

TD
428
W65
#352
0991

CARACTÉRISATION DES EFFLUENTS DES PAPETIÈRES QUÉBÉCOISES

**Campagne réalisée
dans le cadre**

DU PLAN D'ACTION SAINT-LAURENT (PASL)

et

**DU PROGRAMME DE RÉDUCTION DES REJETS INDUSTRIELS
(PRRI)**

**RAPPORT SUR LA
MÉTHODOLOGIE**

préparé pour

l'Association des Industries Forestières du Québec Limitée

par

H.-C. LAVALLÉE INC.

Mai 1991

TABLE DES MATIÈRES

	Page
Sommaire	i
Liste des tableaux	ii
Liste des annexes	iii
1. Introduction	1
2. Objectifs et conception du programme de caractérisation	4
2.1 Objectifs	4
2.2 Conception du programme de caractérisation	4
3. Méthodologie	11
3.1 Programme des échantillonnages	12
3.1.1 Objectifs	12
3.1.2 Calendrier d'échantillonnage	13
3.1.3 Paramètres mesurés aux usines	14
3.1.4 Protocole d'échantillonnage	15
3.1.4.1 Préparatifs à l'échantillonnage	15
3.1.4.2 Visite préparatoire des lieux pour l'échantillonnage	16
3.1.4.3 Particularités de l'échantillonnage	17
3.1.4.4 L'échantillonnage	20
3.1.4.5 Mode de prélèvement des échantillons .	21
3.1.4.6 Préservation des échantillons	25
3.1.4.7 Acheminement des échantillons	32
3.2 Programme analytique et méthodes	33
3.2.1 Interaction avec les firmes d'échantillonnage	34
3.2.2 Le réseau des laboratoires	35
3.2.3 Méthodes d'analyses et limites de détection	37



TABLE DES MATIÈRES (suite)

	Page
3.3 Programme d'assurance et de contrôle de la qualité	71
3.3.1 L'échantillonnage	72
3.3.2 Les analyses en laboratoire	73
Références	80
Annexe I Contenu du rapport d'échantillonnage	
Annexe II Tableau-type d'échantillonnage pour une usine	

SOMMAIRE

Ce rapport porte sur la méthodologie utilisée, ainsi que sur le programme et les techniques analytiques employées, pour la caractérisation des effluents de treize (13) usines de pâtes et papiers localisées sur le fleuve Saint-Laurent et sur la rivière Saguenay.

Il a été réalisé sous le partenariat de l'Association des Industries Forestières du Québec (AIFQ), d'Environnement Canada (PASL) et d'Environnement Québec (MENVIQ).

Il indique le programme détaillé des échantillonnages de même que les responsabilités des firmes qui ont été impliquées tout au cours de cette étude. Plus de cent vingt paramètres furent scientifiquement sélectionnés et ont fait l'objet de mesures à chacune des usines en fonction des types de procédés utilisés. Les méthodes d'analyses retenues étaient éprouvées et reconnues officiellement par des autorités compétentes. Toutes les étapes de ce programme ont fait l'objet de l'application d'un rigoureux programme d'assurance et de contrôle de la qualité.

LISTE DES TABLEAUX

		Page
Tableau 2.1	Programme de caractérisation - paramètres sélectionnés	6
Tableau 3.1	Calendrier d'échantillonnage	13
Tableau 3.2	Contenants, préservation et délais d'analyse des échantillons	27
Tableau 3.3	Méthodes d'analyses et limites de détection	39

LISTE DES ANNEXES

Annexe I	Contenu du rapport d'échantillonnage
Annexe II	Tableau-type d'échantillonnage pour une usine

1. INTRODUCTION

L'industrie québécoise des pâtes et papiers contribue à un apport économique de premier plan, ce qui assure un gage de qualité de vie à la population. Le concept du développement durable est particulièrement pertinent pour cette industrie considérant sa dépendance vis-à-vis notre plus importante ressource renouvelable, soit la forêt. Le défi de l'industrie est donc d'allier la vitalité économique et la protection de l'environnement, en s'assurant du maintien de cet équilibre dans le futur.

L'industrie forestière du Québec reconnaît ce besoin et croit que la protection de l'environnement fait partie intégrante de son rôle social. C'est ainsi que les membres de l'AIFQ ont endossé, à l'automne 89, une position de principe sur l'environnement. Soucieuse de la qualité de vie des citoyens et de la protection de l'ensemble des composantes du milieu, l'industrie a donc décidé volontairement de s'engager dans un vaste programme de caractérisation des effluents des papetières québécoises au cours de l'année 1990.

Cet engagement constitue une suite logique d'actions déjà entreprises par l'AIFQ au chapitre de sa contribution constante à la cause environnementale. Depuis plusieurs années, une rencontre annuelle entre des représentants de l'AIFQ et les autorités du MENVIQ a lieu. Ces rencontres visent à échanger sur les problèmes d'actualité en environnement et prévoir les mécanismes pour les solutionner.

Au fil des ans, les préoccupations environnementales se sont multipliées. C'est ainsi qu'en décembre 1986, l'AIFQ et le MENVIQ ont mis sur pied un comité technique conjoint, chargé notamment d'établir une liste des substances prioritaires qui se retrouvent dans les effluents des papetières québécoises et qu'il faudra éventuellement contrôler. Une liste de près de quatre-vingt (80) substances a été dressée au début de 1989.

D'autre part, la Loi 99 modifiant la Loi sur la qualité de l'environnement et adoptée en décembre 1988, prévoit la réalisation du programme de réduction des rejets industriels. Ce programme comprend l'évaluation des

rejets pour six secteurs industriels prioritaires, dont celui des pâtes et papiers. Parallèlement, Environnement Canada, dans le cadre du Plan d'action Saint-Laurent, avait comme objectif, pour la première étape du volet "protection" de ce programme, de caractériser cinquante usines sur ce cours d'eau, dont quinze papetières. Selon un protocole d'entente intervenu entre les deux paliers de gouvernements en juin 1989, le MENVIQ fut chargé de coordonner cette activité.

En 1989, l'AIFQ a donc proposé l'intégration des deux démarches afin d'éviter toute duplication, de minimiser les délais et d'atteindre les objectifs visés, sans attendre la mise en place définitive du PRRI. Le MENVIQ, tout comme Environnement Canada, ont accepté cette proposition. Une campagne de caractérisation des effluents a donc été réalisée, pour les treize papetières situées le long du Saint-Laurent, sous le partenariat de l'AIFQ, d'Environnement Canada et du MENVIQ. Ce dernier s'est également engagé à reconnaître les résultats de la campagne dans l'éventualité où les compagnies désirent les utiliser pour la délivrance des attestations d'assainissement dans le cadre du PRRI. Le financement de la campagne est assuré à part égale par l'industrie et le Plan d'Action Saint-Laurent.

Les usines à échantillonner ont été divisées en deux groupes et des équipes compétentes ont été chargées de réaliser des missions d'échantillonnage de trois journées consécutives à chaque usine. Plusieurs laboratoires spécialisés ont effectué ensuite l'analyse de plus de cent vingt (120) paramètres retenus. Un programme rigoureux de contrôle et d'assurance de la qualité a été coordonné par Environnement Canada et le MENVIQ.

L'industrie papetière est consciente que des produits toxiques peuvent se retrouver dans les effluents de ses usines. Bien que ces substances soient parfois naturelles, comme les acides résineux, ou encore générées au cours des processus de fabrication, telles les dioxines, il n'en demeure pas moins que ces données sont essentielles à une action rationnelle dans le cadre du PRRI.

Les membres de l'AIFQ réitèrent leur volonté de solutionner, dans les meilleurs délais, les problèmes causés par les rejets de leurs usines. Ils

désirent intégrer l'environnement dans toutes leurs actions. Dans ce contexte, ils estiment pouvoir demeurer compétitifs sur les marchés internationaux, dans la mesure où les investissements nécessaires visent la solution de problèmes réels et pressants, selon des critères comparables à ceux exigés de leurs concurrents dans des conditions semblables. Il sera alors possible de continuer à contribuer à la qualité de vie des citoyens et de vivre en harmonie avec la nature: la richesse naturelle de notre industrie.

2. OBJECTIFS ET CONCEPTION DU PROGRAMME DE CARACTÉRISATION

2.1 Objectifs

Les principaux objectifs du programme sont les suivants:

- *déterminer les rejets quantitatifs de polluants conventionnels et prioritaires (au total, près de cent vingt paramètres);*
- *déterminer quantitativement l'importance de rejets de composés toxiques reconnus;*
- *évaluer la toxicité aiguë des effluents aux moyens des essais avec les truites, les daphnies et les bactéries photoluminescentes (Microtox);*
- *générer des informations pour prioriser une programmation rationnelle de dépollution selon les résultats obtenus.*

2.2 Conception du programme de caractérisation

Pour atteindre ces objectifs, un programme d'échantillonnage et d'analyses fut préparé en visant l'eau d'alimentation et les effluents de chacune des treize (13) usines localisées sur le fleuve Saint-Laurent et la rivière Saguenay. Il a été conçu par l'AIFQ en collaboration avec Environnement Canada (PASL) et le MENVIQ.

Le calendrier global de l'échantillonnage s'échelonne sur une période de 20 semaines, soit du 2 avril au 17 août 1990. Chaque usine est échantillonnée sur une période de trois journées consécutives et les échantillons sont acheminés à des laboratoires spécialisés pour fins d'analyses.

La liste des paramètres sélectionnés pour les fins d'analyses fut d'abord préparée à partir des résultats des travaux du comité

technique AIFQ - MENVIQ. La liste fut complétée ou amendée en consultant les informations disponibles issues des organismes suivants, lesquels ont réalisé des travaux similaires:

- MISA (Municipal-Industrial Strategy for Abatement), Ontario
- MENVIQ
- Laboratoires spécialisés pour la disponibilité de méthodes d'analyses

La sélection des paramètres à analyser étant conditionnelle à l'existence d'une méthode analytique approuvée et reconnue.

La liste de ces paramètres est présentée au tableau 2.1 des pages suivantes. Ces paramètres sont divisés en seize (16) groupes auxquels on référera par la suite aux chapitres de l'échantillonnage, des analyses et des méthodes analytiques.

TABLEAU 2.1**Programme de caractérisation
Paramètres sélectionnés****Groupe 1 Paramètres conventionnels - mesures**

pH
Température
Débit

Note: Ces paramètres sont mesurés sur le site, avec des appareils en continu.

Groupe 2 Paramètres conventionnels - analyses

MES (matières en suspension)
Solides dissous
Solides totaux
Solides décantables
DBO₅ (demande biochimique en oxygène)
DBO₅ filtrée
DCO (demande chimique en oxygène)
Couleur filtrée (UCV)

Groupe 3 Composés génériques

Phosphore total
Phosphore organique
Azote N_t - Kj
Azote ammoniacal (NH₃)
Nitrites (NO₂) et nitrates (NO₃)
Huiles et graisses (fraction des hydrocarbures minéraux)
Sulfates (SO₄)
Sulfures (S)
Tannins et lignines
Cyanures (CN)
Chlorures

TABLEAU 2.1 (suite)

Groupe 4 Métaux et éléments

Aluminium (Al)
Arsenic (As)
Bore (B)
Cadmium (Cd)
Calcium (Ca)
Chrome (Cr)
Cuivre (Cu)
Fer (Fe)
Magnésium (Mg)
Manganèse (Mn)
Mercure (Hg)
Nickel (Ni)
Plomb (Pb)
Potassium (K)
Sodium (Na)
Sélénium (Se)
Vanadium (V)
Zinc (Zn)

Groupe 5 Acides résineux et grasRésineux

Acide abiétique
Acide déhydroabiétique
Acide sandaricopimarique
Acide isopimarique
Acide palustrique, acide lévopimarique
Acide pimarique
Acide néoabiétique
Acide chlorodéhydroabiétique (12-, 14-)
Acide dichlorodéhydroabiétique (12, 14-)

Gras

Acide oléique
Acide linoléique
Acide linolénique
Acide stéarique
Acide dichlorostéarique (9, 10-)

TABLEAU 2.1 (suite)**Groupe 6 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)**

Acénaphène
Acénaphthylène
Anthracène
Benzo (a) anthracène
Benzo (a) pyrène
Benzo (b) fluoranthène
Benzo (g, h, i) perylène
Benzo (k) fluoranthène
Chrysène
Dibenzo (a, h) anthracène
Fluoranthène
Fluorène
Indéno (1,2,3-c, d) pyrène
Naphthalène
Phénanthrène
Pyrène

Groupe 7 Phénols chlorés

Pentachlorophénol
2,4,6 - Trichlorophénol
2,4 - Dichlorophénol
2,3,4,6 - Tétrachlorophénol
Tétrachlorocatéchol
3,4,5 - Trichlorocatéchol
4,5 - Dichlorocatéchol
Tétrachloroguaiacol
3,4,5 - Trichlororguaiacol
4,5,6 - Trichloroguaiacol
4,5 - Dichloroguaiacol
6 - Chlorovanille
5,6 - Dichlorovanille
Trichlorosyringol

Groupe 8 Phénols non-chlorés

O - Crésol
M - Crésol
P - Crésol
Catéchol
Guaiacol

TABLEAU 2.1 (suite)**Groupe 8 (suite)**

Phénol
Eugénol
Isoeugénol
2,4 - Diméthylphénol
4 - Nitrophénol
2,4 - Dinitrophénol

Groupe 9 Composés volatils halogénés

Chlorométhane
Chloroforme
1,1,2,2 - Tétrachloroéthane
1,2 - Dichloroéthane
Dichlorométhane
Chlorure de benzyle
1,1,1 - Trichloroéthane
Trichloroéthylène
Tétrachloroacétaldéhyde
Tétrachlorure de carbone
Chloroéthylène
1,1,2 - Trichloroéthane
1,1 - Dichloroéthane
1,1 - Dichloroéthylène
1,2 - Dichloropropane
1,2 - Dichlorobenzène
1,3 - Dichlorobenzène
1,4 - Dichlorobenzène

Groupe 10 Composés volatils non-halogénés

Toluène
Benzène
Acétone
O-xylène
P-xylène
M-xylène
Styrène

Groupe 11 BPC - Biphényles polychlorés

TABLEAU 2.1 (suite)

Groupe 12 HOA (AOX) - halogénures organiques adsorbables

Groupe 13 Dioxines et furannes

Groupe 14 Toxicité alguë, truites (CL₅₀)

Groupe 15 Toxicité alguë, truites (TL₅₀)

Groupe 16 Toxicité alguë, micro-organismes (Microtox, *Daphnia Magna*)

3. MÉTHODOLOGIE

Tel que déjà mentionné, ce programme de caractérisation des effluents de treize (13) usines situées sur le fleuve Saint-Laurent et la rivière Saguenay, et portant sur plus de cent vingt paramètres, est organisé par l'Association des Industries Forestières du Québec Limitée (AIFQ).

