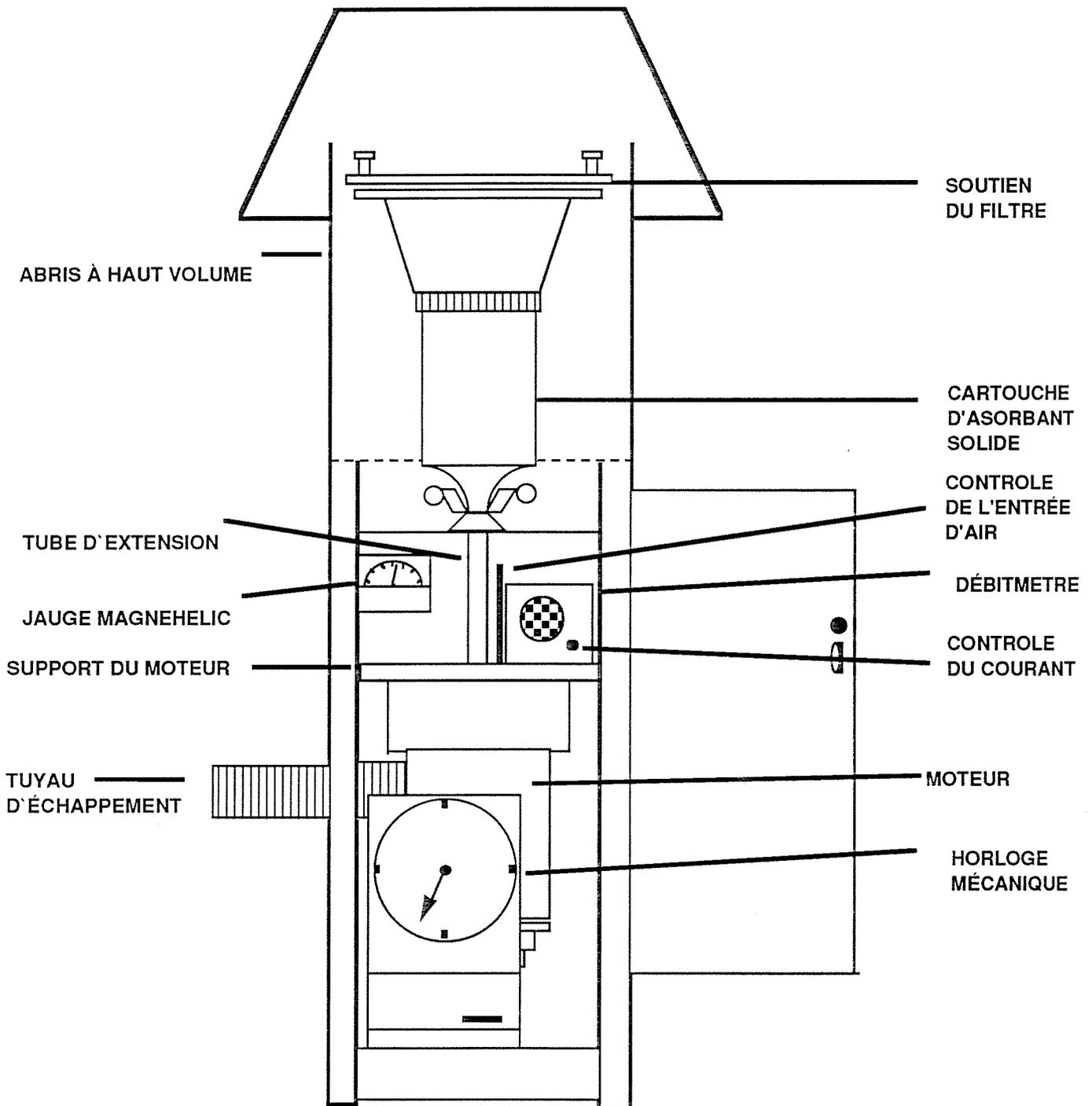


Figure 1: Échantillonneur à grand volume Hi-Vol

2.1.1 Choix de l'adsorbant

Les techniques d'échantillonnage utilisant des adsorbants solides sont les plus utilisées car elles sont d'application générale en plus de permettre une préconcentration de l'échantillon. Pour ces techniques, l'efficacité de collection dépend de la volatilité des substances organiques échantillonnées, de leurs concentrations, de la température ambiante, 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 d'air pour tenir compte du fait que certaines substances peuvent être présentes à de très faibles concentrations et qu'on doit pouvoir collecter des quantités de composés compatibles avec les limites de détection des appareils analytiques utilisés lors de l'étape de quantification. Parmi les différents adsorbants utilisables, la mousse de polyuréthane se distingue des autres car elle permet facilement le passage de grands volumes d'air grâce à sa structure ouverte et à sa faible densité (0.022 g/cm^3).

L'optimisation du volume d'échantillonnage et par conséquent du temps d'échantillonnage pour un adsorbant donné dépend principalement de deux facteurs: la concentration des substances à mesurer et leur tension de vapeur. Ainsi les volumes d'échantillonnages doivent être tels qu'ils permettent de détecter les substances présentes à de faibles concentrations dans l'atmosphère tout en assurant que la fuite (volume de percée) des substances les plus volatiles soit minimisée. Le volume nécessaire à pouvoir capter les substances les moins concentrées peut être déterminé empiriquement en variant le temps d'échantillonnage et en analysant la quantité de matière recueillie. Cette approche permet d'évaluer le volume minimal nécessaire pour pouvoir mesurer les contaminants les moins concentrés. En ce qui a trait au volume maximum qu'il est possible d'échantillonner sans avoir de pertes importantes dues au volume de percée qui est défini comme étant le volume maximal d'échantillonnage pour qu'un composé ait complètement traversé le lit d'adsorbant, il est nécessaire d'effectuer des expériences en utilisant des substances volatiles pour le déterminer (29-32). Le Tableau I nous donne les tensions de vapeur de quelques composés d'intérêt. Lors du choix du volume total d'échantillonnage un compromis devra être fait de façon à minimiser le volume de percée de la mousse de polyuréthane tout en assurant la collection suffisante des différentes familles ciblées. Ainsi, le choix de l'adsorbant est directement relié aux autres conditions expérimentales impliquées dans la procédure d'échantillonnage. Cependant le volume total ainsi que le débit doivent être choisis en fonction des familles ciblées.

