

Direction du suivi de l'état de l'environnement

**UN SUIVI DES NONYLPHÉNOLS ÉTHOXYLÉS
DANS SEPT COURS D'EAU RECEVANT
DES EAUX USÉES TRAITÉES D'ENTREPRISES DE TEXTILES**

Novembre 2005

*Développement durable,
Environnement
et Parcs*

Québec 

Dépôt légal – Bibliothèque nationale du Québec, 2005

ISBN 2-550-45721-8 (PDF)

Envirodoq n° ENV/2005/0254

Collection n° QE/168

ÉQUIPE DE RÉALISATION

Auteur :	David Berryman ¹
Révision scientifique :	Carole Lachapelle ¹ François Rocheleau ²
Échantillonnage :	Sylvie Legendre ¹ Manon Ouellet ¹ René Therreault ¹
Analyse de laboratoire :	Ginette Côté ³ François Houde ³
Graphisme et cartographie :	Mona Frenette ¹ Yves Laporte ¹
Mise en page :	Lyne Martineau ¹

¹ Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, édifice Marie-Guyart, 675, boulevard René-Lévesque Est, 7^e étage, Québec (Québec), G1R 5V7.

² Direction régionale de l'analyse et de l'expertise de l'Estrie et de la Montérégie, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, 201, place Charles-Le Moyne, 2^e étage, Longueuil (Québec), J4K 2T5.

³ Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, complexe scientifique, 2700, rue Einstein, Sainte-Foy (Québec) G1P 3W8.

REMERCIEMENTS

L'auteur tient à remercier également Jean-François Ferry et Christian Gagnon d'Environnement Canada, qui ont lu et judicieusement commenté la version préliminaire de ce rapport.

UN SUIVI DES NONYLPHÉNOLS ÉTHOXYLÉS DANS SEPT COURS D'EAU RECEVANT DES EAUX USÉES TRAITÉES D'ENTREPRISES DE TEXTILES

Référence : BERRYMAN, D., 2005. *Un suivi des nonylphénols éthoxylés dans sept cours d'eau recevant des eaux usées traitées d'entreprises de textiles*, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ISBN 2-550-45721-8 (PDF), Envirodoq n° ENV/2005/0254, collection n° QE/168, 41 p et 1 annexe.

Mots clés : nonylphénols éthoxylés, textiles, qualité de l'eau, rivières, Québec.

RÉSUMÉ

Les nonylphénols éthoxylés sont des substances chimiques qui entrent dans la composition de plusieurs produits, dont une variété de détergents utilisés en milieu industriel, institutionnel et domestique. Un grand nombre d'entreprises du secteur des textiles utilisent des détergents à base de nonylphénols éthoxylés pour le traitement des fibres et des tissus à différentes étapes de leur production.

Au Québec, les eaux résiduelles des entreprises de textiles sont généralement acheminées à des stations municipales de traitement des eaux usées. Dans ces installations de traitement les substances nonylphénoliques ne sont que partiellement décomposées avant d'être rejetées dans les cours d'eau récepteurs. L'effluent de ces stations de traitement contient aussi des produits intermédiaires de la dégradation des nonylphénols éthoxylés, qui sont malheureusement plus toxiques que les substances mères.

Un suivi des nonylphénols éthoxylés a été réalisé dans sept cours d'eau, en aval de municipalités où se trouvent des usines textiles. Ces cours d'eau ont été échantillonnés mensuellement, de juillet 2002 à juin 2003, sauf en août 2002. Les échantillons ont été analysés pour dix-sept nonylphénols éthoxylés (NP1-17EO) et deux de leurs produits de dégradation carboxylés (NP1-2EC).

Les résultats démontrent que les concentrations de produits nonylphénoliques sont parfois élevées dans les cours d'eau à l'étude. Ces concentrations dépassent les critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique dans 9 % à 45 % des échantillons, selon le site. C'est principalement durant l'hiver que les concentrations de nonylphénols éthoxylés dans les cours d'eau deviennent excessives. Cela est dû à une décomposition moins rapide et moins complète de ces substances dans les stations de traitement d'eaux usées durant la saison froide.

Des concentrations élevées de substances nonylphénoliques ont été mesurées dans la rivière Eaton, en aval de Cookshire-Eaton, et dans la rivière Le Renne, en aval d'Acton Vale. À ces endroits, dans les échantillons de février et mars 2003, les concentrations étaient de 118 à 482 µg/l pour la somme des 19 produits analysés. Ces concentrations dépassent le seuil de toxicité aiguë des critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique et la majorité

des valeurs publiées jusqu'à maintenant dans la documentation scientifique. Les concentrations élevées dans la rivière Eaton s'expliquent en partie par la faible distance (50 m) entre le point d'échantillonnage et l'émissaire de la station municipale de traitement des eaux usées. Ces concentrations ont certainement diminué depuis la réalisation du suivi, à cause de la fermeture d'une usine textiles à Cookshire-Eaton en juillet 2004.

Les concentrations mesurées dans la rivière Yamaska Nord en aval de Granby et dans la Yamaska Sud-Est en aval de Cowansville sont également élevées. Les médianes annuelles à ces deux endroits sont respectivement de 20,8 et 10,3 µg/l pour la somme des 19 produits analysés et il y a dépassement du seuil d'effets chroniques des critères de qualité de l'eau dans trois des onze échantillons mensuels.

En aval de Farnham et de Plessisville, les médianes annuelles sont respectivement de 7,54 et 6,49 µg/l, les maximums sont entre 30 et 40 µg/l et deux échantillons sur onze dépassent le seuil d'effet chronique des critères de qualité de l'eau. À Saint-Victor (Beauce), les concentrations sont plus basses qu'aux autres sites malgré la faible distance (150 m) entre le point d'échantillonnage et le rejet de la station municipale de traitement des eaux usées. À cet endroit, l'entreprise de textiles a diminué son utilisation de surfactants à base de nonylphénols éthoxylés, ce qui explique une médiane annuelle à 1,19 µg/l, un 75^e centile à 5,19 µg/l et un seul échantillon en dépassement de critères.

Les gouvernements fédéral et provincial ont mis en place des mesures visant à faire diminuer substantiellement l'utilisation des nonylphénols éthoxylés. L'état de situation dégagé dans ce rapport doit donc être considéré comme un portrait « préassainissement » de la présence des nonylphénols éthoxylés dans les cours d'eau québécois, en aval de municipalités où se trouvent des usines textiles. Ce portrait devrait changer de façon marquée au cours des prochaines années.

