

FC
227
124

**APPORT ATMOSPHERIQUE
DE POLLUANTS INORGANQUES
(BASSIN HYDROGRAPHIQUE DU FLEUVE SAINT-LAURENT)**

Bibliothèque
Environnement Canada - Région du Québec
1141 Rte de l'Eglise
C.P. 10,100
Sainte-Foy (Québec)
G1V 4H5
CANADA

préparé pour

**Services Scientifiques
Service de l'Environnement Atmosphérique
Région du Québec
Environnement Canada
Contrat QAES (90-AN-05)**

1028/5

Avril 1991

**Groupe de chimie analytique
Département de chimie
Université Laval**

ÉQUIPE DE RÉDACTION

Dr Claude Barbeau, chimiste (coordonnateur)
Dr Jacques Turcotte, chimiste
M. Éric Fraser, B. Sc. (chimie)
M. Stéphane Paré, B. Sc. (chimie)

REMERCIEMENTS

Les auteurs désirent remercier M. Jean-Eudes Côté, chimiste, pour son assistance dans l'évaluation des méthodes d'analyse et d'échantillonnage.

SOMMAIRE EXÉCUTIF

La présente étude visait à évaluer l'état de la connaissance sur la contribution atmosphérique de polluants inorganiques aux eaux du fleuve Saint-Laurent et à proposer des moyens pour parvenir à quantifier la contribution des principaux polluants inorganiques.

L'étude a été entreprise en se basant sur toutes les données disponibles concernant la nature et la quantité des espèces chimiques, à caractère inorganique, mesurées dans les dépôts secs et dans les dépôts humides, en Amérique du Nord et sur d'autres continents.

L'analyse de la situation dans le bassin hydrographique du fleuve Saint-Laurent a été faite en considérant les apports prévisibles au Québec, les caractéristiques de 25 espèces chimiques inorganiques, les propriétés de 7 techniques de dosage, les particularités de 3 méthodes d'échantillonnage, les sites potentiels d'échantillonnage représentatif.

Un tableau-synthèse a été constitué pour chacun des points considérés. Le document contient 43 tableaux, dont 39 tableaux synoptiques présentant les renseignements extraits de la littérature.

Selon les données et renseignements recueillis, et d'après les valeurs et comportements prévisibles, la situation des polluants inorganiques dans l'atmosphère au-

dessus du fleuve Saint-Laurent peut être décrite par les observations et commentaires suivants.

- Les polluants inorganiques sont généralement adsorbés sur les particules solides. Cependant, ils passent en phase aqueuse dans des proportions qui dépendent de leur coefficient de partage et du rapport des volumes eau/solides.

- Les données de concentrations atmosphériques de polluants inorganiques métalliques au-dessus du fleuve Saint-Laurent sont, à toutes fins utiles, inexistantes.

- Les données de cations et d'anions majeurs dans les dépôts humides pourraient éventuellement fournir des indications sur les autres polluants si des études futures établissent des corrélations entre ions et métaux dans les dépôts atmosphériques.

- Les concentrations atmosphériques prévisibles au-dessus du fleuve Saint-Laurent apparaissent suffisantes dans le cas de nombreux polluants inorganiques pour que des valeurs significatives de dosage soient obtenues.

- Les polluants inorganiques qui présentent le plus d'intérêt, en raison de leur origine anthropogénique et des impacts sur la qualité des eaux du fleuve Saint-Laurent, sont le plomb, le zinc et le cadmium.

- Le groupe de polluants inorganiques d'intérêt moyen comprend le mercure, en tête, suivi du sélénium, du cuivre et du nickel.

- Diverses espèces chimiques seraient en teneurs élevées, sont de dosage facile ou d'intérêt secondaire. Dans ce groupe on trouve les cations majeurs, les anions majeurs et le fer.

- Les méthodes analytiques qui peuvent conduire au dosage d'à peu près tous les polluants inorganiques, dans le domaine des concentrations attendues, sont l'absorption atomique et l'émission au plasma, sur des solutions, la fluorescence X et l'activation neutronique, sur des solides.

- La chromatographie ionique et, à un degré moindre, la colorimétrie sont deux techniques de dosage sensible mais de portée restreinte.

- Les échantillonneurs commerciaux de dépôts humides et de dépôts secs répondent à toutes les exigences d'échantillonnage.

- Plusieurs matériaux servent de filtres pour recueillir les polluants inorganiques. Les esters de cellulose sont les plus fréquemment utilisés. Teflon, fibre de verre et quartz constituent les autres matériaux répertoriés.

- L'échantillonnage le long du fleuve Saint-Laurent peut se faire à de nombreux sites, selon que l'on se restreint à la largeur du fleuve, que l'on considère les apports du nord-ouest et du nord-est, que l'on désire couvrir certains tributaires et l'estuaire. Les exigences de représentativité régionale et d'absence de pollution locale sont à respecter à chaque site.

Afin de quantifier les apports des principaux polluants inorganiques au fleuve Saint-Laurent, les composantes suivantes d'un programme de mesures sont recommandées:

- Les phases aqueuse et particulaire des dépôts atmosphériques doivent être analysées pour les teneurs en polluants inorganiques.

- Les polluants plomb, cadmium et zinc devraient être dosés dans tous les échantillons.

- Le mercure, et le sélénium pourraient être dosés si l'effort et le coût d'analyse le permettent.

- Le cuivre et le nickel pourraient être dosés comme indicateurs de pollution, sans que l'effort et le coût d'analyse soient augmentés.

- Les cations et les anions majeurs devraient faire partie de l'analyse si leurs teneurs dans les dépôts humides ne sont pas obtenues d'autres sources (échantillonnage ou programme).

- L'absorption atomique (avec flamme ou avec fournaise au graphite) devrait avoir préséance sur les autres techniques de dosage, tant pour les échantillons solides que liquides.

- La chromatographie ionique pourrait servir au dosage d'ensembles de métaux en plus d'être la technique de choix pour les anions majeurs.

- Un échantillonneur de dépôts secs avec filtre en fibre de verre et un échantillonneur de dépôts humides avec sac de polyéthylène devraient être installés à chacun des sites d'échantillonnage.

- Des fractions de chaque échantillon devraient être conservées pour constituer une banque de référence ou de dosages futurs.

- Un échantillonnage des eaux du fleuve Saint-Laurent devrait être effectué en parallèle, dans une zone de mélange homogène, à l'entrée ou à la sortie du tronçon fluvial. Les mêmes analyses que sur les échantillons atmosphériques devraient être réalisées sur les fractions dissoute et particulaire de l'eau du fleuve.

SUMMARY

The main objectives of the present study were to evaluate the known atmospheric contribution of inorganic pollutants to waters of the St. Lawrence River and to suggest means to acquire quantitative data on the contribution of the major inorganic pollutants.

The study is largely based on literature data pertaining to the nature and the quantities of chemical inorganic species measured in dry and wet depositions in North America and elsewhere.

Analysis of the situation in the drainage basin of the St. Lawrence River was done by taking the following items into consideration: **depositions in Québec, properties of some 25 inorganic species, characteristics of 7 analytical techniques and 3 sampling methods, features of potential sampling sites.**

For each item under consideration the relevant data are presented in tabular form. This report contains 43 tables, of which 39 contain data from the literature.

From all data and information gathered, the situation of inorganic pollutants in the atmosphere above the St. Lawrence River can be described by the following comments and remarks.

- Inorganic pollutants are generally adsorbed on solids. Partitioning between particulate and dissolved phases depends on distribution coefficients and the relative amounts of water and solids.

- Practically no data exist on metal concentrations in the atmosphere above

the St. Lawrence River and its drainage basin.

- Wet deposition data on major cations and anions could eventually be used to evaluate other pollutants if correlations between ions and metals could be established in future studies.

- Forseeable levels of atmospheric concentrations above the St. Lawrence River appear high enough to expect significant analytical results for many inorganic pollutants.

- The most important inorganic pollutants, in view of their anthropogenic origin and their impact on the St. Lawrence River are lead, zinc and cadmium.

- Of lesser interest is a group of pollutants headed by mercury and followed by selenium, copper and nickel.

- Different chemical species could be present at high levels, easily analyzed or are of little interest. This group contains iron and the most abundant cations and anions.

- Analytical methods applicable for determination of almost all inorganic pollutants, in the range of expected concentrations, are atomic absorption and plasma emission for solutions, X-ray fluorescence and neutron activation for solids.

- Ion chromatography and to a lesser extent colorimetry are two methods that are sensitive but restricted to certain pollutants only.

- Commercial sampling apparatus for wet and dry depositions comply with all sampling requirements.

- Many types of filters are available for sampling inorganic pollutants. The most frequently used are those made of esters of cellulose. Teflon, fiber glass and quartz have also been used.

- Sampling stations can be located at many different sites along the St. Lawrence River depending on certain conditions such as the area, the origin of the inputs, the depositions along certain tributaries or in the estuary. In all cases, regional representativeness and absence of local pollution are prerequisite.

In order to determine the contributions of the major inorganic pollutants to the St. Lawrence River a programme of measurements should contain the following components.

- Both phases, aqueous and particulate, of atmospheric depositions should be analyzed for inorganic pollutants.

- Lead, cadmium and zinc should be determined in all samples.

- Mercury and selenium should be determined if procedure and cost of analysis are affordable.

- Copper and nickel could be determined as pollution indicators without increasing the costs of analysis.

- Major cations and anions should be determined if concentrations in wet depositions cannot be obtained from other means (sampling or project).

- Atomic absorption (flame or graphite tube furnace) should prevail over other analytical methods, for solid as well as liquid samples.

- Ion chromatography could be used to determine groups of metals. It is the appropriate technique for the determination of major anions.

- At each sampling site, there should be a sampler for dry depositions equipped with fiber glass filters and a sampler for wet depositions equipped with polyethylene bags.

- Fractions of each sample should be kept for reference or future determinations.

- Sampling of water from the St. Lawrence River should be done at the same time in homogeneous mixture zones located at either end of the river. Determinations similar to those in the air samples should be performed on the aqueous and particulate phases of the water.

TABLE DES MATIÈRES

PRÉAMBULE	1
INTRODUCTION	2
1 POLLUANTS INORGANIQUES	3
1.1 Polluants inorganiques et fleuve Saint-Laurent	3
1.2 Polluants inorganiques et atmosphère	4
1.3 Conclusion	5
2 APPORTS ATMOSPHÉRIQUES	6
2.1 Généralités	6
2.1.1 Polluants considérés	6
2.1.2 Dépôts	7
2.1.3 Concentrations atmosphériques	7
2.1.4 Régions considérées	8
2.2 Dépôts	8
2.2.1 États-Unis	8
2.2.2 Canada	10
2.2.3 Québec	12
2.3 Concentrations atmosphériques	14
2.3.1 Pays lointains	14
2.3.2 États-Unis	14
2.4 Conclusion	17
3 APPORTS PRÉVISIBLES AU QUÉBEC	18

	ix
3.1 Objectifs	18
3.2 Bases des prévisions	18
3.2.1 Dépôts humides	18
3.2.1.1 Polluants	20
3.2.1.2 Teneurs	20
3.2.2 Concentrations atmosphériques	20
3.2.2.1 Polluants	22
3.2.2.2 Teneurs	22
3.3 Conclusion	24
4. POLLUANTS INORGANIQUES D'INTÉRÊT	25
4.1 Espèces retenues	25
4.1.1 Métaux	25
4.1.2 Ions	25
4.1.3 Gaz	25
4.2 Paramètres considérés	26
4.2.1 Sources	26
4.2.2 Teneurs	26
4.2.3 Toxicité	27
4.2.4 Classification	27
4.3 Argent	28
4.4 Aluminium	30
4.5 Arsenic	32

4.6	Cadmium	34
4.7	Cobalt	36
4.8	Chrome	38
4.9	Cuivre	40
4.10	Fer	42
4.11	Mercure	44
4.12	Manganèse	46
4.13	Nickel	48
4.14	Plomb	50
4.15	Antimoine	52
4.16	Sélénium	54
4.17	Vanadium	56
4.18	Zinc	58
4.19	Cations majeurs	60
4.20	Ions	65
4.21	Gaz	70
4.22	Conclusion	73
5	MÉTHODES ANALYTIQUES	74
5.1	Généralités	74
5.1.1	Techniques étudiées	74
5.1.2	Paramètres analysés	74

		xi
	5.1.3	Traitement des échantillons 75
	5.1.4	Appréciation générale 76
	5.2	Absorption atomique 77
	5.3	Chromatographie ionique 79
	5.4	Colorimétrie 81
	5.5	Émission au plasma 83
	5.6	Polarographie 85
	5.7	Fluorescence X 87
	5.8	Activation neutronique 89
	5.9	Conclusion 91
6	ÉCHANTILLONNAGE	92
	6.1	Filtres 92
	6.2	Méthodes 95
	6.2.1	Échantillonnage de liquides 95
	6.2.2	Échantillonnage de solides 96
	6.2.2.1	Échantillonneur particulière 96
	6.2.2.2	Échantillonneur combiné 97
	6.3	Conclusion 98
7	SITES D'ÉCHANTILLONNAGE	99
	7.1	Critères de sélection 99
	7.2	Aire d'échantillonnage 100
	7.3	Nombre et sites d'échantillonnage 100

7.3.1	Stations minimales	102
7.3.2	Stations optimales	103
7.3.2.1	Stations de l'ouest	104
7.3.2.2	Stations de l'est	105
7.4	Conclusion	106
8	RECOMMANDATIONS	107
8.1	Polluants inorganiques	107
8.2	Méthodes analytiques de dosage	108
8.3	Échantillonnage	108
	BIBLIOGRAPHIE	110

PRÉAMBULE

La présente étude a été menée dans la perspective de servir de guide dans les décisions futures concernant la mesure de l'apport atmosphérique au fleuve Saint-Laurent en polluants inorganiques. Ce rapport ne doit donc pas être considéré comme un document d'expertise, autant en regard d'une couverture complète de tous les travaux et de tous les résultats concernant les polluants inorganiques, qu'en regard de l'unicité des conclusions et des recommandations qui y sont contenues.

INTRODUCTION

La quantification de l'apport atmosphérique au fleuve Saint-Laurent en composés inorganiques toxiques est nécessaire pour une connaissance complète de l'état de contamination des eaux et des solides du fleuve.

Avant d'entreprendre un programme extensif d'échantillonnage et de dosage, il convenait de réaliser une étude des principaux facteurs desquels dépend une appréciation juste, de la nature, de la quantité, de l'origine et de la distribution spatiale ou temporelle des polluants inorganiques qui sont associés aux retombées atmosphériques au-dessus des régions hydrographiques du fleuve Saint-Laurent.

Ce document cherche à faciliter la prise de décisions pour un programme de mesures, en présentant des renseignements détaillés sur les polluants inorganiques modernes et sur les façons de les échantillonner et de les doser. De plus, suite à une évaluation des données atmosphériques disponibles, diverses priorités sont attribuées vis-à-vis les sites d'échantillonnage et les polluants à doser.

Les renseignements utiles sont présentés sous forme de tableaux qui couvrent chaque partie de l'étude. Des recommandations touchant le choix des polluants, la sélection des méthodes de dosage ainsi que le choix des méthodes et des sites d'échantillonnage sont présentées à la fin des sections traitant de ces points et reprises dans une section-synthèse.

1 POLLUANTS INORGANIQUES

Les polluants inorganiques qui se retrouvent dans le fleuve Saint-Laurent proviennent de sources diverses: rejets aqueux, érosion de particules, transport du lac Ontario, apport atmosphérique. Ils sont répartis dans les fractions dissoute et particulaire de l'eau du fleuve selon des règles de partage qui font intervenir la nature chimique des polluants, celle des particules en suspension dans l'eau ainsi que les concentrations en polluants et en particules.

1.1 Polluants inorganiques et fleuve Saint-Laurent

Le transport des polluants inorganiques dans l'eau et les solides en suspension a fait l'objet d'une étude (171) qui relève le peu de données disponibles et fiables afférentes au tronçon du fleuve en milieu québécois. En utilisant les valeurs mesurées dans le lac Ontario, et compte tenu des teneurs en solides en suspension qui passent d'une moyenne de 1 mg/L à plus de 10 mg/L à Québec, il semble que les concentrations en métaux dans la phase dissoute se situent souvent au seuil de détection des techniques analytiques. De plus, les difficultés rencontrées dans la séparation des phases dissoute et particulaire, la possibilité de trouver de fines particules solides dans la phase définie opérationnellement "dissoute", les risques élevés de contamination des échantillons avant et durant analyse, réduisent appréciablement le degré de confiance que l'on doit accorder aux valeurs des métaux attribuées à la phase dissoute.

Les particules en suspension dans l'eau sont les supports privilégiés des polluants inorganiques. De ce fait, l'analyse de cette phase devrait fournir des données quantifiables. Même si le dosage des solides du fleuve est d'apparence facile, eu égard à l'échantillonnage, aux quantités de solides et aux concentrations relativement élevées, la distinction entre les composantes anthropogéniques et naturelles, l'identification des sources et celle de la nature chimique des polluants posent des problèmes. En

particulier, les contributions élevées de solides venant des tributaires sud du fleuve, les phénomènes de crues printanières et de remise en suspension des sédiments de fond constituent des événements qui affectent les teneurs de matières en suspension (passage de 2 à > 100 mg/L) et, de façon directe, la signification des valeurs de dosage des polluants.

Le seul dosage des polluants inorganiques sur les particules en suspension du fleuve ne permet pas d'établir la composante anthropogénique, celle issue des Grands Lacs, celle des tributaires ou celle qui provient des sources industrielles et urbaines. Par contre, le dosage des polluants inorganiques sur les particules aéroportées conduirait à une évaluation de la composante anthropogénique et à celle issue des tributaires.

1.2 Polluants inorganiques et atmosphère

Les polluants inorganiques sont introduits dans l'atmosphère sous forme de gaz ou de particules. Dans le milieu atmosphérique, ils se distribuent selon leur coefficient de partage entre les phases gazeuse et particulaire. La majorité des polluants inorganiques sont à l'état solide lorsqu'ils sont émis, ou le deviennent sous les conditions de température et d'oxydo-réduction qui prévalent dans la troposphère. Seuls quelques composés inorganiques volatils sont donc susceptibles de se partager entre les phases gazeuse et particulaire. Cependant, leur caractère polaire favorise une adsorption et même une ionisation sur les particules atmosphériques. Ainsi, les oxydes de soufre et d'azote sont en grande partie transformés en sulfate et nitrate sur les particules aéroportées.

Les précipitations humides introduisent une troisième phase dans l'atmosphère. Le partage des polluants entre les phases particulaire et aqueuse devrait y être similaire à celui qui prévaut dans les cours d'eau. Aussi peut-on considérer que les

dépôts humides contiennent les polluants inorganiques répartis en solution et sur les solides.

1.3 Conclusion

La détermination des concentrations des polluants inorganiques dans l'atmosphère et celle des dépôts dans la région hydrographique du fleuve Saint-Laurent requiert l'analyse des particules qui sont associées aux dépôts secs ou aux dépôts humides.

Le dosage des polluants inorganiques doit donc s'effectuer sur les particules solides et dans la phase aqueuse. Dans le cas des dépôts humides, une acidification de la phase aqueuse conduit à la désorption des polluants associés aux particules, le seul dosage de la phase aqueuse acidifiée est suffisant pour établir les teneurs globales dans ces dépôts.

2 APPORTS ATMOSPHÉRIQUES

2.1 Généralités

La revue de la littérature a révélé une grande disparité de renseignements sur les polluants inorganiques susceptibles d'être introduits dans l'environnement atmosphérique québécois. Pour ne rien mettre de côté qui puisse, *à posteriori*, s'avérer important, l'ensemble des données disponibles a été considéré. Ainsi, le plus grand nombre de polluants et de sites de retombées ont été répertoriés. Les tableaux de ce chapitre contiennent donc la plupart des données disponibles sur le sujet.

2.1.1 Polluants considérés

A prime abord, tous les éléments chimiques pourraient être considérés comme des polluants. Le plus souvent cependant, ce sont des niveaux de concentration qui entraînent la pollution. En effet, lorsque les teneurs excèdent les concentrations naturelles, des conséquences nocives peuvent en résulter. Dans de tels cas on parle de contamination ou de pollution. La toxicité d'un élément ou d'un composé servira éventuellement de critère dans le choix des polluants à retenir pour analyse en milieu québécois. Un autre critère, d'ordre technique, provient de la capacité à échantillonner et à doser le ou les polluants d'intérêt.

Seuls quelques polluants inorganiques ont été ignorés. Ils étaient, soit associés à des sources locales, soit très rarement échantillonnés ou dosés, soit de nature très spécifique. Ainsi, le béryllium-7, substance radioactive produite dans l'atmosphère et présente dans toutes les retombées, a été mis de côté après étude. Après analyse de la situation au Québec, le fluor et ses composés n'ont pas été retenus comme polluants à considérer.

Trois catégories d'espèces inorganiques peuvent couvrir l'ensemble des polluants inorganiques. Les métaux, sous leur forme métallique, en tant qu'oxydes ou associés avec d'autres éléments, constituent la catégorie la plus abondante et la mieux documentée. Les ions majeurs, deuxième catégorie, comprennent les cations et les anions. Ils sont rarement en concentration suffisante pour être nocifs mais leur rôle en tant qu'indicateurs de qualité de dépôt est trop important pour les laisser de côté. La dernière catégorie contient les quelques gaz inorganiques dosables et reliés à la pollution atmosphérique.

2.1.2 Dépôts

Les dépôts atmosphériques peuvent être humides ou secs. Les dépôts humides couvrent les contributions en pluie, neige ou brouillard. Dans ces dépôts, les polluants se retrouvent sous forme particulaire, ionique ou gazeuse. Les mesures de concentration dans ces dépôts sont toujours exprimés en μg de polluant par litre d'eau.