TABLEAU 1

Tensions de vapeur de quelques composés d'intérêt

<u>Substance</u>	<u>Tension de vapeur(torr)</u>
-p,p'-DDE	7,4 10 ⁻⁶ (25°C) a
-o,p'-DDT	4.5 10 ⁻⁶ (25°C) a
-Hexachlorobenzène	3.3 10 ⁻⁴ (20°C) b
-Acénaphène	2.8 10 ⁻⁶ (25°C) c
-Anthracène	1.0 10 ⁻⁹ (25°C) d
-Benz(a)Anthracène	0.3 10 ⁻⁹ (25°C) c
-Fluoranthène	1.2 10 ⁻⁸ (25°C) c
-Fluorène	7.8 10 ⁻⁷ (25°C) c
-Naphtalène	1.0 10 ⁻⁴ (25°C) c
-Phénanthrène	1.6 10 ⁻⁷ (25°C) c
-Pyrène	0.6 10 ⁻⁸ (25°C) c

a: (29), b: (32), c: (30), d: (33)

2.1.2 Procédure d'utilisation

Lors de l'utilisation de l'échantillonneur, un certain nombre de procédures doivent être judicieusement utilisées de façon à préserver l'intégrité de l'échantillon et la reproductibilité de la procédure. Ces procédures ont trait principalement à la préparation de la mousse et des filtres ainsi qu'au changement de ces derniers. Les procédures de préparation et de changement sont décrites dans les sections suivantes.

2.1.2.1 Préparation de la mousse et du filtre

Lors de la préparation, la mousse est comprimée à l'intérieur d'un cylindre en pyrex de 4 cm de diamètre x 8 cm de hauteur. Le cylindre est ainsi inséré à l'intérieur d'un extracteur de type soxhlet de 400 mm de d.i. x 115 mm de profondeur utilisable qui possède des joints rodés 45/50 et 24/40 en haut et en bas. La mousse est extraite à l'acétone distillée dans le verre (DIG) pendant 12 heures à une vitesse d'environ 10 cycles/heure. Par la suite, l'acétone est remplacée par environ 150 ml de dichlorométhane (DIG) et la mousse est réextraite dans les mêmes conditions qu'auparavant. Après l'extraction, le solvant est laissé à refroidir à température ambiante, la mousse est sortie à l'aide de forceps pré-rincés au dichlorométhane (DIG) et enveloppée dans du papier d'aluminium pré-rincé au dichlorométhane (DIG) pour éliminer les graisses à sa surface. La mousse enveloppée est ensuite mise au four à 40°C pendant la nuit pour évaporer tout le solvant. Une fois séchée, la mousse débarassée du papier d'aluminium est insérée dans le cylindre en pyrex du Hi-Vol à l'aide de forceps qui sont ensuite enveloppés de papier d'aluminium.

A chaque lot de mousse pré-traitée, un échantillon de mousse doit être analysé en utilisant la procédure décrite à la section 3, comme blanc de laboratoire, avant que le lot soit considéré comme étant acceptable pour l'échantillonnage. Un niveau de blanc inférieur à 10 ng de composés interférents par mousse est considéré comme étant acceptable pour l'échantillonnage. Il est à noter que ce pré-traitement s'applique aussi bien pour la mousse que pour les filtres sauf que ces derniers ne sont pas réutilisables. Ils sont lavés par série de 30 à la fois et le solvant utilisé est le toluène (DIG) dans un soxhlet de plus grande dimension. Les filtres sont ensuite refroidis à température ambiante, pesés et enveloppés individuellement.

2.1.2.2 Changement de la mousse et du filtre

Lorsque vient le temps d'une période d'échantillonnage, il est nécessaire de suivre une série d'étapes afin d'assurer la reproductibilité des manipulations pour le maintien de l'intégrité des échantillons. Une fiche d'échantillonnage (voir annexe) sera fournie lorsque viendra le temps d'un changement de cartouche pour noter les résultats et les problèmes s'il y a lieu. Les différentes étapes dans le changement d'une cartouche de PUF ainsi que du filtre en fibres de verre sont décrites dans les lignes suivantes:

- Noter sur la fiche d'échantillonnage le temps indiqué par le compteur;
- Mettre l'interrupteur sur la position **ON** et laisser l'échantillonneur pomper de l'air pendant quelques minutes pour y laisser le temps de se réchauffer;
- Lorsque l'aiguille du Magnehelic s'est stabilisée, noter la lecture de débit sur la fiche d'échantillonnage;
- Mettre le interrupteur à la position **OFF**;
- Ouvrir le couvercle d'abris de l'échantillonneur et le maintenir ouvert à l'aide du crochet fourni;
- Nettoyer les dépôts de poussières et d'eau à l'intérieur de l'échantillonneur avec un linge propre et humide;
- Dévisser les trois vissees du support à filtre de façon à libérer la partie supérieure du support et enlever la rondelle d'étanchéité supérieure en teflon;
- Mettre une paire de gants en polypropylène (Poly) et enlever le filtre en fibres de verre de 4" à l'aide de petites pinces pré-rincées à l'acétone (DIG) à l'aide d'un flacon laveur, et envelopper ce dernier dans le papier aluminum original pour empêcher les réactions photochimiques des substances adsorbées;
- Insérer le papier aluminum à l'intérieur du sac de plastique en prenant soin de bien le sceller. Inscrive sur le sac le numéro d'échantillon, la date ainsi que l'endroit de l'échantillonnage;
- Dévisser complètement le support du filtre de façon à libérer le cylindre en pyrex contenant le PUF;
- Sortir le cylindre de pyrex de son support, l'envelopper avec son papier d'aluminum original et l'insérer à l'intérieur d'un autre sac. Le sceller et y inscrire les mêmes informations que pour le filtre;
- Insérer les deux sacs dans un plus grand sac en prenant soin encore une fois de bien le sceller et le mettre dans la glacière servant au transport;

N.B. Le sac contenant le filtre et la mousse doit être maintenu au congélateur le plus possible jusqu'au moment de l'analyse.

- Prendre un cylindre de pyrex contenant une mousse pré-traitée, le développer du papier d'aluminium et l'insérer dans l'orifice du support à cylindre;
- Visser le support à filtre, y insérer un filtre propre entre les deux rondelles d'étanchéité de teflon à l'aide de pincettes, remettre la partie supérieure du support et visser les trois vis du support;
- Enlever les gants et refermer le couvercle d'abris;
- Ouvrir la porte de l'échantillonneur et noter le temps indiqué par l'indicateur sur une nouvelle fiche d'échantillonnage;
- Mettre l'interrupteur sur la position **ON** et attendre que l'aiguille de la jauge Magnehelic se stabilise. Lorsque celle-ci s'est stabilisée ajuster le débit voulu à l'aide de la visse de variation de courant et le noter sur la fiche d'échantillonnage;

N.B. Pour faire un échantillonnage avec un départ et un arrêt manuel de l'échantillonneur, on referme la porte et on revient lors de la fin de la période d'échantillonnage. Cependant si une programmation est désirée il faut mettre l'échantillonneur à la position OFF et poser la visse de déclenchement ON ainsi que la visse de déclenchement OFF au jour et à l'heure voulus en prenant soin de noter ces détails sur la fiche d'échantillonnage.

- Refermez la porte de l'échantillonneur.

2.2 ÉCHANTILLONNEUR DE PRÉCIPITATIONS

Les mécanismes d'extractions humides de l'atmosphère sont très différents pour les composés associés à des particules que pour les composés présents à l'état gazeux. Les composés organiques présents à l'état gazeux seront balayés par les précipitations selon l'équilibre de la Loi d'Henry entre les phases gazeuse et aqueuse (14). Cependant le balayage des particules est plus difficile à prédire théoriquement car on parle d'un procédé plus complexe qui dépend des conditions météorologiques dans le nuage et des propriétés physico-chimiques de l'aérosol. Des résultats d'études (14) nous ont démontré l'importance de faire la collection des précipitations en parallèle avec l'échantillonnage d'air pour avoir une idée complète du niveau de la contamination atmosphérique.