TABLE DES MATIÈRES

Équipe de réalisation	iii
Remerciements	iii
Résumé	iv
Table des matières	vi
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	vii
Liste des annexes	viii
CONTEXTE, ORIGINE ET OBJECTIF DU SUIVI	1
MÉTHODOLOGIE	3
Sélection des sites et localisation des stations d'échantillonnage.....	3
Fréquence, dates et méthodes d'échantillonnage.....	13
Substances analysées et méthodes d'analyse.....	13
Contrôle de qualité.....	15
Traitement et interprétation des données	15
RÉSULTATS	19
Résultats d'ensemble	19
Résultats détaillés site par site	33
<i>Saint-Victor</i>	33
<i>Cookshire-Eaton</i>	33
<i>Cowansville</i>	34
<i>Granby</i>	35
<i>Farnham</i>	35
<i>Acton Vale</i>	35
<i>Plessisville</i>	36
CONCLUSION ET DISCUSSION	37
Résultats environnementaux	37
Aspects méthodologiques	38
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	39

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Liste des municipalités retenues pour le suivi, les entreprises de textiles qui s'y trouvent et les cours d'eau récepteurs	5
Tableau 2	Distance entre le point de rejet des stations municipales de traitement des eaux usées et les stations d'échantillonnage.....	13
Tableau 3	Dates d'échantillonnage aux différentes stations d'échantillonnage	14
Tableau 4	Facteurs d'équivalence toxique pour les NP, NPEOs, et NPECs.....	17
Tableau 5	Sommaire des concentrations ($\mu\text{g/l}$) de nonylphénols totaux (NP1-17EO + NP1-2EC) aux quatorze stations d'échantillonnage.....	20
Tableau 6	Proportion des substances nonylphénoliques sous forme de NP1-2EC et de NP2EC durant les mois d'hiver et les mois d'été	30
Tableau 7	Comparaison des concentrations de substances nonylphénoliques ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans le cadre de cette étude aux résultats publiés dans la documentation scientifique	31

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Localisation des sept municipalités retenues pour le suivi	4
Figure 2	Localisation des stations d'échantillonnage dans le Bras Saint-Victor en amont (1M) et en aval (1V) de Saint-Victor	6
Figure 3	Localisation des stations d'échantillonnage de la rivière Eaton en amont (2M) et en aval (2V) de Cookshire-Eaton.....	7
Figure 4	Localisation des stations d'échantillonnage de la rivière Yamaska Sud-Est en amont (3M) et en aval (3V) de Cowansville.....	8
Figure 5	Localisation de la station d'échantillonnage de la rivière Yamaska en aval (4V) de Farnham	9
Figure 6	Localisation des stations d'échantillonnage de la rivière Yamaska Nord en amont (5M) et en aval (5V) de Granby.....	10
Figure 7	Localisation des stations d'échantillonnage de la rivière le Renne en amont (6M) et en aval (6V) d'Acton-Vale	11
Figure 8	Localisation des stations d'échantillonnage de la rivière Bourbon en amont (7M) et en aval (7V) de Plessisville.....	12

Figure 9	Sommaire des concentrations de nonylphénols totaux (NP1-17EO+NP1-2EC) aux stations d'échantillonnage situées en aval des sept sites à l'étude.....	20
Figure 10	Sommaire des résultats à SAINT-VICTOR.....	21
Figure 11	Sommaire des résultats à COOKSHIRE-EATON.....	22
Figure 12	Sommaire des résultats à COWANSVILLE.....	23
Figure 13	Sommaire des résultats à GRANBY.....	24
Figure 14	Sommaire des résultats à FARNHAM.....	25
Figure 15	Sommaire des résultats à ACTON VALE.....	26
Figure 16	Sommaire des résultats à PLESSISVILLE.....	27
Figure 17	Concentration de nonylphénols totaux (NP1-17EO+NP1-2EC) et débits des rivières Eaton, Yamaska Sud-Est et Yamaska.....	28

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1	Contrôle de qualité
----------	---------------------

CONTEXTE, ORIGINE ET OBJECTIF DU SUIVI

Les nonylphénols éthoxylés (NPEO) sont des surfactants utilisés en grandes quantités et à diverses fins, notamment comme détergents, émulsifiants et agents de mouillage. Ils servent dans la production des textiles, des pâtes et papiers, du pétrole, des métaux, du cuir et d'autres produits. On les utilise pour le nettoyage en milieu industriel, institutionnel et domestique. Ils entrent aussi dans la fabrication de pesticides, de la peinture au latex, d'enduits protecteurs et de produits pharmaceutiques (Metcalfé *et al.*, 1996).

La consommation canadienne annuelle de nonylphénols éthoxylés a été estimée à 23 800 tonnes en 1995 et à 19 000 tonnes en 1996 (Environnement Canada et Santé Canada, 2001). Sur la base des données de 1998 et 1999, Environnement Canada estime que l'utilisation de savons et de produits de nettoyage est la plus importante source de rejets de NPEO dans l'environnement avec 56 % des rejets totaux. À 18 %, le secteur des textiles viendrait au second rang (Environnement Canada, 2005).

Une part importante des nonylphénols éthoxylés produits et utilisés se retrouve inéluctablement en milieu aquatique. En effet, de par leur utilisation comme détergents, les nonylphénols éthoxylés servent le plus souvent à solubiliser des substances indésirables, afin de permettre leur rejet dans un effluent industriel ou à l'égout domestique. Après un passage et une certaine dégradation dans les stations de traitement d'eaux usées, une partie de ces substances se retrouvent en milieu aquatique.

Or, les nonylphénols éthoxylés et, surtout, les produits intermédiaires de leur dégradation sont des substances qui peuvent affecter les organismes aquatiques (Servos, 1999; CCME, 2001). Ces produits sont notamment des perturbateurs endocriniens reconnus. Par exemple, ils induisent la production de vitellogénine chez des poissons mâles, alors que cette hormone n'est normalement présente que chez les femelles. De plus, en laboratoire, des poissons exposés au nonylphénol ont développé des gonades de sexes mélangés (Environnement Canada et Santé Canada, 2001).

Un suivi des nonylphénols éthoxylés a été réalisé dans l'eau brute et l'eau traitée de onze stations de traitement d'eau potable du Québec en 2000-2001 (Berryman *et al.*, 2003 et 2004). Les concentrations dans l'eau traitée se sont avérées non préoccupantes en ce qui a trait à la santé publique. Par contre, les concentrations mesurées dans l'eau brute étaient parfois problématiques : dans un certain nombre d'échantillons, les concentrations de nonylphénols éthoxylés dépassaient les critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique du ministère de l'Environnement (MENV, 2001).

Les sources présumées des NPEOs détectés dans les prises d'eau potable en 2000-2001 sont des stations municipales de traitement d'eaux usées situées en amont. Ces stations traitent des eaux usées domestiques et des eaux de procédé industriel, notamment du secteur des textiles, qui est reconnu comme un important utilisateur de surfactants à base de NPEOs.

Ces sources potentielles de NPEO sont pourtant situées relativement loin en amont des prises d'eau potable échantillonnées en 2000-2001. Il est donc apparu plausible que, plus près de ces sources, les concentrations de NPEOs en rivière pourraient être élevées. Cette préoccupation a

mené à la réalisation du présent suivi, dont l'objectif était de vérifier les concentrations de nonylphénols éthoxylés dans quelques cours d'eau, en aval immédiat de municipalités qui reçoivent et traitent des eaux de procédé du secteur des textiles. Quelques échantillonnages ont aussi été réalisés en amont de municipalités à l'étude, afin de confirmer l'origine des substances détectées.

