

COMITE D'ETUDE SUR LE
FLEUVE ST-LAURENT
DETERMINATION DES PHENOXYACIDES
ET DES TRIAZINES DANS
L'EAU MUNICIPALE

TD
427
.P35
C65

COMITE D'ETUDES SUR LE FLEUVE ST-LAURENT

DETERMINATION DES PHENOXYACIDES
ET DES TRIAZINES DANS L'EAU MUNICIPALE

Réalisé par: Le Service de la gestion de l'Environnement
(Environnement Canada)

En collaboration avec:

Les Services de Protection de l'Environnement
(Québec)

Responsable des analyses: André Germain

Aides de laboratoire: Odette Desrosiers (SPEQ)
Richard Lapalme (SGE)
Réal Gauthier (SGE)

Relevés: Equipe des relevés des SPEQ

SEPTEMBRE 1977

TD
427
.P35
C65

SEI

SEI



RESUME

Les résultats de la détermination des herbicides phénoxyacides et triazines dans une cinquantaine d'échantillons d'eau prélevés aux usines de filtration municipales sont présentés. Les échantillons d'eau filtrée et en quelques cas d'eau brute étaient pris à neuf usines de filtration au Québec qui prennent leur eau brute du fleuve.

Les concentrations des trois phénoxyacides (2,4-D, 2,4,5-T et Silvex et de l'atrazine et ses deux principaux produits de décomposition étaient très faibles, et toujours bien au-dessous des normes pour l'eau potable. Les niveaux sont un ordre de grandeur plus faibles que les niveaux mesurés l'année passée aux embouchures des tributaires, probablement parce que les herbicides, qui sont utilisés dans les bassins versant des tributaires, sont dilués, et davantage dégradés, dans le fleuve qui lui-même en contient très peu.

INTRODUCTION

Le Comité d'étude sur le fleuve St-Laurent a organisé le prélèvement d'une cinquantaine d'échantillons d'eau brute et filtrée au cours des mois de juin et juillet 1977 à neuf usines de filtration qui puisent leur eau brute du fleuve. Ce rapport décrit la détermination des phénoxyacides et des triazines dans ces échantillons aux laboratoires de la Division de la qualité des eaux (Environnement Canada).

Nous avons déterminé trois phénoxyacides (2, 4-D, 2, 4, 5-T et Silvex) et l'atrazine (un herbicide de la classe des triazines) et ses produits de décomposition. Le 2, 4-D et l'atrazine sont les deux herbicides les plus utilisés au Québec.

Les dates d'échantillonnage étaient le 21 juin et les 5, 13 et 20 juillet 1977. Il est à noter que la période d'échantillonnage est assez courte mais correspond à peu près à la période de concentrations maximales des herbicides.

ANALYSES

Toutes les analyses étaient effectuées par chromatographie en phase gazeuse. L'annexe A donne les conditions analytiques.

Pour contrôler la méthode analytique nous avons calculé le recouvrement des standards ajoutés. Malheureusement nous n'avons pas d'échantillons en duplicata comme nous avons eu l'année passée pour l'étude des tributaires, et nous avons ajouté les standards à de l'eau pure. Les recouvrement des phenoxyacides étaient inférieurs à l'année passée, et nous n'avons pas encore pu déterminer si c'est parce que nous avons utilisé l'eau pure ou pour une autre raison. Le rendement du 2, 4-D était particulièrement bas, et nous avons même du rejetté les résultats de l'échantillonnage du 5 juillet; mais il est clair que les niveaux du 2, 4-D sont très faibles.

Les recouvrement moyens étaient:

2, 4-D	30%
Silvex	70%
2, 4, 5-T	50%
Atrazine	100%
ADE	90%
ADI	90%

Le recouvrements devraient être de l'ordre de 70 - 80% pour les phenoxyacides et de 90 - 100% pour l'atrazine et ses produits de décomposition.

Les résultats dans les tableaux suivants ne sont pas corrigés pour tenir compte des recouvrements.