Les autorités scientifiques des trois intervenants sont madame Lorraine Rouisse, Ph.D., AIFQ; monsieur Elie Fédida, ing., Environnement Canada et monsieur Pierre Gagnon, ing., MENVIQ. Elles coordonnent le programme avec la collaboration de membres du comité de l'environnement de l'AIFQ et de personnes ressources du PASL et du MENVIQ.

La description de la méthodologie utilisée pour cette caractérisation sera présentée en trois volets comme suit:

1. Le programme des échantillonnages
2. Le programme analytique et les méthodes
3. Le programme d'assurance et de contrôle de la qualité

Chronologiquement, les firmes responsables de réaliser les échantillonnages s'assurent, auprès de celles chargées d'effectuer les analyses, d'utiliser les contenants et préservatifs appropriés pour la collecte des échantillons. Après une visite des lieux, l'échantillonnage proprement dit est réalisé et les échantillons sont acheminés sans délai vers les firmes chargées d'en effectuer les analyses. Ces dernières font appel à des méthodes standardisées et sont soumises à un rigoureux programme d'assurance et de contrôle de la qualité. Les rapports de l'échantillonnage et des analyses sont ensuite transmis à l'AIFQ dans les délais prescrits pour approbation et, rédaction d'un rapport complet de caractérisation pour chacune des usines. Ce dernier est ensuite soumis à tous les intervenants impliqués pour fins de validation.

3.1 Programme des échantillonnages

La réalisation de chacune des missions d'échantillonnage comporte plusieurs étapes décrites ci-dessous. Elle est précédée de préparatifs qui sont dictés par les paramètres à mesurer, par le calendrier de l'échantillonnage et par les observations faites lors de la visite préparatoire des lieux. La préservation des échantillons et l'acheminement de ces derniers vers les laboratoires, de même que la production d'un rapport d'échantillonnage, complètent la liste des responsabilités assumées au cours de cette étape.

3.1.1 Objectifs

Les objectifs de la programmation des missions d'échantillonnage sont les suivants:

1. mesurer les débits, le pH et la température de chacun des effluents d'une usine et vérifier la précision des débitmètres;
2. préparer plusieurs échantillons composés de 24 heures de chacun des effluents, de même qu'un autre échantillon instantané de l'eau d'alimentation. Le nombre d'échantillons composés sera présenté sous forme de tableaux pour chaque usine;
3. acheminer, dans les délais prescrits, les échantillons aux laboratoires prédéterminés pour réaliser les analyses spécifiques;
4. accepter un programme d'assurance et de contrôle de la qualité pour les travaux sur le terrain;
5. fournir un cahier de terrain annotant tout événement pouvant aider à l'interprétation logique et compléter les résultats, ainsi que les photographies des points de mesure;
6. rédiger un rapport d'échantillonnage par usine dont le contenu est présenté à l'annexe I;

7. préparer les schémas montrant les équipements d'échantillonnage et de mesures installés, les schémas du procédé, du réseau d'égout, du système de traitement et la localisation des points de mesures et d'échantillonnage par rapport aux installations de la fabrique, des commentaires sur l'opération de l'usine et du système de traitement pouvant affecter la qualité des rejets. Les données de production, correspondant aux périodes d'échantillonnage et devant servir aux calculs d'allocations, sont fournies en annexe du rapport d'échantillonnage.

3.1.2 Calendrier d'échantillonnage

Les treize (13) usines qui font l'objet d'échantillonnage de leurs effluents ont été subdivisées en deux groupes de fabriques. Ces groupes, 1 et 2, sont présentés au tableau 3.1 ci-dessous.

TABLEAU 3.1
Calendrier d'échantillonnage
Groupe 1

USINE	DATE
1. CASCADES, Jonquière	02 - 04 - 1990
2. STONE-CONSOLIDATED, La Baie	30 - 04 - 1990
3. ABITIBI-PRICE, Beaufort	21 - 05 - 1990
4. DAISHOWA, Québec	04 - 06 - 1990
5. ABITIBI-PRICE, Alma	09 - 07 - 1990
6. ABITIBI-PRICE, Jonquière	23 - 07 - 1990
7. QUÉBEC & ONTARIO, Baie-Comeau	13 - 08 - 1990

TABLEAU 3.1
Calendrier d'échantillonnage (suite)
Groupe 2

USINE	DATE
1. F.F. SOUCY, Rivière-du-Loup	09 - 04 - 1990
2. DOMTAR, Donnacona	14 - 05 - 1990
3. DONOHUE, Clermont	28 - 05 - 1990
4. DOMTAR, Beauharnois	18 - 06 - 1990
5. STONE-CONSOLIDATED, Trois-Rivières	16 - 07 - 1990
6. P.F.C.P., Trois-Rivières	06 - 08 - 1990

La responsabilité pour l'échantillonnage de chacun des groupes est confiée aux firmes suivantes:

Groupe 1 : Enviroservices Inc., Longueuil

Groupe 2 : Les Laboratoires Shermont (Sherbrooke) Inc.

Ces firmes doivent soumettre leurs rapports d'échantillonnage au plus tard trois semaines après la campagne d'échantillonnage de chaque usine.

3.1.3 Paramètres mesurés aux usines

En fonction des procédés de production de pâte et des opérations utilisées dans chacune des usines, des tableaux d'échantillonnage furent préparés pour chacune d'entre elles. L'annexe II présente un tableau typique d'échantillonnage qui sera utilisé à chaque usine. Ce tableau comprend des informations sur la fréquence d'échantillonnage, du type d'échantillon à prélever, de même qu'une identification des points pour lesquels des mesures devront être prélevées. Un

tableau identique, comprenant les informations indiquées ci-dessus, fera partie de chacun des rapports de caractérisation des usines.

3.1.4 Protocole d'échantillonnage

Le protocole d'échantillonnage présenté ci-dessous décrit toutes les précautions à observer et les étapes à réaliser avant, pendant et après le prélèvement des échantillons. Il traite aussi de l'étalonnage des débitmètres et de l'équipement d'échantillonnage.

3.1.4.1 Préparatifs à l'échantillonnage

Une attention toute spéciale est accordée à la préparation et au nettoyage du matériel requis à l'échantillonnage et à la préservation des échantillons.

Toute la verrerie (cruches, bouteilles, béchers, etc.), utilisée pour le prélèvement d'échantillons de substances organiques, est d'abord lavée au savon et à l'eau chaude à l'aide d'une brosse, rincée 3 fois à l'eau du robinet pour enlever toute trace de savon, rincée à l'eau déminéralisée 2 fois, rincée une fois à l'acétone de qualité "pesticide" et finalement 2 fois à l'hexane de qualité "pesticide". De même, on rince à l'hexane de qualité "pesticide" des morceaux de papier d'aluminium sec, chauffés à 300°C, servant à fermer hermétiquement l'ouverture de tous les contenants (béchers de prélèvement, bouteilles, etc.) n'ayant pas de bouchons à revers de "téflon". Après quoi, la verrerie et le papier d'aluminium sont placés dans une étuve chauffée à 300°C pendant 24 heures (exception faite de la cruche qui est rincée à l'eau purifiée), et refroidis à la température ambiante. Lorsque les substances organi-

ques ne sont pas pertinentes, on procède au lavage avec du HNO_3 20% v/v, on rince la pièce (bécher, bouteille, etc.) soigneusement sur toutes ses surfaces 3 fois à l'eau déminéralisée et on égoutte.

Dans tous les cas, les bouchons sont rincés 3 fois à l'eau déminéralisée seulement et non avec HNO_3 ou les solvants. Les bouchons à revers aluminisés ne doivent pas être utilisés.

Les préservatifs requis pour chaque paramètre sont ajoutés dans les contenants et ceux-ci sont identifiés en conséquence. Des instructions pour les conditions d'entreposage des échantillons et des formulaires de demande d'analyse sont fournis aux firmes d'échantillonnage.

Tous les outils d'échantillonnage (pompes, échantillonneurs, sondes, bennes, etc.) sont préalablement rincés à l'eau déminéralisée et si nécessaire, sont nettoyés avant usage. Si l'on soupçonne une contamination organique de l'échantillon par des produits tels que graisse, huile, plastique ou caoutchouc, toutes les mesures doivent être prises pour éviter le contact entre ses produits et les échantillons.

3.1.4.2 Visite préparatoire des lieux pour l'échantillonnage

Cette visite a pour but de familiariser les intervenants avec les lieux et les points de mesure pour l'échantillonnage, de rencontrer les personnes responsables à l'usine, d'évaluer l'inventaire de l'équipement disponible, de définir les besoins additionnels en équipement (débit, pH, température) et en instrumentation, d'apporter des correctifs aux équipements existants, s'il y a lieu, de vérifier la faisabilité de l'étalonnage des débitmètres et la précision des enregistreurs, d'évaluer la conformité des

installations d'échantillonnage et des débitmètres, d'évaluer les caractéristiques de l'usine et de vérifier la faisabilité des opérations des procédés.

3.1.4.3 Particularités de l'échantillonnage

a) Mesure du débit

En ce qui concerne la mesure du débit en continu, on installe sur une base temporaire un débitmètre enregistreur, de préférence de type pneumatique (bulles à bulles) ou ultrasonique avec enregistreur sur diagramme en coordonnées linéaires. Une vérification manuelle de la hauteur d'écoulement d'eau est effectuée à toutes les deux heures et sert au calibrage du débitmètre enregistreur. Le calibrage n'est effectué que sur les effluents finaux d'une usine et non sur les effluents internes.

b) Mesure du pH

À chaque point de mesure où l'observation du pH en continu est demandée, on installe un pHmètre enregistreur, et ce pour toute la durée de la campagne. Les appareils doivent être capables de couvrir l'échelle 2-12 unités en son entier. Des mesures de pH sont effectuées à toutes les deux heures à l'aide d'un pHmètre portatif et servent à calibrer les pHmètres installés sur les effluents.

c) Mesure de la température

À chaque point de mesure où la température en continu est demandée, on installe un enregistreur de température en continu, et ce pour la durée de la campagne. Les appareils doivent être capables de

couvrir l'échelle 0-100°C en son entier. Des mesures de température à l'aide d'un thermomètre sont effectuées à toutes les deux heures et servent à calibrer les enregistreurs de température installés sur les effluents.

Ces données de débit, de pH et de température mesurées instantanément et servant au calibrage des appareils sont rapportées selon les formats de transmission des données précisés à l'annexe I.

d) Conformité des installations

L'installation des équipements doit être conforme aux règles de l'art. La vérification des installations est faite par l'autorité scientifique de l'AIFQ, d'Environnement Canada (Centre d'intervention Saint-Laurent) et/ou de la Direction de l'Assainissement du secteur pâtes et papiers, MENVIQ.

Toute installation jugée inadéquate doit être corrigée et ce sans rémunération additionnelle.

La firme a la responsabilité de voir au bon fonctionnement des appareils pour toute la durée des mesures. Pour ce faire, elle prévoit des visites régulières de tous les points de mesures (minimum, 1 fois par heure).

e) Continuité des mesures et des échantillonnages

Les mesures et échantillonnages sont faits en continu et sans interruption pouvant affecter la qualité des résultats.

Une période d'échantillonnage ou de mesures de débit qui comporte une interruption de plus de 20%

est considérée comme non-représentative et doit être reprise.

f) Enregistrement des données

i) *Formulaire de demande d'analyse*

Afin de prévenir les erreurs d'identification des échantillons, le formulaire de demande d'analyse utilisé par la firme d'échantillonnage doit contenir les informations suivantes:

- lieu de prélèvement;
- la date du prélèvement;
- l'identification de l'échantillon;
- l'identification du point de prélèvement;
- la nature de l'échantillon (fréquence des piges, heures..., etc.);
- les paramètres demandés;
- nom et coordonnées du préposé à l'échantillonnage;
- type de préservation (mode et agent).

ii) *Registre d'entrée des échantillons*

La firme doit obtenir du laboratoire une copie du registre d'entrée des échantillons contenant les informations suivantes:

- le numéro d'échantillon séquentiel;
- l'identification de l'échantillon;
- la date de réception;
- le nombre de contenant si requis;
- les commentaires appropriés s'il y a lieu, lequel est remis à l'AIFQ dans les 7 jours ouvrables suivant la fin de l'échantillonnage.

3.1.4.4 L'échantillonnage

a) Le mode d'échantillonnage

Les échantillons sont prélevés selon le mode de la proportionnalité au temps. Certains échantillons composés ou instantanés doivent être prélevés manuellement selon les règles établies à la présente section.

b) L'équipement d'échantillonnage

Un appareil d'échantillonnage est installé à chaque point de mesure où un échantillonnage en continu est demandé selon le tableau d'échantillonnage (annexe II). Tous les échantillonneurs sont des appareils à prélèvement automatique et servent aux prélèvements d'échantillons utilisés pour l'analyse des paramètres des groupes 2 à 8 et 16 du tableau 2.1.

Les appareils doivent donc avoir les caractéristiques suivantes:

- résistants aux basses températures et à l'humidité;
- le matériau des composantes, en contact avec l'échantillon, doit être compatible avec les substances présentes dans les rejets à analyser;
- pouvoir effectuer des prélèvements individuels d'au moins 75 mL et reproduire ce volume avec un écart maximum de plus ou moins 5 mL;
- fréquences de prélèvement ajustables;
- prélèvements effectués par pompage ou pneumatique; le dispositif de prélèvement (crépine) doit permettre de capter des solides d'au moins 5 mm et n'excédant pas 9 mm;

- la vitesse de prélèvement doit se situer entre 0,7 m/sec et 0,9 m/sec pour une hauteur d'aspiration de 4,5 m;
- l'échantillon doit être pourvu d'une purge permettant le rinçage du dispositif de prélèvement entre les prises d'échantillons.

L'emplacement de la crépine doit être choisi judicieusement afin d'effectuer des prélèvements représentatifs de la réalité.

3.1.4.5 Mode de prélèvement des échantillons

Selon le point d'échantillonnage, un ou plusieurs échantillons de type composé ou instantané sont recueillis. Afin d'en assurer la qualité, tous les échantillons sont conservés à 4°C au cours de l'échantillonnage et durant le transport. Ils sont prélevés selon le mode de proportionnalité au temps.