Au cours des dernières années, les gouvernements fédéral et provincial ont pris des mesures pour faire diminuer les concentrations de nonylphénols éthoxylés dans le milieu aquatique.

Au niveau fédéral, le nonylphénol, ses dérivés éthoxylés et les effluents des entreprises de textiles qui utilisent des procédés humides ont été déclarés substances toxiques au sens de la *Loi canadienne sur la protection de l'environnement*. En décembre 2004, le gouvernement fédéral a annoncé que les entreprises de textiles doivent élaborer des « plans de prévention de la pollution ». Ces plans visent deux objectifs, à atteindre d'ici à la fin de 2009 :

1. réduire l'utilisation du nonylphénol et des nonylphénols éthoxylés de 97 % par rapport à la quantité utilisée en 1998;
2. obtenir et maintenir, autrement que par dilution, une toxicité aiguë d'effluent inférieure à 13 % CI_{50} , selon le test de toxicité avec bactéries luminescentes (Environnement Canada, 2003).

Pour sa part, le MDDEP s'est doté d'un cadre d'analyse des demandes d'autorisation pour le secteur du textile. Ce cadre stipule que « pour fin d'autorisation du projet, le promoteur devra démontrer et fournir un engagement à utiliser dans son projet la plus faible quantité possible d'intrants à base d'alkylphénols éthoxylés¹ » (MENV, 2003).

Finalement, l'industrie canadienne des produits forestiers a instauré un programme volontaire de substitution des intrants à base d'alkylphénols éthoxylés. On prévoyait qu'une grande part des entreprises de ce secteur industriel aurait cessé d'utiliser ces substances avant la fin de 2003 (Tardif, 2003).

¹ Les nonylphénols éthoxylés (NPEO) sont une catégorie d'alkylphénols éthoxylés (APEO). Les NPEO constituent environ 80 % du volume marchand d'APEO. La structure chimique de ces substances et de leurs produits de dégradation est décrite dans plusieurs documents dont Environnement Canada et Santé Canada 2001 et Berryman *et al.*, 2003.

MÉTHODOLOGIE

Sélection des sites et localisation des stations d'échantillonnage

Le Québec compte près d'un millier d'établissements dans l'industrie du textile et du vêtement. Près d'une centaine d'entreprises de textiles utiliseraient des procédés de fabrication par voie humide. La presque totalité de ces entreprises est raccordée à un réseau d'égout municipal (MENV, 2003).

Les sites visés par la présente étude ont été sélectionnés après consultation d'un comité du MDDEP sur l'industrie du textile. Les représentants de ce comité ont proposé onze municipalités potentiellement intéressantes pour le suivi : Acton Vale, Bromont, Cowansville, Farnham, Granby et Huntingdon en Montérégie; Cookshire-Eaton et Magog en Estrie; Drummondville et Plessisville dans la région du Centre-du-Québec et Saint-Victor en Chaudière-Appalaches.

Ces onze sites ont été visités afin de vérifier la praticabilité d'un échantillonnage devant se réaliser à gué ou à partir d'un pont, dans le tronçon de cours d'eau situé immédiatement en aval du point de rejet de la station municipale de traitement des eaux usées. Après cette reconnaissance et compte tenu des ressources disponibles pour les analyses en laboratoire, sept municipalités ont été retenues pour le suivi : Saint-Victor, Cookshire-Eaton, Cowansville, Farnham, Granby, Acton Vale et Plessisville. Ces municipalités sont localisées sur la carte de la figure 1. Les usines textiles avec rejet d'eaux de procédé qu'elles hébergent et les rivières où elles acheminent leurs eaux traitées sont listées au tableau 1.

Les figures 2 à 8 présentent la localisation des stations d'échantillonnage. Le tableau 2 indique la distance entre les stations d'échantillonnage et le point de rejet des stations municipales de traitement en cause. Les stations d'échantillonnage en aval de Saint-Victor et de Cookshire sont respectivement à 150 et 50 m du point de rejet de la station de traitement concernée. Elles sont trop près du point de rejet pour être à plein mélange. La station d'échantillonnage en aval de Cowansville est elle aussi relativement près du point de rejet de la station d'épuration municipale (400 m). Malgré cette courte distance, les conditions à cet endroit sont peut-être de plein mélange, car le tronçon de rivière entre le point de rejet et la station d'échantillonnage est une succession de rapides et de seuils. Les stations d'échantillonnage en aval de Farnham, Granby, Acton Vale et Plessisville sont fort probablement à plein mélange, à cause de la distance de 800 à 3 000 m qui les sépare de la station de traitement, du parcours sinueux de la rivière ou de la présence de rapides et de seuils.

Il n'y avait pas de station d'échantillonnage en amont à Farnham, car elle aurait été trop près des stations aval de Granby et de Cowansville. Parmi les stations amont, celle de Cookshire-Eaton est la seule qui soit en aval de points de débordements du réseau d'égout de la municipalité en cause. Les stations en amont de Granby et de Cowansville se trouvent à l'exutoire de réservoirs situés dans la partie amont de ces municipalités. Les autres stations amont (Saint-Victor, Acton Vale et Plessisville) sont en amont des points de surverse de ces municipalités.