RESULTATS

On donne les résultats pour les trois phénoxyacides dans les tableaux I à III, et pour l'atrazine et ses deux principaux produits de dégradation dans les tableaux IV à VI. Le tableau VII donne un résumé des résultats pour les trois phénoxyacides et l'atrazine et ses produits de décomposition dans cette étude comparés des mêmes résultats de l'étude des tributaires l'année passée (1976). Un autre triazine que nous avons cherché, le propazine, était absent partout.

Les concentrations de ces substances sont très faibles partout, et généralement quelques ordres de grandeur au-dessous des normes pour l'eau potable. Aucun résultat dépasse les normes.

Les différences trouvées entre l'eau brute et l'eau traitée ne sont pas significative parce qu'il n'y a pas assez de résultats positifs et les quantités détectées sont trop faibles.

Dans l'étude de la qualité de l'eau du tronçon Varennes-Montmagny (CESL) publiée en mars, 1974, on donne des mesures des mêmes trois phénoxyacides dans le fleuve et aux embouchures de quelques tributaires. Tous les résultats pour les phénoxyacides étaient en bas de la limite de détection. Cependant, la limite de détection au moment était de 0.01 µg/l, tandis que la limite actuelle est de 0.002 µg/l. La différence des résultats est probablement due à l'amélioration de la sensibilité des méthodes plutôt qu'à un changement dans les quantités présentes dans le fleuve.

En comparant l'étude de cette année avec l'étude des tributaires de l'année passé (voir tableau VII) on voit que les niveaux de tous les composés déterminés sont d'un ordre de grandeur plus bas dans les prises d'eau qu'aux embouchures des tributaires. En supposant que les conditions n'avaient pas changé grandement entre 1976 et 1977, ceci s'expliquerait du fait que les herbicides dans les tributaires sont dilués, et probablement davantage détériorés, dans le fleuve. Le fleuve lui-même apporte très peu d'herbicides d'en amont, il apparaît.

TABLEAU I

2.4-D (acide 2.4- dichlorophénoxyacétique)
résultats analytiques en ppb (µg/l)

Station	Date d'échantillonnage		13-07-77	20-07-77	Nombre résultats positifs
	21-06-77	05-07-77 (A)			
terrefonds (brute)	ND		.005	ND	1
terrefonds (distr)	ND		ND	ND	0
Montréal (brute)	ND		-	-	0
Montréal (distr)	ND		ND	ND	0
terrebonne (brute)	ND		I	ND	0
terrebonne (distr)	ND		ND	ND	0
Mont-Viau (brute)	ND		ND	I	0
Mont-Viau (distr)	ND		ND	ND	0
St-Eustache (brute)	ND		ND	.006	1
St-Eustache (distr)	.006		ND	ND	1
St-Foy (distr)	-		ND	ND	0
St-Jovis (distr)	-		ND	.006	1
St-Jovis (distr)	ND		ND	ND	0
St-Jovis (distr)	.004		ND	ND	1

Notes: ND: non-déecté
 I: interférences que empêchent l'interprétation
 T: présence de produit sur le chromatogramme mais non quantifiable, ie sous la limite de détection (0.002 µg/l)
 A: pas de résultats du à un problème analytique
 -: absence d'échantillon

TABLEAU II

Silvex (Acide 2-(2,4,5-trichlorophénoxy) propionique)
résultats analytiques en ppb ($\mu\text{g/l}$)

Station	Date d'échantillonnage 21-06-77	05-07-77	13-07-77	20-07-77	Nombre résultats positifs
Pierrefonds (brute)	ND	ND	ND	ND	0
Pierrefonds (distr)	ND	ND	T	ND	1
Montréal (brute)	.004	.009	-	-	2
Montréal (distr)	.003	.005	.002	ND	3
Terrebonne (brute)	ND	ND	I	ND	0
Terrebonne (distr)	.004	ND	ND	T	2
Pont-Viau (brute)	ND	ND	ND	I	0
Pont-Viau (distr)	ND	.003	ND	ND	1
St-Eustache (brute)	ND	.004	T	ND	2
St-Eustache (distr)	ND	ND	ND	ND	0
Ste-Foy (distr)	-	.004	ND	.002	2
Lévis (distr)	-	ND	.003	ND	1
Bécancour (distr)	ND	.005	.003	.004	3
Longueuil (distr)	.007*	.007	.006	.003	4