La façon la plus commune est l'utilisation d'un collecteur de précipitations dans lequel les précipitations sont collectées dans un entonnoir et passées au travers un adsorbant solide tout comme pour l'air. Plusieurs sortes d'échantillonneurs ont déjà été utilisés par Environnement

Canada. Cependant le collecteur MIC du type B (Météorological Instrument Centre) montré à la Figure 2 est celui qui est le plus souvent utilisé. Cet échantillonneur à l'avantage de pouvoir servir en hiver car il peut être chauffé de façon à faire fondre la neige qui est collectée. Il est muni d'une sonde qui est exposée à l'air et au contact de la pluie, le couvercle est actionné de façon à laisser l'entonnoir carré (45 cm x 45 cm x 39 cm de profondeur) recueillir les précipitations. La pluie (neige fondue) est ensuite passée au travers d'une cartouche d'adsorbant de manière à capter les contaminants dans la pluie et l'eau est acheminée dans un bidon de renvoie dont le volume est mesuré et vidé chaque semaine. Lorsque les précipitations ont cessées, la sonde qui est chauffée s'assèche et le couvercle étanche est refermé pour empêcher l'adsorbant de s'assécher.

Comme nous l'avons mentionné ce type d'échantillonneur s'ouvre et se referme automatiquement et doit être vérifié une fois par semaine simplement en appliquant un doigt mouillé sur la sonde de façon à voir si le couvercle se lève presque automatiquement et se referme après quelques minutes. Si ce n'est pas le cas et que le moteur ne se fait pas entendre, il faut mettre le interrupteur à OFF et changer le fusible de 2 ampères. Cependant si le moteur tourne lors de l'attouchement il faut débrancher l'appareil, ouvrir le capot, serrer la vis d'engrenage tout en s'assurant qu'elle est sur la portion plate de l'essieu. Par la suite on rebranche l'appareil et on remet l'interrupteur à la position ON. Si tout fonctionne normalement alors on remet le capot.

Tout comme pour l'air, la pré-concentration des substances sur un adsorbant solide est le plus grand avantage d'utiliser un adsorbant du fait que les substances sont grandement dispersées dans les précipitations. Le trappage des substances par l'adsorbant évite d'avoir à transporter toute l'eau recueillie lors de l'échantillonnage. Il y a maintenant plus de quinze ans que cette technique est utilisée (34) pour les précipitations et les résines macroréticulaires en polystyrène-divinylbenzène XAD-2 ont été particulièrement favorisées. Cette résine a été étudiée pour la première fois par Junk (35) en 1972 qui a proposé que l'adsorption sur la résine XAD-2 est une méthode efficace pour la concentration d'un grand nombre de composés présents en concentrations de l'ordre du centième de ppb. Ces types d'adsorbants ont une grande affinité envers les molécules non-polaires et la rétention augmente avec le poids moléculaire des substances (36). Ces résines ont aussi l'avantage d'avoir des pourcentages de récupération nettement supérieurs à 50% (37). Cette résine a donc fait ses preuves et est présentement la plus utilisée à travers le monde.