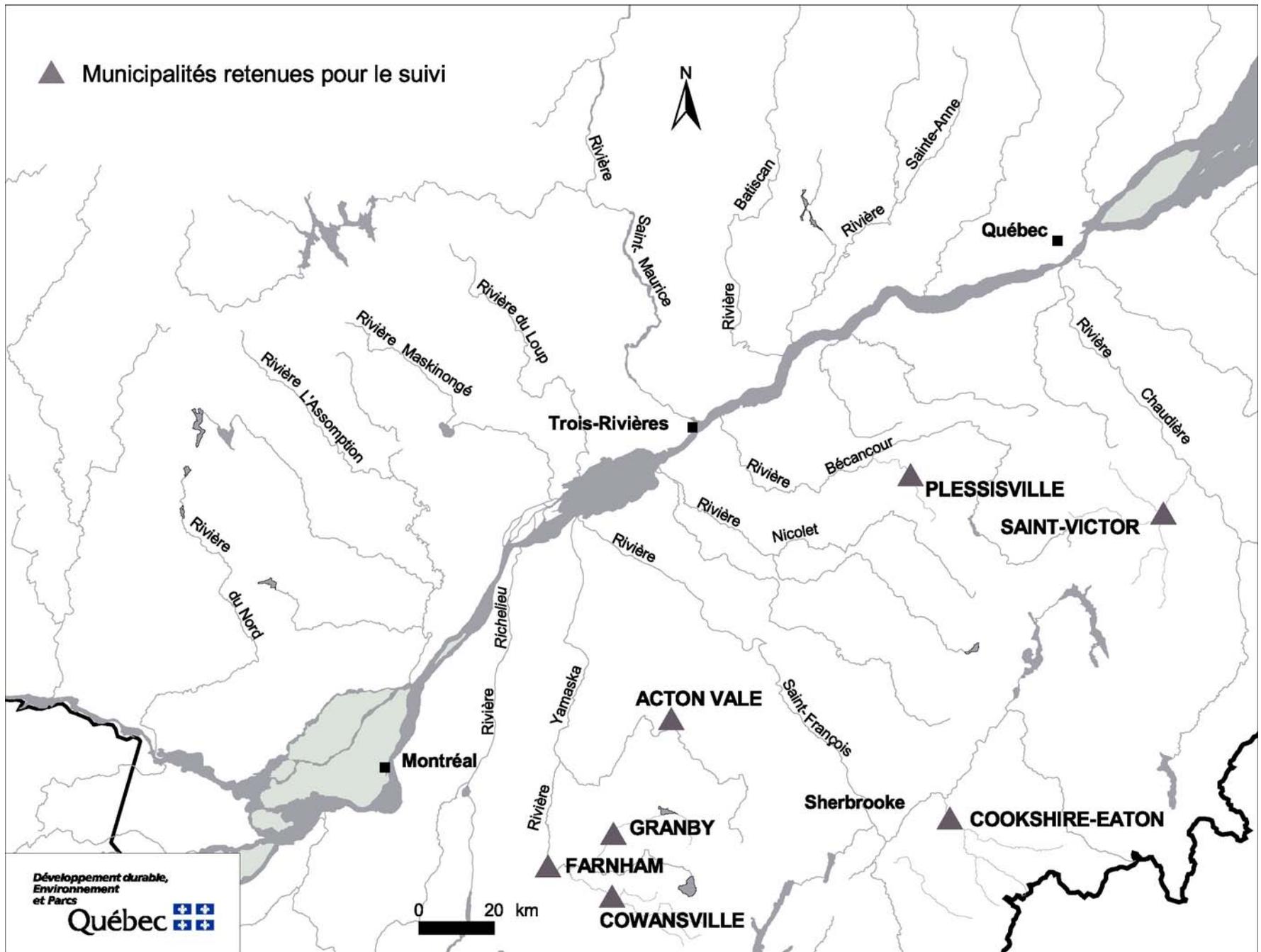


Figure 1 Localisation des sept municipalités retenues pour le suivi

Tableau 1 Liste des municipalités retenues pour le suivi, les entreprises de textiles¹ qui s’y trouvent et les cours d’eau récepteurs

Municipalité (région)	Entreprise de textiles	Cours d'eau récepteur	Bassin versant
Saint-Victor (Chaudière — Appalaches)	Lainages Victor ltée	Bras Saint-Victor	Chaudière
Cookshire (Estrie)	Cookshire Tex inc. ²	Eaton	Saint-François
Cowansville (Montérégie)	Consoltex inc., usine de tissage Consoltex inc., usine de teinture, finition et impression Albany International Canada inc., usine pour presses Albany International Canada inc., usine pour séchage Textiles Valprint inc.	Yamaska Sud-Est	Yamaska
Farnham (Montérégie)	Collins & Aikman Canada inc. Compagnie Beaulieu Canada	Yamaska	Yamaska
Granby (Montérégie)	Hafner inc., division transformation Hafner inc., division Spinto LaGran Canada inc. Productions Ranger (1988) inc. William Kenyon inc. J. L. DeBall Canada inc. Stedfast inc.	Yamaska Nord	Yamaska
Acton Vale (Montérégie)	Compagnie Beaulieu Canada	Le Renne	Yamaska
Plessisville (Centre-du-Québec)	Bonetterie Go-Yet inc. ³ Les Vêtements Avanti Somerset Hosiery - Div. Richelieu Knitting ⁴	Bourbon	Nicolet

¹ Usines de textiles avec rejet d'eaux de procédé.

² L'entreprise a cessé ses opérations en juillet 2004.

³ L'entreprise a cessé ses opérations en été 2003.

⁴ N'était pas en opération durant le suivi (juillet 2002 à juin 2003).

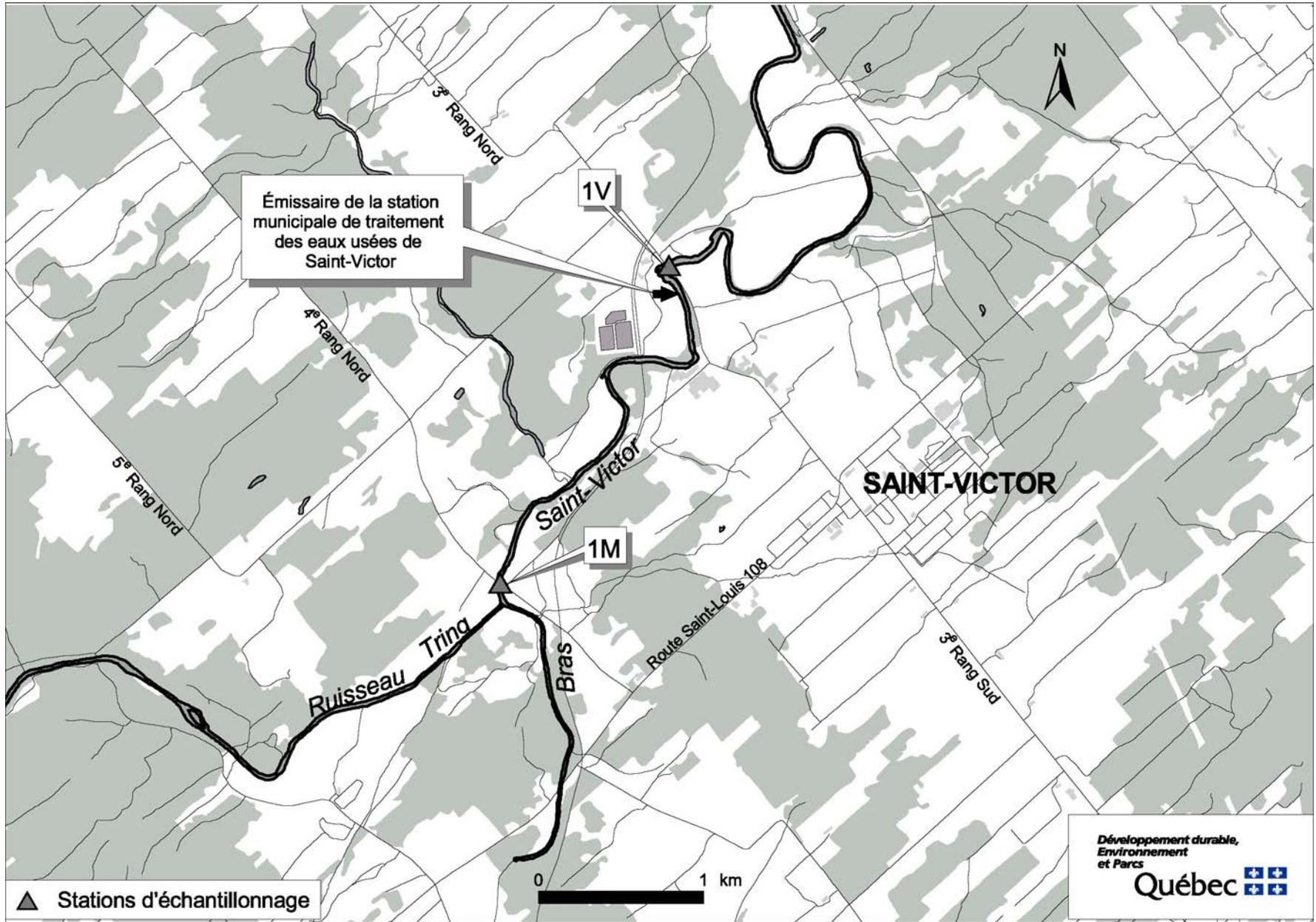


Figure 2 Localisation des stations d'échantillonnage dans le Bras Saint-Victor en amont (1M) et en aval (1V) de Saint-Victor