L'échantillon composé (groupes 2 à 8 et 16)

L'échantillon est composé dans un récipient de verre (cruche), d'une capacité de 45 litres, placé dans un contenant opaque (chaudière Rubbermaid) dans lequel on ajoute, au besoin, de la glace afin de maintenir l'échantillon à 4°C. La composition est réalisée de façon automatique à l'aide d'un échantillonneur à vide "toxique". Le pompage de l'échantillon se fait dans un tube de "téflon" (ou équivalent), notamment pour les usines où les substances organiques sont pertinentes. Dans ce cas, il ne doit pas y avoir de contact entre l'échantillon et des matériaux de plastique ou de caoutchouc. Le tube de "téflon" peut être réutilisé à la condition qu'il ait subi un nettoyage approprié entre les divers échantillonnages. Un couvercle est placé sur le

contenant opaque du composé afin de maintenir l'échantillon à l'abri de la lumière.

Si des contraintes justifient une composition manuelle, l'emploi de béciers de verre pour les prélèvements est obligatoire. On évite ainsi une contamination possible par le plastique ou le métal lorsque respectivement les substances organiques ou les métaux sont des paramètres d'intérêt. Chaque point d'échantillonnage doit alors posséder sa propre verrerie.

À la fin de chaque période de 24 heures de composition, on agite le contenant afin de s'assurer d'un contenu homogène.

Les modalités concernant la subdivision (type de contenant, volume requis) et la préservation de l'échantillon composé final, ainsi que les caractéristiques méthodologiques des diverses analyses (principes, références, limite de détection), apparaissent aux tableaux 3.2 et 3.3 présentés plus loin.

Échantillon composé - dioxines, furannes, HOA(AOX), BPC (groupes 11 à 13)

Les échantillons utilisés pour l'analyse des paramètres tels dioxines, furannes, HOA(AOX), BPC, sont prélevés comme suit.

- Prélèvement manuel de
 - . 100 mL d'échantillon 1 fois/2 heures durant 72 heures consécutives à l'aide d'un bécier de verre dans une bouteille ambrée de 4 litres pour les dioxines et furannes;
 - . 160 mL d'échantillon 1 fois/2 heures durant 24 heures consécutives à l'aide d'un bécier de

verre dans une bouteille ambrée de 2 litres pour les BPC;

- . 160 mL d'échantillon 1 fois/2 heures durant trois (3) jours consécutifs de 24 heures (1 échantillon de 2 litres par 24 heures) à l'aide d'un bécher de verre dans des bouteilles ambrées de 2 litres pour le HOA (AOX).

Les bouteilles et béciers utilisés sont soigneusement préparés selon les instructions du tableau 3.2.

- Le prélèvement des échantillons, pour l'analyse des paramètres précédents, respecte la procédure suivante:
 - . utilisation de gants de latex neufs à chaque prélèvement;
 - . rinçage du bécher 2 fois avec l'eau de procédé avant de recueillir l'échantillon. Le même bécher peut être utilisé à un seul endroit durant tout l'échantillonnage en prenant soin de bien le recouvrir après chaque prélèvement;
 - . après chaque prélèvement, les bouteilles fermées et les béciers recouverts d'un papier d'aluminium traité seront placés dans une glacière propre afin d'éviter toute contamination de l'échantillon.

*Échantillon instantané (composés organiques volatils)
(groupes 9 et 10)*

Si les composés organiques volatils sont requis (groupes 9 et 10), on prélève un échantillon instantané (en duplicata) à toutes les 8 heures et ce, pour chaque période d'échantillonnage demandée de 24 heures. Pour ce faire, on utilise une fiole spéciale de 40 mL à bouchon vissé (PIERCE no 13075) munie d'une membrane d'étanchéité de silicone enduite de "téflon"

(PIERCE no 12722). Si l'eau usée contient du chlore libre ou combiné, on devra le neutraliser par addition de 10 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ce sel sera introduit dans chacune des fioles, juste avant le relevé. Dix milligrammes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ devraient satisfaire une demande de 5 ppm de chlore.

L'échantillon peut être prélevé à l'aide d'un bécber ou à partir du tube de "téflon" servant à l'échantillon composé. La fiole de 40 mL doit être remplie à ras bord et bouchée de façon à ne pas capter d'air. On agite ensuite la fiole plusieurs fois en l'inversant.

Une fiole de 40 mL est remplie d'eau pure sur le terrain pendant l'échantillonnage et sert de contrôle pour la contamination. Les échantillons seront maintenus à 4°C.

Échantillonnage pour l'évaluation toxicologique

Un échantillonnage spécifique aux besoins de l'évaluation écotoxicologique est requis. Pour chaque usine, il faut:

- a) un échantillon de 35 litres composé sur 24 heures de l'effluent final dans une cruche de verre de 45 litres, servant aux analyses bactériologiques, physico-chimiques et biologiques. S'il y a plus d'un émissaire se rejetant dans l'environnement, on composera un échantillon de 35 litres à la fin de la période d'échantillonnage en fonction du débit de chacun des émissaires;
- b) six échantillons de 60 litres sur 24 heures dans des chaudières opaques de type Rubbermaid de 70 litres doublées intérieurement de sacs en polyéthylène, servant aux tests de toxicité CL_{50} envers les poissons. S'il y a plus d'un émissaire se rejetant

dans l'environnement, on composera l'échantillon proportionnellement au débit;

- c) un échantillon de 60 litres instantané prélevé selon (b) à partir de l'eau d'alimentation de l'usine est requis pour les tests de toxicité TL₅₀; l'échantillon est prélevé à la prise d'eau de la compagnie, avant traitement;
- d) pour les essais de toxicité du groupe 16 (Microtox, *Daphnia Magna*), un échantillon de 2 litres est prélevé à même l'échantillon composé, identifié précédemment dans une bouteille de nalgène.

Les prélèvements d'eau composant les échantillons a) et b) sont effectués 1 fois/2 heures au taux nécessaire afin d'obtenir le volume demandé durant la période d'échantillonnage de 24 heures.

Tous les échantillons sont maintenus à 4°C lors de l'échantillonnage et du transport, sauf en ce qui a trait aux échantillons pour la toxicité.

Échantillons instantanés - eau d'alimentation de l'usine

Les échantillons d'eau servant à l'analyse des paramètres indiqués au tableau-type d'échantillonnage de l'annexe II sur l'eau d'alimentation de l'usine, sont prélevés instantanément dans les contenants appropriés à la fin des trois jours d'échantillonnage.

3.1.4.6 Préservation des échantillons

Au cours du prélèvement et de la manutention, les échantillons sont protégés du gel ou de la chaleur excessive.

Il est essentiel que les échantillons soient acheminés rapidement, tel qu'il sera décrit au paragraphe suivant.

Le tableau 3.2 donne toutes les informations au sujet des contenants, du volume, de la préservation et des délais d'analyse des échantillons. À remarquer que le délai maximum d'analyses est limité à 14 jours; en réalité, il excède cette limite dans plusieurs cas. La raison pour laquelle il fut choisi ainsi est uniquement basée sur la nécessité de respecter l'échéancier du programme d'analyses dont il a été question au paragraphe 3.1.2.

La question des délais d'analyses et de la préservation des échantillons a fait l'objet d'une contribution scientifique très importante de la part de monsieur Raymond Vézeau, d'Environnement Canada.

Dans son rapport, la firme d'échantillonnage expose la procédure utilisée pour la cueillette, la préservation, le conditionnement et le transport.

TABEAU 3.2
Contenants, préservation et délais d'analyse des échantillons

Paramètre	Contenant P-Polyéthylène V-Verre	Volume minimum (mL)	Préservation	Délai maximal pour analyse (jours)
<u>Groupe 2</u>				
MES	P ou V	1 000	4°C	7
Solides dissous	P ou V	1 000	4°C	7
Solides totaux	P ou V	1 000	4°C	7
Solides décantables	P ou V	3 000	4°C	7
DBO ₅	P	900	Congeler	2
DBO ₅ filtrée	P	900	Congeler	2
DCO	P	100	4°C	4
Couleur filtrée (UCV)	P ou V	500	4°C	2
<u>Groupe 3</u>				
Phosphore total	P ou V	125	H ₂ SO ₄ à pH<2;4°C	2
Phosphore organique	V	125	H ₂ SO ₄ à pH<2;4°C	2
Azote N _t - Kj	P	500	2 mL H ₂ SO ₄ /l 4°C	3
Azote ammoniacal (NH ₃)	P	500	2 mL H ₂ SO ₄ /l 4°C	3
Nitrites (NO ₂), nitrates (NO ₃)	P	200	Congeler	5
Huiles et graisses minérales	V	1 000	H ₂ SO ₄ à pH<2;4°C	14
Sulfates (SO ₄)	P	125	4°C	7
Sulfures (S)	P	500	4 gouttes acétate de zinc/100mL 4°C	7
Tannins et lignines	P	200	4°C	7
Cyanures (CN)	P	1 000	NaOH à pH>12;4°C	7
Chlorures	P	125	4°C	7
<u>Groupe 4</u>				
Aluminium (Al)	P	Voir notes à la fin du tableau		14
Arsenic (As)	P			14
Bore (B)	P			14
Cadmium (Cd)	P			14
Calcium (Ca)	P			14
Chrome (Cr)	P			14
Cuivre (Cu)	P			14
Fer (Fe)	P			14
Magnésium (Mg)	P			14
Manganèse (Mn)	P			14
Mercuré (Hg)	V			14
Nickel (Ni)	P			14
Plomb (Pb)	P			14
Potassium (K)	P			14
Sodium (Na)	P			14
Sélénium (Se)	P			14
Vanadium (V)	P			14
Zinc (Zn)	P			14

TABLEAU 3.2 (suite)

Paramètre	Contenant P-Polyéthylène V-Verre	Volume minimum (mL)	Préservation	Délai maximal pour analyse (jours)
Groupe 5				
Acide abiétique	V	1 000	4°C	7
Acide déhydroabiétique				7
Acide sandaricopimarique				7
Acide isopimarique				7
Acide palustrique				7
Acide pimarique				7
Acide lévopimarique				7
Acide néoabiétique				7
Acide chlorodéhydroa- biétique (12-, 14-)				7
Acide dichlorodéhydroa- biétique (12,14-)				7
Acide oléique				7
Acide linoléique				7
Acide linolénique				7
Acide stéarique				7
Acide dichlorostéarique (9,10-)				7
Groupe 6				
Acénaphène	V	1 000	4°C	7
Acénaphthylène				7
Anthracène				7
Benzo (a) anthracène				7
Benzo (a) pyrène				7
Benzo (b) fluoranthène				7
Benzo (g, h, i) perylène				7
Benzo (k) fluoranthène				7
Chrysène				7
Dibenzo (a,h) anthracène				7
Fluoranthène				7
Fluorène				7
Indéno (1,2,3-c, d) pyrène				7
Naphthalène				7
Phénanthrène				7
Pyrène				7

TABLEAU 3.2 (suite)

Paramètre	Contenant P-Polyéthylène V-Verre	Volume minimum (mL)	Préservation	Délai maximal pour analyse (jours)
<u>Groupe 7</u>				
Pentachlorophénol	V	2000	4°C	7
2,4,6 - Trichlorophénol				7
2,4 - Dichlorophénol				7
2,3,4,6 - Tétrachlorophénol				7
Tétrachlorocatéchol				7
3,4,5 - Trichlorocatéchol				7
4,5 - Dichlorocatéchol				7
Tétrachloroguaiacol				7
3,4,5 - Trichloroguaiacol				7
4,5,6 - Trichloroguaiacol				7
4,5 - Dichloroguaiacol				7
6 - Chlorovanille				
5,6 - Dichlorovanille				
Trichlorosyringol				7
<u>Groupe 8</u>				
O- Crésol	V	2 000	4°C	7
M - Crésol				7
P - Crésol				7
Catéchol				7
Guaiacol				7
Phénol				7
Eugénol				7
Isoeugénol				7
2,4 - Diméthylphénol				7
4 - Nitrophénol				7
2,4 - Dinitrophénol				7
<u>Groupe 9</u>				
Chlorométhane	V	100	80 mg de Na ₂ S ₂ O ₃ par litre (neutralisation du chlore résiduel) 4°C	14
Chloroforme				14
1,1,2,2 - Tétrachloroéthane				14
1,2 - Dichloroéthane				14
Dichlorométhane				14
Chlorure de benzyle				14
1,1,1 - Trichloroéthane				14
Trichloroéthylène				14
Tétrachloroacétaldéhyde				14
Tétrachlorure de carbone				14
Chloroéthylène				14

TABLEAU 3.2 (suite)

Paramètre	Contenant P-Polyéthylène V-Verre	Volume minimum (mL)	Préservation	Délai maximal pour analyse (jours)
<u>Groupe 9 (suite)</u>				
1,1,2 - Trichloroéthane	V	100	80 mg de Na ₂ S ₂ O ₃ par litre (neutralisation du chlore résiduel) 4°C	14
1,1 - Dichloroéthane				14
1,1 - Dichloroéthylène				14
1,2 - Dichloropropane				14
1,2 - Dichlorobenzène				14
1,3 - Dichlorobenzène				14
1,4 - Dichlorobenzène				14
<u>Groupe 10</u>				
Toluène	V	50	80 mg de Na ₂ S ₂ O ₃ par litre (neutralisation du chlore résiduel) 4°C	14
Benzène				14
Acétone				14
O-xylène				14
P-xylène				14
M-xylène				14
Styrène				14
<u>Groupe 11</u>				
BPC-biphénylies polychlorés	V	1 000	4°C	14
<u>Groupe 12</u>				
HOA (AOX) - halogénures organiques adsorbables	V	1 000	4°C	14
<u>Groupe 13</u>				
Dioxines et furannes	V	1 000	4°C 2 grammes de thiosulfate et abaissement du pH < 2 avec HNO ₃ ; ou voir note # 6	14
<u>Groupe 14</u>				
Toxicité aiguë - truites (CL ₅₀)	P (sacs)	± 420 L	4°C	14

TABLEAU 3.2 (suite)

Paramètre	Contenant P-Polyéthylène V-Verre	Volume minimum (mL)	Préservation	Délai maximal pour analyse (jours)
<u>Groupe 15</u> Toxicité aiguë - truites (TL ₅₀)	P (sacs)	± 60 L	4°C	14
<u>Groupe 16</u> Toxicité aiguë - micro-organismes	Nalgène	2 000	4°C	14

Notes concernant le groupe 4

Notes: cinq échantillons sont requis

- # 1 mercure : 500 mL
préservation : 1 mL H₂SO₄ concentré - ajouter 1 mL de K₂Cr₂O₇/100 mL d'échantillon
- # 2 bore : 100 mL
préservation : 4°C
- # 3 arsenic et sélénium : 150 mL
préservation : HNO₃ à pH < 2
4°C
- # 4 aluminium et vanadium : 100 mL
préservation : HNO₃ à pH < 2
4°C
- # 5 tous les autres : 300 mL
préservation : HNO₃ à pH < 2
4°C

Notes concernant le groupe 13# 6 On peut ajouter Na₂SO₃, à bas pH, selon la concentration de chlore libre comme suit:

- 0 - 100 mg/L Cl⁻ : 190 mg/L Na₂SO₃
 101 - 200 mg/L Cl⁻ : 382 mg/L Na₂SO₃
 201 - 300 mg/L Cl⁻ : 574 mg/L Na₂SO₃
 301 - 400 mg/L Cl⁻ : 764 mg/L Na₂SO₃
 401 - 500 mg/L Cl⁻ : 956 mg/L Na₂SO₃

3.1.4.7 Acheminement des échantillons

Au début de la période d'échantillonnage, la firme responsable du prélèvement prend contact avec le (les) responsable(s) des laboratoires (EC-PASL/MENVIQ), et des laboratoires désignés pour confirmer la procédure d'acheminement des échantillons et des dates de livraison.

i) Groupes 2, 3 et 4

Les échantillons destinés aux analyses des paramètres conventionnels et inorganiques de ces groupes (tableau 2.1) sont normalement acheminés au laboratoire du Capitaine Bernier (PASL) au 1001 Pierre-Dupuy, Longueuil, (514) 651-6860.