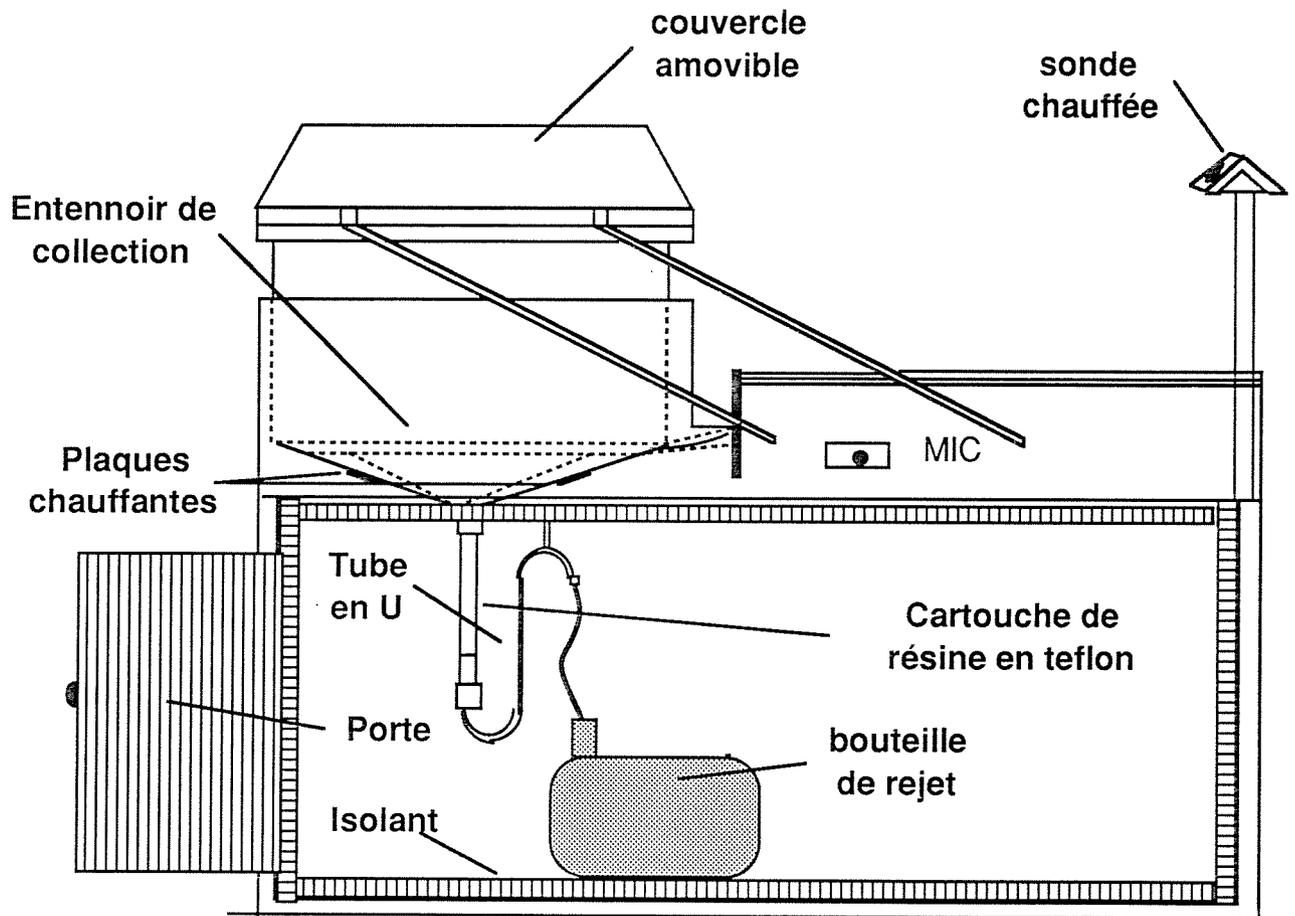


Figure 2: Collecteur de précipitation MIC type B

2.2.1 Pré-traitement de la résine

Tout comme les filtres en fibres de verre et la PUF, la résine macroréticulaire XAD-2 doit subir un pré-traitement qui diffère légèrement de la méthode employée pour les filtres et le PUF. Plusieurs approches ont été employées dans la littérature telles que les bains ultrasons, la désorption thermique et les extractions multiples par les solvants (38). Cependant les deux premières méthodes employées ne sont pas recommandées car elles engendrent des distortions physiques qui peuvent donner accès à des sources de contaminations antérieurement inaccessibles (38) et rendent la résine inutilisable. La méthode de choix est l'extraction des impuretés par extraction au soxhlet qui a l'avantage de débarasser la résine des contaminants qui peuvent interférer dans le bruit de fond lors de l'analyse. Les principales étapes pour la purification de la résine XAD-2, se décrivent comme suit :

- Prendre approximativement 300 g de résine XAD-2, fabriquée par Rhomm and Haas et disponible chez BDH Chemicals, et transférer dans un bécher d'un litre;
- Rincer la résine à l'eau du robinet plusieurs fois jusqu'à ce que la résine ne forme plus de précipité lors de l'ajout de quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) 0.1M, montrant donc l'absence d'ions halogénés;

N.B. Cette étape peut prendre plusieurs heures.

- Transférer la résine à un soxhlet de grosse porosité et insérer dans un soxhlet extra-gros;

N.B. Le niveau de la résine ne doit pas dépasser 3 cm sous la partie supérieure du coude du siphon du soxhlet pour assurer un bon retour du solvant.

- Rincer la résine avec 2 portions d'environ 150 mL d'acétone (DIG) et se débarrasser du solvant;
- Extraire la résine pendant 24 heures à un rythme de 3-4 cycles/heure avec 250 mL de chacun des solvants suivants: acétone (DIG), CH_2Cl_2 (DIG) et finalement CH_3OH (DIG);

N.B. Laisser refroidir le solvant entre chaque changement de solvant et s'en débarrasser une fois refroidi;

- Transférer la résine fraîchement extraite dans un pot propre, immerger sous du méthanol (DIG) et sceller le pot;
- Préserver la résine dans un endroit frais et obscur.

Avant que la résine soit utilisée pour la collection des précipitations, 50 g de cette dernière doivent être assujettis au traitement des échantillons et à la

procédure d'analyse (section 3) et si une concentration supérieure à 0.01 µg/mL y est trouvée, la résine est rejetée et doit être réextraite par la même séquence de solvants.

2.2.2 Remplissage de la colonne

- Rincer une colonne de teflon propre (2 cm d.i. x 15 cm de hauteur) avec 10 mL d'acétone (DIG), suivi de 10 mL de CH_2Cl_2 (DIG) suivi de 10 ml de CH_3OH (DIG);
- Identifier l'extrémité inférieure de la colonne (i.e. extrémité où le support de la laine de verre est le plus près de l'orifice) en enroulant un morceau de ruban autour de celle-ci;
- Insérer un morceau de laine de verre, pré-chauffée à 500° pendant la nuit, sur le support en prenant soin de bien couvrir ce dernier;
- Visser le tube en U sur la partie inférieure de la colonne;
- Prendre un volume reposé d'environ 30 mL de résine pré-traitée et le transférer dans un bécher propre;
- Décantier le méthanol et laver avec 3 x 100 mL d'eau millipore ultra-pure;
- Tout en brassant la résine, la verser dans la colonne;

N.B. S'il y a une fuite alors mettre du ruban de teflon autour des filets.

- Lorsque la résine s'est déposée, y ajouter un second morceau de laine de verre en comprimant légèrement à l'aide d'une tige de verre propre et en prenant soin de bien couvrir la résine pour que cette dernière ne flotte pas lors du voyage;
- Un standard interne est préparé de façon à pouvoir calculer l'efficacité d'adsorption de l'acétone dans la colonne lors de l'analyse;
- Injecter un µL du standard à 250 mL d'eau (UP), faire éluer à travers la colonne, à un débit de 20-50 mL à l'aide d'une ampoule à décantation, puis une autre portion de 250 mL d'eau U.P.;
- En s'assurant que la colonne est pleine d'eau (UP), visser le bouchon de teflon sur la partie supérieure en s'assurant que le joint torré est à l'intérieur;
- Tourner la colonne de façon à ce que la partie fermée soit vers le bas, dévisser le tube en U et y visser l'autre bouchon;
- Bien s'assurer que la colonne ne fuit pas par aucune extrémité.

2.2.3 Changement de la colonne de résine

- Dévisser le bidon de renvoi et mesurer le volume d'eau contenu dans le bidon à l'aide du cylindre gradué, noter celui-ci sur la fiche d'échantillonnage et jeter l'eau;
- Ouvrir le capot de l'entonnoir en touchant la sonde avec un doigt humide. Lorsqu'il est complètement ouvert mettre l'interrupteur à la position OFF;
- Vérifier s'il y a présence ou pas de flaque d'eau et ou de neige non fondue et noter sur la fiche d'échantillonnage;
- S'il y a présence d'une flaque et ou de neige alors siphonner en aspirant dans le tube de rejet en bouchant la partie supérieure du tube en U. Cependant si ceci impossible, alors essayer d'en mesurer le volume et le noter;
- Rincer l'entonnoir avec environ 100 mL d'eau millipore (UP) et laisser éluer à travers la colonne;
- Visser fermement le bouchon sur la partie supérieure de la colonne. Tourner la colonne, enlever le tube en U et visser fermement le bouchon sur l'autre extrémité. Mettre la colonne dans la glacière de transport;

N.B. Il est bien important de s'assurer que la colonne ne fuit pas.

- Mettre les gants Poly fournis, essuyer l'entonnoir avec des kimwipes légèrement imbibés d'acétone (DIG) et les insérer dans un sac de teflon en prenant soin de bien le sceller et de le mettre dans la glacière;
- Prendre une nouvelle colonne, dévisser le bouchon du côté du ruban, visser le tube en U, tournez la colonne, dévisser l'autre bouchon et visser la colonne sur l'entonnoir;

N.B. Encore une fois, il faut s'assurer que la colonne est bien étanche aux deux extrémités sinon il faut enrouler du ruban de teflon sur les filets de la colonne.

- Rincer la colonne avec 100 mL d'eau millipore (UP) et laisser éluer;
- Visser le tube sur le bidon de renvoi;
- Mettre l'interrupteur à la position ON et vérifier régulièrement si l'automatisation se fait;
- Noter toute anomalie sur la fiche d'échantillonnage.