Note: *: Interférence présente

Limite de détection: .002 (ppb)

TABLEAU III

2,4,5-T(Acide 2,4,5-trichlorophénoxy acétique).

résultats analytiques en ppb (µg/l)

Station	Date d'échantillonnage 21-06-77	05-07-77	13-07-77	20-07-77	Nombre résul- posit
Pierrefonds (brute)	ND	ND	ND	ND	0
Pierrefonds (distr)	ND	ND	ND	ND	0
Montréal (brute)	T	T	-	-	2
Montréal (distr)	ND	ND	ND	ND	0
Terrebonne (brute)	ND	ND	ND	T	1
Terrebonne (distr)	ND	.002	ND	T	2
Pont-Viau (brute)	ND	.002	.003	I	2
Pont-Viau (distr)	ND	ND	ND	ND	0
St-Eustache (brute)	ND	ND	T	ND	1
St-Eustache (distr)	T	ND	ND	.003	2
Ste-Foy (distr)	-	ND	+ ^I (2)	ND	1
Lévis (distr)	-	ND	.005	.004	2
Bécancour (distr)	ND	.002	.005	.002	3
Longueuil (distr)	.003 ^I	.011	.006	ND	3

Notes: T: Produit présent sous la limite de détection, ie .002ppb

I: Interférence

(2): Produit présent mais interférence empêche de quantifier

TABLEAU IV

Atrazine (2-Chloro-4-ethylamino -6-isopropylamino
résultats analytiques en ppb ($\mu\text{g/l}$))

Station	Date d'échantillonnage		13-07-77	20-07-77	Nombre résultats positifs
	21-06-77	05-07-77			
Pierrefonds (brute)	ND	T	.03	T	3
Pierrefonds (distr)	.010	.03	.01	ND	3
Montréal (brute)	.06	.04	-	-	2
Montréal (distr)	T	.03	.05	ND	3
Terrebonne (brute)	.03	.04	.03	.01	4
Terrebonne (distr)	.02	.03	.03	.01	4
Pont-Viau (brute)	.02	.02	.03	.01	4
Pont-Viau (distr)	.01	.01	.01	ND	3
St-Eustache (brute)	ND	.03	.03	ND	2
St-Eustache (distr)	ND	.01	.01	ND	2
Ste-Foy (distr)	.04	.06	.04	.02	4
Lévis (distr)	.08	.10	.05	.03	4
Bécancour (distr)	.09	ND	.08	.03	3
Longueuil (distr)	.05	.03	.03	.04	4

Notes: Limite de détection (pour atrazine: .01 ppb)

-: Indique qu'il n'y a pas d'échantillon

T: Indique qu'il y a produit à une quantité inférieure à .01

TABLEAU V

ADE (2 -Chloro -6- isopropylamino , 1,3,5- triazine)
résultats analytiques en ppb ($\mu\text{g/l}$)

Station	Date d'échantillonnage 21-06-77	05-07-77	13-07-77	20-07-77	Nombre résultats positifs
Pierrefonds (brute)	.03	T	T	T	4
Pierrefonds (distr)	ND	T	ND	ND	1
Montréal (brute)	.04	.03	-	-	2
Montréal (distr)	T	.02	.03	ND	3
Terrebonne (brute)	.03	.04	.02	ND	3
Terrebonne (distr)	ND	.03	T	T	3
Pont-Viau (brute)	ND	ND	ND	T	1
Pont-Viau (distr)	T	T	ND	ND	2
St-Eustache (brute)	ND	ND	ND	.10	1
St-Eustache (distr)	.02	T	ND	ND	2
Ste-Foy (distr)	.03	.04	.03	.04	4
Lévis (distr)	.04	.05	.04	.02	4
Bécancour (distr)	.09	ND	.06	.04	3
Longueuil (distr)	.04	.03	.02	.06	4

Notes: Limité de détection : 02 ppb

T: Indique qu'il y a du produit en quantité inférieure à .02

TABLEAU VI

ADI (4- Amino -2- Chloro -6- éthylamino-1,3,5- triazine)
résultats analytiques en ppb (µg/l)