On demande ensuite à la firme de venir chercher ces échantillons ainsi que les échantillons-contrôle (délai de 24 heures) pour acheminement aux laboratoires désignés.

ii) Groupes 5 à 11 inclus

Les échantillons destinés aux analyses de nature organique de ces groupes sont normalement acheminés au laboratoire du ministère de l'Environnement du Québec, 850 boul. Vanier, St-Vincent de Paul, Laval, (514) 664-1750. On demande ensuite à la firme de venir chercher ces échantillons ainsi que les échantillons-contrôle (délai de 24 heures) pour acheminement aux laboratoires désignés.

iii) Groupe 12

Les échantillons destinés à l'analyse des HOA sont acheminés immédiatement par avion au laboratoire Econotech Services Limited, 852, Derment Way, New Westminster, B.C., V3M 5R1, tél. (604) 526-4221.

iv) Groupe 13

Les échantillons destinés à l'analyse des dioxines et des furannes sont acheminés immédiatement par avion au laboratoire Seakem Analytical Services Ltd situé au 2045 Mills Road, Sidney, B.C., V8L 3S1, tél. (604) 656-0881.

v) Groupes 14, 15 et 16

Les échantillons destinés aux évaluations écotoxiques sont acheminés au laboratoire du Capitaine Bernier (PASL) au 1001 Pierre-Dupuy, Longueuil, ou au laboratoire de la Compagnie Domtar Inc. à Senneville, selon le cas indiqué au devis.

Généralités

Toute modification aux procédures d'échantillonnage, de préparation, de subdivision, de préservation et d'entreposage des échantillons doit être approuvée par l'autorité scientifique.

3.2 Programme analytique et méthodes

Des analyses différentes sont requises selon le type de procédé et le nombre d'émissaires. Les firmes mandatées pour réaliser les échantillonnages sont prévenues d'acheminer les échantillons

prélevés aux laboratoires d'analyses dans les journées après avoir complété l'échantillonnage, soit le vendredi ou le samedi, compte tenu que des délais maximaux, parfois relativement courts, pour les analyses doivent être observés.

Pour ce conformer au programme d'assurance et de contrôle de la qualité, dont il sera question au chapitre 3.3, des échantillons duplicata sont envoyés aux laboratoires. Un pourcentage approximatif de 15% est prévu. Le pourcentage est inclus dans le calcul du nombre maximum d'analyses à effectuer pour chacun des groupes de composés déjà présentés au tableau 2.1.

Toutes les méthodes analytiques utilisées sont choisies sur la base de leur fiabilité et de leur reconnaissance scientifique. Elles seront décrites sommairement plus loin.

3.2.1 Interaction avec les firmes d'échantillonnage

Les firmes chargées d'effectuer les analyses communiquent régulièrement avec celles qui réalisent l'échantillonnage. Les contenants pour recueillir les échantillons sont fournis et préparés par les laboratoires et disponibles au début de toute séance d'échantillonnage. Les contenants sont préalablement identifiés en fonction des analyses auxquelles ils servent. Le mode de préservation des échantillons est clairement indiqué sur les formulaires de demande d'analyse à remettre à la firme d'échantillonnage et en outre, ces instructions sont précisées et transmises à la firme d'échantillonnage (additifs, conditions d'entreposage, etc) avant d'effectuer les prélèvements requis.

3.2.2 Le réseau des laboratoires

Les firmes et laboratoires chargés d'effectuer et de vérifier les analyses sont au nombre de 9 et leurs responsabilités définies comme suit:

i) Composés inorganiques et conventionnels

Deux laboratoires sont chargés d'effectuer les analyses pour les paramètres des groupes de composés numéros 2, 3 et 4, soit les firmes:

- **Laboratoire de Génie Sanitaire du Québec Inc.**
Québec, Qc

Pour les usines suivantes:

Région géographique no. 1 Abitibi-Price, Alma
Abitibi-Price, Kénogami
Cascades, Jonquière
Stone-Consolidated, La Baie

Région géographique no. 2 Domtar, Beauharnois
Domtar, Donnacona
PFCP, Trois-Rivières
Stone-Consolidated,
Trois-Rivières

- **Compagnie Nationale de Forage et Sondage Inc.**
- **Lavalin**
Boucherville, Qc

Pour les usines suivantes:

Région géographique no. 3 Daishowa, Québec
Abitibi-Price, Beaupré
Donohue, Clermont

Région géographique no. 3 Québec & Ontario,
Baie-Comeau
F.F. Soucy, Rivière-du-Loup

ii) Composés organiques

Un seul laboratoire est responsable d'effectuer l'analyse pour tous les paramètres des groupes de composés numéros 5 à 11 inclusivement, et pour toutes les usines, soit la firme:

- **Novalab Ltée**
Lachine, Qc

iii) Composés halogènes organiques adsorbables (HOA)

Un seul laboratoire est responsable pour effectuer les analyses de ce groupe de composés numéro 12 pour les trois usines assujetties, soit: Cascades, Jonquière, Domtar, Beauharnois et Stone-Consolidated, Trois-Rivières; ce laboratoire est:

- **Econotech Services Ltd**
New Westminster, C.B.

iv) Dioxines et furannes

Un seul laboratoire est responsable pour effectuer les analyses de dioxines et furannes représentant le groupe de composés numéro 13; ce laboratoire est:

- **Seakem Analytical Services Ltd**
Sidney, C.B.

Seules les mêmes trois usines du groupe précédent sont concernées.

v) Toxicité aiguë

La toxicité aiguë des effluents est mesurée comme suit:

- CL₅₀ - truites - groupe 14
- TL₅₀ - truites - groupe 15
- Micro-organismes - Microtox, *Daphnia Magna* - groupe 16

Les laboratoires suivants se partagent, après entente, la réalisation des essais pour toutes les usines

- **Environnement Canada**
Montréal, Qc
- **Centre de recherche Domtar**
Senneville

vi) Contrôle de la qualité

Les laboratoires du MENVIQ et d'Environnement Canada sont chargés d'effectuer le contrôle de la qualité des analyses selon la répartition suivante:

- Laboratoire du MENVIQ, Montréal - composés organiques
- Laboratoire du capitaine Bernier, Environnement Canada - composés inorganiques et conventionnels

3.2.3 Méthodes d'analyses et limites de détection

Le tableau 3.3 indique pour chacun des composés ou paramètres des groupes analytiques les méthodes d'analyses à utiliser, ainsi que les limites de détection observées. Lorsque seul le numéro d'une méthode est indiqué, il réfère à "Standard Methods for the Examination of Water and

Wastewater, 16e édition, 1985". il est à remarquer que le tableau 3.2 indique le délai maximal pour la réalisation des analyses; tel que déjà mentionné, ce dernier est intentionnellement fixé à 14 jours, dans certains cas, afin de cadrer avec l'échéancier du programme.

Les pages suivantes feront donc l'objet de la description sommaire des méthodes d'analyses utilisées pour chacun des paramètres.

TABLEAU 3.3
Méthodes d'analyses et limites de détection

Paramètres	Méthode	Limites de détection (ppm)	
		(1)	(2)
<u>Groupe 2</u>			
MES	ACPPP, H.1 (septembre 1977), 209 C	1	5
Solides dissous	ACPPP, H.1 (septembre 1977), 209 B	1	5
Solides totaux	ACPPP, H.1 (septembre 1977), 209 A	1	5
Solides décantables	ACPPP, H.1 (septembre 1977), 209 E	1	5
DBO ₅	ACPPP, H.2 (février 1971), 507	5	2
DBO ₅ filtrée	ACPPP, H.2 (février 1971), 507	5	2
DCO	ACPPP, H.3P (mars 1980), 508 A	25	25
Couleur filtrée (UCV)	204 A (204 B)	-	1
<u>Groupe 3</u>			
Phosphore total	424 C + F ou 424 C + E	0,01	0,01
Phosphore organique	424 B + C + F ou chromatographie ionique	0,01	0,01
Azote Nt-Kj	420 B + 417 A + B ou E / 420 A, 417 D	0,5	0,5
Azote ammoniacal (NH ₃)	417 A + B ou E / 417 A + F	0,02	0,1
Nitrites (NO ₂), nitrates (NO ₃)	418 C / chromatographie ionique	0,05	0,05
Huiles et graisses minérales	503 B + E	0,2	0,2
Sulfates (SO ₄)	426 C / chromatographie ionique	1	0,05
Sulfures (S)	427 B + D / 427 C	1	0,05
Tannins et lignines	513	0,1/0,3	0,1/0,3
Cyanures (CN)	412 B + E / 412 B + D	0,005	0,005
Chlorures	407 B / chromatographie ionique	0,1	0,05
<u>Groupe 4</u>			
Aluminium (Al)	303 C	0,5	0,5
Arsenic (As)	303 E	0,001	0,001
Bore (B)	404 B / 404 A	0,1	0,05
Cadmium (Cd)	303 A	0,025	0,025
Calcium (Ca)	303 C / 303 A	0,05	0,05
Chrome (Cr)	303 C / 303 A	0,05	0,05
Cuivre (Cu)	303 A	0,025	0,025
Fer (Fe)	303 A	0,02	0,02
Magnésium (Mg)	303 A	0,001	0,001
Manganèse (Mn)	303 A	0,025	0,025
Mercure (Hg)	303F	0,0002	0,0002
Nickel (Ni)	303 A	0,05	0,05
Plomb (Pb)	303 A	0,5	0,05
Potassium (K)	303 A	0,005	0,005
Sodium (Na)	303 A	0,01	0,01
Sélénium (Se)	303 F / 303 F	0,002	0,001
Vanadium (V)	303 C	0,5	0,5
Zinc (Zn)	303 A	0,025	0,025

(1) Laboratoire de Génie Sanitaire du Québec Inc.

(2) Compagnie Nationale de Forage et Sondage Inc. (Lavalin)

TABLEAU 3.3 (suite)

Paramètres	Méthode	Limites de détection (ppb)
<u>Groupe 5</u> Acide abiétique Acide déhydroabiétique Acide sandaricopimarique Acide isopimarique Acide palustrique Acide pimarique Acide lévopimarique Acide néoabiétique Acide chlorodéhydroabiétique (12-, 14-) Acide dichlorodéhydroabiétique (12,14-) Acide oléique Acide linoléique Acide linoiénique Acide stéarique Acide dichlorostéarique (9,10-)	MISA/OFIA/MOE/EC Analytical sub-committee (novembre 1989)	Voir Note 1
<u>Groupe 6</u> Acénaphène Acénaphthalène Anthracène Benzo (a) anthracène Benzo (a) pyrène Benzo (b) fluoranthène Benzo (g, h, i) perylène Benzo (k) fluoranthène Chrysène Dibenzo (a,h) anthracène Fluoranthène Fluorène Indéno (1,2,3-c, d) pyrène Naphthalène Phénanthrène Pyrène	EPA 625, composés basiques/neutres (base, neutral extractables)	0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,1 0,05 0,05 0,1 0,05 0,05 0,1 0,05 0,05 0,05

(1) La limite de détection est fonction de la dilution de l'extrait, afin d'obtenir des pics qui cadrent avec la dimension de la feuille du chromatogramme, et aussi des interférences. Elle peut varier entre 8 et 35 ppb.