2.3 TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

La méthodologie analytique décrite ci-dessous s'applique à la détermination des différentes familles décrites dans la phase I du projet i.e. pesticides chlorés, biphényles polychlorés (BPC), hydrocarbures polyaromatiques (HPA), phtalates, phénols chlorés (PC) et finalement chlorobenzènes tous présents dans l'air.

- Laisser reposer les adsorbants à température ambiante pour quelques minutes;
- Rincer la résine XAD-2 avec 2 portions de 10 mL d'acétone (DIG), ajouter à environ 100 mL de CH_2Cl_2 (DIG) dans un ballon de 250 mL et l'extraire dans un soxhlet de grandeur moyenne pendant 12 heures;
- Comprimer la mousse avec des forceps dans un cylindre de pyrex pré-lavé et l'extraire avec environ 150 mL de CH_2Cl_2 (DIG) dans un soxhlet de grandeur moyenne pendant 12 heures;
- Plier le filtre en fibres de verre avec des pincettes de façon à ce que lorsqu'il soit inséré dans un troisième soxhlet de grandeur moyenne et qu'il arrive sous le coude du siphon. L'extraire avec environ 150 mL de toluène (DIG) pendant une période de 12 heures;

Que l'échantillon provienne de l'air, des particules suspendues dans l'air ou des précipitations, le schéma analytique, menant à la chromatographie, est le même. La Figure 4 montre le schéma analytique utilisé une fois que les adsorbants ont été extraits au soxhlet. Ce schéma s'effectue selon les étapes suivantes:

- Évaporer l'extrait obtenu sous l'évaporateur rotatif jusqu'à un volume d'environ 1 à 2 mL;
- Transférer l'extrait évaporé dans un tube à centrifugeuse de 15 mL pré-lavé et rincez le ballon avec 4 mL de toluène/cyclohexane (1:9). Ajouter l'extrait au tube à centrifugeuse;
- Ajouter 2 mL d'une solution 30% (poids/volume) de NaCl dans l'eau et 2 gouttes de NaOH 1M puis faire agiter pendant 30 minutes et centrifuger pendant 10 minutes à vitesse lente;
- Enlever la phase organique à l'aide d'une pipette pasteur, transférer dans tube à centrifugeuse pré-rincé avec le mélange de solvant toluène/cyclohexane (1:9) et identifier ce tube comme étant FR_1 ;

- Refaire l'extraction une seconde fois, additionner à FR₁ la phase organique obtenue et la mettre de côté. Cette phase organique contient tous les composés non polaires i.e. HPA, CB, pesticides chlorés, BPC et phtalates;
- Acidifier la phase aqueuse avec une solution de HCl 6M jusqu'à l'obtention d'un pH près de 1 (3-4 gouttes);
- Ajouter 4 mL d'un mélange de solvants méthyl t-buthyléther/cyclohexane (2:8);
- Brasser pendant 30 minutes et centrifuger à vitesse lente pendant 10 minutes;
- Enlever la phase organique du haut, la transférer dans un autre tube à centrifugeuse de 15 mL pré-rincé avec le mélange de solvant méthyl-t-buthyl éther/cyclohexane (2:8) et identifier ce tube comme étant FR₂;
- Répéter l'extraction, additionner la phase organique à FR₂ et la mettre de côté. Cette phase organique contient tous les composés polaires i.e. chlorophénols, acides chlorophénoxyacétiques;
- Préparer la phase stationnaire servant à séparer les composés chlorés des non chlorés dans FR₁ en prenant 30 g de silice qui sont transvidés dans un ballon à fond rond de 5000 mL;
- Ajouter 2000 mL d'une solution de Al(NO₃)₃·9H₂O environ 0.1M dans l'eau déionisée;
- Tout en brassant ajouter 10 g de NaOH et cette solution est refluée pendant 3 heures à 100°C;
- Filtrer le support, rincer avec 3000 mL d'eau déionisée et ensuite transférer dans une solution contenant 10 g d'AgNO₃ dans 1500 mL d'eau déionisée;
- Laisser brasser pendant 2 heures;
- Filtrer le support modifié à l'argent et rincer à l'eau déionisée jusqu'à ce que les eaux de rejets ne forment plus de précipité lors de l'ajout de quelques gouttes d'une solution de KCl 1M, montrant donc l'absence d'ions Ag⁺ dans ces eaux;
- Sécher le support pendant 24 hres à 110°C. Le support obtenu est une silice aluminée modifiée à l'argent et la méthode de préparation est tirée de la référence (39);
- Transférer dans un bécher de 50 mL contenant 10 mL d'hexane (DIG) et 2 grammes de silice préalablement séchée à 110°C pendant 2 heures;
- Une colonne de pyrex de 0,8 cm d.i. x 10 cm servira de colonne chromatographique. Cette dernière est remplie par le support en suspension jusqu'à l'obtention d'un lit de 5 cm de haut;
- 1 cm de Na₂ SO₄ préalablement extrait au soxhlet au CH₂Cl₂ pendant 24 heures et séché à 250° pendant 3 heures est ajouté au dessus du lit;