Station	Date d'échantillonnage 21-06-77	05-07-77	13-07-77	20-07-77	Nombre résultats positifs
Pierrefonds (brute)	ND	ND	ND	.03	1
Pierrefonds (distr)	ND	ND	ND	ND	0
Montréal (brute)	.03	ND	-	-	1
Montréal (distr)	.04	ND	ND	ND	1
Terrebonne (brute)	.03	ND	.03	ND	2
Terrebonne (distr)	ND	ND	ND	ND	0
Pont-Viau (brute)	ND	ND	ND	T	1
Pont-Viau (distr)	.04	ND	ND	ND	1
St-Eustache (brute)	ND	ND	ND	ND	0
St-Eustache (distr)	ND	ND	ND	ND	0
Ste-Foy (distr)	T	.02	ND	T	3
St-Evis (distr)	ND	.03	ND	.02	2
St-Eancour (distr)	.03	ND	.03	T	3
Longueuil (distr)	ND	T	.02	ND	2

Notes: Limite de détection: .02ppb

T: Indique qu'il y a du produit en quantité inférieure à 0.02

TABLEAU VII

Comparaison entre prises d'eau et tributaires

Résultats en ppb

Percentile 1	Grands tributaires juin-juillet 1976	Petits tributaires juillet 1976	Eaux municipales juin-juillet
<u>2, 4-D:</u>			
25ième	trace	ND	ND
médiane	0.006	0.014	ND
75ième	0.010	0.16	ND
max.	0.94	4.2	0.006
<u>Silvex</u>			
25ième	ND	ND	ND
médiane	ND	ND	ND
75ième	ND	ND	0.003
max.	0.028	0.033	0.009
<u>2, 4, 5-T</u>			
25ième	ND	ND	ND
médiane	ND	0.004	ND
75ième	0.012	0.025	0.002
max.	0.154	1.1	0.006
<u>Atrazine</u>			
25ième	.03	.05	.01
médiane	.14	.21	.03
75ième	.61	1.45	.04
max.	11.0	13.3	.10
<u>ADE</u>			
25ième	trace	.03	ND
médiane	.03	.11	trace
75ième	.13	.52	.03
max.	1.74	4.5	.10

TABLEAU VII (suite)

ADI

25ième	ND	ND	ND
médiane	trace	trace	ND
75ième	.04	.21	.03
max.	.39	1.6	.04

1: e.g. 25ième percentile signifie que 25% des résultats sont inférieures à ce résultat-ci et donc 75% supérieures.

ANNEXE A

Conditions chromatographiques Lors des analyses:

Pour les phénoxyacides des. nous avons utilisés 3 colonnes avec un détecteur à capture d'électron.

- 1) 5% OV-1 sur chrom. W,H.P., 80/100mesh.
T col: 190°C débit gaz colonne: 60 cc/min.
T dét: 350°C gaz porteur: Arg/méthane 95/5
T inj: 220°C
- 2) 4% SE-30 X 6% OV-210 sur Chrom. W, AW, DMCS, 80/100 mesh.
T col: 190°C débit gaz colonne: 60cc/min.
T dét: 350°C
T inj: 220°C
- 3) 11% OV-17/QF-1 sur Gas Chrom. Q. 80/100mesh.
T col: 205°C débit gaz colonne: 60cc/min.
T dét: 300°C
T inj: 200°C

Pour les triazines, nous avons utilisé 2 colonnes à chromatographie avec un détecteur spécifique aux produits azotés et phosphorés.

- 1) 5% Silar 5 CP sur Chrom. W,HP, 80/100mesh.
T col: 200°C débit gaz colonne: 30cc/min He.
T dét: 340°C débit gaz détecteur: H₂: 5cc/min
T inj: 230°C Air: 100 cc/min
- 2) 6% Carbowax 20M sur Chrom W, HP, 100/120mesh
T col: 215°C débit gaz colonne: 35cc/min He.
T dét: 340°C débit gaz détecteur: H₂: 5cc/min
T inj: 230°C Air: 100cc/min