TABLEAU 3.3 (suite)

Paramètres	Méthode	Limites de détection (ppb)
<u>Groupe 7</u>		
Pentachlorophénol	<u>Paprican</u>	0,3
2,4,6 - Trichlorophénol	Analysis of Chlorinated Phenolics in	0,5
2,4 - Dichlorophénol	Pulp Mill Effluents	1,5
2,3,4,6 - Tétrachlorophénol		0,5
Tétrachlorocatéchol	<u>Publié dans</u>	1,0
3,4,5 - Trichlorocatéchol	Keith, L.H., "Advances in the	0,5
4,5 - Dichlorocatéchol	Identification and Analysis of Organic	2,5
Tétrachloroguaiacol	Pollutants in Water", vol. 2, Ann Arbor	0,1
3,4,5 - Trichloroguaiacol	Science Publishers Inc., 1981	0,2
4,5,6 - Trichloroguaiacol		0,5
4,5 - Dichloroguaiacol		2,0
6 - Chlorovanille		3,5
5,6 - Dichlorovanille		1,0
Trichlorosyringol		0,08
<u>Groupe 8</u>		
O - Crésol	EPA 625,	1
M - Crésol	composés acides	1
P - Crésol	(acid extractables)	1
Catéchol	Phénols non-chlorés	30
Guaiacol		1
Phénol		2
Eugénol		1
Isoeugénol		1
2,4 - Diméthylphénol		1
4 - Nitrophénol*		2,4
2,4 - Dinitrophénol*		42
<u>Groupe 9</u>		
Chlorométhane	EPA 624	10
Chloroforme	Volatils halogénés	1
1,1,2,2 - Tétrachloroéthane		2
1,2 - Dichloroéthane		2
Dichlorométhane		5
Chlorure de benzyle		1
1,1,1 - Trichloroéthane		2
Trichloroéthylène		1
Tétrachloroacétaldéhyde		-
Tétrachlorure de carbone		2
Chloroéthylène		-

* L'attention fut accordée au catéchol et ces 2 paramètres ne furent pas mesurés

TABLEAU 3.3 (suite)

Paramètres	Méthode	Limites de détection (ppb)
<u>Groupe 9 (suite)</u> 1,1,2 - Trichloroéthane 1,1 - Dichloroéthane 1,1 - Dichloroéthylène 1,2 - Dichloropropane 1,2 - Dichlorobenzène 1,3 - Dichlorobenzène 1,4 - Dichlorobenzène	EPA 624 Volatils halogénés	1 1 1 1 1 1 1
<u>Groupe 10</u> Toluène Benzène Acétone O-xylène P-xylène M-xylène Styrène	EPA 624 Volatils non-halogénés	2 1 4 1 2 2 2
<u>Groupe 11</u> BPC - biphényles polychlorés Aroclor 1242 Aroclor 1248 Aroclor 1254 Aroclor 1260	Méthode MENVIQ	0,05 0,02 0,02 0,02
<u>Groupe 12</u> HOA (AOX) - halogénures organiques adsorbables	Environnement Canada "Proposed Canadian AOX Standards"	< 0,01 mg/L

TABLEAU 3.3 (suite)

Paramètres	Méthode	Limites de détection
<u>Groupe 14</u> Toxicité aiguë (truites CL ₅₀)	Voir protocole du ministère de l'Environnement de l'Ontario (paragraphe 3,2 xii, xiii et xiv de ce rapport)	-
<u>Groupe 15</u> Toxicité aiguë (truites TL ₅₀)	Voir protocole du ministère de l'Environnement de l'Ontario (paragraphe 3,2 xii, xiii et xiv de ce rapport)	-
<u>Groupe 16</u> Toxicité aiguë , micro-organismes (Microtox, <i>Daphnia Magna</i>)	Voir protocole du ministère de l'Environnement de l'Ontario (paragraphe 3,2 xii, xiii et xiv de ce rapport)	-

i) **Groupe 2**

MES (matières en suspension)

Solides dissous

Solides totaux

Solides décantables

Méthode H-1

La détermination des paramètres indiqués ci-dessus peut être réalisée à l'aide de la méthode H-1 de l'ACPPP (septembre 1977) et intitulée "Détermination de la teneur en matières solides des effluents des usines de pâtes et papiers", ou des méthodes 209 C, 209 B, 209 A et 209 E de "Standard Methods", 16^e édition, 1985.

MES

L'utilisation de la méthode H-1 consiste d'abord à déterminer un volume d'échantillon composé (V_1), lequel aura été bien agité avant le prélèvement, de façon à ce que le dépôt sur le filtre soit d'au moins 50 mg de matières sèches. Un papier filtre en fibre de verre de 110 mm de diamètre préalablement séché à $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durant une heure et pesé (Whatman 934 AH ou l'équivalent) est placé sur l'entonnoir Büchner; il est scellé en y faisant traverser sous vide 100 mL d'eau distillée. Cette dernière est jetée, la fiole à vide remplacée et l'échantillon filtré (V_1). Ce filtrat est conservé pour la mesure des matières dissoutes (solides dissous).

On ajoute ensuite 50 mL d'eau distillée au résidu retenu sur le filtre. Le vide est refait, l'eau jetée et l'opération répétée..

Le filtre est séché à $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ dans un creuset approprié jusqu'à l'obtention d'une masse constante (au moins 1 heure), puis est refroidi dans un dessicateur et pesé.

La concentration de matières en suspension (MES) totales se calcule:

$$\text{MES (mg/L)} = \frac{\text{grammes de MES totales} \times 10^6 \text{ (mg)}}{V_1 \text{ (L)}}$$

Solides dissous

Les solides dissous ou matières dissoutes totales sont déterminées en prélevant une éprouvette du filtrat de l'étape précédente de façon à obtenir au moins 50 mg de matières dissoutes totales (V_2). On évapore jusqu'à l'obtention d'un volume de 25 mL. Le tout est transféré dans un creuset chauffé à 550°C , refroidi et pesé. On fait ensuite évaporer dans un bain-marie jusqu'à siccité, on transfère dans une étuve et on fait sécher à $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ jusqu'à une masse constante. On calcule ensuite les solides dissous selon la formule suivante:

$$\text{S.D. (mg/L)} = \frac{\text{grammes de matières dissoutes totales dans } V_2 \times 10^6 \text{ (mg)}}{V_2 \text{ (L)}}$$

Solides totaux

Ce résultat est la somme des MES et des solides dissous déterminés précédemment.

Solides décantables

Il faut d'abord prélever un échantillon composé frais d'environ 3 litres, en verser un litre dans un cône d'Imhoff et laisser reposer environ 1 heure dans une pièce à température constante. En l'agitant le moins possible, syphonner avec soin le liquide surnageant à partir d'un point situé à mi-chemin entre la surface du liquide et le dessus des matières décantées. Déterminer les MES selon la méthode déjà décrite sur le liquide surnageant et sur l'échantillon initial.

Les matières solides décantables s'expriment alors:

$$\text{Sol. déc. (mg/L)} = \text{MES (initial)} - \text{MES (surnageant)}$$

Standard Methods

MES

La méthode 209 C de "Standard Methods" (16^e édition, 1985) appelée "Total Suspended Residue Dried at 103-105°C" ou la méthode 2540 D de la 17^e édition (1989) "Total Suspended Solids Dried at 103-105°C" peut être utilisée pour cette mesure.

Les différences avec celle de l'ACPPP sont les suivantes:

- on filtre un volume d'échantillon de façon à obtenir entre 2,5 et 200 mg de matériel sec sur le filtre. Si on doit filtrer plus que 10 minutes, on réduit le volume utilisé ou le diamètre du filtre, tout en visant obtenir le minimum de 2,5 mg de matériel sur le filtre;
- le filtre a un diamètre entre 2,2 et 4,7 cm;
- on lave le dépôt trois fois avec 10 mL d'eau distillée à chaque fois. On continue la succion 3 minutes après la filtration.

La déviation standard est fonction de la concentration; on observe:

33% à 15 mg/L

10% à 240 mg/L

0,76% à 1707 mg/L

Solides dissous

La méthode 209 B de "Standard Methods" (16^e édition, 1985) appelée "Total Filtrable Solids Dried at 180°C" ou la méthode 2540 C de la 17^e édition (1989) "Total Dissolved Solids Dried at 180°C" peut être utilisée pour cette mesure.

La différence avec celle de l'ACPPP est que l'on évapore à 550°C si l'on désire les solides volatils, et à 180°C $\pm$ 2°C pour 1 hre si l'on désire les solides dissous seulement.

Solides totaux

Idem à 209 A ou 2540 B.

Solides décantables

Idem à 209 E ou 2540 F.

DBO₅ (demande biochimique en oxygène - 5 jours)

Cet essai est bien standardisé et connu; toutefois, les étapes principales de réalisation en seront résumées ci-dessous et réfèrent à la méthode H-2 de l'ACPPP (février 71). On présentera plus loin la méthode 507 de "Standard Methods" (16^e édition, 1985) ou 5210 B (17^e édition, 1989).

Il s'agit d'un test empirique par lequel des procédures standardisées en laboratoire permettent de déterminer indirectement la mesure, d'une partie seulement, de la concentration des matières organiques dissoutes dans les effluents. Il mesure l'oxygène requis par l'action biologique pour dégrader une quantité de matière carbonacée dissoute. Il ne comprend pas la demande immédiate en oxygène.

Cette technique consiste à placer, en incubation, une bouteille complètement remplie d'un échantillon d'eau usée dans lequel on ajoute un ensemencement bactérien sous des conditions spécifiées pour un temps donné. Ces dernières sont, dans notre cas, une température de 20°C et une durée de cinq jours. L'oxygène dissout est mesuré au début et à la fin de la période d'incubation. Cette différence est utilisée pour calculer la DBO₅. Il est important de souligner que cette mesure repose beaucoup sur la viabilité d'une culture de micro-organismes préalablement acclimatés à la métabolisation de l'échantillon soumis à cet essai particulier. Toute culture non adaptée à l'échantillon influera défavorablement sur les résultats, même si toutes les étapes du mode opératoire sont suivies intégralement.

On doit fréquemment diluer les échantillons pour réaliser les essais et ceci est fait avec de l'eau de dilution ensemencée qui contient les bactéries et les nutriments nécessaires.

La DBO₅, en mg/L, se calcule selon les relations mathématiques ci-dessous:

- lorsque l'échantillon n'est pas dilué:

$$DBO_5 = D_1 - D_2$$

- lorsque l'échantillon est dilué mais nonensemencé:

$$DBO_5 = \frac{D_1 - D_2}{P}$$

- lorsque l'échantillon est dilué etensemencé:

$$DBO_5 = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) F}{P}$$

où

- D_1 = teneur en oxygène dissout de l'échantillon dilué quinze minutes après sa préparation, mg/L
- D_2 = teneur en oxygène dissout de l'échantillon dilué après 5 jours d'incubation à 20°C, mg/L
- P = fraction décimale de l'échantillon initial par rapport à l'échantillon dilué
- B_1 = teneur en oxygène dissout de la culture de contrôle, quinze minutes après sa préparation, mg/L
- B_2 = teneur en oxygène dissout de la culture de contrôle après cinq jours d'incubation, mg/L
- F = rapport entre le volume de la semence de l'échantillon (dilué) et celui de la semence de la culture de contrôle

Méthode 507

Essentiellement, cette méthode est la même. On indique que la précision de cette méthode a résulté en une déviation standard de 30,5 mg/L à partir d'un échantillon de 300 mg/L de DBO_5 .

DBO_5 filtrée

La détermination de la DBO_5 filtrée est réalisée en effectuant consécutivement l'application des méthodes H-1 et H-2 de l'ACPPP. Il s'agit de filtrer d'abord un

échantillon d'effluent selon la procédure H-1 et d'en déterminer ensuite la DBO_5 selon H-2. Les deux procédures ont été décrites précédemment.

DCO (demande chimique en oxygène)

Cette mesure est effectuée en utilisant la méthode de l'ACPPP-H-3P (mars 1980). Elle consiste à oxyder chimiquement la matière organique en utilisant un oxydant chimique fort. On peut aussi utiliser la méthode 508 A "Standard Methods", 16^e édition (1985) ou la méthode 5220 C, 17^e édition (1989). Cette dernière est identique à celle indiquée ci-dessous.

On la réalise en portant à ébullition à reflux un mélange de l'échantillon avec de l'acide chromique et sulfurique en présence d'un excès de dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Après cette digestion chimique de deux heures, le $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ résiduel et non réduit est titré avec du sulfate d'ammonium ferreux et on détermine le $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ consommé. On calcule ensuite la quantité de matière organique oxydée en termes d'équivalence en oxygène.

L'équation utilisée est la suivante:

$$\text{DCO (mg/l)} = \frac{(A - B) \times M \times 8\,000 \text{ (mg)}}{V \text{ (L)}}$$

où

A = volume de sulfate d'ammonium ferreux utilisé pour la titration du blanc, mL

B = volume de sulfate d'ammonium ferreux utilisé pour la titration de l'échantillon, mL

M = molarité du sulfate d'ammonium ferreux et standardisé avec la solution standard de dichromate

V = volume de l'échantillon (50 mL ou moins si l'échantillon a été dilué)

Couleur filtrée (UCV)

Ce paramètre est mesuré à l'aide de la méthode 204 B de "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters" (16^e édition, 1985) et intitulée "Spectrophotometric Method"; elle porte le numéro 2120 C dans la 17^e édition du volume (1989). On peut aussi utiliser la méthode 204 A.

Selon la méthode 204 B, il faut d'abord procéder à la filtration de l'échantillon en éliminant les MES par centrifugation. On prépare ensuite deux échantillons de 50 mL maintenus à la température de la pièce. Le premier est conservé à son pH original et le deuxième ajusté à pH = 7,6. Il s'agit de mélanger ensuite 0,1 g d'agent filtrant (Celite no. 505) avec 10 mL d'échantillon filtré et de le filtrer pour former une couche de revêtement sur le creuset filtrant. On mélange ensuite 40 mg d'agent filtrant avec 35 mL d'échantillon filtré et on le filtre. On récolte le filtrat et lorsqu'il devient clair, on le dévie dans un deuxième erlenmeyer et on en récupère 25 mL pour la détermination de la transmission de la lumière au moyen d'un spectrophotomètre ayant des cellules d'absorption de 10 mm, une bande spectrale étroite (10 mm ou moins), et une plage d'opération variant entre 400 et 700 nm, que l'on a préalablement calibrée avec de l'eau distillée. Les mesures effectuées avec l'échantillon sont exprimées en termes de longueur d'onde dominante, de pureté et de teinte.

La méthode 204 A consiste à comparer visuellement un échantillon placé dans un tube de nessler de 50 mL avec des standards.

ii) Groupe 3**Phosphore total**

Ce paramètre peut être mesuré à l'aide des méthodes 424 C + F ou G ou encore avec les méthodes 424 C + E de "Standard Methods", 16^e édition (1985) et intitulées:

424 C - "Preliminary Digestion Steps for Total Phosphorus"

424 E - "Stannous Chloride Method"

424 F - "Ascorbic Acid Method"

424 G - "Automated Ascorbic Acid Reduction Method"

Ces méthodes portent les numéros respectifs suivants dans la 17^e édition (1989): 4500-PB; 4500-PD, 4500-PE et 4500-PF.

Le phosphore total comprend tous les orthophosphates et phosphates condensés, dissous et particulaires, organique et inorganique. Pour libérer le phosphore combiné avec la matière organique, on doit le digérer et l'oxyder selon la méthode 424 C. La rigueur requise pour le procédé de digestion dépend du type d'échantillon. Il existe trois techniques dans l'ordre décroissant de la précision, soit à l'acide perchlorique, à un mélange d'acides nitrique et sulfurique et au persulfate. Après digestion, on mesure le phosphore total avec la méthode F.

La méthode 424 E utilise une solution de chlorure stanneux qui réagit avec l'acide molybdophosphorique pour former un complexe d'une coloration intense de bleu de molybdène. C'est une méthode très sensible. La couleur est mesurée avec un spectrophotomètre à 690 nm entre 10 et 12 minutes après l'ajout du réactif stanneux. Suivant la longueur de la lumière (0.5, 2 et

10 cm), on obtient trois zones de détermination de la concentration du phosphore (0.3-2, 0.1-1 et 0.007-0.2). Cette couleur est comparée à une courbe de calibrage. On peut mesurer avec plus de précision, si désiré, en faisant l'extraction des phosphates. Il est important de maintenir les standards, l'échantillon et les réactifs à des températures voisines d'une différence maximale de 2°C.