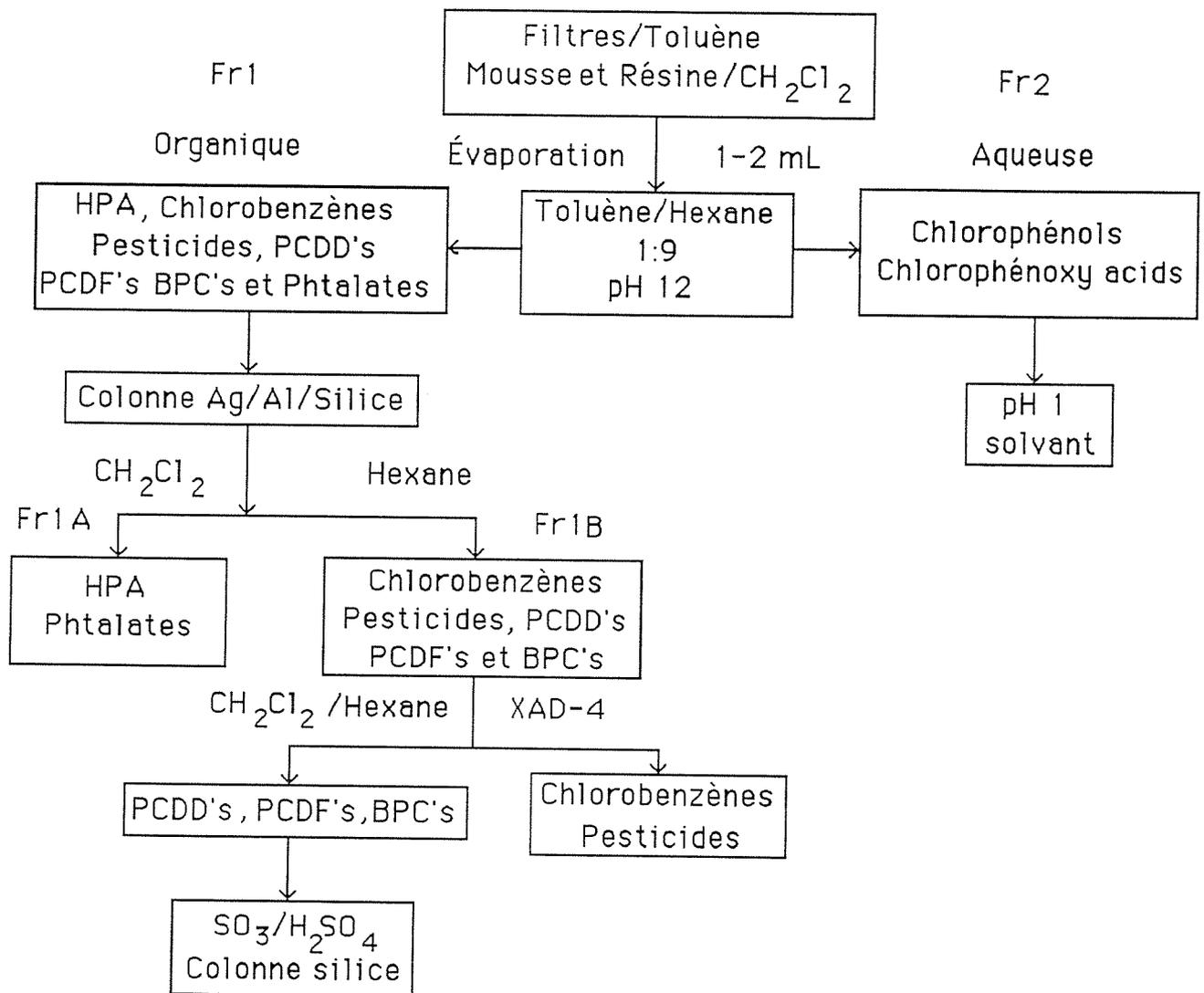


Figure 4: Schéma de fractionnement

- Bien rincer la colonne avec environ 10 mL d'hexane;
- Prendre la fraction FR₁ et la déposer sur la colonne à l'aide d'une pipette pasteur juste avant que le lit s'assèche;
- Faire éluer avec environ 30 mL d'hexane (DIG) en récupérant FR_{1A} dans un tube à centrifugeuse de 60 mL pré-rincé. Cette fraction contient les chlorobenzènes, les pesticides et les biphényles polychlorés;
- Faire éluer FR_{1B} avec environ 30 mL de CH₂Cl₂ (DIG) dans un tube à centrifugeuse de 60 mL et mettre de côté cette fraction. Cette dernière contient les hydrocarbures polyaromatiques et les phtalates.

L'étape suivante est encore sous expérimentation. Elle consiste en gros à séparer les BPC (FR_{1A}) des chlorobenzènes et des pesticides chlorés (FR_{1A}) en faisant de la chromatographie d'exclusion sur une résine XAD-4 qui a la propriété d'avoir une surface de contact supérieure à celle de la XAD-2 i.e. 780 m²/g comparativement à 290 m²/g (38) et permettra donc une meilleure séparation des différentes familles impliquées.

Les trois fractions obtenues (FR_{1A}, FR_{1B} et FR₂) sont donc évaporées à un plus petit volume possible et transférées dans 3 vials à réactions de 2 mL. Les tubes à centrifugeuse sont rincés avec 1 mL de toluène (DIG) chacun, transférés dans les vials appropriés et on complète au trait de jauge des vials avec le toluène (DIG). Ces fractions sont maintenant prêtes pour la chromatographie.

L'avantage de ce schéma analytique sur tous les schémas utilisés par les laboratoires ontariens est que l'interférence de chacune des familles est minimisée. Il a été testé sur des standards représentant chacune des 6 familles étudiées et les résultats obtenus ont été fort intéressants. Cependant ces résultats seront présentés dans le rapport final car l'optimisation de chacune des étapes ainsi que les efficacités de récupération de chacune d'entre elles menant à la chromatographie doivent être faites avec les standards appropriés.

3.0 ANALYSE CHIMIQUE

Cette étape consiste à l'identification et à la quantification des substances organiques d'intérêt à partir des 3 fractions obtenues à partir des échantillons initiaux. Du fait que les substances recherchées se retrouvent 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, les techniques analytiques utilisées doivent être très sélectives. Ainsi, il nous est nécessaire

d'utiliser des techniques analytiques ayant un grand pouvoir de séparation tout en permettant de détecter des niveaux de concentration de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{g} - 1\text{ pg}/\text{m}^3$ pour l'air et l'ordre de $1\text{ ng} - 100\text{ ng}/\text{L}$ pour les précipitations. La technique analytique de choix permettant de séparer des substances organiques avec une bonne résolution et de les détecter avec une bonne sensibilité est la chromatographie en phase gazeuse (GC). De plus, sa flexibilité de détection la rend une des méthodes la plus utilisée en analyse environnementale. La GC peut être utilisée pour analyser des substances thermiquement stables ayant des tensions vapeur appréciables jusqu'à 300°C . En ce qui nous concerne les substances ciblées sont volatiles et thermiquement stables.

Sur le plan de la GC il est possible de séparer les substances d'intérêt en deux classes qui se distinguent principalement au niveau des propriétés de détection i.e. les substances possédant des atomes de chlore et ceux n'en possédant pas. Pour les substances chlorées on aura recours à un détecteur qui a une grande sensibilité et une sélectivité particulière pour les molécules ayant dans leur structure des groupements polyhalogénés ou polyaromatiques i.e. le détecteur à capture d'électrons (ECD). Grâce à sa limite de détection (0.1 pg), ce détecteur est grandement utilisé pour l'analyse des pesticides, des BPC et des chlorobenzènes (6,26,39,103,114).

La deuxième catégorie comprend les substances ne contenant pas d'atome de chlore et dans ce cas, on aura recours au détecteur à ionisation de flamme (FID). Contrairement au ECD ce détecteur n'est pas sélectif et a une limite de détection légèrement inférieure qui diminue dans la série hydrocarbures > esters > alcools > acides (40). La GC/FID a été utilisée pour l'analyse de routine des HPA (41-43) ainsi que pour l'analyse des phénols (44, 45).

Comme nous venons de le mentionner la technique analytique de choix sera la GC ayant comme détecteur un FID et un ECD. Le chromatographe utilisé pour la phase II du projet est l'Autosystem de Perkin Elmer. Du fait que les analyses chromatographiques sont limitées sur le plan de l'identification car plusieurs substances peuvent avoir des temps de rétention similaires, il est souhaitable d'avoir accès à un spectromètre de masse pour confirmer les résultats. A ce stade-ci du projet, le système analytique est calibré pour les polluants énumérés dans les Tableaux 2 à 7 qui serviront de substances cibles. En effet, en suivant un nombre limité de substances il devient possible d'obtenir des informations sur le degré de contamination et éventuellement d'étendre la liste avec le temps si cela devient nécessaire.