Les dépôts secs sont constitués par les solides recueillis sur filtres. Dans ces dépôts, les polluants sont adsorbés, qu'ils soient sous forme de solides (métal, oxydes, sels) liquides ou gaz. On peut exprimer les concentrations en ng de polluant par gramme de solide, mais on les exprime généralement sous la forme de concentrations atmosphériques.

2.1.3 Concentrations atmosphériques

Par ce terme, on désigne les teneurs dans l'air des polluants considérés. Dans le cas des dépôts secs, ces teneurs sont calculées à partir des données obtenues à l'aide de systèmes de filtration qui recueillent les particules solides contenues dans l'air et qui mesurent le volume d'air filtré. Le dosage des polluants sur le filtre conduit à une

évaluation des concentrations de ces polluants dans l'atmosphère. Les valeurs de concentration dans l'atmosphère sont alors exprimées en ng de polluants par m³ d'air.

Dans le cas des dépôts humides, il est possible d'évaluer le volume d'air associé aux précipitations qui ont conduit aux dépôts. Il devient alors possible d'exprimer les valeurs de concentration également en ng de polluants par m³ d'air. La plupart des données trouvées dans la littérature portent cependant sur les teneurs dans les dépôts.

2.1.4 Régions considérées

Le plus grand nombre de régions a été retenu, en raison principalement de l'insuffisance de renseignements touchant les régions frontalières du Québec. Ainsi, autant pour permettre une meilleure synthèse que pour présenter la situation dans une perspective mondiale, des données sont présentées de pays aussi éloignés que le Mexique, l'Angleterre, l'Espagne et le Pakistan.

2.2 Dépôts

Les tableaux-synthèses ont été constitués selon un patron unique qui tend à rendre compte des renseignements touchant tous les polluants retenus.

Trois tableaux présentent les données disponibles sur les dépôts humides. La division et l'ordre de présentation ont été choisis dans la perspective d'un transport de polluants d'ouest en est.

2.2.1 États-Unis

La fin des années 1970 et le début des années 1980 sont couverts par les valeurs que l'on retrouve au Tableau 1.

TABLEAU 1
DEPOTS HUMIDES
ETATS-UNIS

VILLE REFER. ANNEE	Tucson 44 {1984}	Bisbee 44 {1984}	Eastern USA 29 {1979}	Lac Érié 29 {1978}	Lac Huron 29 {1978}	Lac Michigan 29 {1980}	Minneapolis 29 {1980}
--------------------------	------------------------	------------------------	-----------------------------	--------------------------	---------------------------	------------------------------	-----------------------------

TENEURS EN METAUX (µg/L)

Ag			3,2	0,02			
Al	18,9	10,5					
As	1,5	0,8	5,8	3	1		
Cd	0,2	0,2	0,7	<2	<2	0,6	2,3
Co			1,8	7	2	<1	<1,4
Cr			3,2	7	<2		0,3
Cu	2,6	2,8	41	11	7	5	5
Fe							
Hg			0,7				
Mn	1,3	1,9	23			26	15
Ni			12	27	<2		1,4
Pb	2,3	3,1	44	14	12	26	6
Sb	<0,4	<0,4					
Se	0,6	0,6					
V	0,3	0,5	42				
Zn	17,3	3,8	34	135	53	45	75

TENEURS EN CATIONS MAJEURS (µg/L)

Ca ++	122	517					
K +	43	47					
Mg ++	17	22					
Na +	64	60					

TENEURS EN IONS (µg/L)

Cl-	174	121					
NO3-	552	639					
SO4--	1364	2137					
NH4+	115						

TENEURS EN GAZ (ppb)

SO2							
NOx							

Les données concernant les villes de Tucson et de Bisbee, situées dans le sud-ouest américain (Arizona), sont présentées pour montrer la situation qui prévaut dans l'ouest américain. Aucun impact sur les dépôts au Québec ne saurait cependant être attendu de contributions polluantes affectant cette région américaine.

Les données sur les dépôts affectant les Grands Lacs portent sur les métaux. Le cuivre, le plomb et le zinc sont présents dans les dépôts en teneurs facilement dosables et en apparence très variables. Les mêmes observations s'appliquent pour la région de l'est des États-Unis.

2.2.2 Canada

Le Tableau 2 présente les concentrations des polluants dans les dépôts au Canada au cours des années 1970.

En comparaison avec le tableau précédent, on observe des teneurs similaires en cuivre, plomb et zinc dans les dépôts humides sur les Grands Lacs en milieu canadien.

Les dépôts humides sur Sudbury et Ottawa contiennent également ces trois mêmes métaux en teneurs dosables et variables.

Sauf pour la ville de Sudbury, très peu de valeurs significatives peuvent être associées aux polluants trouvés dans les dépôts humides.

TABLEAU 2 DEPOTS HUMIDES CANADA

VILLE REFER. ANNEE	Sudbury 38 {1980}	Sudbury 28 {1978}	Ottawa 29 {1973}	Québec 29 {1979}	N.-Brunswick 29 {1971}	L. Supérieur 29 {1978}	L. Ontario 29 {1973}
--------------------------	-------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------	------------------------------	------------------------------	----------------------------

TENEURS EN METAUX ($\mu\text{g/L}$)

Ag							
Al	44	14					
As							
Cd	0,3	0,1	0,7		0,6	1	1
Co						1,5	
Cr	0,4	0,8				1,5	
Cu	3	4	30		6,4		6
Fe	50	22					
Hg			0,07	0,8			
Mn						12	
Ni	2	2	17			<3	4
Pb	12	6	76	3	3		20
Sb							
Se							
V							
Zn	10	13	22		36	176	80

TENEURS EN CATIONS MAJEURS ($\mu\text{g/L}$)

Ca ++	240	179					
K +	60	79					
Mg ++	40	45					
Na +	110	65					

TENEURS EN IONS ($\mu\text{g/L}$)

Cl-	220	155					
NO3-	580	210					
SO4--	2990	1412					
NH4+	390	250					

TENEURS EN GAZ (ppb)

SO2							
NOx							

2.2.3 Québec

Le Tableau 3 révèle une grande pauvreté sur la connaissance du contenu en polluants métalliques des dépôts humides sur le Québec.

Une première approximation pourrait s'établir en utilisant les rares données disponibles à l'ouest (Ottawa) et à l'est (Nouveau-Brunswick).

L'abondance des données sur les cations et les anions majeurs, tant du point de vue temporel que spatial, constitue un outil précieux d'évaluation d'apports atmosphériques. Sans être directement reliées à des teneurs en polluants métalliques, les valeurs observées pourraient fournir des indices sur des teneurs en d'autres polluants.

L'absence de données sur des polluants toxiques apparaît être la lacune principale au Québec. En contre-partie, l'information sur la représentativité des sites échantillonnés pour les dépôts paraît utile dans le choix éventuel d'un site en milieu rural pour l'échantillonnage de polluants inorganiques.

TABLEAU 3
DEPOTS HUMIDES
PROVINCE DE QUEBEC

VILLE REFER. ANNEE	Ottawa 29 {1973}	Sutton 52 {1987}	F.Montmoren. 52 {1987}	Québec 29 {1979}	Port Cartier 52 {1987}	N.Brunswick 29 {1971}
--------------------------	------------------------	------------------------	------------------------------	------------------------	------------------------------	-----------------------------

TENEURS EN METAUX ($\mu\text{g/L}$)

Ag						
Al						
As						
Cd	0,7					0,6
Co						
Cr						
Cu	30					6,4
Fe						
Hg	0,07			0,8		
Mn						
Ni	17					
Pb	76			3		3
Sb						
Se						
V						
Zn	22					36

TENEURS EN CATIONS MAJEURS ($\mu\text{g/L}$)

Ca ++		299	95		74	
K +		32	24		23	
Mg ++		37	17		24	
Na +		72	43		127	

TENEURS EN IONS ($\mu\text{g/L}$)

Cl-		168	85		248	
NO3-		813	300		216	
SO4--		1521	1600		1697	
NH4+		510	202		132	

TENEURS EN GAZ (ppb)

SO2						
NOx						

2.3 Concentrations atmosphériques

Les Tableaux 4 et 5 ont été constitués à partir de données couvrant plusieurs continents. Le manque de données canadiennes paraît justifier cette présentation de l'état de l'atmosphère dans d'autres pays.

2.3.1 Pays lointains

Le Tableau 4 met en évidence l'importance de certains métaux et de tous les ions. De façon très significative on constate les variations dans les teneurs de plomb, de cuivre et de zinc, attribuables en grande partie aux conditions industrielles et urbaines qui prévalent aux sites d'échantillonnage. Peu de résultats inférieurs à 1 ng/m³ apparaissent dans le tableau qui malheureusement contient peu ou pas de données sur un grand nombre de polluants.

2.3.2 États-Unis

Comparativement au tableau précédent, le Tableau 5 contient plus de données sur un plus grand nombre de polluants. Les ordres de grandeur pour les régions urbaines sont cependant similaires. Une comparaison intéressante s'établit entre les données en milieu urbain et celles en milieu rural représentées par West Haverstraw et Whiteface Mountain. D'une part, on observe une similitude entre les milieux lorsqu'il s'agit des métaux abondants et des ions. D'autre part, des différences majeures ressortent nettement dans le cas de certains métaux considérés toxiques ou indicateurs de pollution. Dans ce dernier groupe on peut noter le plomb et le zinc. Les données de Sudbury sont présentes dans ce tableau à titre représentatif d'un site rural canadien à caractère hautement industrialisé et fortement susceptible de pollution élevée mais spécifique.

TABLEAU 4
CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES
AMERIQUES, EUROPE ET ASIE

VILLE REFER. ANNEE	Mexico 35 {1981}	Caracas 27 {1978}	Angleterre 29 {1986}	Valladolid 61 {1983}	Kiel 43 {1983}	Jerusalem 31 {1979}	Karachi 62 {1985}
--------------------------	------------------------	-------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------	---------------------------	-------------------------

TENEURS EN METAUX (ng/m3)

Ag							
Al		1140			394		6000
As			6		2,8		
Cd			4	0,3			
Co							2
Cr		<5	16	2,2	2,9		26
Cu	230	<60	28		7,7		
Fe	3700	1660	1000	92,5	369	1140	4200
Hg							
Mn					15	20	76
Ni		<80		5,8	4	7	17
Pb	2500	1770	540	67,5	53	205	71
Sb			9				1,5
Se					1,6		2,6
V		7,6	24		9,7	24	13
Zn	250	690	370	47,3	57	120	98

TENEURS EN CATIONS MAJEURS (ng/m3)

Ca ++				390,7	435	6920	19000
K +				113,6	300	548	
Mg ++				106,5			3300
Na +		1470			1404		8700

TENEURS EN IONS (ng/m3)

Cl-	920	3760					16000
NO3-							1900
SO4--				3381,2			6600
NH4+							

TENEURS EN GAZ (ppb)

SO2							
NOx							

TABLEAU 5
CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES
AMERIQUE DU NORD

VILLE REFER. ANNEE	Atlanta 41 {1981}	Chicago 35 {1982}	Mayville 45 {1983}	W.Haverstraw 45 {1982}	Whiteface M. 26 {1977}	Whiteface M. 45 {1983}	Sudbury 38 {1980}
--------------------------	-------------------------	-------------------------	--------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	-------------------------

TENEURS EN METAUX (ng/m3)

Ag							
Al	442	1630	400	420		72	130
As		4,3	1,2	<0,8	3	0,4	
Cd		3,1					1
Co		1,7	0,4	0,4		0,1	
Cr		95	4,6	3,4	7	2,8	
Cu	10,5	128					310
Fe	586	2310	380	450	536	95	240
Hg							
Mn	22	89,1	16	8,5	17	2,3	
Ni		20,2					2
Pb	278	490	66			12	30
Sb			0,7	1	2	0,3	
Se		2	2,2	1,3	2	0,7	
V		8,7	1,8	9,2		1,1	
Zn	188	304	58	33	55	16	20

TENEURS EN CATIONS MAJEURS (ng/m3)

Ca ++	437	3420	320	475			
K +	176	958	260	225	222	77	
Mg ++		1730	115	205			
Na +		2540			117		

TENEURS EN IONS (ng/m3)

Cl-	89,7						
NO3-		5500					230
SO4--		9300	8400	5700	14900	3000	3410
NH4+							720

TENEURS EN GAZ (ppb)

SO2		14,5					1790
NOx		62,6					µg/m3

2.4 Conclusion

Sur la seule base des données de dépôts humides ou de concentrations atmosphériques disponibles dans la littérature, il serait difficile d'effectuer un choix éclairé sur les polluants à doser. On pourrait difficilement rejeter *à priori* un des polluants présentés dans les tableaux. Cependant, il faudrait retenir pour évaluation plus poussée les métaux chrome, cuivre, plomb et zinc. Leurs teneurs souvent élevées au voisinage des villes indiquent qu'ils reflètent tout au moins certaines activités anthropogéniques.

L'absence de données propres au Québec, pour la majorité des espèces chimiques sous considération, pose un problème sérieux que l'on tentera de résoudre dans la prochaine partie.

3 APPORTS PRÉVISIBLES AU QUÉBEC

Une appréciation des retombées atmosphériques possibles sur le territoire est requise afin d'identifier les polluants d'intérêt et de choisir des modes d'échantillonnage et de dosage qui conviennent. Le territoire québécois considéré se limite au bassin versant du fleuve Saint-Laurent.

3.1 Objectifs

L'exercice de prévision des apports vise à établir des limites de teneurs pour la majorité des polluants retenus, autant dans les dépôts humides que dans les concentrations atmosphériques. À partir de ces teneurs il devient possible d'établir les conditions d'échantillonnage et de dosage.

3.2 Bases des prévisions

Les données présentées dans les Tableaux 1 à 5 ont été utilisées comme données-sources pour le territoire québécois. Des quelques ensembles de données sur le continent nord-américain a été dégagé un patron très sommaire de diffusion. Ainsi, pour la majorité des polluants, les concentrations atmosphériques paraissent décroître selon un patron circulaire dont le centre se situe dans la région sud du lac Michigan. À partir d'isoplèthes et en utilisant des données localisées aux États-Unis et au Canada, des domaines de concentrations ont été estimés pour la zone fluviale du Saint-Laurent en territoire québécois.

3.2.1 Dépôts humides

Les prévisions des dépôts humides le long du fleuve Saint-Laurent sont présentées au Tableau 6 sous forme de domaines de concentrations.

TABLEAU 6
PREVISIONS DES DEPOSITIONS HUMIDES
PROVINCE DE QUEBEC

VILLE	Lac Erié	Tucson	Sudbury	F.Montmoren.	Sutton	Québec
-------	----------	--------	---------	--------------	--------	--------

TENEURS EN METAUX ($\mu\text{g/L}$)

Ag	0,02		0,01 *			0,005 - 0,01
Al		18,9	44			22 - 44
As	3	1,5	2 *			1 - 2
Cd	<2	0,2	0,3			0,2 - 0,3
Co	7		4 *			1 - 2
Cr	7		0,4			0,2 - 0,4
Cu	11	2,6	3			2 - 3
Fe			50			25 - 50
Hg			1 *			0,5 - 1
Mn		1,3	2 *			1 - 2
Ni	27		2			1 - 2
Pb	14	2,3	12			6 - 12
Sb		<0,4	1 *			0,5 - 1
Se		0,6	1 *			0,5 - 1
V		0,3	1 *			0,5 - 1
Zn	135	17,3	10			5 - 10

TENEURS EN CATIONS MAJEURS ($\mu\text{g/L}$)

Ca ++		122	240	95	299	75 - 240
K +		43	60	24	32	25 - 60
Mg ++		17	40	17	37	15 - 40
Na +		64	110	43	72	40 - 110

TENEURS IONS ($\mu\text{g/L}$)

Cl-		174	220	85	168	80 - 220
NO3-		552	2990	300	813	300 - 2990
SO4--		1364	580	1600	1521	500 - 1600
NH4+		115	390	202	510	200 - 400

*: Valeurs normalisées pour l'ensemble des villes

3.2.1.1 Polluants

Pour les polluants métalliques, les données de Sudbury ont servi de base. Les données manquantes ont été remplacées par des valeurs dites normalisées et obtenues à partir des données les plus disponibles, c'est-à-dire celles du lac Érié et de Tucson.

Les prévisions en regard des ions ont été faites en utilisant les données du Québec et celles de Sudbury.

3.2.1.2 Teneurs

Les domaines de concentrations prévisibles doivent être considérés avec prudence et seulement de façon relative. Le manque de données et la variabilité aux rares sites de référence réduisent la portée des limites calculées. Cependant, les concentrations inférieures estimées permettent de mieux cerner les méthodes de dosage susceptibles de fournir des données quantifiables.

Les valeurs supérieures attendues en métaux doivent être considérées faibles. De ce fait, les renseignements susceptibles d'en être dégagés paraissent minimes. Les teneurs attendues en ions sont facilement dosables et les plages de concentrations suffisamment étendues pour que des renseignements utiles soient obtenus lors de variations individuelles ou relatives.

3.2.2 Concentrations atmosphériques

Les prévisions des concentrations atmosphériques dans la région du fleuve Saint-Laurent sont présentées au Tableau 7.

TABLEAU 7
PREVISIONS DES CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES
PROVINCE DE QUEBEC

VILLE REFER. ANNEE	Chicago 35 {1982}	Atlanta 41 {1981}	Sudbury 38 {1980}	Montréal 169 {1989}		Québec
--------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	---------------------------	--	--------

TENEURS EN METAUX (ng/m3)

Ag						
Al	1630	442	130			221 - 442
As	4,3	1 *				0,5 - 1
Cd	3,1	0,8 *	1			0,4 - 0,8
Co	1,7	0,4 *				0,2 - 0,4
Cr	95	24 *				12 - 24
Cu	128	10,5	310	50		5,3 - 10,5
Fe	2310	586	240	600		293 - 586
Hg						
Mn	89,1	22		50		11 - 22
Ni	20,2	5 *	2	< 20		2,5 - 5
Pb	490	278	30	50		139 - 278
Sb	5 *	1,3 *				0,6 - 12
Se	2	0,5 *				0,3 - 0,5
V	8,7	2 *				1 - 2
Zn	304	188	20			94 - 188

TENEURS EN CATIONS MAJEURS (ng/m3)

Ca ++	3420	437				219 - 437
K +	958	176				88 - 176
Mg ++	1730	430 *				215 - 430
Na ++	2540	635 *				318 - 635

TENEURS EN IONS (ng/m3)

Cl-	450 *	89,7				44,9 - 89,7
NO3-	5500	1380 *	230	1600		690 - 1380
SO4--	9300	2300 *	3410	4600		1150 - 2300
NH4+	2000 *	500 *	720			250 - 500

TENEURS EN GAZ (ppb)

SO2	14,5	4 *	6			2 - 4
NOx	62,6	16 *	3 *			8 - 16

*: Valeurs normalisées d'après l'ensemble des villes

3.2.2.1 Polluants

L'ensemble des données disponibles pour le site d'Atlanta a servi de base pour les prévisions. La limite inférieure a été établie à 50% de la valeur à Atlanta et la limite supérieure à 100%. Dans le cas des données manquantes, les données de Chicago et de Sudbury ont été utilisées pour produire des valeurs normalisées.

3.2.2.2 Teneurs

En première analyse, on constate que les deux groupes d'ions seraient en concentrations fortes et supérieures aux concentrations en métaux. Chez les métaux, on peut distinguer les éléments abondants (Al et Fe) du groupe d'éléments en traces (As, Cd, Co, Sb, V).

En deuxième analyse, on observe que les métaux considérés toxiques ou indicateurs de pollution (Cr, Cu, Pb, Zn) présenteraient des teneurs nettement supérieures à 10 ng/m³.

Pour évaluer ces teneurs en regard de l'échantillonnage et du dosage, un calcul a été effectué de la concentration dans une solution de 25 mL, qui résulte de la digestion d'un filtre ($\approx 400 \text{ cm}^2$) ayant servi à un échantillonnage de 24 heures. Ainsi, une teneur de 1 ng/m³ conduit à une concentration de 70 µg/L. Puisque les concentrations prévisibles à partir du traitement des filtres sont des dizaines de fois supérieures à celles attendues dans les dépôts humides (Tableau 6), il s'ensuit que le dosage des métaux devrait être effectué sur des échantillons de dépôts secs et de dépôts humides contenant des quantités voisines de particules solides. Le Tableau 8 contient les teneurs prévisibles dans les échantillons qui pourront être recueillis en territoire québécois.