La méthode 424 F utilise du molybdate d'ammonium et du tartrate antimonyl de potassium qui réagissent dans un milieu acide avec les orthophosphates pour former l'acide hétéropoly -l'acide phosphomolybdique - qui est réduit à une coloration de bleu de molybdène intense par l'acide ascorbique.

Phosphore organique

Ce paramètre est mesuré à l'aide des méthodes 424 B + C + F de "Standard Methods", 16^e édition (1985). Les méthodes 424 C + E ont été décrites précédemment. On traitera ici de la méthode 424 B. Dans la 17^e édition (1989), la méthode 424 B porte le numéro 4500-PC et est intitulée "Vanadomolybdophosphoric Acid Colorimetric Method".

Dans cette méthode, une solution diluée d'orthophosphates, le molybdate d'ammonium réagit sous des conditions acides pour former un acide hétéropoly, l'acide molybdophorique. En présence du vanadium, de l'acide jaune vanadomolybdophosphorique est formé. L'intensité de la couleur est proportionnelle à la concentration des phosphates. On utilise aussi de l'équipement colorimétrique, soit un spectrophotomètre (400 à 490 nm) et un filtre bleu ou violet pour mesurer la transmittance.

Azote N_t - Kj

Ce paramètre est mesuré à l'aide des méthodes 420 A + 417 D de "Standards Methods" de la 16^è édition (1985) ou les méthodes 4500-N_{org} B + C de la 17^è édition (1989). On peut aussi utiliser les méthodes 420 B et 417 A, B ou E (16^è édition) ou 4500-NH₃ (17^è édition).

Cette méthode est appelée "Macro-Kjeldahl Method" et mesure l'azote à son état négatif moins trois. Elle ne comprend pas l'azote présent sous la forme d'azide, azine, azo, hydrazone, nitrate, nitrite, nitrile, nitroso, oxisme, et semi-carbozone. Si l'azote ammoniacal n'est pas enlevé dans la phase initiale de la procédure, le terme "azote kjeldahl" en est le résultat. Si on détermine l'azote kjeldahl et l'azote ammoniacal séparément, "l'azote organique" peut être obtenu par différence.

En présence de H₂SO₄, de sulfate de potassium, de sulfate mercurique comme catalyseur, l'ammoniaque amino de plusieurs matières organiques est converti en sulfate d'ammonium. L'ammoniac libre et l'azote commercial sont aussi convertis au même produit. Au cours de la réaction, un complexe à base de mercure d'ammonium est formé. Après sa décomposition par le thiosulfate de sodium, l'ammoniac est distillé d'un milieu alcalin et absorbé dans l'acide borique. L'ammoniac est ensuite déterminé par colorimétrie ou par titration avec un acide minéral standard selon la méthode 417 D.

Azote ammoniacal (NH₃)

Ce paramètre est mesuré à l'aide des méthodes 417 A + F de "Standard Methods", 16^è édition (1985) et nos

4500-NH₃ B + G dans la 17^e édition (1989). On peut aussi utiliser les méthodes 417 A + B ou E.

L'échantillon est d'abord tamponné à pH 9,5 avec un buffer de borate pour diminuer l'hydrolyse des cyanates et des composés organiques azotés. Il est ensuite distillé dans une solution d'acide borique lorsque l'on fait la nesslerisation ou par titration, ou encore dans l'acide sulfurique lorsque la méthode au phénate est utilisée. L'ammoniac dans le distillat peut être déterminé par colorimétrie ou par la méthode au phénate (417 C) ou par titration avec l'acide sulfurique et un indicateur. Le choix dépend de la méthode de concentration de l'ammoniac. En pâtes et papiers, on suggère la méthode au phénate où un composé bleu intense est formé, l'indophénol, par la réaction de l'ammoniac, de l'hypochlorite et du phénol avec un catalyseur de sel de manganèse. La mesure de l'azote est effectuée avec un spectrophotomètre à 630 nm.

Nitrites (NO₂) et nitrates (NO₃)

Ce paramètre est mesuré à l'aide des méthodes 418 C de "Standard Methods", 16^e édition (1985) ou no 4500-NO₃ E de la 17^e édition (1989) et intitulée "Cadmium Reduction Method".

Le nitrate (NO₃) est réduit presque quantitativement en nitrite (NO₂) en présence de cadmium. On utilise des granules de cadmium commerciales traitées avec du sulfate de cuivre pour former un revêtement. Le NO₂ produit est déterminé en diazotisant avec du sulfanilamide couplé avec N- (1 naphthyl) - ethylènediamine pour former un composé très coloré azo et dont la mesure est effectuée par colorimétrie en utilisant un spectrophotomètre à 543 nm.

Huiles et graisses minérales

Ce paramètre est mesuré avec les méthodes 503 B + E de "Standard Methods", 16^e édition (1985) ou nos 5520 C + F de la 17^e édition (1989).

Les huiles et les graisses en émulsion sont extraites de l'eau par contact intime avec le trichlorotrifluoroéthane. Ces extraits s'oxydent rapidement et il faut prendre des précautions au sujet de la température et de la perte de solvant. Cette mesure s'effectue par différence de poids. La méthode 503 B "Partition-Infrared Method" ou 5520 C (17^e édition) permet la mesure de plusieurs hydrocarbures volatils. À l'exception de la gasoline, plusieurs hydrocarbures légers peuvent être mesurés. On utilise un spectrophotomètre infrarouge à double faisceau et des cellules en silice près de l'infrarouge.

Sulfates (SO₄)

Ce paramètre est mesuré avec la méthode 426 C de "Standard Methods", 16^e édition (1985). On peut aussi utiliser 426 D. Ces méthodes portent les numéros respectifs de 4500-SO₄ E et D dans la 17^e édition (1989).

La méthode 426 C s'intitule "Turbidimetric Method" par laquelle l'ion sulfate est précipité dans l'acide chlorhydrique (HCL) medium avec du chlorure de baryum (BaCl₂) de façon à former un sulfate de baryum (BaSO₄) en cristaux de grosseurs uniformes. L'adsorption de la lumière dans la suspension de sulfate de baryum est mesurée par un néphélomètre ou un photomètre à transmission et la concentration de l'ion sulfate est déterminée par la comparaison de la lecture avec une courbe étalonnée. On utilise un spectrophotomètre à 420 nm.

Sulfures (S)

Ce paramètre est mesuré en utilisant les méthodes 427 B + D de "Standard Methods", 16^e édition (1985) ou numéros 4500-S²⁻ C + E de la 17^e édition (1989). 427 B consiste en un prétraitement pour enlever les substances d'interférence et 427 D est la méthode par iodométrie. On peut aussi utiliser la méthode 427 C.

Les substances à éliminer et qui interfèrent avec l'iode sont le thiosulfate, le sulfite, plusieurs composés organiques, autant solides que dissous. On traite l'échantillon avec de l'acétate de zinc à pH alcalin en les précipitant sous forme de sulfure de zinc (ZnS) et enlevant le surnageant pour le remplacer par de l'eau distillée. On titre ensuite par iodométrie pour mesurer les sulfures.

Tannins et lignines

Ces paramètres sont mesurés avec la méthode 513 de "Standard Methods", 16^e édition (1985) ou no. 5550 B de la 17^e édition (1989). Ils contiennent des groupes hydroxyl aromatiques qui réagissent avec les acides tungstophosphorique et molybdophosphorique pour former une coloration bleue. Cette réaction n'est toutefois pas spécifique à la lignine ou au tannin et d'autres substances réductrices interfèrent. On mesure la couleur à l'aide d'un spectrophotomètre à 700 nm.

Cyanures (CN)

Ce paramètre est mesuré avec les méthodes 412 B + E ou D de "Standard Methods", 16^e édition (1985) ou numéros 4500-CN F ou E de la 17^e édition (1989). Dans la méthode 424 B, de l'acide cyanidrique (HCN) est

libéré d'un échantillon acidifié par distillation et purgé avec l'air. Le gaz HCN est récupéré en le passant dans une solution de soude caustique. La concentration du cyanure dans la solution alcaline est mesurée par titration, colorimétrie ou autres procédures potentiométriques.

La méthode 424 E fait appel à une distillation alcaline et une détermination potentiométrique en utilisant une électrode sélective à l'ion CN^- en reliant les électrodes à un pHmètre, avec échelle en millivolts, ou à un équipement qui mesure les ions. Cette méthode peut remplacer celles utilisant la colorimétrie ou la titrométrie. La méthode 412 D fait appel à la colorimétrie où le CN^- de la solution alcaline est convertie en CNCl en réagissant avec du chloramine-T à $\text{pH} < 8$ sans hydrolyse à CNO^- . Après que la réaction soit terminée, CNCl donne une teinte rouge-bleue en ajoutant un acide pyridure-barbiturique. Si la teinte est conservée en solution aqueuse, l'absorbance est lue à 578 nm avec un spectrophotomètre.

Chlorures

Ce paramètre peut être mesuré avec la méthode 407 B de "Standard Methods", 16^è édition (1985) ou numéro 4500-Cl-C de la 17^è édition (1989). Cette méthode est celle au nitrate mercurique. Le principe est basé sur le fait que les chlorures peuvent être titrés avec du nitrate mercurique, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, à cause de la formation d'un composé soluble, légèrement dissocié de chlorure mercurique. Pour des pH compris entre 2,3 à 2,8, le diphénylcarbozone indique le point terminal de la titration par la formation d'un complexe pourpre avec les ions mercuriques en excès. Le cyanol au xyène FF sert comme un indicateur de pH et améliore la précision du

point terminal. Si on augmente la concentration du titrant et que l'on modifie le mélange d'indicateurs, on peut augmenter la plage mesurable de la concentration des ions chlorure.

iii) **Groupe 4**

Les métaux

La mesure de la concentration des métaux fait appel aux méthodes 303 A, C, E, F et 404 A de "Standard Methods", 16^e édition (1985) et la section 3500 de la 17^e édition (1989).

La méthode générale est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre à absorption atomique à flamme, lequel émet une lumière spectrale qui doit être comparée à celle émise par l'échantillon vaporisé pour trouver la concentration du métal.

La méthode 303 A utilise une flamme d'air-acétylène pour détecter les métaux suivants: cadmium (Cd), calcium (Ca), chrome (Cr), cuivre (Cu), fer (Fe), magnésium (Mg), manganèse (Mn), nickel (Ni), plomb (Pb), potassium (K), sodium (Na) et zinc (Zn). D'autres métaux sont aussi détectés mais seulement ces derniers sont d'un intérêt pour cette étude.

La méthode 303 C utilise une flamme d'oxyde nitreux-acétylène pour détecter, dans notre cas, l'aluminium (Al) et le vanadium (V). On peut aussi l'utiliser pour le calcium (Ca) et le chrome (Cr).

La méthode 303 E utilise une flamme d'argon ou azote-hydrogène pour détecter l'arsenic (As) et le sélénium (Se).

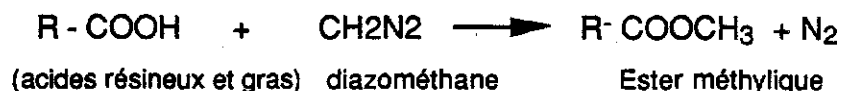
La méthode 303 F pour mesurer le mercure (Hg) utilise une flamme froide.

La méthode 404 A mesure le bore (B) par une méthode colorimétrique utilisant un spectrophotomètre à 540 nm. C'est la méthode "Curcumin" par laquelle un échantillon acidifié et évaporé en présence de curcumin, un produit de couleur rouge appelé rosocyanine, est formé. Ce dernier est retiré à l'aide d'un solvant et la couleur est comparée visuellement aux standards par photométrie.

iv) Groupe 5

Acides résineux et gras

Cette méthode a été mise au point sous la responsabilité d'un sous-comité analytique en novembre 1989 par le ministère de l'Environnement de l'Ontario (MOE) dans le cadre du programme MISA, en collaboration avec Environnement Canada et l'Association des Industries Forestières de l'Ontario. Elle consiste à extraire avec deux portions séparées d'éther méthyl t-butyl, dont le volume est égal à celui de l'échantillon et à pH 9, un échantillon dont le volume peut être de l'ordre de 50 mL. Les acides présents dans l'extrait de l'échantillon sont convertis en leurs esters méthyliques en utilisant le diazométhane comme agent, tel qu'indiqué ci-dessous:



Après concentration de l'extrait méthylé, les dérivés d'esters méthyliques des acides résineux et gras sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse en utilisant une colonne capillaire de silice fondue DB-1 (J & W Scientific), ou l'équivalent, placée dans un chromato-

graphe HP 5890 A pour les analyses, ou l'équivalent. Un détecteur à ionization de flamme peut être utilisé pour mesurer les résultats, c'est-à-dire la surface des pics, en employant le facteur de réponse de l'acide déhydroabiétique pour tous les acides et gras. Cet acide est utilisé parce qu'il est relativement pur et stable et que l'obtention de standards de qualité pour les autres acides est difficile à obtenir à cause de leur instabilité.

v) **Groupe 6**

HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques)

Les HAP sont extraits des effluents avec du dichlorométhane tel que décrit dans la méthode EPA 625; ces composés restent dans la fraction base-neutre. Si nécessaire, les extraits sont nettoyés par chromatographie sur gel de silice. Si demandé dans le même échantillon, les phénols non chlorés sont extraits dans la fraction acide.

Les extraits HAP sont analysés par CPG/SM. L'appareil est un "Mass Selective Detector" (MSD) de Hewlett-Packard, modèle 5970B, avec chromatographe en phase gazeuse HP 5890A muni d'un injecteur sur colonne ou système équivalent. La colonne est de silice fondue, 30 m x 0.32 mm d.i. SPB-5 (Supelco) avec programmation de température entre 80 - 300°C. Pour la sensibilité maximum, le CPG/SM est opéré dans le mode "SIM" (surveillance des ions sélectifs) avec 3 ions par composé. Le système est calibré avec une solution étalon qui contient tous les HAP d'intérêt avec les composés alternatifs deutérés et d10-pyrène. La quantification est faite par la méthode d'étalon interne (comparaison avec la réponse des composés dans l'étalon à d10-pyrène).

vi) **Groupe 7**

Phénols chlorés

Les phénols chlorés sont analysés par la méthode de Paprican intitulée "Analysis of Chlorinated Phenolics in Pulp Mill Effluents", publiée par Keith, L.H. dans "Advanced in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water", Ann Harbor Science Publishers Inc., vol. 2, 1981. Elle consiste à faire l'extraction de 50 mL d'effluent avec de l'hexane à un pH de 8-10 en présence d'anhydride acétique (acétylation in situ). Des composés alternatifs 2,4,6-tribromophénol et 2,6-dibromophénol sont ajoutés avec l'extraction. Un composé de performance (hexachlorobenzène, HCB) est ajouté aux extraits avant l'analyse chromatographique afin de surveiller la réponse de l'appareil chromatographique. La quantification est accomplie par comparaison des réponses des pics dans les échantillons avec ceux des étalons à l'HCB.