Sur le plan de la GC, l'analyse des substances ciblées peut s'effectuer dans des conditions expérimentales classiques i.e. en programmation de température de 50° à 300°C . Le Tableau 8 nous donne les différentes programmations de températures qui seront utilisées pour chacune

des familles de composés ciblés. Pour ce qui est de la colonne chromatographique, ce sera une colonne capillaire DB-5 30 m x 0.25 mm D.I. qui possède un film de particule de 0.25 μm . C'est une colonne relativement non-polaire qui a démontré être très efficace pour la séparation des congénères et isomères des familles ciblées (46-48).

TABLEAU 2

BIPHÉNYLS POLYCHLORÉS

Type ^a	Isomère	Type ^a	Isomère
Monochlorobiphényles		Pentachlorobiphényles	
M	2	M	2,3,3',4',5
P	4	D	2,3,4,5,6
Dichlorobiphényles		Hexachlorobiphényles	
M	2,4	T	2,2',3,3',6,6'
D	2,6	P	3,3',4,4',5,5'
P	3,4	M	2,3',4,4',5,5'
Trichlorobiphényles		Heptachlorobiphényles	
M	2,3,4	M	2,3,3',4,4',5,5'
D	2,3,6	D	2,3,3',4,4',5,6
M	2,3',5	Octachlorobiphényles	
P	3,3',4	D	2,3,3',4,4',5,5',6
Tétrachlorobiphényles		Nonachlorobiphényles	
M	2,3,4,5	T	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
D	2,3,5,6	Décachlorobiphényles	
D	2,2',4,5	T	
M	2,3,4,4'		
P	3,3',4,4'		

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

TABLEAU 3

HYDROCARBURES POLYAROMATIQUES

- Acénaphène
- Anthanthrène
- Anthracène
- Benz(a)Anthracène
- Benz(a)Anthracène-7,12 dione
- Benzo(b)Fluoranthène
- Benzo(k)Fluoranthène
- Benzo(a)Fluorène
- Benzo(ghi)Pérylène
- Benzo(a)Pyrène
- Benzo(e)Pyrène
- Benzo(f)Quinoline
- Carbazole
- Chrysène
- Coronène
- Dibenzo(a,h)Anthracène
- Dibenzothiophène
- 4H-Cyclopenta(def)Phénanthrène
- Fluoranthène
- Fluorène
- Indéno(1,2,3-cd)Pyrène
- Naphtalène
- Pérylène
- Phénanthrène
- Pyrène
- Truxène
- Triphénylène

TABLEAU 4

DÉRIVÉS DU BENZENE

- Benzène
- Chlorobenzène
- 1,2-Dichlorobenzène
- 1,3-Dichlorobenzène
- 1,4-Dichlorobenzène
- 1,2,3-Trichlorobenzène
- 1,2,4-Trichlorobenzène
- Xylène
- 1,3,5-Trichlorobenzène
- 1,2,3,4-Tétrachlorobenzène
- 1,2,3,5-Tétrachlorobenzène
- 1,2,4,5-Tétrachlorobenzène
- Pentachlorobenzène
- Hexachlorobenzène

TABLEAU 5

PHTALATES

- Diméthylphtalate
- Diméthylisophtalate
- Diéthylphtalate
- Dibutylphtalate
- Diisobutylphtalate
- Diallylphtalate
- Diméthoxyéthylphtalate
- Diisohexylphtalate
- Dicyclohexylphtalate
- Diphénylphtalate
- Diphénylisophtalate
- Isobutyl-cyclohexylphtalate
- Butylisooctylphtalate
- Diisooctylphtalate
- Bis(éthyl-2hexyl)isophtalate
- Diisononylphtalate
- Diisodécylphtalate
- Butylphtalatebutylglycolate

TABLEAU 6

PESTICIDES CHLORÉS

-ALDRIN	- DIELDRIN
- α BHC	- ENDRIN
- β BHC	- HEPTACHLOR
- δ BHC	- EPOXYDE D'HEPTACHLOR
- γ CHLORDANE	- LINDANE (γ BHC)
-o,p'-DDD	- MALATHION
-p,p'-DDD	- MÉTHOXYCHLOR
-o,p'-DDE	- MYREX
-p,p'-DDE	- PARATHION
-o,p'-DDT	- SEVIN
-p,p'-DDT	- TOXAPHENE

TABLEAU 7

DÉRIVÉS DU BENZENE

- o-chlorophénol
- p-chlorophénol
- 2,4-dichlorophénol
- 3,5-chlorophénol
- 2,3,4-dichlorophénol
- 2,4,5-trichlorophénol
- 2,4,6-trichlorophénol
- pentachlorophénol

TABLEAU 8

CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES UTILISÉES POUR L'ANALYSE DES
DIFFÉRENTES FAMILLES CIBLÉES

<u>Famille</u>	<u>Programmation</u>
- Biphényles polychlorés, Chlorobenzènes et Pesticides chlorés	90°C pendant 2 mins., 15°C/min jusqu'à 180°C, 3°C/min jusqu'à 240°C, 10°C/min jusqu'à 285°C et tenir pendant 5 min.
- Hydrocarbures polyaromatiques	90°C pendant 1 min., 20°C/min. jusqu'à 180°C 5°C/min jusqu'à 280°C et tenir pendant 8 min.
- Chlorophénols	90°C pendant 1 min., 6°C/min. jusqu'à 200°C 35°C/min jusqu'à 290°C et tenir pendant 8 min.
- Phtalates	à déterminer

4.0 CONCLUSION

La phase II du projet a pour but de mettre en oeuvre les différents éléments impliqués dans la structuration d'un réseau de contrôle de la composante aéroportée pouvant affecter le fleuve Saint-Laurent. Dans ce contexte certains protocoles d'échantillonnage et d'analyse ont été développés. Ces protocoles seront d'abord appliqués à la station Ste-Françoise sur une base expérimentale puis à long terme à d'autres stations qui pourront être mises sur pieds sur le territoire québécois, dans le but de mesurer la contribution de l'apport atmosphérique à la pollution du fleuve Saint-Laurent.

Au niveau du protocole d'échantillonnage deux types d'échantillons seront utilisés i.e. l'échantillons d'air et l'échantillons de précipitations. Les deux types d'échantillonnages diffèrent par leurs temps d'échantillonnage ainsi que par les adsorbants utilisés, qui sont le PUF pour l'air et la résine XAD-2 pour les précipitations. Ce protocole incluent également les techniques de préparation et d'installation des adsorbants sur leurs échantillonneurs appropriés.

Au niveau du protocole d'analyse, un schéma analytique bien défini utilisant une étape de fractionnement et une étape d'analyse a été développé et sera utilisé. La caractérisation ainsi que la quantification seront effectuées à l'aide de la chromatographie gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme ainsi qu'à capture d'électrons qui donne une plus grande sensibilité pour les composés halogénés. La spectromètre de masse sera également utilisée pour confirmer les résultats obtenus. Étant donné qu'il n'existe pas à notre connaissance une étude du type désirée portant sur l'atmosphère québécois dans la région visée le protocole analytique sera appliqué sur des échantillons prélevés au site dans lesquels des substances pour lesquelles notre système est calibré seront ciblées. Des exemples de ces composés sont donnés au Tableau 9 pour les familles chimiques considérées. Les protocoles seront optimisés lors de l'analyse d'échantillons réels et serviront lors du projet à l'analyse systématique à long terme. Une liste des substances mesurées considérées comme indicateurs représentatifs pour chacune des classes chimiques étudiées sera dressée en début de 1992.