TABLEAU 8
TENEURS DES ECHANTILLONS

	Prévisions	Débit élevé		Débit faible	
	ng/m ³	µg/L (*)	ng/cm ² (@)	µg/L (#)	ng/cm ² (§)
Ag					
Al	221 - 442	1528 - 3055	1061 - 2122	1782 - 3564	4368 - 8736
As	0,5 - 1	3 - 7	2 - 5	4 - 8	10 - 20
Cd	0,4 - 0,8	3 - 6	2 - 4	3 - 6	8 - 16
Co	0,2 - 0,4	1 - 3	1 - 2	2 - 3	4 - 8
Cr	12 - 24	83 - 166	58 - 115	97 - 194	237 - 474
Cu	5,3 - 10,5	37 - 73	25 - 50	43 - 85	105 - 208
Fe	293 - 586	2025 - 4050	1406 - 2813	2363 - 4726	5791 - 11582
Hg					
Mn	11 - 22	76 - 152	53 - 106	89 - 177	217 - 435
Ni	2,5 - 5	17 - 35	12 - 24	20 - 40	49 - 99
Pb	139 - 278	961 - 1922	667 - 1334	1121 - 2242	2747 - 5495
Sb	0,6 - 1,2	4 - 8	3 - 6	5 - 10	12 - 24
Se	0,3 - 0,5	2 - 3	1 - 2	2 - 4	6 - 10
V	1 - 2	7 - 14	5 - 10	8 - 16	20 - 40
Zn	94 - 188	650 - 1299	451 - 902	758 - 1516	1858 - 3716
Ca ++	219 - 437	1514 - 3027	1051 - 2098	1766 - 3524	4328 - 8637
K +	88 - 176	608 - 1217	422 - 845	710 - 1419	1739 - 3479
Mg ++	215 - 430	1486 - 2972	1032 - 2064	1734 - 3468	4249 - 8499
Na +	318 - 635	2198 - 4389	1526 - 3043	2564 - 5121	6285 - 12551
Cl-	44,9 - 89,7	310 - 620	216 - 431	362 - 723	887 - 1773
NO3-	690 - 1380	4769 - 9539	3312 - 6624	5564 - 11128	13638 - 27275
SO4--	1150 - 2300	7949 - 15898	5520 - 11040	9274 - 18547	22729 - 45459
NH4+	250 - 500	1728 - 3456	1200 - 2400	2016 - 4032	4941 - 9882
SO2	5720 - 11440	59806 - 118611 a		69189 - 138378 a	
NOx	18560 - 37120	147293 - 294585 b		185588 - 371176 b	

* : digestion de 36 cm² dans 25 mL@ : considérant une surface de 400 cm²a : analysé sous forme de SO₄--# : digestion de 10.2 cm² dans 25 mL§ : considérant une surface de 10.2 cm²b : analysé sous forme de NO₃-

Même si le dosage des métaux en plus faibles teneurs est possible, la présence des métaux en abondance (Fe et Al) pourraient compliquer l'analyse individuelle en raison d'interférences et d'effets de matrice. De plus, toute variation importante dans les métaux abondants pourrait provoquer une variation correspondante dans les métaux en traces en raison de l'accompagnement mutuel dans les solides naturels.

3.3 Conclusion

Les concentrations atmosphériques prévisibles dans les régions québécoises autour du fleuve Saint-Laurent apparaissent suffisantes pour être dosables suite à un échantillonnage approprié, qui tienne compte des quantités de solides dans les dépôts, secs et humides.

Les niveaux très variables de teneurs selon le polluant, la contribution naturelle et le masquage de polluants par d'autres espèces chimiques sont des facteurs qui devront être pris en compte dans les choix à venir de priorisation de polluants et de méthodes d'analyse.

4. POLLUANTS INORGANQUES D'INTÉRÊT

4.1 Espèces retenues

De tous les polluants inorganiques trouvés dans la littérature, seuls ceux ayant fait l'objet de quelques mentions ont été retenus. Ces polluants ont été regroupés en métaux, ions et gaz.

4.1.1 Métaux

Dans cette catégorie on retrouve des métaux rarement considérés, tel l'argent, et d'autres métaux dont le degré de pollution est très minime mais dont l'abondance est élevée, tel le fer. Cette catégorie contient le plus grand nombre d'espèces. Les éléments métalliques retenus sont: Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V et Zn.

4.1.2 Ions

Tous les ions mentionnés dans la littérature ont été étudiés en détail, en raison de leur petit nombre beaucoup plus qu'à cause de leur contribution à la pollution. Ils sont divisés en deux catégories. Les cations majeurs: Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} et Na^+ ; les ions: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ .

4.1.3 Gaz

Des trois principaux gaz résultant des activités anthropogéniques et responsables des pluies acides, seuls SO_2 et NO_x ont été retenus. Les composés gazeux O_3 et CO_2 et d'autres espèces gazeuses de moindre importance n'ont pas été considérés, en raison surtout de difficultés à échantillonner (appareils spéciaux).

4.2 Paramètres considérés

Chaque espèce chimique considérée comme polluant inorganique a été étudiée selon le même schéma, afin de favoriser les comparaisons et de permettre une meilleure sélection de polluants à analyser au Québec. Les paramètres suivants ont été recherchés pour chaque polluant: **sources, teneurs, toxicité et classification.**

4.2.1 Sources

Dans cette section, des sources naturelles et anthropogéniques sont identifiées, qu'elles soient du Québec ou d'ailleurs.

Habituellement, les émissions naturelles proviennent de sources communes à tous les pays: feux de forêts, embruns marins, volcans, érosion, etc. En ce qui a trait aux émissions anthropogéniques, les sources ont un caractère régional, bien que la combustion de carburants fossiles et l'industrie métallurgique, qui apparaissent souvent les plus importantes, soient deux activités presque toujours présentes dans les régions peuplées et industrialisées.

4.2.2 Teneurs

L'intervalle de concentrations possibles dans l'atmosphère a été établi à l'aide des teneurs déjà mesurées, et dont il est fait état dans les Tableaux 4 et 5. Pour les dépôts, les tableaux 1, 2 et 3 ont été utilisés. Les teneurs en milieu aqueux sont présentées pour permettre une évaluation des teneurs dans les rivières, les lacs, etc.

Dans certains cas, des données précises sont fournies. Il s'agit alors de valeurs pouvant avoir une importance dans la sélection du polluant.

4.2.3 Toxicité

Cette section présente les valeurs acceptables des différents polluants dans l'air ainsi qu'en milieu aqueux. Ces valeurs permettent de mieux apprécier le niveau de risque dans l'atmosphère et dans les dépôts. Pour certains polluants, les effets nocifs connus sont mentionnés.

4.2.4 Classification

Deux types de classification des polluants inorganiques sont utilisés pour faciliter la sélection des polluants prioritaires.

La première classification provient de l'indice anthropogénique attribué aux éléments d'après les quantités émises de sources naturelles (poussières, volcans) et celles provenant de sources anthropogéniques (industries, carburants fossiles). Les éléments Al, Fe, Mn et Co montrent un indice croissant de 10 à 100. Les indices 200 à 300 s'appliquent aux éléments Cr, V et Ni. Tous ces éléments appartiennent à la classe d'éléments à caractère **faiblement** enrichissant. La classe d'éléments qui enrichissent **moyennement** l'atmosphère, suite aux activités humaines, est constituée du groupe Cu, Cd, Zn, As, Se et Sb, dont les indices se situent entre 1 000 et 4 000. Les éléments qui ont **fortement** enrichi l'atmosphère sont Ag, Hg et Pb dont les indices ont déjà dépassé 8 000 et même 30 000.

La deuxième classification est celle qui regroupe les polluants inorganiques selon leur importance dans un futur programme d'analyse des apports en polluants inorganiques au fleuve Saint-Laurent. La répartition dans les classes de **faible**, **moyen** et **fort** intérêt découle du poids relatif attribué à chaque polluant inorganique en regard de sa toxicité, de sa facilité de dosage, de son rôle d'indicateur de source de pollution et de la signification des données de dosage quant au fleuve Saint-Laurent.

4.3 Argent

Les émissions naturelles d'argent étant presque inexistantes, un fort enrichissement se produit dans l'atmosphère par suite des activités humaines. Au Québec, la région de Rouyn-Noranda peut être considérée comme source relativement importante.

Même si l'argent est un "polluant" moderne, très peu de valeurs sont disponibles (113). Le manque de données sur cet élément constitue un handicap dans toute étude d'apport atmosphérique qui cherche à établir les contributions anthropogéniques et naturelles.

Sur la seule base d'une toxicité en milieu aqueux, l'argent devancerait le cadmium et le plomb comme polluant à surveiller.

En raison des faibles teneurs attendues, le dosage de l'argent devrait être réalisé par absorption atomique avec fournaise au graphite.

L'argent devrait être placé dans le groupe des polluants de faible intérêt pour deux raisons. D'une part, l'intérêt actuel est faible en raison du manque de données disponibles et de l'interprétation qui pourrait être faite des données d'analyse. D'autre part, même si la toxicité paraît élevée, les teneurs dans le fleuve n'approcheront jamais le seuil critique, compte tenu de la faible quantité d'argent émise dans l'atmosphère et du fort volume d'eau du Saint-Laurent.

TABLEAU 9 ARGENT

29

SOURCES

Distribution relative (%)

ANTHROPOGENIQUES

NATURELLES

98

2

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m³)

DEPOTS (µg/L)

MILIEU AQUEUX (µg/L)

-

0,02 - 3,2

2,6

TOXICITE

air: 10 µg/m³

eau: 5 µg/L

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES

SOLIDES

sac de polyéthylène de haute densité
ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm
période de 24 heures

-

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	0,1	0-4	0,06	borate, bromure, chlorure iodate, permanganate
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,005			
Chromatographie Ionique				
Colorimétrie	10			Fe, Mn, Sm, Ti, Th, V
Emission au Plasma (ICP)	1	0-10		
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,04			
Polarographie	500			

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	70			
Activation Neutronique	0,2 #		0,04 #	
#: ng/m3 Ref.: 32,47,53,68,69,70,72,82				

4.4 Aluminium

Les émissions d'aluminium d'origine anthropogénique sont très faibles dans la plupart des pays. Cependant, au Québec, le nombre élevé d'alumineries et leur répartition géographique (Bécancour, Deschambault, Jonquière, Baie Comeau) pourraient contribuer à un enrichissement atmosphérique.

Les données présentées au Tableau 10 font état de concentrations atmosphériques élevées, mais ceci provient de l'érosion éolienne qui entraîne des poussières naturelles dont le contenu en aluminium, sous forme d'alumino-silicates, est élevé.

La toxicité de l'aluminium est, jusqu'à ce jour, considérée faible, bien qu'on lui attribue un rôle négatif sur la faune lacustre lors de l'impact du choc acide accompagnant la fonte printanière.

L'analyse de l'aluminium pose quelques problèmes, mais les teneurs sont telles que toutes les techniques sous considération permettent un dosage juste et précis.

En raison de son abondance naturelle et du peu d'impact négatif sur une eau tamponnée et peu sujette au choc acide (cas du fleuve Saint-Laurent), l'aluminium appartiendrait au groupe de polluants de faible intérêt.

TABLEAU 10 ALUMINIUM

31

SOURCES

Distribution relative (%)

ANTHROPOGENIQUES	NATURELLES
100	0

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
72 - 6000	10,5 - 44	-

TOXICITE

air: 10000 µg/m3	eau: 73 µg/L
------------------	--------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, polycarbonate, fibre de verre débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	30	0-50	1	Fe, HCl, V, H2SO4, Ions Fluorures, Phosphate
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,01		50	
Chromatographie Ionique				
Colorimétrie		0-0,5		Cu, Mn, Fluorure, Phosphate, Mg Mn, Mo, Th, Ti, Co, V, Ca
Emission au Plasma (ICP)	0,3	0-100	2	
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,1			
Polarographie	0,01			

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	190	200-10000 #		K Ka, Si Ka
Activation Neutronique	4 #		0,04 #	-
	#: ng/m3 Ref.: 15,32,43,47,53,54,68,69,70,71			

4.5 Arsenic

L'indice anthropogénique de l'arsenic le place dans la classe d'enrichissement atmosphérique moyen. Associé à l'exploitation de minerais de plomb, de cuivre et d'or, l'arsenic atmosphérique au Québec affecterait surtout la région de Rouyn-Noranda (135, 136, 137).

Dans l'atmosphère, l'arsenic se présente sous forme d'oxyde adsorbé sur les particules. L'enrichissement dans l'atmosphère se traduit par des teneurs pouvant atteindre plusieurs ng/m³ dans les régions de production minière (Tableau 11).

La toxicité de l'arsenic sous sa forme d'oxyde est relativement faible et ne devrait pas susciter d'inquiétude dans les zones non soumises à des exploitations minières de gisements contenant de l'arsenic.

Le dosage de l'arsenic s'effectue généralement après transformation en hydruure volatil. Bien que le contrôle des conditions d'analyse soit délicat, la sensibilité et la limite de détection couvrent le domaine des valeurs attendues.

À cause de sa relation avec le Nord-Est québécois, du faible impact sur le milieu aqueux fluvial, de la difficulté de dosage et de la difficile interprétation d'apparence difficile d'éventuelles données de teneurs élevées, l'arsenic devrait être placé dans le groupe de faible intérêt.

TABLEAU 11 ARSENIC

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
production d'or	47	1
aciers et alliages ferriques	25	
production de métaux Cu-Ni	16	
production de métaux Zn	9	
autres	2	

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
0,4 - 6	0,8 - 5,8	50

TOXICITE

air: 200 µg/m3	eau: 50 µg/L
----------------	--------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose et de quartz débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	100	0-50	0,8	solution saline
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,2		1	
Chromatographie Ionique				
Colorimétrie	100 #	100-1500 #	0,1 µg	Cu, Mn, fluorure, Mg phosphate
Emission au Plasma (ICP)	20		40	
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,05			Cu
Polarographie	5	5000-300000		

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	40	2-75 #		Pb La
Activation Neutronique	0,3 #		0,13 #	
#: ng/m3 Ref.: 20,43,46,47,53,68,69,72,82,136				

4.6 Cadmium

Le cadmium est principalement associé au zinc, qu'il accompagne depuis les gisements naturels jusqu'aux traitements métallurgiques. Les sources sont donc abondantes, diversifiées et réparties partout où une activité anthropogénique se manifeste. Particulièrement, son association et sa similitude avec le zinc en font un traceur de sources de zinc. Au Québec, la région de Valleyfield pourrait constituer une source importante de cadmium atmosphérique en raison des opérations métallurgiques portant en autres sur le zinc.

Les teneurs du cadmium dans l'atmosphère sont la conséquence, non seulement des usages multiples de ce métal mais aussi du caractère volatil de l'élément et de plusieurs de ses composés (139, 140).

Le caractère toxique du cadmium provient de son abondance récente dans le milieu biologique, de sa facilité à être assimilé (similitude avec le zinc), de son activité biochimique différente du zinc et préjudiciable aux organismes vivants. Sa présence a été observée et analysée dans de nombreux cours d'eau (172).

Le dosage du cadmium requiert des techniques sensibles en raison des faibles teneurs rencontrées. Cependant, l'absorption atomique avec flamme après concentration ou l'absorption atomique avec fournaise au graphite permettent des dosages justes et précis.

En tant que polluant d'intérêt actuel, le cadmium devrait faire partie du groupe d'intérêt élevé. De plus, suite à certains travaux préliminaires portant sur le comportement du cadmium dans le fleuve (171) et en raison des installations métallurgiques en amont du tronçon fluvial québécois, il conviendrait de doser ce contaminant de façon régulière.

TABLEAU 12 CADMIUM

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
production de métaux Cu-Ni	86	
combustion de carburant	7	
combustion d'essence	1	5
autres	1	

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m ³)	DEPOTS (μg/L)	MILIEU AQUEUX (μg/L)
0,3 - 4	0,1 - 2,3	5

TOXICITE

air: 50 μg/m ³	eau: 10 μg/L
---------------------------	--------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, quartz débit d'aspiration d'environ 68 m ³ /heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE μg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE μg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	0,5	0-2	0,025	silicates
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,003		3	
Chromatographie Ionique	< 3			
Colorimétrie			0,1	Tl
Emission au Plasma (ICP)	1	0-30	2	-
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,02			
Polarographie	1			Se

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm ²	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	90	0,25-50		
Activation Neutronique	6 #		0,006 #	Fe, Tb
	#: ng/m ³ Ref.: 15,36,43,53,54,68,69,70,71,82 160			

4.7 Cobalt

Peu de sources naturelles ou anthropogéniques produisent de fortes quantités de cobalt aéroporté. Les feux de forêt et la combustion de carburants fossiles seraient les principales sources à contribution anthropogénique. D'indice anthropogénique faible, le cobalt est également un élément de très faible abondance dans les émissions atmosphériques.

Les teneurs, autant dans l'air, dans l'eau que dans la croûte terrestre sont faibles (Tableau 13).

Même si le cobalt est considéré comme polluant, aucun impact toxique est susceptible de se produire dans le contexte d'eaux québécoises affectées par des retombées contenant de fortes teneurs en cobalt.

Pour doser le cobalt dans le domaine des teneurs susceptibles d'être rencontrées dans les particules aéroportées, l'absorption atomique avec fournaise au graphite paraît la technique la plus appropriée.

Le cobalt devrait être placé en bas de liste dans le groupe des polluants de faible intérêt.

TABLEAU 13 COBALT

37

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
combustion de carburant	24	61
centrale d'énergie	15	

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
0,1 - 2	<1 - 7	< 1

TOXICITE

air: 100 µg/m3	eau: 0,7 µg/L
----------------	---------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose , quartz débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	6	0-5	0,15	-
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,02		30	
Chromatographie Ionique	< 1			
Colorimétrie				
Emission au Plasma (ICP)	2	0-30		Ti
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,02			
Polarographie	0,01			

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	50	0,2-20 #		
Activation Neutronique	0,03 #		0,095 #	Eu
	#: ng/m3 Ref.: 32,43,47,53,54,68,69,70,71,82			

4.8 Chrome

L'érosion est la principale source naturelle d'émissions atmosphériques de chrome. Du point de vue anthropogénique, l'industrie de l'acier et les opérations d'incinération seraient responsables des particules de faible dimension présentes dans l'air (32, 141). Comme le cobalt, le chrome ne possède pas un indice anthropogénique élevé et n'est pas émis en grandes quantités dans l'atmosphère.

Les teneurs sont généralement faibles dans l'air. Au Québec, l'absence de gisements exploités de minerais de chrome et la faiblesse de l'industrie sidérurgique font que les teneurs dans les particules aéroportées devraient être plus faibles que dans la plupart des pays industrialisés et être inférieures à 2 ng/m³.

Les concentrations de chrome pour lesquelles il existe une toxicité sont très supérieures à celles attendues dans les milieux de l'air et de l'eau (Tableau 14). Aussi, sauf pour des industries bien identifiées, la contribution anthropogénique au Québec ne devrait susciter aucune crainte de contamination par la voie des airs, d'autant plus que cette toxicité vient du chrome hexavalent (127), alors que les particules aéroportées n'en contiennent pas.

Le chrome devrait accompagner le cobalt en bas de liste du groupe des polluants de faible intérêt.

TABLEAU 14 CHROME

39

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
aciers et alliages ferriques	51	
combustion de carburant	5	38
centrale d'énergie	4	
autres	2	

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
2,2 - 95	0,3 - 7	50

TOXICITE

air: 1000 µg/m3	eau: 170 µg/L
-----------------	---------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, quartz, fibre de verre débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	2	0-5	0,1	Fe, Ni
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,01		7	
Chromatographie Ionique				
Colorimétrie			20	V
Emission au Plasma (ICP)		0-10	0,3	-
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,02			
Polarographie	10			

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	100	2-250 #		Ba La
Activation Neutronique	0,3 #		0,04 #	-
	#: ng/m3 Ref.: 32,43,47,53,54,68,69,70,71,72 82			

4.9 Cuivre

La production de cuivre serait la principale source anthropogénique du cuivre (32) (Tableau 15). Au Canada et au Québec, de nombreuses sources ponctuelles peuvent émettre du cuivre. De Sudbury à Rouyn-Noranda, dans l'axe nord-ouest nord-est, de Montréal à Murdochville, dans l'axe du fleuve, la combustion de carburants s'ajoute aux sources métalliques.

Les teneurs atmosphériques en cuivre sont susceptibles de montrer des valeurs très variables, selon le site, les conditions et les milieux échantillonnés. Ainsi, dans les dépôts humides, des valeurs de 1 et 120 $\mu\text{g/L}$ ont été observées (154), alors que dans l'air, des concentrations de l'ordre de 300 ng/m^3 peuvent être mesurées.

Sauf sous des conditions particulières ou pour des organismes spécifiques, le cuivre ne présente pas de toxicité mais doit plutôt être considéré comme élément essentiel (126).

Le dosage de cuivre peut se faire aisément par absorption atomique.

Le cuivre pourrait être placé dans le groupe des polluants d'intérêt moyen à cause de la facilité de dosage, de sa présence au-dessus de certaines régions du Québec et de corrélations utiles qui pourraient provenir du dosage de ce métal dans les eaux du fleuve et de ses tributaires.

TABLEAU 15

CUIVRE

41

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
production de métaux Cu-Ni	47	7
combustion de carburant	12	
aciers et alliages ferriques	10	
combustion du bois	9	
autres	15	

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
7,7 - 310	2,6 - 41	1000

TOXICITE

air: 100 µg/m3	eau: 1000 µg/L
----------------	----------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtre de cellulose, quartz, fibre de verre débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	1	0-5	0,09	Bi, Co, Hg, Ni, cyanure, sulphate Fe, Ti, Nb
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,01	0-10	10	
Chromatographie Ionique	< 1			
Colorimétrie		0,002-1		
Emission au Plasma (ICP)	0,9	0-10	0,1	
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,03			
Polarographie	0,02	0,0005-0,004		

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	30	20-5000 #		Br
Activation Neutronique	50 #		0,05 #	
#: ng/m3 Ref.: 15,25,32,36,53,54,68,69,70,71 72,82				

4.10 Fer

Le fer ressemble à l'aluminium comme élément abondamment dispersé dans la croûte terrestre et abondamment utilisé par l'homme. Son indice anthropogénique demeure faible même si la production industrielle contribue de grandes quantités dans l'atmosphère.

Les teneurs dans l'atmosphère sont très variables, pouvant même approcher plusieurs milliers de ng/m^3 . "Polluant" inorganique le plus abondant, le fer se trouve dans l'atmosphère presque toujours sous la forme d'oxyde ferrique.

On peut difficilement considérer le fer comme toxique alors qu'il est présent chez l'être humain à raison de 150 mg/kg. Dans les eaux naturelles, il est surtout présent dans les particules en suspension sous forme d'oxyde. On attribue à cet oxyde un rôle important de rétention des oxydes métalliques, autant dans l'air que dans l'eau.