L'appareil est un chromatographe Varian 3400 muni de deux colonnes capillaires de silice fondu dans la même chambre d'injection et deux détecteurs à capture d'électrons ou un système équivalent. La réponse relative des pics sur les deux colonnes est calculée et comparée avec la réponse des phénols chlorés étalons. Pour cette méthode, il est possible d'accomplir la quantification et confirmation de la présence des phénols chlorés avec une injection.

vii) Groupe 8**Phénols non-chlorés**

Les phénols non-chlorés peuvent être analysés par deux méthodes: (1) par extraction selon la méthode EPA 625 et analysés par CPG/SM dans le mode "scan"; (2) par extraction selon la méthode d'acétylation in situ employée pour les phénols chlorés et analysés par CPG/SM dans le mode "scan" ou SIM. La première méthode est convenable pour tous les composés du groupe 8, sauf le catéchol (et résorcinol).

Ces phénols sont très polaires et sont très solubles dans l'eau et peuvent être extraits seulement par la méthode d'acétylation. Le problème avec cette méthode est que les nitrophénols ne réagissent pas avec l'anhydride acétique; ainsi la limite de détection de ces composés est très élevée par cette méthode. Dans la méthode EPA 625, les analyses instrumentales sont accomplies sans dérivation et les limites de détection des nitrophénols sont plus basses. Toutefois, il fut décidé d'accorder plus d'importance au catéchol et moins aux nitrophénols.

viii) Groupes 9 et 10**Composés volatils halogénés et non halogénés**

L'analyse de ces composés est réalisée selon la méthode no. 624 de l'EPA ("Purgeable Organics in Water" ou "Purge and Trap GC/MS").

L'appareil utilisé pour l'analyse de ces composés est le Takmar 2000, qui est muni d'un appareil "cryofocussing", lequel servant à augmenter la récupération des composés très volatils. La colonne analytique de chroma-

tographie est du silice fondu, elle a les dimensions de 30 m x 0,53 mm diamètre intérieur, soit la DB-624 dans un chromatographe HP-5890A/5970B MSD. Pour réaliser ces analyses, le système est calibré avec des solutions étalons qui contiennent tous les composés d'intérêt avec les composés alternatifs deutérés et un étalon interne. La quantification est faite par la méthode de l'étalon interne (comparaison de la réponse des composés dans la solution étalon avec celle de l'étalon interne).

ix) Groupe 11

BPC (biphényles polychlorés)

Ces analyses sont accomplies par la méthode d'Environnement Québec (BEST); cette méthode est la même que la méthode EPA 608, sauf que les extractions d'eaux ou d'effluents sont faites avec de l'hexane et non pas avec du dichlorométhane. Les extraits sont nettoyés par chromatographie sur Florisil et analysés par chromatographie sur une colonne remplie (3% OV-17 sur Chromosorb W(HP)). Les résultats sont rapportés comme des Aroclors 1242, 1248, 1254 ou 1260, tel que demandé par la méthode.

x) Groupe 12

HOA (AOX) (halogénures organiques adsorbables)

La méthode utilisée pour la mesure de ce paramètre est celle de l'APHA (American Public Health Association), méthode 5320.

Les composés halogénés qui sont mesurés par cette méthode, et la liste n'est pas exhaustive, sont: les trihalométhanes, les solvants organiques tels le trichloroéthane, tétrachloréthène et d'autres alcanes halogénés

et alcènes; les pesticides chlorés et bromés, les herbicides; les BPC; les aromatiques chlorés tels l'hexachlorobenzène et le 2-4-dichlorophénol; et les composés à poids moléculaire élevé et les substances humiques aquatiques chlorés.

Cette méthode comprend quatre étapes. D'abord, la matière organique dissoute est séparée de la partie inorganique et concentrée par adsorption sur du charbon activé. Deuxièmement, les halures inorganiques présents sur le charbon activé sont enlevés par déplacement avec des ions nitrate. Troisièmement, le charbon activé est placé dans un four qui pyrolyse le carbone organique en CO_2 et les halogénés en HX. Enfin, les HX sont transférés par un courant gazeux vers une cellule pour titration micro-coulométrique où la quantité d'halogénés est mesurée par le courant produit en précipitant les ions argent des halures.

xi) **Groupe 13**

Dioxines et furannes

La méthode analytique pour la mesure des dioxines et furannes chlorés comprend quatre étapes principales. On ajoute d'abord aux échantillons des aliquots de standards internes étiquetés au C^{13} (tétrachlorofuranne, pentachlorodioxine, hexachlorodioxine, heptachlorodioxine et octachlorodioxine). Les étapes sont les suivantes:

- *Extraction*

Un aliquot de standard interne est mélangé à 1 mL d'acétone et ajouté à un échantillon d'un litre, lequel est filtré par un filtre millipore. Ce dernier, contenant les matières en suspension, est séché et extrait au

soxhlet avec un mélange 80/20 toluène/acétone. Après 20 heures, l'extrait est refroidi et évaporé à 10 mL.

On agite durant 20 heures le filtrat auquel on a ajouté du dichlorométhane que l'on enlève par la suite. On extrait ensuite la partie aqueuse avec le CH_2Cl_2 et les deux extraits sont combinés. Le solvant est évaporé à 2 mL et est combiné à l'extrait obtenu de la filtration.

- *Lavage*

On ajoute du KOH et on rejette la couche aqueuse après deux minutes d'agitation. On répète le processus avec de l'eau distillée, de l'acide sulfurique et de nouveau avec de l'eau distillée. La partie organique est séchée avec du Na_2SO_4 , le solvant évaporé et redissout dans l'hexane.

- *Chromatographie en phase liquide*

On utilise successivement quatre colonnes, soit:

- . colonne remplie de Biosil A et éluée avec de l'hexane;
- . colonne d'alumine, dont la 1ère extraction avec 3% CH_2Cl_2 / hexane est jetée et la fraction suivante, avec 1/1 CH_2Cl_2 /hexane est retenue;
- . colonne carbone/celite, dont la 1ère fraction éluée avec du cyclohexane/ CH_2Cl_2 suivi par du benzène/acétate d'éthyl est jetée. La colonne est ensuite renversée et éluée avec du toluène. Cette fraction est évaporée presque entièrement et redissoute dans l'hexane.
- . colonne d'alumine, dont la 1ère extraction avec 3% CH_2Cl_2 / hexane est jetée et la fraction suivante,

avec 1/1 CH₂Cl₂/hexane, est retenue et concentrée à 1mL.

. l'extrait est évaporé complètement et un aliquot du standard récupéré (étiqueté C¹³ 1,2,3,4-tétrachloro-dibenzodioxine) est ajouté.

- *Analyse CPG/SM*

Les PCDD (polychlorodibenzodioxine) et PCDF (polychlorodibenzofuranne) sont analysés sur CPG/SM Varian 3000 équipé avec un système de données DG10 opérant avec un Incos 50 (Rev 9). Les données sont recueillies dans le "Multiple Ion Detection Mode (MID)" de façon à augmenter la sensibilité. Au moins trois ions sont enregistrés pour chaque groupe d'isomères. Deux proviennent du noyau principal alors que le troisième provient de la perte de COCl. Un ion est utilisé pour enregistrer chacun des standards ajoutés en C¹³.

L'identification positive des PCDD et PCDF est basée sur les critères suivants:

1. le temps de rétention doit se situer entre ceux des premier et dernier temps d'élution des isomères correspondants, tel que défini par une plage de temps de rétention standard;
2. un pic est identifié dans chacune des régions des trois ions;
3. les rapports de la surface des pics doivent correspondre à l'intérieur de 20% de ceux des standards.

xii) Groupe 14

Toxicité aiguë (truites - CL₅₀)

Le protocole suivi pour la réalisation de cet essai a été préparé par G. Craig et al. du ministère de l'Environnement de l'Ontario en juillet 1983.

L'espèce de poisson choisi est la truite arc-en-ciel (*Salmo gairdneri*) pour plusieurs raisons techniques et scientifiques. Le résultat de cet essai est la mesure de la CL₅₀ - 96 heures (concentration létale à 50%), c'est-à-dire la concentration de l'effluent qui est létale à 50% des poissons exposés à cette concentration durant une période de 96 heures.

Plusieurs points sont importants à observer pour la réalisation de cet essai; ils sont tous indiqués à la référence mentionnée. On peut souligner en particulier que l'échantillon doit être aéré au cours du storage et que l'essai doit débuter en moins de 5 jours après le prélèvement. De nombreuses précautions s'appliquent pour la préparation des poissons. Pour être en mesure de calculer la CL₅₀, il faut utiliser plusieurs concentrations d'effluents et reporter les résultats de mortalité sur un graphique logarithmique. On doit aussi réaliser un essai avec 100% d'eau de dilution pour fins de contrôle et ce dernier ne doit pas présenter plus de 10% de mortalité pour que l'essai soit valide.

Les résultats comprennent le calcul de la CL₅₀ pour un intervalle de confiance à 95%, les dates et heures de mortalité, la courbe de mortalité, la charge de poissons par bac, le pH, l'oxygène dissout, le test de conductivité au début et au temps de 50% de mortalité.

xiii) Groupe 15Toxicité aiguë (truites TL₅₀)

Cet essai fait appel au même protocole que celui du groupe 14. Le TL₅₀ est le temps moyen qui est létal à 50% de la population des poissons. Il peut être déterminé pour différentes concentrations de l'effluent.

xiv) Groupe 16Toxicité aiguë, micro-organismes (*Daphnia Magna*),
Microtox*Daphnia Magna*

Le protocole suivi pour réaliser cet essai a été préparé par D.G. Poirier et al. du ministère de l'Environnement de l'Ontario.

Cet organisme a été choisi parce qu'il représente une importante source d'alimentation pour les poissons invertébrés aquatiques. Dans un environnement favorable, sa reproduction est habituellement parthénogénique, c'est-à-dire que la femelle *Daphnia* produit d'autres femelles sans nécessiter de mâle pour fertiliser les oeufs. On le retrouve partout dans la nature et, malgré leurs petites dimensions, on peut les observer à l'oeil nu.

L'échantillon est relativement frais et bien conservé. Pour réaliser l'essai, on place un minimum de 10 *Daphnia* par concentration par éprouvette. La dilution est réalisée avec l'eau de culture des *Daphnia*. Ainsi, on place 50, 25, 13, 7, 3 et 0 mL dans une éprouvette et on complète jusqu'à 50 mL avec l'eau de dilution. On observe ensuite, au cours d'une période de 48 heures,

les *Daphnia* immobiles ou morts à 1, 2, 4, 24 et 48 heures et ces valeurs sont portées en graphique pour calculer la CL₅₀, parfois appelée la CI₅₀ pour "concentration d'immobilité" de l'organisme.

Microtox

L'essai du Microtox est basé sur le phénomène que la bioluminescence d'une population bactérienne est réduite en présence d'éléments toxiques pouvant être présents dans un effluent. Cet appareil est fabriqué par Beckman et la réalisation de l'essai proprement dit ne prend pas plus de trente minutes. Un photomètre compris dans l'appareil mesure l'intensité de la lumière et les données sont compilées pour des dilutions variées d'un même effluent. À partir d'un graphique, il est possible de déterminer la CI₅₀, concentration d'inhibition qui réduira la luminosité de 50% des bactéries, de 5, 15 ou 30 minutes.

3.3 Programme d'assurance et de contrôle de la qualité

Le but d'un tel programme est d'assurer la fiabilité des mesures et des résultats d'analyses qui en découlent. L'importance que revêt ce programme de caractérisation des effluents de papeteries mérite qu'une attention toute particulière soit consacrée à ce volet.

Tous les travaux d'échantillonnage et d'analyse réalisés par les firmes sont assujettis à un contrôle de qualité de la part d'Environnement Canada (PASL) et du MENVIQ. À ce chapitre, il faut souligner la précieuse collaboration de monsieur Raymond Vézeau, d'Environnement Canada, qui a préparé la majeure partie de ce programme.

Les autorités scientifiques du programme recommandent que le contrôle de qualité constitue une préoccupation importante de la part

des firmes. À cette fin, on évalue qu'environ 15% des coûts analytiques sont impartis à ce programme, notamment pour l'analyse d'échantillons-contrôle dont les résultats servent à l'évaluation de l'ensemble des données générées quant à leur précision et à leur exactitude.

Les procédures d'assurance et de contrôle de qualité sont appliquées pour l'ensemble des paramètres et des matrices visés.

L'assurance de la qualité est l'ensemble des activités qui détermine la façon dont les opérations doivent être exécutées pour assurer des résultats qui rencontrent des objectifs de qualité prédéfinie. L'assurance de qualité assure que les protocoles de contrôle requis par les opérations et les procédures sont définis et appliqués.

Le contrôle de la qualité est défini comme étant l'ensemble des activités appliquées aux opérations d'un laboratoire afin d'assurer la qualité des données produites.

Ce programme s'applique donc aux deux parties principales, soit:

- l'échantillonnage
- les analyses en laboratoire

3.3.1 L'échantillonnage

Au cours de la période d'échantillonnage, les activités suivantes sont réalisées afin de contrôler l'assurance de la qualité des échantillons prélevés et des mesures effectuées, soit:

- calibrage avant et après la période de l'échantillonnage de l'élément primaire de la mesure du débit;
- vérification à toutes les heures de l'état des équipements installés, de la charge des batteries, du calibrage des échantillonneurs, du nettoyage;

- vérification à toutes les deux (2) heures du débit, du pH et de la température;
- échantillonnage instantané de l'eau d'alimentation;
- échantillons prélevés: éviter d'être exposés au soleil ou autres éléments naturels;
- échantillons expédiés promptement;
- instructions sur le chantier, pour les intervenants, des procédures et devis d'échantillonnage;
- manipulation attentive des contenants et bouteilles d'échantillonnage.

3.3.2 Les analyses en laboratoire

Les exigences en matière de contrôle et d'assurance de la qualité pour la réalisation de la programmation analytique sont coordonnées par Environnement Canada et le ministère de l'Environnement du Québec.

Elles comprennent deux types de contrôle de la qualité, soit:

- i) l'envoi d'échantillons-contrôle (duplicata, matériaux de référence certifiés, étalons, ...) par les laboratoires des ministères;
- ii) un processus interne de contrôle de la qualité (échantillons fortifiés, duplicata, matériaux de référence certifiés)

Des quantités suffisantes d'échantillons sont acheminées pour permettre la reprise éventuelle des analyses si les délais maximums ne sont pas dépassés.