TABLEAU 9

INDICATEURS CIBLÉS INITIALEMENT

Hydrocarbures Aromatiques

Benzo(a)pyrene
 Fluoranthène
 Phénanthrène
 Pyrène
 Anthracène

Biphényles Polychlorés

Chloro-4-biphényle
 Trichloro-2,2',3-biphényle
 Trichloro-2,3',5-biphényle
 Tétrachloro-2,3, 4,4'-biphényle

Pesticides Chlorés

DDE
 DDT
 Hexachlorobenzène
 Mirex
 Lindane
 Chlordane

Phtalates

Diphénylphtalate
 Diéthylphtalate
 Dibutylphtalate

Chlorophénols

chlorophénol
 2,4-dichlorophénol
 2,4,6-trichlorophénol
 pentachlorophénol

RÉFÉRENCES

- 1 - 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
- 2 - 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
- 3 - 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
- 4 - Measurement program for toxic contaminants in canadian air, (1991), River Road Environmental Technology Center, Environment Canada, Official Report
- 5 - Duce R. A. et Hoffman G. L., (1975), Science, 187, 59
- 6 - Giam C. S. et Atlas E., (1980), Atmos. Environ., 14, 65
- 7 - Giam C. S., Chan H. S. et Neff G. S., (1978), Science, 199, 419
- 8 - Giam C. S., Atlas E. et Chang H. S., (1977), Rev. Int. Oceanogr. Med., 47, 79
- 9 - Murphy T. J. et Rzeszutko C. P., (1977), J. Great Lakes Res., 3, 305
- 10 - El Khoury M. et Bertrand Michel J., (1991), Apport atmosphérique de certains composés organiques toxiques dans la composition chimique du Fleuve Saint-Laurent, Service Scientifique, Environnement Canada
- 11 - Eisenreich S. J., Looney B. B. et Thornton J. D., (1981), Environ. Sci. Technol., 15, 20-38
- 12 - Larsson P. et Okla L., (1989), Atmos. Environ., 23, 8, 1699-1711
- 13 - 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
- 14 - Ligocki M. P., Leuenberger C. et Pankow J. F., (1985), Atmos. Environ., 19, 1609-1626
- 15 - Thomas W., (1986), Atmos. Environ., 20, 995-1000
- 16 - 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.
- 17 - McClenny W. A. et Pleil J. O., (1984), Anal. Chem., 56, 2947.

- 18 - 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 - 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 Tecnol. Information Service. Springfield. VA.
- 23 - Zhou S.-H. et Gai-Ying R., (1989), Atmos. Environ.,4, 863-867
- 24 - Jayanty R. K. M., (1989), Atmos. Environ., 23, 4, 777-782.
- 25 - Greenberg A., (1989), Atmos. Environ., 2797-2799
- 26 - Shakleton M. N., (1990), Air Ressources Branch, Ontario Ministry of Environment, Technical Operation Manual, 1-80
- 27 - Hoff R. M., (1990), Sampling Protocol Manual, Great Lakes Water Quality Agreement, Environment Canada, 1.1-6.9
- 28 - Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, (1984), U.S.E.P.A. method T0-4
- 29 - Wescott J. W. et Bidleman T. F., (1981), J. Chromatogr., 210, 331-336
- 30 - Sonnefeld W. G., Zoller W. H. et May W. E., (1983), Anal. Chem., 55, 275
- 31 - Pankow J. F., (1989), Atmos. Environ., 23, 1107-1111
- 32 - Bidleman T. F., Simon C. G. et Burdick N. F., (1984), J. Chromatogr., 301, 448-453
- 33 - American Petroleum Institute : Monograph Series, (1979), No. 707-709
- 34 - Wigilus M., (1987), J. Chromatogr., 391, 169-172
- 35 - Junk G. A. et Richard J. J., (1974), J. Chromatogr., 99, 745-772.
- 36 - Burnhem A. K. et Calder G. V., (1972), Anal. Chem., 44, 139-144
- 37 - Junk G. A., Organic Pollutants in Water, (1987), ACS Symposium Series No. 214, Washington D. C., P: 201
- 38 - Liska I. et Grupcik J., (1989), J. H. Res. Chromatogr.,12, 577-590
- 39 - Lam S. et Grushka E., (1977), J. Chromatogr. Sci.,15, 234-238
- 40 - Berezkin V. G. et Drugov Y. S., (1991), J. Chromatogr. Library, 49, 25-33
- 41 - Lunde G. et Bjoseth A. , (1977), Nature, Land, 168, 518-519.
- 42 - Thrane K. E. et Mikalsen A., (1981), Atmos. Environ., 15, 6, 909-918.
- 43 - Hoffman E. J. et Mills G. L., (1984), Environ. Sci. Technol., 118, 580-586

- 44 - Masclet P., Pestikopoulos P., Beyne S. and Mouvier G., (1987), *Atmos. Environ.*, 639-650.
- 45 - Bartle K. D. et Elstob J., (1977), *J. Chromatogr.*, 135, 351-358
- 46 - Leuenberger C. et Pankow J. F., (1984), *Anal. Chem.*, 56, 2518-2522.
- 47 - Durell G. S. et Sauer T. C., (1990), *Anal. Chem.*, 62, 1867-1871
- 48 - Hyver K. J., (1988), *J. High Res. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 11, 69-72

ANNEXES

FICHE D'ÉCHANTILLONNAGE DU HI-VOL

Numéro de l'échantillon: _____

Numéro de lot du PUF: _____

Numéro de lot du filtre: _____

Échantillonnage avec ou sans programmation: _____

	Début	Fin
Date de l'échantillonnage (date et heure)	_____	_____
Date de changement de l'échantillon	_____	_____
Température ambiante	_____	_____
Précipitations (O/N)?	_____	_____
Poids du filtre	_____	_____
Lecture du Magnehelic	_____	_____
Débit	_____	_____

Commentaires? _____

Semble-t-il y avoir eu des problèmes d'instrumentation quelconque, si oui
 lesquelles? _____

si vous avez des problèmes quelconque contactez Maroun El Khoury au
 (514)-343-6111 poste 3944

FICHE D'ÉCHANTILLONNAGE DU MIC TYPE B

Numéro de l'échantillon:

Numéro de lot de la résine:

	Début	Fin
Date de l'échantillonnage (date et heure)	_____	_____
Volume de précipitations dans le bidon	_____	_____
Y-a-t-il une flaqué d'eau dans l'entenoir(O/N)?	_____	_____
Volume:	_____	_____
Précipitations (O/N)?	_____	_____

Commentaires: _____

Semble-t-il y avoir eu des problèmes d'instrumentation quelconque, si oui
 lesquelles? _____

si vous avez des problèmes quelconque contactez Maroun El Khoury au
 (514)-343-6111 poste 3944