Le dosage du fer peut s'accomplir de nombreuses façons. En raison des fortes teneurs, il n'existe aucune limitation de quantification.

Le fer doit être placé dans le groupe des polluants à faible intérêt, puisque le seul renseignement utile provenant de sa mesure porterait sur la capacité de rétention des autres polluants métalliques.

TABLEAU 16

FER

SOURCES

Distribution relative (%)	
ANTHROPOGENIQUES	NATURELLES
41	59

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m ³)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
92,5 - 4200	22 - 50	300

TOXICITE

air: -	eau: 300 µg/L
--------	---------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, polycarbonate, fibre de verre débit d'aspiration d'environ 68 m ³ /heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	3	2,5-10	0,12	NO _x , Ni, Si
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,001		10	
Chromatographie Ionique	< 1			
Colorimétrie				Co, Cu, Cr, Zn, Ni Cd, Hg Cr, Mn, Ti
Emission au Plasma (ICP)	1	0-100	0,3	
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	1			
Polarographie	0,01			

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	60	500-20000		Tb
Activation Neutronique	6 #		0,005 #	
	#: ng/m3 Ref.: 15,31,32,36,43,47,53,54,68,69 70,71,72,82			

4.11 Mercure

Ce métal, en raison de son caractère unique de liquide à température ambiante et de son utilisation abondante depuis son extraction de minerais où il existe sous une forme moins volatile, possède le deuxième plus haut indice anthropogénique. De plus, présent en traces dans les carburants fossiles il enrichit continuellement l'atmosphère lors de la combustion de charbon et de pétrole. D'autres sources existent comme l'incinération, le traitement de minerais et la production de chlore-alcali.

Fortement dispersé dans l'atmosphère en raison de sa volatilité, le mercure peut s'associer à la matière organique ou aux oxydes inorganiques (143, 154). La concentration résultant d'activités humaines peut dépasser 10 000 ng/m³ (146).

La toxicité du mercure est bien connue. L'intoxication par des aliments riches en mercure est très peu fréquente et ne semble pas poser de problèmes dans les régions hydrographiques du fleuve Saint-Laurent, depuis que les sources terrestres ont été pratiquement tarées et que la consommation de poissons a été fortement réglementée.

Le dosage de mercure requiert des conditions particulières. On doit digérer en milieu oxydant, décontaminer la verrerie et tenir compte des interférences. De nombreuses interférences qui peuvent fausser les résultats. Non seulement l'échantillonnage pose problème, en raison du caractère volatil de certains composés mercuriels, mais également l'hétérogénéité d'échantillons peut conduire à de grandes difficultés d'interprétation.

Les difficultés d'interprétation de résultats, la grande dispersion du mercure dans l'atmosphère, sa réduction dans toutes les activités humaines, la baisse observée de contamination aux sites antérieurs de déversement aqueux, constituent un ensemble de facteurs qui incite à déclasser à moyen ce polluant de classe d'intérêt élevé.

TABLEAU 17
MERCURE

SOURCES

Distribution relative (%)		NATURELLES
ANTHROPOGENIQUES		
traitement de minerais	24	
combustion diverses	9	
usine chlore-alcali	8	31
incinération d'ordures	5	
autres	23	

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
	0,07 - 0,8	0,1

TOXICITE

air: 100 µg/m3	eau: 0,144 µg/L
----------------	-----------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	0,1	0-300	2	Co, Se, Ag, SnCl2, Cu, S, pd, acide ascorbique, chlorures
Absorption Atomique (fournaise graphite)	20			
Chromatographie Ionique				
Colorimétrie	0,002	0,01-10 µg/L	0,05	peu
Emission au Plasma (ICP)	20		1	
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,03			
Polarographie				

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	100	0,4-5 #		
Activation Neutronique			0,5 ppb	
	#: Ref.: 43,54,68,69,72,82,144	ng/m3		

4.12 Manganèse

Accompagnant toujours le fer dans les émissions naturelles et anthropogéniques, le manganèse présente le même indice anthropogénique. Environ 50 fois moins abondant que le fer, les quantités émises ne représentent donc que 2% de celles du fer.

Les teneurs en manganèse de l'air et de l'eau sont très faibles et sont reliées à l'oxyde MnO_2 . Dans les eaux oxygénées du fleuve Saint-Laurent, très peu de manganèse se retrouve dans la phase dissoute. Aussi, peut-on considérer que le comportement du manganèse dans l'air et dans l'eau est le même que celui du fer.

La toxicité du manganèse paraît peu importante (120) et n'a pas à être considérée dans le domaine des teneurs rencontrées dans le milieu environnant québécois.

Le dosage par absorption atomique permettrait de quantifier le manganèse dans tous les échantillons de particules aéroportées.

Le manganèse ne présente pas d'intérêt, d'autant plus que la relation Fe/Mn est suffisamment obéie pour qu'il suffise de doser seulement le fer pour obtenir des renseignements sur ces deux métaux. Ainsi, le manganèse est à classer dans le groupe de faible intérêt.

TABLEAU 18 MANGANESE

47

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
alliages manganifère	16	
aciers et alliages ferriques	11	66
combustion d'essence	6	
pesticides	1	

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
2,3 - 89,1	1,3 - 26	50

TOXICITE

air: 5000 µg/m3	eau: 50 µg/L
-----------------	--------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	1	0-3	0,055	-
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,01		0,5	
Chromatographie Ionique	< 1			
Colorimétrie		0,025-15	1	Co, chlorure Cr, organiques
Emission au Plasma (ICP)	0,4	0-50	0,06	-
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,04			
Polarographie				

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	80	10-2000 #		
Activation Neutronique	0,2 #		0,72 #	
	#: ng/m3 Ref.: 15,36,43,47,53,54,68,69,70,71 72,82,121			

4.13 Nickel

Les industries métallurgiques et la combustion de carburants fossiles (118) sont responsables des émissions atmosphériques à caractère anthropogénique. Du point de vue québécois, les installations de l'INCO à Sudbury présentent une source potentielle de nickel.

Les teneurs dans l'air et dans l'eau sont parmi les plus basses parmi les métaux d'usage industriel. Sauf sous sa forme de tétracarbonyle volatil et très toxique, le nickel est généralement stable et adsorbé sur des oxydes inorganiques de manganèse et de fer.

Le tétracarbonyle de nickel est très toxique mais son instabilité est telle que dans l'atmosphère il se transforme en nickel métallique. Le métal adsorbé présente une faible sinon aucune toxicité.

L'absorption atomique avec flamme pourrait adéquatement servir à doser les teneurs attendues de nickel.

L'intérêt moyen que suscite le nickel provient seulement de son rôle potentiel d'indicateur de pollution métallique issue de régions du nord-ouest. Cette possibilité apparaît cependant mince, compte tenu de dosages de nickel réalisés dans des échantillons de sédiments de fond du fjord du Saguenay qui n'ont révélé aucune valeur supérieure au fond naturel.

TABLEAU 19

NICKEL

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
industries métallurgiques	64	
combustion de carburant	19	17

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m ³)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
4 - <80	1,4 - 27	-

TOXICITE

air: 1000 µg/m ³	eau: 13,4 µg/L
-----------------------------	----------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose débit d'aspiration d'environ 68 m ³ /heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	0,01	2-25	0,15	-
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,1		0,015	
Chromatographie Ionique	< 1			
Colorimétrie		0,001-0,05		Bi, Co, cyanure, U, Ti, Al Zn, Cd
Emission au Plasma (ICP)	4	0-100	0,4	-
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,03			
Polarographie	0,01			Fe, Co, Cu

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm ²	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	40	1-500 #		
Activation Neutronique				
	#: ng/m ³ Ref.: 15,20,31,36,43,47,54,68,69,70 71,72,82,118			

4.14 Plomb

Même si les émissions de plomb associé à l'essence ont diminué appréciablement depuis une décennie, l'indice anthropogénique demeurera fort probablement le plus élevé de tous les métaux, et les émissions industrielles contribueront à enrichir appréciablement les particules aéroportées, pour plusieurs années encore. Les sources sont tellement nombreuses et diversifiées, mais surtout reliées à de si nombreuses activités humaines, que l'apport de régions à forte densité humaine pourrait valoir celui de la région de Rouyn-Noranda, considérée comme importante source de plomb au Québec.

Les teneurs, dites de fond, au-dessus de villes canadiennes (115) se situent autour de 500 ng/m^3 , dans le domaine de concentrations attendues de 300 à $1\,000 \text{ ng/m}^3$ (148). En dépit d'une réduction attendue dans ces teneurs, les niveaux demeureront encore longtemps très élevés.

La toxicité du plomb a fait l'objet d'un nombre très élevé de publications qui montrent que des dommages cérébraux importants, surtout chez les enfants, résultent d'une intoxication au plomb.

Le dosage du plomb ne présente aucune difficulté, surtout lorsque l'on utilise l'absorption atomique avec fournaise au graphite.

Le plomb devrait faire partie du groupe d'intérêt élevé. En plus de fournir des renseignements sur les contributions locales, régionales et même interfrontalières, la mesure du plomb sur les particules aéroportées pourrait permettre d'établir la contribution québécoise à la charge fluviale en plomb et permettre une évaluation des réductions en apports atmosphériques de ce polluant.

TABLEAU 20

PLOMB

51

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
combustion d'essence	63	0
production de métaux Pb, Cu-Ni	26	
aciers et alliages ferriques	5	
autres	6	

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
12 - 2500	2,3 - 76	5

TOXICITE

air: 50 µg/m3	eau: 50 µg/L
---------------	--------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, polycarbonate, fibre de verre débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	1	0-20	0,5	phosphate, carbonate, Na iodure, acétate, Ca, K
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,05		20	
Chromatographie Ionique	10			
Colorimétrie			0,3	Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Ag Al, Fe, Zn, Sn, Ti, Th Al, Fe, Mg, Mn, Nb
Emission au Plasma (ICP)	20	0-10	2	
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,02			
Polarographie	1	0,6-8		

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	40	100-10000 #		As Ka,S Ka
Activation Neutronique				
#: ng/m3 Ref.: 15,25,31,36,40,47,54,68,69,70 71,82,149				

4.15 Antimoine

L'antimoine montre un indice anthropogénique élevé, de même ordre de grandeur que l'arsenic. Tout comme ce dernier, l'antimoine est émis en quantités moyennes dans l'atmosphère. Associé principalement à la combustion de carburants fossiles, les sources sont diffuses et d'importance proportionnelle à la densité de population.

Les teneurs sont faibles dans tous les milieux, atteignant rarement 10 ng/m^3 dans l'air. Dans l'eau, la forme d'oxyde prévaut conduisant ainsi à l'adsorption sur les particules.

Semblable à celle de l'arsenic, la toxicité de l'antimoine ne se manifeste qu'en présence de fortes teneurs, qui sont rarement observées dans le milieu environnemental.

Le dosage de l'antimoine passe, comme pour l'arsenic, par la production d'hydruure volatil.

L'antimoine étant très peu considéré dans les études environnementales touchant l'air ou l'eau, on doit le placer dans le groupe des polluants de faible intérêt.

TABLEAU 21 ANTIMOINE

53

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
combustion de carburant	40	3
centrale d'énergie	31	
incinération d'ordures	26	

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
0,3 - 9	< 0,4	-

TOXICITE

air: 500 µg/m3	eau: 0,2 µg/L
----------------	---------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	0,2	0-40	0,5	Pb,Cu
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,2		40	
Chromatographie Ionique				
Colorimétrie			1	
Emission au Plasma (ICP)	60			
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,02			
Polarographie				

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	70	6,5-100 #		Eu,As,Cs
Activation Neutronique	0,1 #		0,01 #	
#: ng/m3 Ref.: 15,32,43,53,54,68,69,72,82				

4.16 Sélénium

D'usage commercial et industriel, le sélénium peut être émis de sources diffuses autres que la combustion de carburants fossiles. Émis en moindres quantités que l'antimoine et l'arsenic, le sélénium possède néanmoins un indice anthropogénique similaire à ces deux polluants.

Les teneurs connues sont généralement très faibles, dans l'air ($< 4 \text{ ng/m}^3$) (152) et dans l'eau ($< 0,2 \text{ } \mu\text{g/L}$) (107). Cependant, l'accroissement des usages du sélénium pourrait modifier à la hausse ces valeurs présentement imprécises en raison d'un manque de données significatives.

La toxicité du sélénium est supérieure à celle de l'arsenic bien qu'elle ne soit que partiellement documentée. En particulier, les niveaux de sélénium dans l'eau potable doivent être maintenus très bas.

Le dosage du sélénium s'effectue de la même façon que le dosage de l'arsenic, c'est-à-dire par spectrophométrie d'absorption avec génération de l'hydrure.

Le sélénium devrait être placé dans le groupe d'intérêt moyen. Sa grande volatilité, ses usages diversifiés et croissants, et sa grande toxicité, en font un polluant très moderne sur lequel on devrait acquérir des données de base dans les milieux aqueux et atmosphérique.

TABLEAU 22 SELENIUM

55

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
combustion de carburant	42	
centrale d'énergie	30	20
incinération d'ordures	6	
autres	2	

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
0,7 - 2,6	0,6	1

TOXICITE

air: 200 µg/m3	eau: 10 µg/L
----------------	--------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, quartz débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	0,1	0-50	0,5	-
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,5		60	
Chromatographie Ionique				
Colorimétrie		0,01-10		
Emission au Plasma (ICP)	60			
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,5			
Polarographie	5		10	Cu,Hg

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	40	0,1-10 #		
Activation Neutronique	0,1 #		0,07 #	Ta
	#: ng/m3 Ref.: 15,20,32,43,47,53,54,68,69,72 82			

4.17 Vanadium

Associé aux carburants fossiles, le vanadium est émis dans l'atmosphère en quantités largement supérieures à celles qui résultent de l'érosion. Son indice anthropogénique est comparable à celui du nickel. Très peu d'émissions atmosphériques de ce polluant paraissent avoir lieu au Québec.

Les teneurs sont très faibles dans l'eau et dans l'air, sauf dans les régions utilisant abondamment les carburants fossiles. Ainsi, dans le nord-est américain on observe des teneurs 100 fois plus élevées que dans l'ouest américain.

La toxicité du vanadium paraît faible, d'autant plus que cet élément se retrouve le plus souvent sous forme d'oxyde et qu'il demeure adsorbé aux particules.

Le dosage par absorption atomique exige la fournaise au graphite pour atteindre une limite de détection adéquate.

Le vanadium ne constitue pas un polluant d'intérêt en raison des niveaux attendus de concentrations, dans l'air comme dans l'eau, et de la signification des résultats. On devrait le considérer d'intérêt faible.

TABLEAU 23 VANADIUM

57

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
combustion de carburant aciers et alliages ferriques	75 1	24

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
1,1 - 24	0,3 - 42	-

TOXICITE

air: 1000 µg/m3	eau: -
-----------------	--------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, fibre de verre, quartz débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	40	0-150	1,7	Al,Ti
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,2		150	
Chromatographie Ionique				
Colorimétrie		0,001-0,008		Cr,Cu,Co,Fe,Ni,Ag bromure,iodure
Emission au Plasma (ICP)	2	0-130	0,2	Fe,Ti,Mn
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,03			
Polarographie	0,01			

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	2	1-2500 #		Ba Lb
Activation Neutronique	1 #		0,21 #	-
	#: ng/m3 Ref.: 15,31,47,53,54,68,69,70,72,82 153			

4.18 Zinc

Le zinc est abondamment présent dans l'atmosphère. Les sources naturelles sont moins importantes que celles du manganèse et du fer mais plus que celles du cuivre et du nickel. Les sources anthropogéniques sont associées aux fonderies et aux procédés d'affinage et d'utilisation de ce métal, volatil à haute température. L'indice anthropogénique moyen traduit l'enrichissement atmosphérique par ce métal. Au Québec, la région de Rouyn-Noranda et celle de Valleyfield peuvent être considérées comme sources atmosphériques.

Les teneurs en zinc atmosphérique varient beaucoup selon les régions. Dans les eaux naturelles, les teneurs dans la phase dissoute sont stables, à cause des conditions de solubilité, mais les teneurs dans la phase particulaire montrent de grandes variations.

Il est difficile de considérer le zinc comme polluant, alors que cet élément joue un si grand nombre de rôles essentiels aux organismes biologiques.

Le zinc est un métal facilement dosable, tant en raison des teneurs dans tous les solides, que de la sensibilité des techniques vis-à-vis cet élément, que du faible nombre d'interférences.

Le zinc pourrait être placé dans le groupe de polluants à intérêt élevé, à cause de son utilité comme métal de référence. Des dosages de zinc dans l'air et dans l'eau pourraient conduire à l'établissement de patrons de transport le long du fleuve et serviraient à contrôler les résultats des dosages de cadmium.

TABLEAU 24 ZINC

59

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
aciers et alliages ferriques	35	
production de métaux Cu-Ni	30	
combustion d'essence	10	4
production de zinc	10	
autres	11	

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
47,3 - 690	3,8 - 176	5000

TOXICITE

air: -	eau: 5000 µg/L
--------	----------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, fibre de verre, quartz débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	0,8	0-1	0,018	-
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,001		0,7	
Chromatographie Ionique	< 1			
Colorimétrie				faible
Emission au Plasma (ICP)	1	0-10	2	Fe, Ti
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,08			
Polarographie	0,01	0-0,005	1	

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	30	20-10000		
Activation Neutronique	5 #		0,03 #	Nd
	#: ng/m3 Ref.: 15,31,53,54,68,69,70,71,72,82 138			

4.19 Cations majeurs

Les cations considérés aux Tableaux 25 à 28 sont émis dans l'atmosphère sous forme de sels. Même si aucun indice anthropogénique ne leur est attribué, certains usages (engrais, fondant, épandage) entraînent des émissions. Aucune activité particulière au Québec semblerait être une source importante d'un de ces cations si on exclut les opérations minières associées à l'amiante.

Les teneurs peuvent varier, selon les saisons, la proximité de l'eau de mer et le degré d'humidité. En raison de leur solubilité, il est difficile de considérer des domaines de concentration, aussi bien dans les solides que dans les dépôts humides.

Aucun des cations ne peut être considéré toxique dans les domaines de concentration considérés.

Chaque cation est facilement dosable. L'absorption atomique est adéquate mais la chromatographie ionique permet un dosage simultané sur le même échantillon et à partir d'un volume minime.

La connaissance des apports en cations majeurs apparaît inutile puisque le réseau des dépôts acides peut fournir les renseignements recherchés. Cet ensemble de cations est donc de faible intérêt.

TABLEAU 25 CALCIUM

61

SOURCES

Distribution relative (%)	
ANTHROPOGENIQUES	NATURELLES
35	65

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
320 - 19000	74 - 517	200000

TOXICITE

air: 500 µg/m3	eau: -
----------------	--------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, polycarbonate, quartz, Teflon débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	1	0-7	0,08	Al,Zr,Ti,phosphate sulfate
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,5			
Chromatographie Ionique	20	0,02-3		spectrale
Colorimétrie				
Emission au Plasma (ICP)	0,08	0-1000		Co
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	5			
Polarographie				

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X		750-25000 #		
Activation Neutronique	1 #		0,001	-
	#: ng/m3 Ref.: 31,36,43,68,69,71,72,82			

TABLEAU 26 POTASSIUM

62

SOURCES

Distribution relative (%)

ANTHROPOGENIQUES	NATURELLES
61	39

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
77 - 958	23 - 79	1000

TOXICITE

air: -	eau: -
--------	--------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, polycarbonate, quartz, Teflon débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	2	0-2	0,04	ions
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,2			
Chromatographie Ionique	0,01	0,01-1		
Colorimétrie				
Emission au Plasma (ICP)	50	0-500		
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	10			
Polarographie				

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	9	250-5000 #		
Activation Neutronique	0,08 #		0,002 #	-
	#: ng/m3 Ref.: 31,36,43,68,69,71,72,82			

TABLEAU 27 MAGNESIUM

63

SOURCES

Distribution relative (%)

ANTHROPOGENIQUES

NATURELLES

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)

DEPOTS (µg/L)

MILIEU AQUEUX (µg/L)

106,5 - 3300

17 - 45

150000

TOXICITE

air: -

eau: 150000 µg/L

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES

SOLIDES

sac de polyéthylène de haute densité
ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm
période de 24 heures

échantillonneur à grand volume (Hi-Vol)
filtres de cellulose ,Teflon, quartz
débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	0,1	0-1	0,007	Al,silicates,ions
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,04			
Chromatographie Ionique	0,02	0,02-1		
Colorimétrie				
Emission au Plasma (ICP)	0,08	0-500		Mn
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,1			
Polarographie				

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X				Mn
Activation Neutronique	3 #		0,004 #	
	#: ng/m3 Ref.: 36,43,68,69,70,71,72,82			

TABLEAU 28
SODIUM
SOURCES

64

Distribution relative (%)	
ANTHROPOGENIQUES	NATURELLES

MODE DE TRANSPORT
particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS		
ATMOSPHERIQUES (ng/m3)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
117 - 8700	43 - 127	9000

TOXICITE	
air: -	eau: -

ECHANTILLONNAGE	
LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, Teflon, quartz débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS				
METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	0,2	0-1	0,015	ions
Absorption Atomique (fournaise graphite)	0,2			
Chromatographie Ionique	0,03	0,03-1		
Colorimétrie				
Emission au Plasma (ICP)	4	0-1000		Eu,La,Fe,Nb,Ti,Zn
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	0,06			
Polarographie				

ANALYSE DE SOLIDES				
METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X				
Activation Neutronique	0,2 #		0,04 #	Sb
	#: ng/m3 Ref.: 36,43,53,68,69,70,71,82			

4.20 Ions

De nombreuses sources naturelles et anthropogéniques sont responsables des émissions atmosphériques des ions chlorure (Tableau 29), ammonium (Tableau 30), nitrate (Tableau 31) et sulfate (Tableau 32). Alors que les sources naturelles sont épisodiques, les sources anthropogéniques sont régulières et dépendent de la nature des activités humaines. Ces sources sont bien identifiées autant à l'extérieur qu'à l'intérieur du Québec.