Le laboratoire doit interagir avec les laboratoires des ministères, à mesure que les résultats sont disponibles.

La responsabilité des laboratoires comprend les éléments suivants:

- la préparation des contenants,
- l'enregistrement des données,
- la documentation des protocoles analytiques,
- les procédures de contrôle de la qualité,
- les procédures d'assurance de la qualité.

La question de la "préparation des contenants" a déjà été discutée. L'enregistrement des données inclus, outre le "formulaire de demande d'analyse" et le "registre d'entrée des échantillons" qui furent présentés au paragraphe 3.1.4.3 f, les points suivants:

Cahier de laboratoire et feuilles de travail

Les analyses sont maintenues dans un cahier de laboratoire ou feuilles de travail, les mesures et autres données pertinentes dans le but d'assurer le suivi des informations concernant l'analyse d'un échantillon.

Ce cahier de laboratoire doit contenir les informations suivantes:

- le numéro d'échantillon séquentiel,
- les références des méthodes,
- les données et résultats de l'analyse,
- les calculs,
- les initiales de l'analyste,
- les commentaires appropriés s'il y a lieu.

Conservation des échantillons et des dossiers relatifs à l'analyse

Les échantillons, les extraits et les dossiers accumulés sont conservés et leur disposition doit être approuvée par l'autorité scientifique.

Ces dossiers comprennent les items suivants:

- les chromatogrammes,
- les papiers des divers enregistreurs,
- les formulaires de demandes d'analyse,
- le cahier de laboratoire incluant les données brutes,
- la documentation des méthodes,
- les courbes d'étalonnage,
- les formulaires de contrôle de la qualité,
- les autres documents pertinents pour ce projet.

Ces items sont rendus disponibles sur demande.

Documentation des protocoles analytiques

Les méthodes analytiques mentionnées dans le devis doivent être utilisées. Des méthodes alternatives équivalentes ou supérieures peuvent toutefois être adoptées après approbation de l'AIFQ.

Le laboratoire contractuel doit posséder un registre dans lequel sont regroupées les méthodes analytiques utilisées. Ce registre doit être disponible pour le personnel technique du laboratoire.

Les méthodes analytiques sont documentées des éléments suivants:

- échelle de mesure et matrice visée,
- interférences potentielles,
- limite de détection de la méthode,
- protocole de préparation et de dosage,
- exemple de calcul,
- reproductibilité au bas et au haut de l'échelle de mesure,
- protocole d'étalonnage.

Procédure de contrôle de la qualité (contrôle interne du laboratoire)

Chacune des étapes du cheminement d'un échantillon au laboratoire est importante pour assurer un résultat fiable. Des erreurs peuvent se glisser et il devient nécessaire de bien contrôler chacune des étapes.

Le contrôle de la qualité inclut une vérification de l'efficacité du pré-traitement de l'échantillon de même que la justesse du dosage. Il existe plusieurs natures d'échantillons, soit les échantillons fortifiés, les échantillons en duplicata et le matériel de référence.

Blancs de méthode analytique

Cette procédure permet d'évaluer les contaminations potentielles inhérentes à la méthode analytique. Les blancs sont analysés sur une base régulière en suivant intégralement toutes les étapes de la méthode analytique.

Échantillons fortifiés

Cette procédure consiste en l'addition d'une quantité connue d'un ou de plusieurs paramètres dans un échantillon préalablement analysé. Il est important d'ajouter une concentration correspondant à environ 25% de la concentration usuellement mesurée dans le projet.

Ce contrôle est effectué sur une base quotidienne à chaque série de vingt (20) déterminations. Dans le cas où le nombre d'échantillons est moindre, ce contrôle est effectué au minimum une fois par série.

Échantillons en duplicata

L'analyse d'échantillons en duplicata permet d'assurer la validité de la méthode analytique et de mettre en évidence la non-homogénéité d'un échantillon. Cette procédure exige que les deux échantillons homogènes suivent le même processus analytique, du pré-traitement au dosage.

Il est également possible de répéter l'analyse sur le même échantillon à différentes périodes du projet.

Ce contrôle est appliqué sur une base quotidienne à chaque série de vingt (20) déterminations. Dans le cas où le nombre d'échantillons est moindre, ce contrôle est effectué au minimum une fois par série.

Matériaux de référence

Les matériaux de référence sont utilisés pour le contrôle de la qualité. Ils sont composés de substances chimiques contenues dans une matrice telle que l'eau, les sédiments et les tissus biologiques. Les matériaux de référence sont caractérisés par leur stabilité et leur homogénéité; la concentration de divers paramètres présents a été déterminée par un organisme reconnu.

Il est souhaitable lorsque disponible, d'utiliser ce type d'échantillon à chaque série de quarante (40) déterminations.

Les procédures d'assurance de la qualité

Échantillons-contrôle

Le laboratoire contractuel s'attend à devoir effectuer des analyses de contrôle sur des échantillons fournis par l'autorité scientifique de façon à démontrer l'exactitude et la précision des données produites. Ces échantillons sont, notamment,

des matériaux de référence certifiés, des duplicata d'échantillons, des étalons, etc.

Les analyses sont effectuées dans les délais prescrits par les méthodes analytiques et les résultats sur l'ensemble des échantillons, y compris les échantillons-contrôle ainsi que des exemples de calculs, sont fournis à l'autorité scientifique dans les plus brefs délais sous forme d'un rapport préliminaire précédant la remise du rapport final.

Si des erreurs analytiques sont décelées par l'autorité scientifique, celle-ci se réserve le droit de rejeter en tout ou en partie les résultats et demandera la reprise intégrale ou partielle de ces analyses.

Exigences

L'exactitude, exprimée en pourcentage d'erreur relatif par rapport à la valeur de référence, doit être inférieure à 15% pour les paramètres conventionnels et inorganiques et inférieure à 25% pour les paramètres organiques. L'autorité scientifique se réserve un droit de jugement pour certains cas supérieurs à la valeur prescrite.

La reproductibilité, exprimée en termes d'écart-type relatif au coefficient de variation, doit être inférieure à 15% pour les paramètres conventionnels et inorganiques et inférieure à 25% pour les paramètres organiques. L'autorité scientifique se réserve un droit de jugement pour certains cas supérieurs à la valeur prescrite.

Dans les deux cas (exactitude ou reproductibilité), ces exigences sont pondérées en fonction des écarts observés lors de la validation des méthodes (réf.: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16^e édition (1985); EPA Test Methods for Priority Pollutants, Ministry of the

Environment, Ontario; Analytical Method for Resin and Fatty Acids for MISA).

D'autre part, aucun contrôle n'a été prévu sur la mesure des HOA, dioxines et furannes, la DBO₅, les MES ainsi que sur les bioessais. Dans ce dernier cas, le contrôle consistait simplement à prélever un duplicata, sans aucune contrainte de reproductibilité.

Audition de la qualité

Des visites d'audition de la qualité sont prévues par l'autorité scientifique. Le but de ces visites est de vérifier les points suivants:

- conservation des échantillons et vérification de l'enregistrement des données relatives aux échantillons et analyses,
- documentation des méthodes,
- vérification des procédures et contrôle de l'étalonnage,
- vérification du contrôle de la qualité,
- suivi des procédures d'assurance de la qualité.

Dans le but d'assurer la qualité des analyses, le laboratoire s'engage à:

- autoriser et faciliter l'accès des installations à l'autorité scientifique ou son délégué;
- fournir les rapports de contrôle de la qualité et d'assurance de la qualité;
- fournir tout document pertinent demandé par l'autorité scientifique.

RÉFÉRENCES

- "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 16^e édition, 1985 et 17^e édition, 1989.
- "Méthodes d'essai de la Section technique de l'Association canadienne des producteurs de pâtes et papiers".
- "EPA Test Methods for Priority Pollutants".
- "Devis d'échantillonnage des fabriques de pâtes et papiers du Québec", préparé par l'AIFQ, mars 1990.
- "Programme d'assurance et de contrôle de la qualité. Travaux d'échantillonnage et d'analyse d'effluents industriels", préparé par Environnement Québec et Environnement Canada, mars 1990.
- "Method for Resin and Fatty Acids", MISA/OIFA/MOE/EC Analytical Working Group, November 1989.
- "Protocol to Determine Acute Lethality of Liquid Effluents to Fish", Craig, G., Flood, K., Lee, J. and Thomson, M., Toxicity Unit, Quality Protection Section, Water Resources Branch, Ministry of the Environment, Ontario, July 1983.
- "Analysis of Polychlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans in Pulp Mill Effluent", Seakem Analytical Services Ltd, April 1990.
- "Daphnia Magna Acute Lethality Toxicity Test Protocol" by Poirier, D.G., Westlake, G.F. and Abernethy, S.G., Ontario Ministry of the Environment, Aquatic Toxicity Unit, Water Resources Branch, not dated.
- "Advances in the Identification & Analysis of Organic Pollutants in Water", vol. 2, Edited by Laurence H. Keith, Ann Arbor Science, 1981.
- "Quality Assurance Protocol for CPPA National Dioxin Characterization of Canadian Bleached Chemical Pulping Operations", D.B. Sergeant, DFO, Burlington, January 1989.

ANNEXE I

CONTENU DU RAPPORT D'ÉCHANTILLONNAGE

Contenu du rapport d'échantillonnage

Un rapport d'échantillonnage distinct est préparé par les firmes, pour chaque établissement, contenant un résumé du travail exécuté, tous les résultats obtenus et les commentaires essentiels à l'interprétation des résultats. Ce rapport est remis à l'AIFQ en trois copies au plus tard trois semaines après la fin des opérations sur le terrain.

Ces rapports doivent contenir les informations suivantes.

1. Introduction

2. Résumé du mandat

2.1 Programme initial

2.2 Révisions au programme (s'il y a eu lieu)

3. Mesures de débits

3.1 Réalisation

3.1.1 Méthodes de mesures utilisées

3.1.2 Équipements

3.1.3 Conditions d'installation (croquis, photographies et toutes informations relatives à l'installation)

3.1.4 Vérifications et problèmes rencontrés commentés

3.1.5 Données de calibrage (s'il y a lieu)

3.1.6 Conditions climatologiques

4. Échantillonnage

4.1 Réalisations de l'échantillonnage

4.1.1 Mode d'échantillonnage utilisé

4.1.2 Équipements

4.1.3 Conditions d'installation (croquis, photos, commentaires, etc...)

4.1.4 Vérifications et problèmes rencontrés commentés

4.1.5 Contrôles

4.1.6 Levées, conservation et transport des échantillons

5. Échantillons

5.1 Préparation et préservation des échantillons

5.2 Problèmes rencontrés

6. Mesures de pH

6.1 Méthodes de mesures utilisées

6.2 Équipements

6.3 Conditions d'installation

6.4 Vérifications et problèmes rencontrés

7. Mesures de température

7.1 Méthodes de mesures utilisées

7.2 Équipements

7.3 Conditions d'installation

7.4 Vérification et problèmes rencontrés

8. Résultats

Les résultats sont regroupés par point de mesure

8.1 Mesures de débits

8.1.1 Tableaux des résultats

8.1.2 Commentaires

8.1.3 Lectures des compteurs sur l'eau d'alimentation (s'il y a lieu)

8.1.4 Pointes de débit instantané (min., max. et durée de chacune)

8.2 Mesures de pH et de température

8.2.1 Tableaux des valeurs, pH et température

8.2.2 Tableaux des variations de pH et de température

8.2.3 Sommaire des valeurs de pH et de température

8.3 Divers

8.3.1 Notes de terrain

8.4 Données de production pour les périodes correspondant aux journées d'échantillonnage ____

ANNEXES

- 1 Enregistrements graphiques avec échelles de mesure et de temps bien indiquées. Les temps de mesure des débits et la fin des enregistrements doivent être indiqués sur la charte
- 2 Enregistrements graphiques avec échelles de mesure et de temps, bien indiquées, pour les mesures de pH et de température
3. Dossier photographique
- 4 Méthode de préparation des bouteilles avec agents de conservation selon le cas
- 5 Méthode de préparation des échantillonneurs et de la verrerie et autres accessoires utilisés
- 6 Données de terrain regroupées par point de mesure ou d'échantillonnage par période de 24 heures (voir page suivante)
- 7 ÉCARTS de pH: minima, maxima, % temps en écart (de 2 à 12)

DONNÉES DE TERRAIN

ENDROIT: _____

ÉQUIPE: _____

DATE: _____

IDENTIFICATION DE L'EFFLUENT: _____

HEURE	pH			T °C		NIVEAU			DÉBIT		
	AUT.	MAN.	CIE	AUT.	MAN.	MAN.	AUT. FIRME.	AUT. CIE.	MAN.	AUT. FIRME	AUT. CIE
08:00											
09:00											
10:00											
11:00											
12:00											
13:00											
14:00											
15:00											
16:00											
17:00											
18:00											
19:00											
20:00											
21:00											
22:00											
23:00											
24:00											
01:00											
02:00											
03:00											
04:00											
05:00											
06:00											
07:00											

REMARQUES:

ANNEXE II

TABLEAU-TYPE D'ÉCHANTILLONNAGE POUR UNE USINE

TABLEAU-TYPE D'ÉCHANTILLONNAGE

ANALYSES	FRÉQUENCE D'ÉCHANTILLONNAGE	POINTS #							
		*							
Paramètres conventionnels (Groupe 1)	En continu								
Paramètres conventionnels, métaux et composés génériques (Groupes 2, 3, 4)	3 jours; composés de 24 heures								
Acides gras et résineux (Groupe 5)	3 jours; composés de 24 heures								
HAP (Groupe 6)	1 jour; composé de 24 heures								
Phénols chlorés et non-chlorés (Groupes 7 et 8)	3 jours; composés de 24 heures								
Composés volatiles halogénés et non-halogénés (Groupes 9 et 10)	1 jour; composé de 24 heures								
BPC (Groupe 11)	1 jour; composé de 24 heures								
HOA (AOX) (Groupe 12)	3 jours; composés de 24 heures								
Dioxines et furannes (Groupe 13)	Composé de 72 heures								
Toxicité aiguë - truites (CL ₅₀) (Groupe 14)	1 jour; composé de 24 heures								
Toxicité aiguë - truites (TL ₅₀) (Groupe 15)	1 jour; composé de 24 heures								
Toxicité aiguë - micro-organismes (Groupe 16)	1 jour; composé de 24 heures								

* Description des points d'échantillonnage (1 point par colonne)