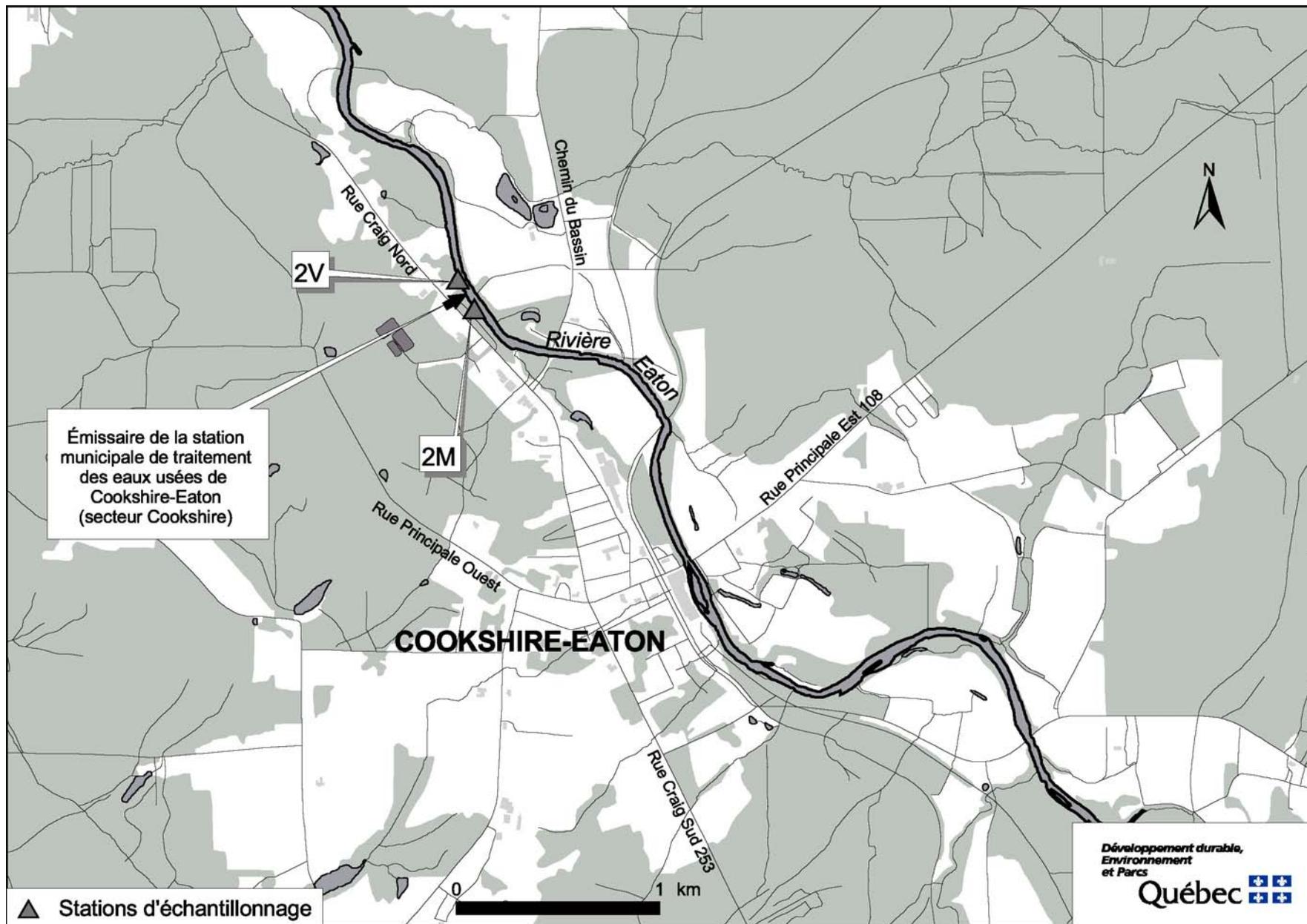


Figure 3 Localisation des stations d'échantillonnage de la rivière Eaton en amont (2M) et en aval (2V) de Cookshire-Eaton