Les teneurs sont bien connues grâce au programme de mesures des dépôts humides sur les bassins hydrographiques de l'Outaouais et de la Mauricie (173).

La toxicité de ces ions est très faible et n'intervient que de façon secondaire en modifiant certaines conditions d'un milieu sensible, tel le pH d'un lac faiblement tamponné. L'impact sur le fleuve Saint-Laurent est cependant négligeable, compte tenu des concentrations déjà présentes.

Ce groupe d'ions présente peu d'intérêt en soi. Cependant, leur mesure complèterait l'information secondaire portant sur l'origine des émissions et permettrait de mieux situer les autres polluants. On peut placer ce groupe dans une catégorie intermédiaire d'intérêt faible-moyen.

TABLEAU 29 CHLORURE

66

SOURCES

Distribution relative (%)

ANTHROPOGENIQUES

NATURELLES

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m³)

DEPOTS (µg/L)

MILIEU AQUEUX (µg/L)

89,7 - 16000

85 - 248

250000

TOXICITE

air: 3000 µg/m³

eau: -

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES

sac de polyéthylène de haute densité
ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm
période de 24 heures

SOLIDES

échantillonneur à grand volume (Hi-Vol)
filtres de cellulose, quartz, fibre de verre
débit d'aspiration d'environ 68 m³/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	N/A	0-2	1	spectrales NOx, Fe, Mn
Absorption Atomique (fournaise graphite)	N/A			
Chromatographie Ionique	0,01			
Colorimétrie	N/A			
Emission au Plasma (ICP)	N/A			
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	N/A			
Polarographie	N/A			

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	N/A			
Activation Neutronique	N/A			
N/A non-applicable Ref.: 23,36,68,71,82				

TABLEAU 30 AMMONIUM

67

SOURCES

Distribution relative (%)

ANTHROPOGENIQUES		NATURELLES
bétail	16	71
industries	10	
engrais	2	
autres	1	

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m ³)	DEPOTS (µg/L)	MILIEU AQUEUX (µg/L)
	115 - 510	500

TOXICITE

air: 18000 µg/m ³	eau: 500 µg/L
------------------------------	---------------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, Teflon débit d'aspiration d'environ 68 m ³ /heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	N/A	0-2	1	spectrales
Absorption Atomique (fournaise graphite)	N/A			
Chromatographie Ionique	0,03			
Colorimétrie	0,02	0,025-1		Fe,Cu,Mn,Cr, nitrate,sulphate
Emission au Plasma (ICP)	N/A			
ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS)	N/A			
Polarographie	N/A			

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	N/A			
Activation Neutronique	N/A			
N/A non-applicable Ref.: 23,36,68,71,82,155				

TABLEAU 31

NITRATES

68

SOURCES

Distribution relative (%)

ANTHROPOGENIQUES

NATURELLES

voir tableau 34

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m³)

DEPOTS (µg/L)

MILIEU AQUEUX (µg/L)

230 - 5500

216 - 813

1000

TOXICITE

air:

-

eau:

-

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES

sac de polyéthylène de haute densité
ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm
période de 24 heures

SOLIDES

échantillonneur à grand volume (Hi-Vol)
filtres de cellulose, Teflon, Nylon
débit d'aspiration d'environ 68 m³/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme) Absorption Atomique (fournaise graphite) Chromatographie Ionique	0,01	0-5	0,5	spectrales
Colorimétrie		0,02-0,1		nitrite, chlorure
Emission au Plasma (ICP) ICP/Spectrométrie masse (ICP/MS) Polarographie				

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm ²	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X				
Activation Neutronique				
	#: ng/m ³ Ref.: 36,47,68,71,82			

TABLEAU 32 SULFATES

69

SOURCES

Distribution relative (%)

ANTHROPOGENIQUES

NATURELLES

voir tableau 33

MODE DE TRANSPORT

particules aéroportées, altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

ATMOSPHERIQUES (ng/m3)

DEPOTS (µg/L)

MILIEU AQUEUX (µg/L)

3000 - 14900

1364 - 2990

2500

TOXICITE

air:

-

eau:

-

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES

sac de polyéthylène de haute densité
ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm
période de 24 heures

SOLIDES

échantillonneur à grand volume (Hi-Vol)
filtres de cellulose, Teflon. Nylon
débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	0,03	0-8	50	spectrales
Absorption Atomique (fournaise graphite)				
Chromatographie Ionique				
Colorimétrie	4000			-
Emission au Plasma (ICP)				
Raman				
Polarographie				

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X				
Activation Neutronique				
	#: ng/m3 Ref.: 36,47,71,82			

4.21 Gaz

Les oxydes de soufre (Tableau 33), dans l'atmosphère québécois proviennent de procédés métallurgiques au nord et de combustion de carburants fossiles au sud (156). Les oxydes d'azote (Tableau 34) sont associés aux combustions à haute température et en présence d'air.

Les teneurs dites naturelles sont très variables et dépendent d'événements ponctuels comme l'éruption volcanique et les décharges électriques.

En tant que gaz, ces oxydes montrent une toxicité moyenne mais ils sont le plus souvent transformés dans la troposphère et adsorbés par la suite sur les particules. Ils se retrouvent alors sous la forme de sulfate et de nitrate.

Les gaz ne sont pas dosés mais sont quantifiés à partir du dosage de leur anion, sulfate et nitrate.

Puisque tous les renseignements sont acquis à partir de l'analyse des anions sulfate et nitrate, ce groupe de polluants ne présente qu'un faible (sinon aucun) intérêt.

TABLEAU 33
Oxyde de soufre

71

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
production de métaux Cu-Ni	43	9
combustion de carburant	21	
gaz naturel	13	
production de pétrole	3	
autres	11	

MODE DE TRANSPORT

gaz voyageant à une altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

NATURELLES ATMOSPHERIQUES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 4
--

TOXICITE

air: 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	eau: -
-----------------------------------	--------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, polycarbonate, fibre de verre débit d'aspiration d'environ 68 m ³ /heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE $\mu\text{g}/\text{L}$	LINEARITE ppm	SENSIBILITE $\mu\text{g}/\text{L}$	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme) Chromatographie gazeuse	N/A	25-1000	0,002	spectrales NO _x , O ₃ , métaux
Chromatographie Ionique	0,1 μg			
Colorimétrie	0,02			
Fluorescence	0,5			
Laser				
Conductivité	10			

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm ²	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	N/A			
Activation Neutronique	N/A			
	#: ng/m ³ N/A non-applicable Ref.: 1,15,36,71,82			

TABLEAU 34 **Oxyde d'azote**

72

SOURCES

ANTHROPOGENIQUES	Distribution relative (%)	NATURELLES
combustion d'essence	62	
combustion de carburant industries	24	10
autres	3	
	1	

MODE DE TRANSPORT

gaz voyageant à une altitude de 1,5 km, du sud-ouest vers le nord-est

TENEURS

NATURELLES ATMOSPHERIQUES (mg/m3) 2 - 10

TOXICITE

air: 100 µg/m3	eau: -
----------------	--------

ECHANTILLONNAGE

LIQUIDES	SOLIDES
sac de polyéthylène de haute densité ouverture d'un diamètre moyen de 42 cm période de 24 heures	échantillonneur à grand volume (Hi-Vol) filtres de cellulose, polycarbonate, fibre de verre débit d'aspiration d'environ 68 m3/heure

ANALYSE DE SOLUTIONS

METHODE	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES
Absorption Atomique (avec flamme)	N/A			
Chromatographie gazeuse				
Chromatographie Ionique				
Colorimétrie		0,005 - 5	0,001	SO2,O3,PAN
Raman	10			
Laser				
Chemiluminescence	0,5	0-2		température,PAN, ammonium,nitrate

ANALYSE DE SOLIDES

METHODE	LIMITE ng/cm2	LINEARITE	SENSIBILITE	INTERFERENCES
Fluorescence X	N/A			
Activation Neutronique	N/A			
	N/A non-applicable Ref.: 1,15,82			

4.22 Conclusion

Le groupe de polluants d'origine atmosphérique considérés les plus importants en regard d'un impact, mesurable et significatif, sur la qualité des eaux du fleuve Saint-Laurent comprend le **plomb**, le **zinc** et le **cadmium**.

Certains métaux pourraient être analysés parallèlement pour d'autres fins (mécanismes d'adsorption, sources, etc.). Le groupe d'intérêt moyen comprend le **cuivre**, le **mercure**, le **nickel** et le **sélénium**.

La disponibilité des échantillons pourrait favoriser de nombreuses études secondaires. Particulièrement riche en renseignements serait le dosage de groupes de **métaux**, de **cations** et d'**anions** sur des fractions minimales d'échantillon. Les techniques à utiliser seraient la chromatographie ionique et l'absorption atomique.

5 MÉTHODES ANALYTIQUES

Une étude des diverses techniques d'analyse chimique a été faite, en considérant l'applicabilité aux échantillons à recueillir et aux polluants à doser. Cette étude a été basée sur les paramètres analytiques propres à chaque technique afin d'obtenir des résultats qui soient précis et représentatifs des échantillons.

5.1 Généralités

5.1.1 Techniques étudiées

Les techniques les plus courantes de dosage de métaux ont été retenues pour l'étude comparative. Dans ce groupe, on retrouve la spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme et celle d'émission atomique de plasma, qui s'appliquent aux échantillons en solution, et la spectroscopie de fluorescence X, qui s'applique aux échantillons solides. D'autres techniques de dosage de métaux ont été étudiées en raison de leur sensibilité, telle la polarographie, ou de disponibilité, telle la colorimétrie.

Les techniques les plus aptes à doser la majorité des polluants ont été étudiées, sans considération de disponibilité ou de difficulté analytique. Ainsi, l'absorption atomique et la chromatographie ionique ont-elles été jugées les deux techniques les plus prometteuses.

5.1.2 Paramètres analysés

Pour réaliser la comparaison entre les diverses techniques, un certain nombre de paramètres, dits analytiques, ont été retenus.

La limite de détection constitue le paramètre limitatif lorsque l'élément à doser

est en très faible quantité dans l'échantillon à analyser. Dans le cas de solutions acquises avant ou après traitement d'échantillon, ce paramètre devient souvent critique.

La sensibilité, qui est souvent considérée comme la plus faible concentration de l'échantillon sous analyse qui provoque un changement de signal, est importante lorsque de faibles variations de concentrations peuvent signifier des apports anthropogéniques sur un fond d'apports naturels.

Les interférences, en raison de la qualité ou de la quantité d'autres constituants de l'échantillon, jouent un rôle primordial dans l'obtention d'un signal instrumental univoque pour le polluant à analyser.

D'autres paramètres fournissent une information essentielle dans le choix de la méthode la plus performante. La linéarité d'un signal entre des limites où se situe le domaine de concentrations attendues est une condition instrumentale courante mais qui doit être connue. La précision doit être connue et de niveau acceptable pour interpréter les variations attendues dans les concentrations. Enfin, la reproductibilité devrait être suffisamment bonne pour que des fractions d'échantillon produisent des résultats d'analyse très voisins.

5.1.3 Traitement des échantillons

Dans le cas d'un échantillon liquide, une digestion jusqu'à siccité et une reprise avec de l'acide nitrique permettent de faire passer et de maintenir en solution les polluants inorganiques (28). Métaux et cations majeurs peuvent alors être dosés par une technique comme l'absorption atomique ou la chromatographie ionique. Cette dernière technique peut être utilisée pour l'analyse des anions.

Dans le cas d'un échantillon solide, l'analyse s'effectue sur une fraction du filtre ou sur la solution obtenue après digestion d'une fraction du filtre. L'analyse sur une partie du filtre non-digéré peut se faire par fluorescence X ou par activation neutronique. La préparation de la solution, suite à la digestion, varie selon la composition des filtres d'échantillonnage. Les filtres en polycarbonate sont soumis au même traitement que celui suggéré pour un échantillon liquide. Les filtres en ester de cellulose et en quartz doivent par contre être digérés dans des mélanges d'acides.

Les échantillons de dépôts humides, qui n'ont pas à être concentrés peuvent être acidifiés avec de l'acide nitrique (38) jusqu'à pH 1 (44). Les solutions résultantes peuvent alors être analysées.

5.1.4 Appréciation générale

Chaque méthode analytique fait l'objet d'une analyse détaillée selon les paramètres précédemment décrits. Les Tableaux 9 à 41 contiennent donc une foule de renseignements numériques. Pour apprécier la signification de ces renseignements, il convient de situer les diverses techniques dans le contexte de performance globale et d'accessibilité.

Du point de vue performance, l'analyse de solutions s'effectue le mieux à l'aide de l'absorption atomique.

Du point de vue accessibilité, les appareils pour l'émission au plasma et l'activation neutronique sont de coût élevé et présents dans peu de laboratoires analytiques. Les coûts unitaires d'analyse sont élevés pour l'activation neutronique, modérés pour l'absorption atomique et faibles pour l'émission au plasma et la fluorescence X.

Les techniques de colorimétrie, de chromatographie ionique et de polarographie sont associées à des performances et à des coûts qui dépendent du polluant à doser, du nombre d'échantillons à analyser et du laboratoire analytique.

5.2 Absorption atomique

Le Tableau 35 ne contient qu'une partie des renseignements disponibles sur cette technique qui permet le dosage d'à peu près tous les métaux. On y trouve les paramètres analytiques de l'instrumentation avec brûleur (absorption atomique avec flamme). Le paramètre de limite de détection pour l'instrumentation avec fournaise (absorption atomique avec fournaise au graphite) a été inclus dans le tableau.

La quantité de solution requise pour une analyse est de 10 mL ou de 100 µL selon que l'on utilise la flamme ou la fournaise au graphite. En raison des teneurs attendues dans les échantillons d'air au Québec, du volume de solution disponible et des exigences de l'instrumentation, certains polluants devraient être dosés à l'aide de la fournaise au graphite. Ainsi, les métaux As, Cd, Co, Sb, Se et V feraient partie du groupe de polluants du Tableau 35 difficilement analysables par absorption atomique avec flamme.

L'absorption atomique présente les meilleures garanties d'analyse précise du plus grand nombre de polluants. D'une part, chaque polluant est dosé de façon séparée et provient d'une solution diluée dans laquelle les interférences ont été éliminées en grande partie. D'autre part, les interférences dans la flamme ou dans la vapeur peuvent être annulées ou prises en compte par l'ajout de certains composés.

TABLEAU 35

ABSORPTION ATOMIQUE AVEC FLAMME

CONDITIONS POUR LES METAUX

ELEMENT	ONDE nm	L.D.F.G. µg/L	L.D.Fl. µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES	REF.
Ag	328	0,005	0,1	0-4	0,06	# BO ₂ -, Br-, Cl- IO ₃ -, MnO ₄ -	68,69
Al	309	0,01	30	0-50	1	#, @ Fe, HCl, V, F- H ₂ SO ₄ , ions	54,68,69,48
As	194	0,2	100	0-50	0,8	Soln saline	20,46,68,69
Cd	229	0,003	0,5	0-2	0,025	Silicates	54,68,69
Co	341	0,02	6	0-5	0,15	-	54,68,69
Cr	358	0,01	2	0-5	0,1	# Fe, Ni	54,68,69
Cu	325	0,01	1	0-5	0,09	-	25,54,68,69
Fe	248	0,01	3	2,5-10	0,12	# NO _x , Ni, Si	54,68,69
Hg	254	20	0,1	0-300	7,5	Co, SnCl ₂ , Cu, S A. Ascorbique	54,68,123
Mn	279	0,01	1	0-3	0,055	-	54,68,69
Ni	232	0,1	0,01	2-25	0,15	-	20,54,119
Pb	283	0,05	1	0-20	0,5	# PO ₄ ---, CO ₃ ---, I-, Acétate	25,54,68,69
Sb	218	0,2	0,2	0-40	0,5	Pb, Cu	54,68,113
Se	196	0,5	0,1	0-50	0,5	-	20,54,68,69
V	318	0,2	40	0-150	1,7	Al, Ti	54,68,69
Zn	214	0,001	0,8	0-1	0,018	-	54,68,69

CONDITIONS POUR LES CATIONS MAJEURS

Ca ++	423	0,5	1	0-7	0,08	@ Al, PO ₄ ---, Zr Ti, SO ₄ --	68,69
K +	383	0,2	2	0-2	0,04	@ ions	68,69
Mg ++	285	0,04	0,1	0-1	0,007	*, @ Al, Silicone ions	68,69
Na +	295	0,2	0,2	0-1	0,015	* ions	68,69

#: Si Interferences,
Méthodes des additions standards

L.D.F.G.: Limite de détection fournaise graphite

@: [1000 ppm] de Cs à ajouté
*: [1000 ppm] de La à ajouté

L.D. Fl.: Limite de détection flamme

5.3 Chromatographie ionique

La technique analytique de chromatographie est principalement avantageuse pour le dosage d'ions (positifs et négatifs). Au Tableau 36, on observe que seulement quelques métaux peuvent être analysés par cette technique et que les limites de détection sont du même ordre de grandeur que celles en absorption atomique.

La chromatographie ionique ne requiert que quelques μL et conduit à l'analyse consécutive de plusieurs ions sur un même échantillon. Ainsi, tous les cations majeurs peuvent être dosés sur le même échantillon et les anions sur un autre échantillon.

L'avantage de cette technique réside sur sa capacité à doser les anions en faible concentration, de façon précise et rapide, sur une petite fraction de l'échantillon.

La chromatographie ionique pourrait adéquatement remplacer l'absorption atomique si les seuls métaux à doser se trouvaient parmi ceux du Tableau 36.

TABLEAU 36 CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

80

CONDITIONS POUR LES METAUX

ELEMENT	ELUANTS	LIMITE µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE	INTERFERENCES	REF.
Ag						
Al	H2SO4 (D) (NH4)2SO4					71
As						
Cd	LiOH (B)	3				36,71
Co	A. oxalique PDCA (A)					71
Cr	CH3COOH/Na PDCA (C)				CrO4--/Cr2O7--	36,71
Cu	NH4OH A	1				36,71
Fe	A	1				36,71
Hg						
Mn	A	1				36,71
Ni	A	1				36,71
Pb	B	10				36,71
Sb						
Se						
V						
Zn		1				71

CONDITIONS POUR LES CATIONS MAJEURS

Ca ++		20	0-3		@	36,71
K +		10	0-1		@	36,71
Mg ++		20	0-1		@	36,71
Na +		30	0-1		@	36,71

CONDITIONS POUR LES IONS

SO4--		0,03	0-8		@	36,71
NO3-		0,01	0-5		@	36,71
Cl-		0,01	0-2		@	36,71
NH4+		0,03	0-2		@	36,71

CONDITIONS POUR LES GAZ

SO2		0,1 #			@	36,71
NOx						

#: µg
@: chevauchement de bandes lorsque [] d'un voisin trop grand
colonne détériorée

Ecoulement: A, B, C: 1 mL/min
D: 0,6 mL/min

5.4 Colorimétrie

L'analyse par spectrophotométrie d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet est très bien documentée pour la plupart des polluants. Les paramètres analytiques de chaque méthode sont bien connus et le dosage de traces est possible pour de nombreux polluants (Tableau 37).

Les conditions de dosage différant d'un polluant à un autre, les traitements d'échantillon constituent un désavantage qui ne peut être compensé que dans les cas où un très petit nombre de dosages doit être effectué sur un même échantillon.

Selon la liste de polluants et la capacité analytique des techniques précédemment discutées, la colorimétrie devrait être considérée tout au plus comme technique d'appoint et de contrôle.

TABLEAU 37
COLORIMETRIE

CONDITIONS POUR LES METAUX

ELEMENT	L. ONDE nm	COMMENT.	LIMITE µg/L	LINEARITE µg/L	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES	REF.
Ag			10				113
Al	380			0-0,0005		Cu++, Mn++, F- PO4-- , Mg++	15
As	540		0,1 @	0,1-1,5 @	0,1 µg	Cr, Sb, Ni, Cu, Co	15,47
Cd					0,1	Tl	47
Co							
Cr					20	V	129
Cu	435			2-1000		Bi, Co, Hg, Ni, CN-, SO3--	15
Fe	510					Cu, Co, Cr, Zn Ni, Cd, Hg	15
Hg			0,002	0,01-10	0,05	-	123
Mn	525			0,025-15 *	1	Co, Cl-, Cr Organiques	15,47
Ni	436			1-50		Bi, Co, CN-, U, Ti, Al, Cd, Zn	15
Pb		pH=7		0,01-10	0,3	Bi, Sn, Th, In Tl	15,47
Sb	565					Fe	15
Se	420	(1)		10-1000		Cu, Mo, Ti, Cr, V Ni, Co, Te, As	15
V	415			1-8		Br-, Fe, Ni, Ag I-, Cr, Cu, Mo	15
Zn	620					Faibles	15

CONDITIONS POUR LES IONS

Cl-			1 µmol				23,68
NO3-	410			20-100	0,5	NO2-, Cl-	47,68
SO4--					50	-	47
NH4+	630	(1)	0,00002	0,025-1 *		Fe, Cr, Mn, Cu,	23,68

CONDITIONS POUR LES GAZ

SO2		(1)	0,00002	0,025-1		NOx, O3 Métaux	15
NO2		(2)		0,004-10		SO2, O3, PAN	15

* ppm
@: µg/m3
&: µg/L

(1): élimination des métaux par EDTA et a. sulfamique
(2): élimination de SO2 par Acetone

5.5 Émission au plasma

Les polluants dosables par cette technique sont les mêmes que ceux par absorption atomique. Les paramètres analytiques varient légèrement, surtout en regard de la limite de détection. Toutefois, il n'existe aucun net avantage de l'émission au plasma sur l'absorption atomique avec flamme, pour les domaines de concentrations attendues dans les apports atmosphériques au Québec.

Le couplage de l'émission au plasma et de la spectrométrie de masse permettrait cependant de quantifier tous les métaux et les cations majeurs dans les échantillons, en raison de limites de détection très basses (Tableau 38).

Le faible volume d'échantillon liquide requis, 1 mL, et l'analyse séquentielle des polluants sur le même échantillon sont les principaux atouts de l'émission au plasma. Les interférences, à caractère chimique ou spectral, peuvent être annulées ou prises en compte.

En dépit d'une faible consommation d'échantillon, de faibles coûts par dosage et d'une analyse complète d'un grand nombre de polluants, cette technique ne paraît pas, dans l'ensemble, plus avantageuse que celle de l'absorption atomique.

TABLEAU 38
EMISSION AU PLASMA
CONDITIONS POUR LES METAUX

ELEMENT	L.ONDE nm	L.ICPMS µg/L	L. ICP µg/L	LINEARITE ppm	SENSIBILITE µg/L	INTERFERENCES	REF.
Ag	328	0,04	1	0-10		Fe,Mn,Sm,Ti Th,V	68,70
Al	308	0,1	0,3	0-100	2	Mn,Mo,Th,Ti Co,V,Ca	68,70,112
As		0,05	20		40		68
Cd	457	0,02	1	0-30	2	-	68,70
Co	228	0,02	2	0-30		Ti	68,70
Cr	411	0,02	2	0-10	0,3	-	68,70
Cu	324	0,03	0,9	0-10	0,1	Fe,Ti,Nb	68,70
Fe	259	1	1	0-100	0,3	Cr,Mn,Ti	68,70
Hg		0,03	20		1		68
Mn	257	0,04	0,4	0-50	0,06	-	68,70
Ni	463	0,03	4	0-100	0,4	-	68,70
Pb	220	0,02	20	0-10	2	Al,Fe,Mg,Mn, Nb,Sm,Ti	68,70
Sb		0,02	60				68
Se		0,5	60				68
V	292	0,03	2	0-130	0,2	Fe,Mn,Ti	68,70
Zn	213	0,08	1	0-10	2	Fe,Ti	68,70

CONDITIONS POUR LES CATIONS MAJEURS

Ca ++	315	5	0,08	0-1000		Co	68
K +	766	10	50	0-500		-	68
Mg ++	279	0,1	0,08	0-500		Mn	68,70
Na +	330	0,06	4	0-1000		Eu,La,Fe,Nb, Ti,Zn	68,70

L. ICP: Limite de détection émission au plasma (ICP)

L. ICPMS: Limite de détection ICP couplé avec spectromètre de masse

5.6 Polarographie

La technique de polarographie est présentée pour situer la capacité analytique de la technique électrochimique la plus apte à doser les métaux en traces. Les limites de détection présentées au Tableau 39 montrent que plusieurs métaux peuvent être dosés en très faibles concentrations. Cependant, les teneurs attendues de ces métaux dans les échantillons d'air au Québec sont tellement plus élevées qu'il ne résulte aucun avantage à utiliser la polarographie.

Le manque de renseignements sur les paramètres analytiques et le volume requis d'échantillon (≈ 20 mL) défavorisent également l'usage de la polarographie.

TABLEAU 39
POLAROGRAPHIE
CONDITIONS POUR LES METAUX

ELEMENT	COMM.		LIMITE $\mu\text{g/L}$	LINEARITE $\mu\text{g/L}$	SENSIBILITE $\mu\text{g/L}$	INTERFERENCES	REF.
Ag			0,5				47
Al			0,01				47
As	A		5	5-300		Cu	15,68
Cd	B		1			Se	15
Co			0,01				47
Cr			10				47
Cu			0,02	0,5-4			68
Fe			0,01				47
Hg							
Mn							
Ni			0,01				47
Pb	B		1	0,6-8		Se	15,68
Sb							
Se			5		10	Cu, Hg	47,108
V			0,01				47
Zn			0,01	0-5	1		68

CONDITIONS POUR LES CATIONS MAJEURS

Ca ++							
K +							
Mg ++							
Na +							

A: Cu extrait par
Benzène
 B: Se éliminé par
A. Ascorbique

5.7 Fluorescence X

Contrairement aux techniques précédentes, celle qui utilise la fluorescence des radiations caractéristiques des éléments est applicable directement aux échantillons solides. En raison de l'état de l'échantillon sous analyse, les paramètres analytiques sont décrits différemment. Ainsi, la limite de détection est exprimée en ng/cm^2 . Les valeurs qui sont données au Tableau 40 sont associées à des conditions d'excitation optimales et ne tiennent pas compte d'effets de matrice ou de chevauchement de signaux provenant de raies d'émission secondaire ou de raies principales d'éléments étrangers.

La littérature fournit de nombreux renseignements concernant les interférences (54, 94), les conditions d'opération (27, 31, 35, 62, 126) et même le dosage d'échantillons digérés (43).

Bien que les concentrations attendues dans les apports atmosphériques au Québec soient supérieures aux limites, les effets de matrice, la difficulté d'établir des courbes d'étalonnage, la comparaison avec les résultats d'autres méthodes et la présence marquante du fer pour les métaux traces de numéro atomique voisin de celui du fer soulèvent trop de difficultés pour retenir cette technique comme méthode analytique d'intérêt pour les métaux dans les dépôts atmosphériques.

TABLEAU 40
FLUORESCENCE X
CONDITIONS POUR LES METAUX

ELEMENT	R. D'EX.	RAIE	LIMITE ng/cm ²	LINEARITE ng/m ³	SENSIBILITE	INTERFERENCES	REF.
Ag	Eu K	Ka	70	0,5-10			68
Al	Mn K	Ka	190	200-10000		K Ka, Si Ka	68
As	Pu	Ka	40	2-75		Pb La	68
Cd	Eu K	Ka	90	0,25-50			68
Co	Pu	Ka	50	0,2-20			68
Cr	Pu	Ka	100	2-250		Ba La	68
Cu	Pu	Ka	30	20-5000			68
Fe	Pu W	Ka	60	500-20000			31,68
Hg	Pu	La	100	0,4-5			68
Mn	Pu	Ka	80	10-2000			68
Ni	Pu W	Ka	40	1-500			31,68
Pb	Pu W	La	40	100-10000		As Ka, S Ka	31,40,68
Sb	Eu K	Ka	70	0,5-100			68
Se	Ag Ka	Ka	40	0,1-10			68
V	Pu W	Ka	2	1-2500		Ba Lb	31,68
Zn	Pu W	Ka	30	20-10000			31,68

CONDITIONS POUR LES CATIONS MAJEURS

Ca ++	Mn K W	Ka	3	750-25000			31,68
K +	Mn K W	Ka	9	250-5000			31,68
Mg ++			N/A				68
Na +			N/A				68

N/A: non-applicable

R. D'ex.: Raie d'excitation

5.8 Activation neutronique

Cette technique permet le dosage des cations majeurs et de presque tous les métaux. Par suite de l'activation, les éléments émettent des radiations caractéristiques qui sont rarement sujettes à interférences. Les principaux avantages proviennent de l'absence de traitement chimique de l'échantillon, de l'analyse des éléments à partir d'un échantillon unique, du peu d'interférences et de la non-destruction de l'échantillon. Les désavantages résident dans l'accessibilité restreinte d'une source d'activation mais surtout dans la non-applicabilité de la technique pour le dosage du nickel, et celui du plomb aux teneurs attendues dans les échantillons.

Comparativement aux techniques précédentes, l'activation neutronique se rapproche de l'émission au plasma mais présente plus de désavantages lors du dosage de certains métaux que d'avantages lors du traitement des échantillons.

TABLEAU 41

ACTIVATION NEUTRONIQUE

CONDITIONS POUR LES METAUX

ELEMENT	T.IRRAD.	ENERGIE keV	LIMITE ng/m3	LINEARITE	SENSIBILITE ng/m3	INTERFERENCES	REF.
Ag	25 h	658	0,2		0,4	Eu	53,72
Al	3 min	1779	4		4	-	43,53,72
As	25 h	560	0,3		0,13	-	43,53,72
Cd		336	6		6	Fe,Tb	43,53
Co	25 h	811	0,03		0,6	Eu	43,53,72
Cr	25 h		0,3		40	-	43,53,72
Cu	3 min	1039	50		3 @	Br	43,53,72
Fe	25 h	1099	6		0,5	Tb	43,53,72
Hg	25 h	77			0,5 ppb	-	43,72,124
Mn	15 min		0,2		720		43,53,72
Ni	25 h						43,72
Pb	7 h						68
Sb	25 h	564	0,1		10	Eu,As,Cs	43,53,72
Se	25 h	265	0,1		70	Ta	43,53,72
V	3 min	1434	1		210	-	53,72
Zn	25 h	439	5		6 @	Nd	53,72

CONDITIONS POUR LES CATIONS MAJEURS

Ca ++	3 min	3084	1			-	43,72
K +	25 h	1525	0,08			-	43,72
Mg ++	15 min	844	3			Mn	43,72
Na +	15 min	1369	0,2			Sb	43,53

@: ng/L

5.9 Conclusion

De façon générale, et en considérant l'ensemble des facteurs pratiques et des paramètres analytiques, l'absorption atomique avec flamme apparaît la technique analytique à privilégier.

Deux techniques complémentaires, l'une pour des métaux en traces et l'autre pour les anions, devraient être considérées si la technique principale ne peut couvrir ces polluants. L'absorption atomique avec fournaise au graphite devrait permettre le dosage des métaux en traces et aussi d'autres métaux si les volumes disponibles de solution d'échantillon sont limités. La chromatographie ionique pourrait être utilisée si les métaux à analyser appartiennent à un groupe analysable selon les mêmes conditions de séparation et de détection. Dans le cas de l'analyse des anions, la chromatographie anionique est la technique désignée.

Les techniques qui analysent les solides ne devraient pas être considérées dans un contexte de précision réduite, d'évaluation relative des quantités de polluants et de caractérisation de tous les constituants des solides recueillis sur filtres.

6 ÉCHANTILLONNAGE

L'échantillonnage de l'atmosphère étant la première étape de laquelle dépendent les interprétations et les conclusions des dosages de concentrations atmosphériques, il est essentiel qu'il soit pertinent et représentatif. La pertinence touche à la fois le lieu et la fréquence. La représentativité exige la présence d'une quantité suffisante d'espèces quantifiables et l'absence d'espèces pouvant fausser les dosages ou les interprétations.

L'analyse qui suit a été faite en partant des supports qui servent à recueillir les polluants et qui sont souvent eux-mêmes soumis au traitement chimique de dosage. Les systèmes d'échantillonnage, comprenant l'équipement, le débit et la fréquence sont subséquentement évalués en fonction des polluants à rechercher et de leurs concentrations dans l'atmosphère québécois. Finalement, des sites propices à l'échantillonnage, devant traduire les apports atmosphériques le long du fleuve Saint-Laurent, sont proposés et discutés en termes de leurs avantages respectifs.

6.1 Filtres

Les polluants atmosphériques sont généralement recueillis sur des supports constitués de différents matériaux. Six types de filtres ont été recensés dans seize articles de littérature traitant de l'échantillonnage. La première partie du Tableau 42 donne la fréquence d'utilisation de ces filtres pour la recherche et le dosage des polluants retenus dans ce travail. Les sacs de polyéthylène qui servent à recueillir les dépôts humides sont également inclus.

TABLEAU 42

FREQUENCE D'UTILISATION DES FILTRES ET

METHODES D'ECHANTILLONNAGE

93

Elem.	a	b	c	d	e	f	g
Ag	-	-	-	-	-	-	1
Al	5	1	1	1	-	1	1
As	5	-	-	-	-	1	1
Cd	4	-	-	-	-	1	1
Co	2	-	-	-	-	1	1
Cr	4	-	1	-	-	1	1
Cu	6	1	1	-	-	1	1
Fe	10	1	1	1	-	1	1
Hg	1	-	-	-	-	-	1
Mn	6	1	-	1	-	1	1
Ni	6	-	1	-	-	1	1
Pb	10	1	-	-	-	1	1
Sb	3	-	-	-	-	-	1
Se	4	-	-	-	-	1	1
V	5	-	1	-	-	1	1
Zn	10	1	1	-	-	1	1
Ca ++	5	1	-	1	-	1	1
K +	6	1	-	1	-	1	1
Mg ++	3	-	-	1	-	1	1
Na +	4	-	1	2	-	1	1
Cl-	2	1	1	1	-	-	1
NO3-	2	-	-	2	2*	1	1
SO4--	7	-	-	2	2*	1	1
NH4+	2	-	-	1	-	-	1
SO2	voir SO4-- (*)						
NOx	voir NO3- (*)						

a: esters de cellulose
b: polycarbonate
c: fibre de verre
d: Teflon
e: Nylon
f: quartz
g: sac de polyéthylène

ECHANTILLONNAGE LIQUIDE

TYPE D'APPAREIL

Echantillonneur de liquide avec senseur d'humidité
Débit: fonction des précipitations
Médium d'échantillonnage: sac de polyéthylène de haute densité (diamètre approx. de 42 cm)

DUREE D'ECHANTILLONNAGE

Variant de la cueillette épisodique (chaque fois qu'il y a précipitations) à la cueillette mensuelle

ECHANTILLONNAGE PARTICULAIRE

TYPE D'APPAREIL

Echantillonneur d'air à débit élevé
Débit: 24 à 102 m3/heure (moyenne: 80 m3/heure)
Filtres : esters de cellulose, Teflon, fibre de verre, quartz

DUREE D'ECHANTILLONNAGE

Habituellement 24 heures, mais on trouve aussi des périodes de l'ordre de 3 heures

ECHANTILLONNAGE COMBINE

TYPE D'APPAREIL

Echantillonneur d'air à débit faible
Débit: 0,12 à 18 m3/heure (moyenne: 0,3 m3/heure)
Filtres: (no 1) esters de cellulose, Teflon
(no 2) Nylon
(no 3) esters de cellulose / K2CO3-Glycérol #

DUREE D'ECHANTILLONNAGE

Habituellement 28 jours, mais on trouve aussi des périodes de l'ordre de 7 jours

#: SO2 analysé sous forme de SO4 2-
*: NOx, HNO3 et SO2 analysés sous forme de NO3 - et SO4 2-

Ref.: 5,25,26,27,28,31,33,35,38,40
41,43,44,45,61,62

Les filtres en esters de cellulose sont les plus utilisés. Ces filtres sont exempts d'impuretés métalliques, retiennent bien les particules solides et se prêtent bien aux digestions pour la préparation de solutions.

Les filtres en polycarbonate sont peu utilisés bien qu'ils possèdent une surface de capture efficace et qu'ils soient exempts d'impuretés interférantes.

Les filtres en fibre de verre, utilisés principalement dans les échantillonneurs à débit d'air élevé, servent souvent à l'analyse gravimétrique. Les teneurs en métaux y sont très faibles.

Le tétrafluoroéthylène (Teflon) est un matériau organique très pur, non attaqué par les acides et ne contenant pratiquement aucun contaminant inorganique. Les filtres en Teflon sont utilisés pour l'échantillonnage de l'air ambiant, les dépôts acides et secs.

Les filtres en Nylon ne semblent être utilisés que pour l'acide nitrique et le bioxyde de soufre.

Les filtres en quartz s'apparentent aux filtres en fibre de verre pour leur pureté. Utilisés pour l'échantillonnage d'aérosols et de vapeurs acides, ils peuvent être soumis à des températures élevées.

Les sacs en polyéthylène servent à recueillir les dépôts humides. Les impuretés métalliques dans le polyéthylène sont minimales. Un rinçage à l'acide des sacs conduit à la désorption des polluants inorganiques ayant pu être adsorbés durant l'échantillonnage.

6.2 Méthodes

Les méthodes d'échantillonnage englobent non seulement les systèmes de capture des polluants mais aussi l'instrumentation servant à contrôler le passage de l'air ainsi que la durée de l'échantillonnage.

Les méthodes se distinguent par le type d'échantillon qu'elles visent. On reconnaît trois types d'échantillonnage. L'échantillonnage liquide ne s'applique qu'aux dépôts humides. L'échantillonnage particulaire est restreint aux particules. Enfin, l'échantillonnage combiné tend à recueillir deux composantes des retombées atmosphériques: les dépôts secs et les gaz.

6.2.1 Échantillonnage de liquides

Cette méthode fait appel à des sacs de polyéthylène de 100 à 1 000 mL pour recueillir les dépôts humides. Un capteur d'humidité déclenche l'ouverture de l'appareil pour exposer les sacs aux dépôts.

Considérée sous l'angle des apports atmosphériques de polluants inorganiques, cette méthode ne s'applique qu'à la fraction des polluants qui sont entraînés lors des dépôts de pluie, neige ou brouillard.

Puisqu'en périodes de précipitations les polluants se retrouvent dans les dépôts humides, ces derniers doivent obligatoirement être recueillis et analysés. Le programme doit donc comporter un échantillonnage de dépôts humides à tous les sites.

6.2.2 Échantillonnage de solides

Cette méthode requiert un support filtrant pour recueillir les dépôts secs. On distingue deux types d'échantillonneurs, **particulaire** et **combiné**, qui ont en commun le passage forcé d'air à travers un système de filtration.

L'échantillonnage des dépôts secs est essentiel à chacun des sites afin de couvrir l'ensemble des dépôts atmosphériques.

6.2.2.1 Échantillonneur particulaire

L'échantillonnage particulaire fait appel au passage forcé d'air à travers un filtre qui retient toutes les particules solides et les polluants solides ou gazeux qui y sont adsorbés. Le filtre est le plus souvent d'esters de cellulose mais d'autres matériaux sont également utilisés (Tableau 42). Le filtre rectangulaire est de dimensions approximatives de 20 cm par 25 cm.

Un système de pompage aspire l'air par le côté de l'appareil muni d'un couvercle protecteur. Le débit d'air est contrôlé par un régulateur. Ce débit peut être maintenu à des valeurs comprises entre 24 et 100 m³/hre. Le plus souvent, un débit d'air élevé (≈ 80 m³/hre) est choisi pour obtenir un volume d'échantillonnage quotidien voisin de 2 000 m³.

Les systèmes complémentaires adjacents à l'échantillonneur peuvent enregistrer des paramètres tels que la température, la direction des vents et le taux d'humidité.

La durée de l'échantillonnage est ordinairement de 24 heures bien que des périodes aussi courtes que 3 heures peuvent suffire à recueillir des échantillons à teneurs dosables de polluants.

6.2.2.2 Échantillonneur combiné

L'échantillonneur combiné se distingue du précédent par deux caractéristiques. La première touche le système de filtration. Dans le cas d'échantillonnages combinés pour des solides et gaz à caractère inorganique, le système comprend une cassette à plusieurs étages où l'on place des filtres membranes de faible diamètre (37 ou 47 mm). Le filtre supérieur est généralement d'esters de cellulose et a pour fonction de retenir les particules solides. Cette première étape de filtration est similaire à la filtration dans un échantillonneur particulaire. Les deux étages inférieurs ont pour objet la rétention des oxydes d'azote et de soufre et celle des vapeurs d'acide nitrique. Dans le cas d'échantillonnages combinés pour des solides à caractère inorganique et des polluants organiques volatils, le système est constitué d'un support à filtre membrane placé au-dessus d'un cylindre filtrant, en matériau poreux adsorbant. Pour les besoins spécifiques du projet sous analyse, un tel système de filtration est analogue à celui de l'échantillonnage particulaire. Le filtre est de diamètre intermédiaire (10 cm) et est généralement en fibre de verre.

La seconde caractéristique concerne le débit et affecte à la fois le volume échantillonné et le temps d'échantillonnage. Le débit d'aspiration de la pompe est beaucoup plus faible que dans les appareils d'échantillonnage particulaire. Ce débit peut être réglé et maintenu entre les valeurs de 0,12 à 18 m³/hre. Adapté pour des échantillonnages mensuels, le système comprend un régulateur de débit qui tient compte de l'obturation progressive des filtres. Le volume mensuel à débit moyen de 0,3 m³/hre se situe autour de 200 m³. À débit élevé, le volume échantillonné durant une semaine se situerait autour de 2 000 m³.

L'enregistrement des paramètres climatiques peut s'effectuer de la même façon qu'avec l'échantillonneur particulaire précédemment décrit.

6.3 Conclusion

L'échantillonnage des dépôts humides et des dépôts secs doit se faire à tous les sites. La durée d'échantillonnage devrait couvrir plusieurs jours et pouvoir être étendue à quelques semaines si les conditions l'exigent.

Dans le cas des dépôts secs, la méthode d'échantillonnage particulière apparaît préférable en regard de la capacité à échantillonner un grand volume d'air. Cette capacité est requise afin de recueillir une quantité de particules suffisamment grande pour réaliser les diverses analyses, compte tenu des faibles concentrations attendues dans les échantillons. De plus, grâce aux dimensions du filtre utilisé, une fraction pourra être conservée pour référence future, contrôle ou divers dosages supplémentaires. La méthode d'échantillonnage combiné pour polluants inorganiques et organiques est adéquate si le débit peut être maintenu suffisamment élevé pour échantillonner un grand volume d'air. Bien que de taille plus restreinte, le filtre pourrait néanmoins être divisé en fractions, pour usages et dosages divers.

7 SITES D'ÉCHANTILLONNAGE

La localisation de sites québécois propices à un échantillonnage représentatif des apports atmosphériques pouvant affecter les eaux du fleuve Saint-Laurent a été analysée sur la base de critères de sélection reconnus et en tenant compte des facteurs suivants: transport transfrontalier, émissions québécoises et importance des sous-bassins versants.