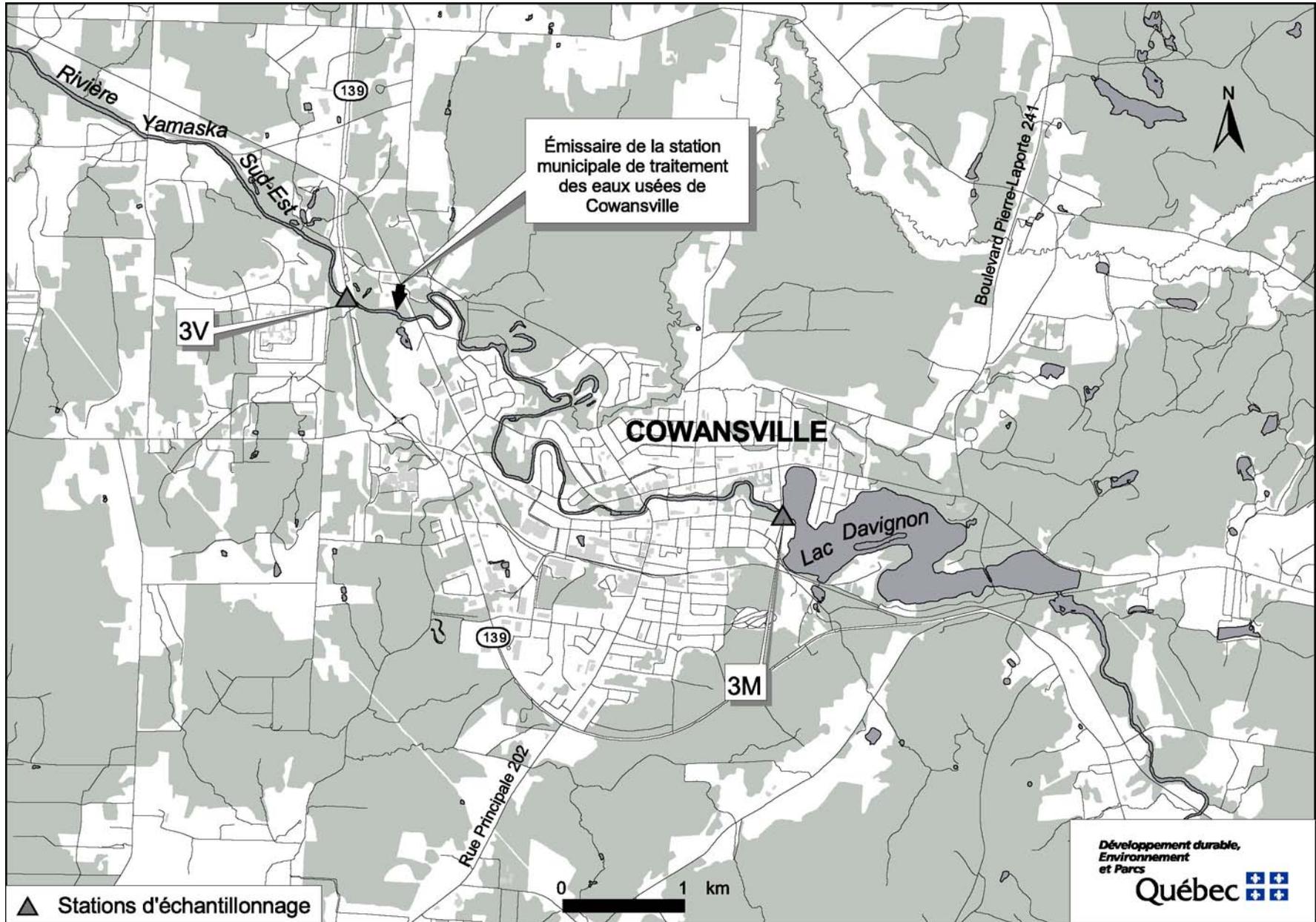


Figure 4 Localisation des stations d'échantillonnage de la rivière Yamaska Sud-Est en amont (3M) et en aval (3V) de Cowansville

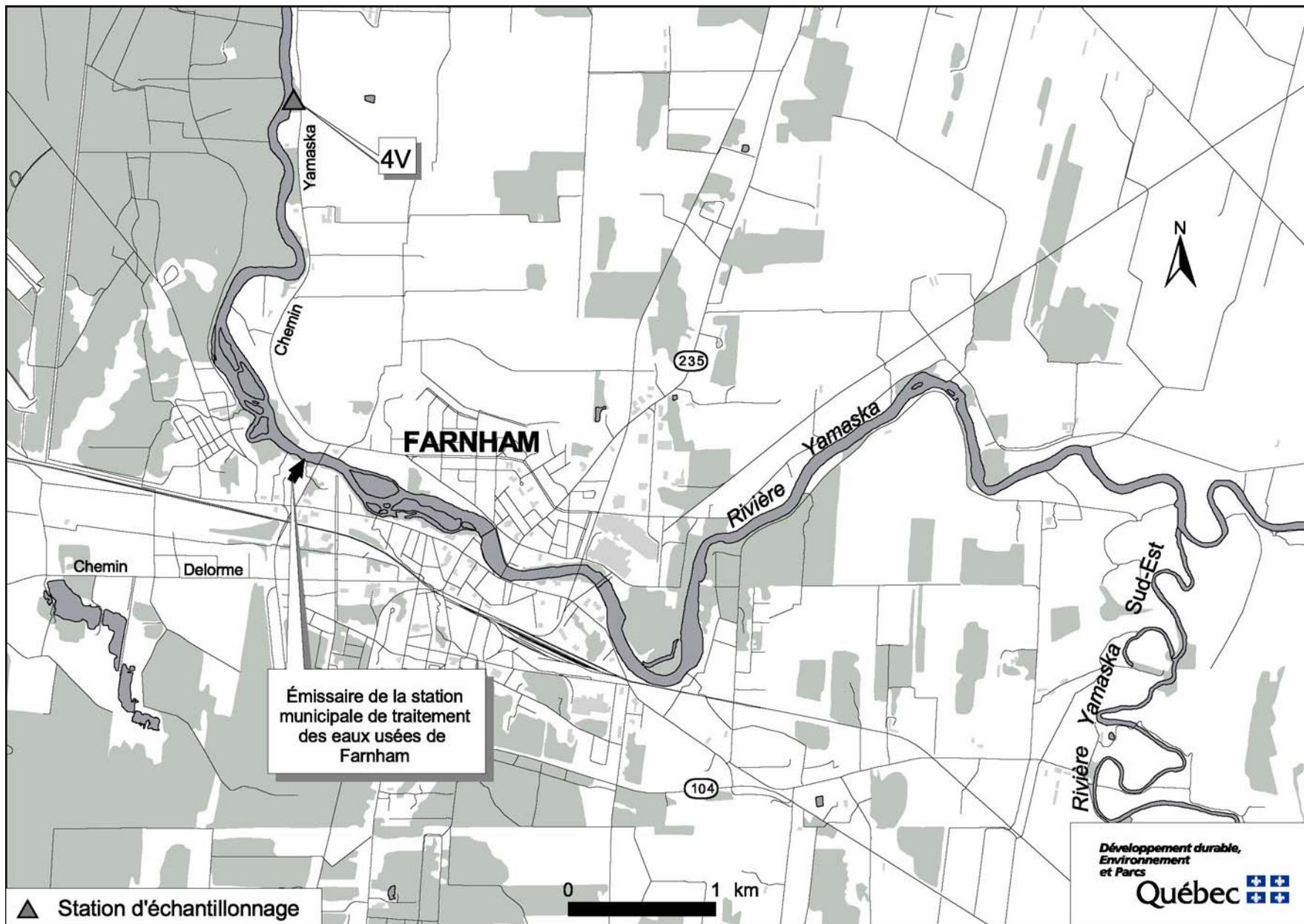


Figure 5 Localisation de la station d'échantillonnage de la rivière Yamaska en aval (4V) de Farnham