7.1 Critères de sélection

En plus de l'obligation que le site d'échantillonnage soit représentatif de l'environnement atmosphérique couvrant la région du fleuve Saint-Laurent, certains critères généraux doivent s'appliquer aux sites d'échantillonnage afin que les échantillons recueillis soient représentatifs de dépôts atmosphériques exempts d'une contribution d'émissions locales ou régionales.

Les recommandations qui suivent sont tirées de nombreuses références (3, 4, 88, 151) et ont été suivies, dans la plus grande mesure, lors de la sélection des sites.

a) Aucune source de pollution importante ne devrait se trouver à moins de 50 km dans la direction des vents dominants et de moins de 30 km dans les autres directions.

b) Les villes de plus de 10 000 habitants devraient être à plus de 40 km.

c) Les zones urbaines de moins de 10 000 habitants, les zones commerciales et les autoroutes devraient être localisées à plus de 10 km.

d) Les sources locales de pollution, par exemple celles résultant d'une circulation routière ou maritime, devraient être distantes d'au moins 1 km.

e) Aucune maison résidentielle ou route secondaire, ainsi qu'aucun stationnement ou pâturage ne devraient se trouver à moins de 250 m.

D'autres recommandations concernant la pente du terrain, les sources d'obstruction, la hauteur de l'échantillonneur et la disponibilité de services devront être prises en considération lors de l'installation du système d'échantillonnage aux sites proposés.

7.2 Aire d'échantillonnage

La première étape de l'analyse a consisté à délimiter le territoire québécois à échantillonner. La morphologie de la vallée du fleuve Saint-Laurent se présente sous forme d'entonnoir dont la pointe se situe à l'est, dans l'estuaire, et dont les côtés sont constitués par les Laurentides au nord et les Appalaches au sud. La largeur de la vallée, de part et d'autre du fleuve, dépassant rarement plus que quelques dizaines de kilomètres, les retombées atmosphériques affectant le fleuve devraient se produire à l'intérieur d'une bande de terre couvrant la vallée et le versant des montagnes. La fraction du territoire québécois à considérer pour échantillonnage a donc été restreinte à une bande de 40 kilomètres de part et d'autre du fleuve dans sa partie fluviale. Le territoire québécois en milieu estuarien est caractérisé, au nord par le Saguenay et ses multiples tributaires, au sud par une mince bande de terre bordée par des montagnes.

7.3 Nombre et sites d'échantillonnage

La seconde étape a porté sur les nombres minimum et optimum de stations d'échantillonnage, pour à la fois couvrir le territoire délimité et obtenir les données recherchées.

TABLEAU 43
SITES D'ÉCHANTILLONNAGE
PROVINCE DE QUÉBEC

Sites	Rive	Caractéristiques	Latitude	Longitude	Distance du fleuve (km)	Station	Position
F. Montmorency	nord	50 km N de Québec dans un parc national route pavée	47° 19'	071° 09'	40	1	A
Duchesnay	nord	30 km O de Québec 25 km N de Donnacona route pavée	46° 52'	071° 39'	20	1	B
St-Odilon	sud	70 km au S de Québec 20 km E de la Chaudière route pavée	46° 21'	070° 39'	65	2	C
St-Nérée	sud	40 km E de Québec 20 km S d'une autoroute route pavée	46° 43'	070° 44'	25	2	D
Huberdeau	nord	40 km N de l'Outaouais 100 km N-E d'Ottawa route pavée	45° 58'	074° 38'	75	3	E
Harrington	nord	20 km N de l'Outaouais 100 km N-E d'Ottawa route de gravier	45° 51'	074° 38'	65	3	F
Hemmingford	sud	40 km S de Montréal 20 km O du Richelieu route pavée	45° 03'	073° 39'	40	4	G
Massueville	sud	60 km S-E de Montréal près de la Yamaska route pavée	45° 53'	072° 56'	20	4	H
Lac Donlon	nord	20 km N de Baie-Comeau 5 km O Manic-2 route de gravier	49° 19'	068° 25'	30	5	I
Ruisseau Vert	nord	20 km O de Hauterive 20 km O de Manicouagan route pavée	49° 04'	068° 28'	1	5	J
Les Méchins	sud	45 km E de Matane 25 km N des Shickshock route pavée	49° 00'	066° 59'	1	6	K
Saint-Vianney	sud	18 km N d'Amqui N-E du lac Matapédia route pavée	48° 38'	067° 24'	30	6	L

7.3.1 Stations minimales

Au moins deux stations sont requises pour échantillonner les deux régions hydrographiques et atmosphériques du fleuve Saint-Laurent. Une station doit être positionnée au nord du fleuve afin d'établir les contributions du nord-ouest et aussi les contributions épisodiques des systèmes du sud-ouest. Cette station devra être en mesure d'échantillonner de manière très sensible. Les faibles teneurs en polluants des tributaires nordiques du Saint-Laurent reflètent présentement les faibles apports en polluants des masses d'air qui couvrent généralement le nord du Saint-Laurent. Aussi, l'échantillonnage devient-il important lorsque des systèmes d'air plus chargés en polluants se situent au-dessus des régions couvrant le bassin nord du fleuve. La deuxième station doit être placée du côté sud, dans une zone affectée principalement par les masses d'air venant du sud-ouest, sans être trop éloignée du fleuve mais à distance suffisamment grande de la station précédente. Même si les teneurs en polluants devraient être supérieures à cette station, les mêmes considérations de sensibilité, de synchronisme et de traitement devraient s'appliquer aux deux stations. Ces deux stations devraient être situées au centre du territoire considéré. De cette façon, une évaluation grossière des apports pourrait être faite. De plus, comme il sera démontré dans les sections subséquentes, le seul positionnement de stations à l'entrée ou à la sortie du territoire québécois ne pourra pas satisfaire à l'obtention de données représentatives des apports atmosphériques de polluants au fleuve Saint-Laurent. La station sur le versant nord pourrait être placée dans la région du lac Laflamme afin de bénéficier des données sur les dépôts en termes d'acidité, de nitrates, de sulfates, d'aluminium et d'autres paramètres utiles, données acquises dans le cadre du programme sur la contamination associée au transfert à grande distance des polluants atmosphériques (TADPA).

Le site idéal apparaît en position A dans le Tableau 43. La forêt Montmorency convient bien à tous les critères de positionnement d'une station d'échantillonnage à l'abri des impacts des activités régionales, urbaines ou industrielles, sur les retombées atmosphériques.

Un deuxième choix d'un site nordique représentatif serait la station de Duchesnay, en position B. Plus proche du fleuve, cette station ne devrait pas être touchée par les émissions provenant des alumineries de Bécancour et de Deschambault.

Deux sites sont proposés pour effectuer l'échantillonnage du côté sud du fleuve Saint-Laurent (positions C et D, Tableau 43). En position C, le village de Saint-Odilon se trouve dans les montagnes, à distance moyenne du fleuve. Éloigné de la rivière Chaudière et des activités industrielles de la Beauce, ce site devrait recevoir les apports atmosphériques du nord-est des États-Unis et du sud-ouest du Québec. Le site en position D est placé plus proche du fleuve que le précédent, mais sa position relative, vis-à-vis des activités industrielles ou urbaines et vis-à-vis les stations du côté nord du fleuve, devrait permettre l'obtention de données aussi significatives que le site en C.

7.3.2 Stations optimales

Pour couvrir tout le territoire québécois qui affecte le fleuve Saint-Laurent et l'estuaire du Saint-Laurent, en cherchant à identifier et à distinguer les apports en polluants atmosphériques, propres au Québec et d'origine étrangère, il est nécessaire d'échantillonner aux deux extrémités de l'aire identifiée comme sensible aux dépôts.

En plus des deux stations de la région de Québec, il conviendrait d'ajouter deux stations nord-sud à l'ouest du Québec et deux autres stations à l'est. Sans attacher d'ordre prioritaire fixe, les stations à l'ouest et au sud apparaissent d'intérêt supérieur.

7.3.2.1 Stations de l'ouest

À l'ouest, une station devrait être localisée en bordure de la rivière des Outaouais. Tributaire principal du fleuve, la qualité des eaux de cette rivière a un impact direct sur celle du Saint-Laurent. La connaissance des apports dans cette région permettra d'établir la contribution transfrontalière, facilitera l'établissement des relations air-eau et procurera des données de base sur les polluants entraînés dans le Saint-Laurent dans cette région hydrographique qui draine les retombées atmosphériques du nord-ouest, riche en opérations minières et métallurgiques. Les positions E ou F pourraient servir de site, en raison de leur éloignement d'activités pouvant introduire des teneurs élevées de polluants inorganiques dans l'atmosphère, particulièrement celles des régions de Valleyfield et du Montréal métropolitain. De plus, ces positions étant respectivement à 40 et à 20 km de la rivière des Outaouais, tout événement atmosphérique épisodique à dose polluante élevée devrait se révéler riche de renseignements sur le transport aérien et sur le transport fluvial.

À l'ouest, mais dans la partie sud de l'aire d'échantillonnage, les positions choisies pour installer le site d'échantillonnage se situent à des distances plus rapprochées du fleuve. La position G, Hemmingford, favorise un site à 40 km au sud du fleuve et à 70 km à l'ouest du Richelieu. En raison de l'importance du Richelieu comme tributaire sud du fleuve Saint-Laurent, la connaissance des apports atmosphériques qui affectent la qualité de ses eaux devrait conduire à l'établissement de corrélations utiles entre les polluants de l'air et ceux de l'eau. La position H, Massueville, se situe plus près du fleuve et à l'ouest de la rivière Yamaska. Les deux positions devraient permettre d'évaluer le transport transfrontalier originaire du nord-

est américain. Les échantillonnages synchronisés des deux sites à l'ouest devraient conduire à l'établissement des apports réguliers et épisodiques originaires de l'extérieur du Québec.

7.3.2.2 • Stations de l'est

À l'est, la largeur de l'estuaire et l'activité anthropogénique réduite le long de la côte justifient un choix de stations d'échantillonnage proches du milieu aqueux. La proximité de l'eau salée et les apports atmosphériques en solides issus du milieu marin constituent des conditions différentes des autres sites et pourraient apporter des renseignements utiles sur le rôle de l'atmosphère marin.

Sur la rive nord, les positions I et J ont été choisies dans la région immédiate de Baie-Comeau, en raison de l'impact possible des émissions industrielles venant du Saguenay-Lac-Saint-Jean et de l'accessibilité routière en direction perpendiculaire au fleuve. La différence dans les positions se situe au niveau de l'éloignement du fleuve. L'une ou l'autre de ces positions paraît remplir les conditions désirées.

Sur la rive sud, les positions K et L pourraient adéquatement remplir les fonctions d'échantillonnage requis pour le site devant conduire à l'évaluation des apports atmosphériques en provenance du couloir fluvial ou de la région nord-est des États-Unis.

Dans la partie est du territoire québécois, comme dans les autres parties, l'appariement des échantillonnages de part et d'autre du Saint-Laurent serait d'une grande utilité, dans l'identification des sources diffuses et ponctuelles de polluants, ainsi qu'à l'établissement des apports réguliers et sporadiques de polluants au fleuve Saint-Laurent.

7.4 Conclusion

La contribution de l'atmosphère au fleuve Saint-Laurent en polluants inorganiques pourrait être connue à partir de six stations d'échantillonnage réparties aux extrémités et en périphérie centrale d'une bande rectangulaire de part et d'autre du fleuve. La connaissance ainsi acquise porterait non seulement sur le fleuve, mais aussi sur les principaux tributaires ainsi que sur les contributions étrangères et locales.

Une évaluation de cette contribution pourrait provenir du seul échantillonnage à deux sites localisés en périphérie de cette bande, à mi-distance des extrémités.

8 RECOMMANDATIONS

Les recommandations qui suivent sont basées sur l'hypothèse qu'une partie des polluants inorganiques, dans les phases dissoute et particulaire de l'eau du fleuve Saint-Laurent, provient de retombées atmosphériques sur les bassins versants du fleuve et de ses tributaires. Bien que les recommandations ne touchent qu'à la composante aéroportée, elles ont une incidence sur les projets qui étudient la composante fluviale. En particulier, une certaine coordination de temps, d'espace et de dosage de polluants, dans les milieux aérien et aqueux, doit être envisagée pour atteindre une pleine compréhension du problème des toxiques inorganiques dans le fleuve Saint-Laurent.

8.1 Polluants inorganiques

Les polluants **plomb**, **cadmium** et **zinc** sont considérés prioritaires et devraient être dosés dans tous les échantillons. D'autres polluants pourraient être dosés de façon continue ou selon des conditions précises (périodes, saisons, autres teneurs).

Le **mercure** et le **sélénium** pourraient être dosés sur les échantillons présentant une teneur élevée en un des polluants prioritaires ou tout au moins sur le tiers ou le quart de tous les échantillons.

Les métaux indicateurs **cuivre** et **nickel** pourraient être dosés de façon continue jusqu'à ce que soient établis les niveaux de concentration et leur signification en regard des polluants prioritaires.

Aux sites d'échantillonnage affectés par d'éventuels dépôts de sels marins, le dosage des cations et des anions majeurs devrait être fait sur tous les échantillons.

8.2 Méthodes analytiques de dosage

L'absorption atomique (avec flamme ou avec fournaise au graphite) est la technique par excellence pour réaliser les dosages des métaux retenus. Cette technique pourrait servir à doser les cations majeurs mais il conviendrait d'envisager d'autres méthodes dans des conditions particulières.

La chromatographie ionique couplée à la colorimétrie pourrait servir à doser des ensembles de métaux présents à des niveaux voisins de concentration (Pb, Zn, Cu, Ni).

La chromatographie est la méthode de choix pour doser simultanément les chlorures et les sulfates par échange anionique, et pour doser simultanément les cations majeurs par échange cationique.

Le dosage par émission au plasma de plusieurs paramètres sur quelques échantillons permettrait de contrôler les résultats analytiques des autres méthodes.

8.3 Échantillonnage

L'échantillonnage étant l'étape cruciale de tout projet environnemental, il convient de viser le plus grand nombre d'échantillons représentatifs. Les points suivants devraient être privilégiés:

a) Pour chaque échantillonnage, les dépôts atmosphériques devraient être quantifiés et les paramètres climatiques enregistrés.

b) Les filtres d'échantillonnage devraient être composés de fibre de verre et répondre aux exigences du réseau américain d'échantillonnage atmosphérique (NASN)

c) Des fractions de chaque échantillon de dépôt sec et de dépôt humide devraient être conservées pour dosages de polluants secondaires, contrôle de résultats analytiques, analyse granulométrique et référence future. Les filtres utilisés devraient donc être divisés en sections dont la moitié au plus serviraient aux analyses des polluants prioritaires. Seulement environ la moitié de la solution acidifiée de dépôt humide, ou de la solution obtenue après concentration, devrait également servir aux analyses.

d) Un échantillonnage des eaux du fleuve devrait être réalisé à des sites de mélange homogène durant les mêmes périodes que celles de l'échantillonnage atmosphérique. Puisque la fraction dissoute est sensée contenir plus de 80% des polluants inorganiques, (171), le dosage des mêmes métaux que dans les dépôts atmosphériques pourrait être réalisé sur un précipité obtenu après traitement d'un litre d'eau filtrée. Ce traitement consiste en la précipitation des sulfures et rétention sur filtres en fibre de verre (174).

e) Une phase exploratoire devrait être amorcée dès le mois de mai 1991 et se poursuivre sur 15 à 20 semaines. Elle devrait comporter un échantillonnage hebdomadaire au site A, à la forêt Montmorency, et porter sur le dosage systématique des polluants plomb, zinc, cadmium, cuivre et nickel.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Goyer, N. (1980). Polluants atmosphériques. Bureau d'études sur les substances toxiques, Environnement Québec, Publication BEST-19. 57 pages.
- 2- Symposium international sur le devenir et les effets des produits chimiques toxiques dans les fleuves et leurs estuaires (1988). Québec. 116 pages.
- 3- Shan, W.H., D.B. Orr, W.S. Bardswick (1985). An overview: the cumulative wet-dry deposition network. Acidic precipitation in Ontario study (APIOS). Environnement Ontario. 37 pages.
- 4- Reid, N.W., D.B. Orr, M. Shakelton (1990). An overview: the toxics deposition monitoring network. Environnement Ontario. 27 pages.
- 5- Low volume air filter pack system: description (1990). Environnement Canada. CapMon. 37 pages.
- 6- Hester, R.H.,ed. (1986). Understanding our environment. The royal society of chemistry. London. 333 pages.
- 7- Straub, C.P.,ed. (1989). Practical handbook of environmental control. CRC Press. Florida. 537 pages.
- 8- Cole K.L., D.R. Engstrom, R.P. Futyma, R. Stottlemeyer (1990). Past atmospheric deposition of metals in Northern Indiana measured in a peat core from a cowles bog. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 543-549.
- 9- Bulletin de l'organisation météorologique mondiale. Résumés de conférences. vol.31 no.1 p.32. Le transport du soufre dans l'atmosphère sur de longues distances et les pluies acides.
- 10- Renoux, A. (1984). Les aérosols dans l'environnement. *La Météorologie* série 7 no.3 p.19.
- 11- Wisniewski,J., J.D. Kinsman (1982). An overview of acid rain monitoring activities in North America. *Bulletin of the american meteorological society* 63: 598-618.
- 12- Bilonick, R.A. (1990). Comment on the estimation of sulfur and nitrogen wet deposition to the great lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 925-926.

- 13- Lenga, R.E.,ed.(1988). The Sigma-Aldrich library of chemical safety data. 2nd edition. Sigma-Aldrich Co.
- 14- IRSST (1982). Analyse du plomb dans l'air. No.13-1. 7 pages.
- 15- ASTM Standards (1988). American society for testing and materials. vol. 11-03.
- 16- Colgan, D., P. Ricard (1978). Méthodes d'évaluation de la qualité du milieu de travail. 101 pages.
- 17- Réseau automatique belge de la pollution atmosphérique (1987). Ministère de la santé publique et de l'environnement, Institut d'hygiène et d'épidémiologie, Service des nuisances. 101 pages.
- 18- Shwartz, S.E. (1986). Advances in environmental sciences and technology - Trace atmospheric constituent (vol. 12). Wiley and sons. New-York. 547 pages.
- 19- Etude des polluants atmosphériques sur le bassin du lac Claire (1989). *Le Chimiste*, 4: 13-15.
- 20- Subramanian, K. (1987), Tissue levels of metals in two Ontario communities by spectrometry. *Can. Res.*, February 1987: 37-40.
- 21- Ross, H.B. (1990). On the use of "mosses" for estimating atmospheric trace metal deposition. *Water, Air and soil Pollution*, 50: 63-76.
- 22- Loye-Pilot, M.D., J.M. Martin, J. Morelli (1990). Atmospheric input of inorganic nitrogen to the western mediterranean. *Biogeochemistry*, 9: 117-134.
- 23- Morgan, M.D. (1990). Streams in the New-Jersey pinelands directly reflects changes in atmospheric deposition chemistry. *J. Environ. Qual.*, 19: 296-302.
- 24- Glass, Sorensen, Schmidt, Rapp,Jr. (1990). New source identification of mercury contamination in the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1059-1069.
- 25- Khandekar, R.N., D.N. Kelkar, K.G. Vohra (1980). Lead, cadmium, zinc, copper and iron in the atmosphere of Greater Bombay. *Atm. Env.*, 14: 457-461.
- 26- Parekh, P.P., L. Husain (1981). Trace elements concentrations in summer aerosols at rural sites in New-York state and their possible sources. *Atm. Env.*, 15: 1717-1725.

- 27- Escalona, C., E. Sanhueza (1981). Elemental analysis of the total suspended matter in the air in downtown Caracas. *Atm. Env.*, 15: 61-64.
- 28- Chan, W.H., C.U. Ro, M.A. Lusi, R.J. Vet (1982). Impact of the INCO nickel smelter emissions on precipitations quality in the Sudbury area. *Atm. Env.*, 16: 801-814.
- 29- Galloway, J.N., J.D. Thornton, S.A. Norton, H.L. Volchok, R.A. McLean (1982). Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atm. Env.*, 16: 1677-1700.
- 30- Boutron, C., Atmospheric trace metals in the snow layers deposited at the south pole from 1928 to 1977. *Atm. Env.*, 16: 2451-2459.
- 31- Malenky, B., R. Van Grieken, L. Van't Dack, M. Curia (1983). Atmospheric trace elements concentrations in Jerusalem, Israel. *Atm. Env.*, 17: 819-822.
- 32- Pacyna, J.M. (1984). Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atm. Env.*, 18: 41-45.
- 33- Scheff, P.A., R.A. Wadden, R.J. Allen (1984). Quantitative assessment of Chicago air pollution through analysis of covariance. *Atm. Env.*, 18: 1623-1631.
- 34- Barrie, L.A., R.J. Vet (1984). The concentration and deposition of acidity, major ions and trace metals in the snowpack of the eastern canadian shields during the winter 1980-1981. *Atm. Env.*, 18: 1459-1469.
- 35- Jaidar, A., F. Garcia-Santibanez, V. Fuentes-Gea (1984). Multi-elemental measurements of air particulate pollution at a site in Mexico City. *Atm. Env.*, 18: 467-471.
- 36- Dionex ion chromatography cookbook (1987). Dionex Corporation. Sunnyville, California.
- 37- Technical data on EPM-2000 air sampling filters (1990). Whatman air pollution filters.
- 38- Chan, W.H., R.J. Vet, C.U. Ro, A.J.S. Tang, M.A. Lusi (1984). Impact of the INCO smelter emissions on wet and dry deposition in the Sudbury area. *Atm. Env.*, 18: 1001-1008.
- 39- Davidson, C.I., S. Santhanam, R.C. Fortmann, M.P. Olson (1985). Atmospheric transport and deposition of trace element onto the Greenland ice sheet. *Atm. Env.*, 19: 2065-2081.