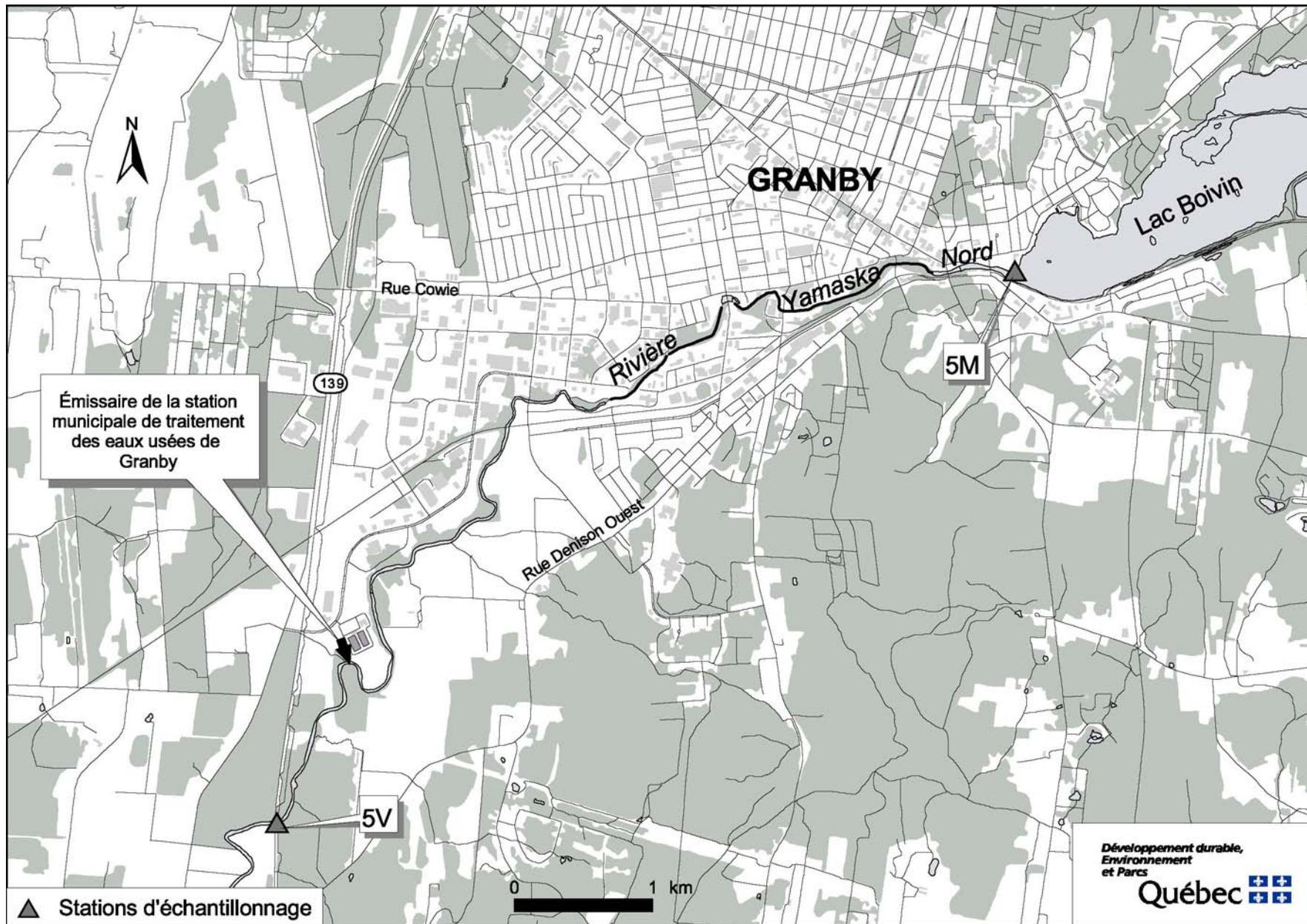


Figure 6 Localisation des stations d'échantillonnage de la rivière Yamaska Nord en amont (5M) et en aval (5V) de Granby

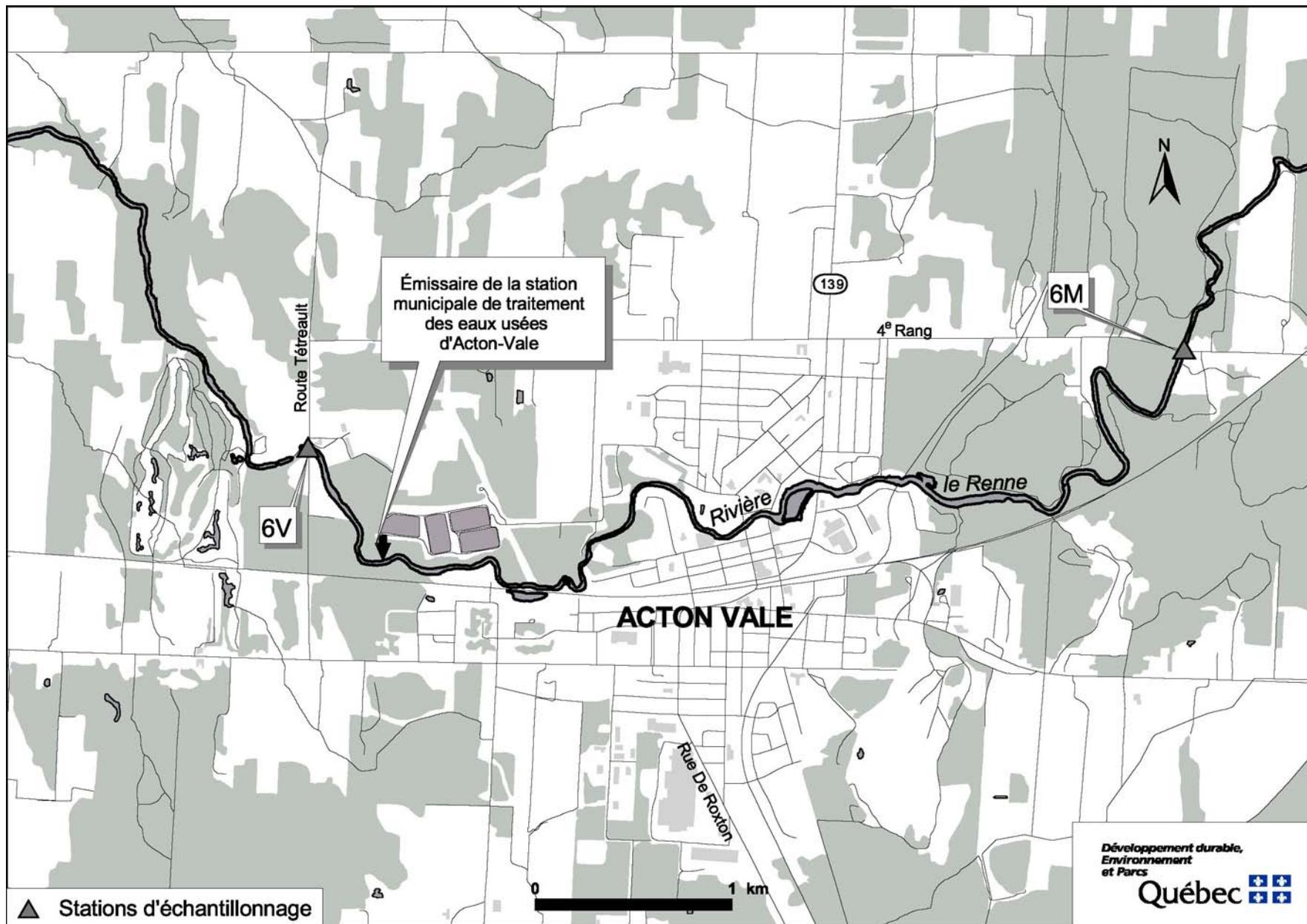


Figure 7 Localisation des stations d'échantillonnage de la rivière le Renne en amont (6M) et en aval (6V) d'Acton-Vale