- 40- Sturges, W.T., R.M. Harrison, R. Dams (1985). Development of a technique for the determination of lead and bromine in atmospheric by X-ray fluorescence. *Atm. Env.*, 19: 1495-1502.
- 41- Marshall, B.T., E.M. Patterson, G.W. Grams (1986). Characterization of the Atlanta area aerosol, elemental, composition and possible sources. *Atm. Env.*, 20: 1291-1300.
- 42- Ferraro, R., B. Maserti, A. Petrosina, R. Bargagli (1986). Mercury levels in rain and air and the subsequent washout mechanism in a central italian region. *Atm. Env.*, 20: 125-128.
- 43- Schneider, B. (1987). Source characterization for atmospheric trace metals over Kiel bight. *Atm. Env.*, 21: 1275-1283.
- 44- Blanchard, C.L., M.R. Stromberg (1987). Acidic precipitation in southern Arizona: sulfate, nitrate and trace metals deposition. *Atm. Env.*, 21: 2375-2381.
- 45- Dutkiewicz, V.A., P.P. Parekh, L. Husain (1987). An evaluation of regional elemental signatures relevant to the northeastern united states. *Atm. Env.*, 21: 1033-1044.
- 46- Proceedings - Toxic substances in the air environment Specialty conference (1976). Air Poll. Control Association.
- 47- Stern, A.C. (1976). Air pollution. vol. 1, 3 rd edition. Academic Press, New-York. 799 pages.
- 48- Sposito, G., ed. (1989). The environmental chemistry of aluminium. CRC Press. Florida. 317 pages.
- 49- Eisenreich, S.J. (1981). Atmospheric pollutants in natural waters. Ann Arbor Science Pub. Ann Arbor, Michigan. 512 pages.
- 50- Lead - Airborne lead in perspective (1972).
- 51- Chlorine and hydrogen chlorine (1976). Assembly of life sciences. Committee on medical and biologic effects of environmental pollutants. Washington. 282 pages.
- 52- Données sur la qualité et la quantité des précipitations de 1987. Environnement Canada.

- 53- Instrumental analysis for water pollution control (1971). Ann Arbor Science Pub. Ann Arbor, Michigan.
- 54- Skoog, D.A., Principles of instrumental analysis (1985). 3rd edition. Saunders College Publ. New-York. 947 pages.
- 55- Roses, I., R. Belmont, A. Baez, R. Villalobos-Pietrini (1989). Some aspects of the environmental exposure to chromium residues in Mexico. *Water, Air and Soil Pollution*, 48: 463-475.
- 56- Hewitt, C.N., G.B.B. Candy (1990). Soil and street heavy metal concentrations in and around Cuenca, Ecuador. *Environ. Poll.*, 63: 129-136.
- 57- Nriagu, J.O., J.M. Pacyna (1988). Quantitative assesement of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134-139.
- 58- Miller, D.P. (1988). Low-level determination of NO₂ in ambient air using the Palmes tubes. *Atm. Env.*, 22: 945-947.
- 59- Brosset, C., A. Iverfeldt (1989). Interaction of solid gold with mercury in ambient air. *Water, Air and Soil Pollution*, 43: 147-168.
- 60- Miller, D.P. (1984). Ion-chromatographic analysis of Palmes tubes for NO₂. *Atm. Env.*, 18: 891-892.
- 61- Sanchez Gomez, M.L., M.C. Ramos Martin (1987). Application of cluster analysis to identify sources of airborne particles. *Atm. Env.*, 21: 1521-1527.
- 62- Parekh, P.P., B. Ghauri, Z.R. Siddiqui, L. Hussain (1987). The use of chemical and statistical methods to identify sources of selected elements in ambient air aerosols in Pakistan. *Atm. Env.*, 21: 1267-1274.
- 63- Brosset, C. (1987). The behavior of Hg in the physical environment. *Water, Air and Soil Pollution*, 34: 145-166.
- 64- Holden, F.R., P.L. Magill, C. Ackley, F.G. Sawyer (1956). Air pollution handbook. McGraw-Hill. Toronto. 540 pages.
- 65- Toribara, T.Y., J.R. Coleman, B.E. Dahneke (1977). Environmental pollutants. Plenum Press. New-York. 500 pages.

- 66- Lindberg, S.E., T.C. Hutchison, ed. (1987). Heavy metals in the environment. International conference. CEP Consultants ltd. New-Orleans. 488 pages.
- 67- Salomons, W., P. Baccini (1989). Chemical species and metal transport in lakes. Delft Hydraulics, pub. No. 409. The Netherlands. 216 pages.
- 68- Lodge, J.P., ed. (1989). Methods of air sampling and analysis. 3 rd edition. Intersociety committee. Lewis Pub. Chelsea, Michigan. 760 pages.
- 69- Perkin-Elmer: the guide to techniques and applications of atomic spectroscopy (1988). 140 pages.
- 70- Guimont, J., A. Labonté, C. Tremblay (1981). Analyses d'échantillons géochimiques par spectroscopie d'émission atomique au plasma. Centrales de recherche minérales -MER - Québec. Publication AC-6. 220 pages.
- 71- Sawicki, E., J.D. Malik, E. Wittgenstein (1978). Ion chromatographic analysis of environmental pollutants. Ann Arbor Science Pub. Ann Arbor, Michigan. 210 pages.
- 72- Perry, R., R.J. Young, ed. (1977). Handbook of air pollution analysis. Halsted Press. New-York. 506 pages.
- 73- Assessment of wet deposition monitoring in Atlantic Canada (1988). *Atmosphere-Ocean*, 26: 74-82.
- 74- Influence des rejets atmosphériques d'anhydride sulfureux sur la qualité de l'eau des lacs de la région de Rouyn-Noranda (1988). *Atmosphere-Ocean*, 26: 449-466.
- 75- Lindberg, S.E. (1982). Factors influencing trace metals, sulfate and hydrogen ion concentrations in rain. *Atm. Env.*, 16: 1701-1709.
- 76- Keith, C.H. (1990). Environmental sampling: a summary. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 611-617.
- 77- Grosjean, D. (1990). Liquid chromatography analysis: chloride and nitrate with negative uv detection: ambient levels and relative abundance of gas-phase inorganic and organic acids in Calif. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 77-81.
- 78- L'eau potable au Québec, un premier bilan de sa qualité (1989). Ministère de l'environnement. 67 pages.

- 79- Chovin, P., A. Roussel (1973). Physicochimie et physicopathologie des polluants atmosphériques. Masson et cie. Paris. 303 pages.
- 80- Détrie, J.P. (1969). La pollution atmosphérique. Dunod. Paris. 597 pages.
- 81- Pascal, P. (1962). Nouveau traité de chimie minérale. tome 5. Masson et Cie. Paris. 966 pages.
- 82- Révision des objectifs nationaux en matière de qualité de l'air ambiant pour l'anhydride sulfureux (teneurs souhaitables et acceptables) (1987). Rapport du comité consultatif fédéral-provincial sur la qualité de l'air. 32 pages.
- 83- Révision des objectifs nationaux en matière de qualité de l'air ambiant pour le monoxyde de carbone (teneurs souhaitables et acceptables) (1987). Rapport du comité consultatif fédéral-provincial, sur la qualité de l'air. 41 pages.
- 84- Emission des principaux polluants atmosphériques au Canada et tendances (1986). Environnement Canada. Rapport SPE7-AP-17. 154 pages.
- 85- Evolution de la qualité de l'air au Canada en région urbaine de 1974 à 1981 (1984). Environnement Canada. Rapport SPE7-AP-14. 52 pages.
- 86- Gelman Science, The filter book (1991). 220 pages.
- 87- Surveillance nationale de la pollution atmosphériques (1986). Environnement Canada, Conservation et protection de l'environnement. Rapport SPE7-AP-18.
- 88- Pierce, R.C., D.M. Whelpdale (1983). Symposium sur la surveillance et l'évaluation des polluants en suspension dans l'air et notamment sur le transport à grande distance et le dépôt de substances acides et atelier sur le réseaux de surveillance de l'air et des précipitations. Publication CNRC No. 20 642. 502 pages.
- 89- Polozhayev, N.G., V.V. Girina, T.Y. Laktionova (1951). Micromethods of determining harmful substances in atmospheric air. *Gigiena i Sani.* , 8: 15-20.
- 90- Malenfant, A.L., S.B. Smith, J.Y. Hwang (1970). Mercury pollution monitoring by atomic absorption utilizing a gas cell technique. Presented at the 12 th annual Eastern Analytical Symposium.
- 91- Thilliez, G. (1968). Rapid and precise determination by atomic absorption of traces of mercury in the air and in biological media. *French Chim. Anal.*, 50: 226-232.

- 92- Katz, M. (1970). La mesure des polluants de l'air: guide pour le choix des méthodes. Organisation Mondiale de la Santé. Genève. 130 pages.
- 93- Lyons, T., B. Scott (1990). Principles of air pollution meteorology. CRC Press. Boston. 224 pages.
- 94- Davidson, C., T. Nriagu. (1986). Advances in environmental sciences and technology - Toxic metals in the atmosphere (vol. 17). Wiley and sons. New-York. 635 pages.
- 95- Jowarski, J.F. (1980). Rapports administratifs: effets du chrome, des halogénures alcalins, de l'arsenic, de l'amiante, du mercure, du cadmium sur l'environnement canadien. Publication CNRC No. 17 585. 92 pages.
- 96- Leithe, W. (1971). The analysis of air pollutants. Ann Arbor Science Pub. Ann Arbor, Michigan. 304 pages.
- 97- Résumé du programme de recherche 1988-1989 à l'institut national de recherche sur les eaux. (1989) 48 pages.
- 98- Hoff, R.M. (1990). Great lakes quality agreement annex 15 - Integrated atmospheric deposition network - Sampling protocol manual. Environnement Canada. 56 pages.
- 99- Sittig, M. (1985). Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens. 2 nd edition. Noyes Pub. New-Jersey. 950 pages.
- 100- IRSST (1982). Analyse du cadmium dans l'air. No. 19-1. 7 pages.
- 101- IRSST (1982). Analyse de l'antimoine dans l'air. No. 55-1. 8 pages.
- 102- IRSST (1983). Analyse du fer dans l'air. No. 6-1. 8 pages.
- 103- IRSST (1982). Analyse du cuivre dans l'air. No. 4-1. 7 pages.
- 104- Stossel, R.P., A. Prange (1985). Determination of trace elements in rainwater by total-reflection X-ray fluorescence. *Anal. Chem.*, 57: 2880-2885.
- 105- Baudin, G. (1989). Analytical methods applied to water pollution. *J. Radioanal. Chem.*, 37: 119-139.

106- Combs, G.F., Jr., S.B. Combs (1986). The role of selenium in nutrition. Academic press inc. Florida. 532 pages.

107- Traversy, W.J., P.D. Goulden, Y.M. Sheikh, J.R. Leacock (1975). Levels of arsenic and selenium in the great lakes region. Environnement Canada. Publication scientifique series No. 58.

108- Zingaro, R.A. ed., W.C. Cooper (1974). Selenium. Van Nostrand Reinhold Co. New-York. 835 pages. 18 pages.

109- Committee on medical and biological effects of environmental pollutants (1976). Selenium. National academy of sciences. Washington. 203 pages.

110- John, W., R. Kaifer, K. Rahn, J.J. Wesolowski (1973). Trace element concentrations in aerosols from the San Fransisco bay area. *Atm. Env.*, **7**: 107-118.

111- Spear, P.A. (1981). Zinc in the aquatic environment: chemistry, distribution and toxicology. Conseil national de recherches Canada. Publication CNRC No. 17 589.

112- Gitelman, H.J., ed. (1989). Aluminium and health. Marcel Dekker inc. New-york. 294 pages.

113- Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement (1983). Fiches de données sur certains éléments toxiques. Conseil national de recherches Canada. Publication CNRC No. 19 253. 54 pages.

114- Méthode normalisée de référence pour le dosage des particules de plomb en suspension dans l'air (1976). Service de la protection de l'environnement. Gouvernement du Canada. Rapport EPS-1-AP-75-4. 11 pages.

115- Teneurs de l'atmosphère en particules de plomb, au Canada- 1975 à 1983 (1985). Service de la protection de l'environnement. Rapport SPE 7-AP-15. 34 pages.

116- Harrison, R.M., D.P.H. Laxen (1981). Lead pollution, causes and control. Chapman and Hall. London. 168 pages.

117- Nickel in the human environment (1984). Ministère de l'environnement, France. International agency for research on cancer. Publication No. 53. Lyon. 532 pages.

118- Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement (1982). Effets du Nickel sur l'environnement canadien. Conseil national de recherches Canada. CNRC No. 18 569. 350 pages.

119- Committee on medical and biological effects of environmental pollutants (1975). Nickel. National academy of sciences. Washington. 277 pages.

120- Committee on medical and biological effects of environmental pollutants (1973). Manganese. National academy of sciences. Washington. 191 pages.

121- Inventaire national des sources et des émissions de manganèse en 1984 (1987). Environnement Canada. Rapport SPE 5-MM-1. 42 pages.

122- La pollution par le mercure et ses dérivés (1974). Ministère de la qualité de la vie, Haut comité de l'environnement, France. La documentation française. Paris. 69 pages.

123- Bureau d'étude sur les substances toxiques, Projet normalisation (1977). Les méthodes d'analyses du mercure. Gouvernement du Québec. Service de protection de l'environnement du Québec. 204 pages.

124- D'Itri, F.M. (1972). The environmental mercury problem. CRC Press. Cleveland. 124 pages.

125- Committee on medical and biological effects of environmental pollutants (1979). Iron. University Park Press. Baltimore. 248 pages.

126- Spear, P.A., R.C. Pierce, Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement (1980). Le cuivre dans l'environnement aquatique: chimie, répartition et toxicologie. Conseil national de recherches Canada. CNRC No. 16 455. 249 pages.

127- Saner, G. (1980). Chromium in nutrition disease. Alan R. Liss, Inc. New-York. 135 pages.

128- Shapcott, D., J. Hubert, ed. (1979). Chromium in nutrition and metabolism. Elsevier. Amsterdam. 261 pages.

129- Committee on medical and biological effects of environmental pollutants (1974). Chromium. National academy of sciences. Washington. 155 pages.

- 130- Le sulphate de sodium (1984). Service de la protection de l'environnement. Collection enviroguide. 52 pages.
- 131- Le chlorure de sodium (1985). Service de la protection de l'environnement. Collection enviroguide. 60 pages.
- 132- Le chlorure de potassium (1985). Service de la protection de l'environnement. Collection enviroguide. 55 pages.
- 133- Shaw, R.W. (1984). Le transport des oxydes d'azote dans l'atmosphère. Service de la protection de l'environnement. Rapport SPE 2-TS-2.
- 134- Le nitrate d'ammonium (1984). Service de la protection de l'environnement. Collection enviroguide. 67 pages.
- 135- Dollique, R. (1968). L'arsenic et ses composés. Presses Universitaires de France. Paris. 128 pages.
- 136- Goyer, N., L'arsenic (1980). Bureau d'étude sur les substances toxiques. Environnement Québec. Publication BEST-13. 42 pages.
- 137- Sous-comité sur les métaux lourds et certains autres éléments (1978). Effects of arsenic in the canadian environment. Conseil national de la recherche. Publication CNRC No. 15 391. 345 pages.
- 138- National inventory of sources and emissions of zinc, cadmium and arsenic: summary of emissions for 1972 (1976). Service de protection de l'environnement. Rapport ESP-3-AP-76-3. 10 pages.
- 139- Sous-comité sur les métaux lourds et certains autres éléments (1978). Effects of cadmium in the canadian environment. Conseil national de la recherche. Publication CNRC No. 16 743. 149 pages.
- 140- Freeberg, L., M. Piscator, J.F. Nordberg, T. Kjellstrom (1974). Cadmium in the environment. CRC Press. 2nd ed. Florida. 250 pages.
- 141- Sous-comité sur les métaux lourds et certains autres éléments (1977). Les effets du chrome dans l'environnement canadien. Conseil national de la recherche Canada. Publication CNRC 15 018. 162 pages.

142- Sylvestre, A., Critères d'évaluation de la qualité du milieu-Projet mercure (1980). Bureau d'étude sur les substances toxiques. Publication BEST-1. Environnement Québec. 48 pages.

143- Mondoux, J.M., Critères d'évaluation de la qualité du milieu-Projet mercure (1980). Bureau d'étude sur les substances toxiques. Publication BEST-2. Environnement Québec. 30 pages.

144- Breton, G., Critères d'évaluation de la qualité du milieu-Projet mercure. (1980) Bureau d'étude sur les substances toxiques. Publication BEST-3. Environnement Québec. 60 pages.

145- Freeberg, L., J. Vostal (1972). Mercury in the environment. CRC Press. Florida. 216 pages.

146- Le mercure et l'environnement (1974). Publié par l'OCDE. Paris. 209 pages.

147- Rétrospective du mercure dans l'environnement québécois et proposition d'action (1979). Conseil consultatif de l'environnement du Québec. Gouvernement du Québec. 126 pages.

148- Goyer, N. (1980). Plomb. Bureau d'études sur les substances toxiques. Environnement Québec. Publication BEST-24. 49 pages.

149- Jacques, A.P. (1985). Inventaire national des sources et des rejets de plomb en 1982. Environnement Canada. Rapport SPE 5-HA-3. 40 pages.

150- Jawarski, J.F., Sous-comité sur les métaux lourds et certains autres éléments (1978). Effets du plomb dans l'environnement: aspect quantitatif. Publication CNRC No. 16 737. Conseil national de la recherche Canada. 853 pages.

151- IADN Siting Criteria.

152- Jawarski, J.F., J.R. Marier, Sous-comité sur les métaux lourds et certains autres éléments (1983). Interaction du selenium avec d'autres éléments. Publication CNRC No. 20 644. Conseil national de la recherche Canada. 85 pages.

153- Vanzinberen-Baker, E.M., J.F. Jaworski, Sous-comité sur les métaux lourds et certains autres éléments (1981). Effets du vanadium dans l'environnement canadien. Publication CNRC No. 18 133. Conseil national de la recherche Canada. 92 pages.

154- Talbot L. (1980). Vue d'ensemble sur les substances toxiques. Bureau d'études sur les substances toxiques. Environnement Québec. Publication BEST-25. 87 pages.

155- Geada, M. (1985). Inventaire national des sources et des émissions naturelles et anthropiques d'ammoniaque en 1980. Environnement Canada. Rapport SPE 5-1C-1. 37 pages.

156- Sulphur and its inorganic derivatives in the canadian environment (1977). Conseil national de la recherche Canada. CNRC Publication No. 15 015. 426 pages.

157- Les méthodes d'analyses du cadmium, chrome, cobalt, cuivre, fer, nickel, plomb et zinc dans l'eau, les sédiments, les milieux biologiques et l'air (1981). Comité de normalisation des méthodes d'analyses. Ministère de l'environnement du Québec. 184 pages.

158- Grimard, Y. (1984). Réseau d'échantillonnage des précipitations du Québec-Analyse et évaluation des sites d'échantillonnage. Ministère de l'environnement du Québec. 78 pages.

159- Marier, P., H.P. Dipps (1974). Particulates as air pollutants. An introduction to their origin and control. Environnement Canada. Rapport APCD 74-4. 27 pages.

160- Goyer, N. (1980). Cadmium. Bureau d'études sur les substances toxiques. Environnement Québec. Publication BEST-23. 49 pages.

161- Service de l'environnement atmosphérique - Environnement Canada (1989). Catalogue des stations climatiques. Downsview. 49 pages.

162- Ministère de l'énergie, des mines et des ressources (1983). Carte Baie-Comeau (Québec). Edition 2. Carte 22 F. 1:250 000.

163- Ministère de l'énergie, des mines et des ressources (1962). Carte Matane (Québec Nouveau-Brunswick). Edition 1. Carte 22 B. 1:250 000.

164- Ministère de l'énergie, des mines et des ressources (1980). Carte Ottawa (Canada-United States of America). Edition 4. Carte 31 G. 1:250 000.

165- Ministère de l'énergie, des mines et des ressources (1972). Carte Montréal (Québec). Edition 2. Carte 31 H. 1:250 000.

166- Ministère de l'énergie, des mines et des ressources (1963). Carte Québec (Québec). Edition 2. Carte 21 L et K. 1:250 000.

167- Ministère de l'énergie, des mines et des ressources (1970). Carte Baie St-Paul (Québec). Edition 2. Carte 21 M. 1:250 000.

168- Ministère de l'énergie, des mines et des ressources (1985). Atlas National du Canada. 5 ième édition.

169- Communauté Urbaine de Montréal (1989). Rapport annuel de qualité de l'air - Sommaire des résultats. Extraits

170- Centre d'études en enseignement du Canada (1986). Les Ressources du Québec et du Canada. Montréal. Centre éducatif et culturel. 92 pages.

171- Barbeau, C. (1989). Fleuve Saint-Laurent. Evaluation du transport des substances toxiques dans l'eau et les solides en suspension. Hydrotech Inc. pour Environnement Canada. 93 pages.

172- Jouanneau, J.-M., B. Boutier, J.-F. Chiffolleau, C. Latouche, J. Phillips (1990). Cadmium in the Gironde fluvioestuarine system: behavior and flow. Italie. *The science of the total environment*, 97/98: 465-479.

173- Dupont, J. (1990). Etendue de l'acidification des eaux lacustres au Québec. *Techniques Sciences Méthodes-L'eau*, 85 ième année, No. 2: 74 à 80.

174- Paré, S. (1990). Dosage des métaux lourds dissous dans l'eau par fluorescence X. Département de chimie. Université Laval. 39 pages.