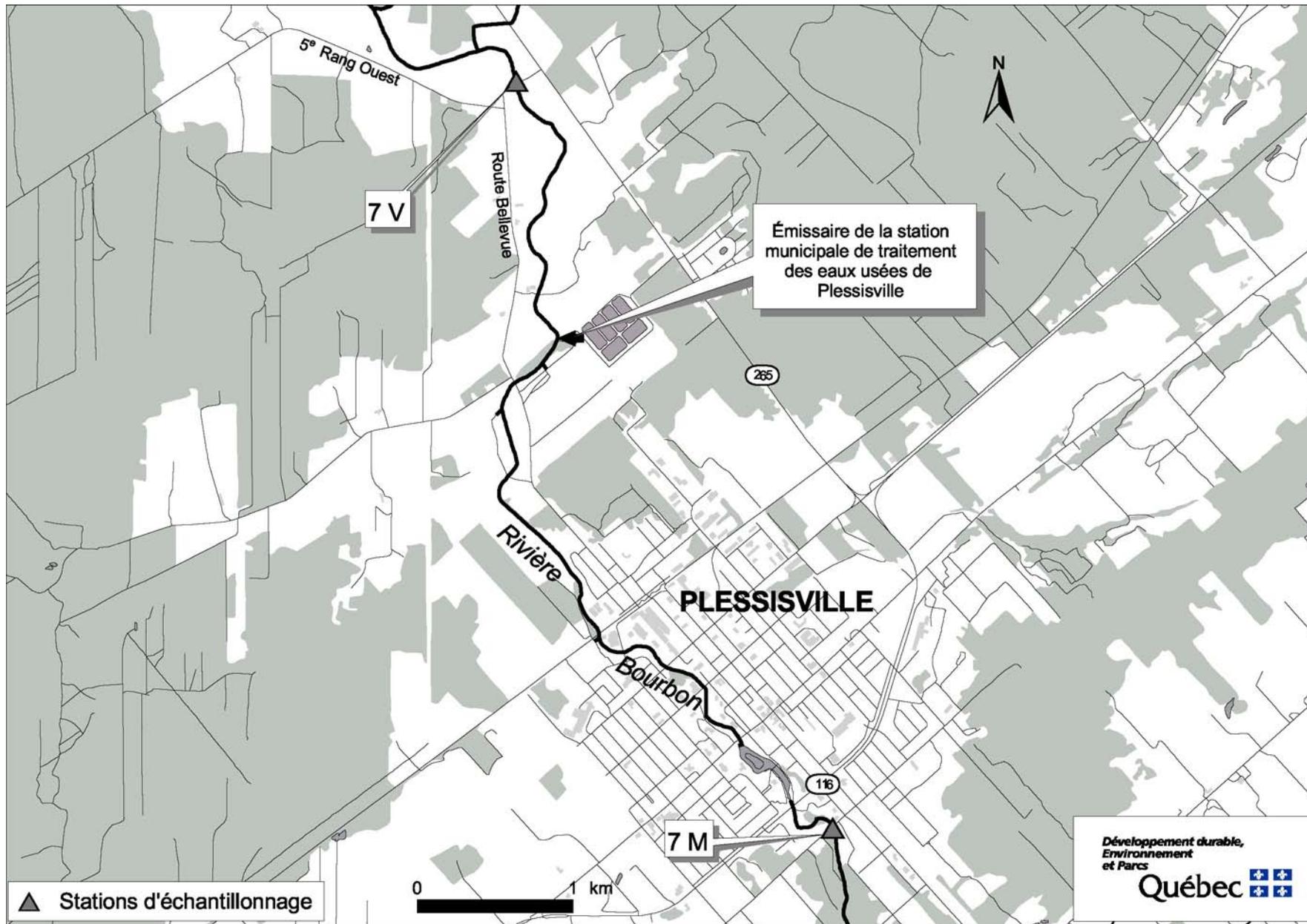


Figure 8 Localisation des stations d'échantillonnage de la rivière Bourbon en amont (7M) et en aval (7V) de Plessisville

Tableau 2 Distance entre le point de rejet des stations municipales de traitement des eaux usées et les stations d'échantillonnage

Localité	Rivière	Station amont		Station aval	
		Numéro	Distance (m)	Numéro	Distance (m)
Saint-Victor	Bras Saint-Victor	1M	2 600	1V	150
Cookshire	Eaton	2M	100	2V	50
Cowansville	Yamaska Sud-Est	3M	7 500	3V	400
Farnham	Yamaska	-	-	4V	3 000
Granby	Yamaska Nord	5M	7 700	5V	1 300
Acton Vale	Le Renne	6M	5 200	6V	800
Plessisville	Bourbon	7M	4 750	7V	2 000

Fréquence, dates et méthodes d'échantillonnage

Durant un an, soit de juillet 2002 à juin 2003, les stations en position aval ont été échantillonnées sur une base mensuelle. Il n'y a pas eu d'échantillonnage au mois d'août 2002 afin de respecter le quota d'heures de laboratoire alloué au projet. Sauf celle de Granby, les stations d'échantillonnage amont n'ont été échantillonnées que deux fois, en juillet et en novembre. L'objectif de l'échantillonnage aux stations amonts était simplement de vérifier si les nonylphénols détectés en aval des municipalités pouvaient en fait provenir d'autres sources situées en amont.

Le tableau 3 présente les dates exactes d'échantillonnage aux différentes stations. Les stations de Granby (5M et 5V) ont été échantillonnées à des dates différentes des autres lors des quatre premières tournées d'échantillonnage, car elles étaient alors échantillonnées dans le cadre d'un autre projet, qui avait son propre calendrier d'activités. Les tournées d'échantillonnage de décembre, de janvier, de février et de mars se sont déroulées sur deux jours, car il était nécessaire, à certaines stations, de briser ou de forer la glace pour pouvoir prendre l'échantillon d'eau. Les tournées de juillet et de novembre ont également exigé deux jours, à cause de l'ajout de l'échantillonnage aux stations amont.

Les échantillons ont été récoltés à la main dans des bouteilles de verre d'un litre recouvertes de papier d'aluminium, pour éviter la photodégradation des NPEOs. Les bouteilles, nettoyées et préparées au laboratoire, contenaient 10 ml de formaldéhyde 37 % à titre d'agent de conservation. Les échantillons d'eau ont été placés dans des glacières et conservés au froid jusqu'à leur analyse. L'échantillonnage a été réalisé par le personnel technique du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs.

Substances analysées et méthodes d'analyse

La plupart des échantillons ont fait l'objet de deux analyses : une première pour les nonylphénols éthoxylés (NPEO) et certains de leurs dérivés carboxylés (NPEC); la seconde pour le nonylphénol (NP) et l'octylphénol (OP).

Tableau 3 Dates d'échantillonnage aux différentes stations d'échantillonnage

Tournée	Date	Station d'échantillonnage												
		1M	1V	2M	2V	3M	3V	4V	5M	5V	6M	6V	7M	7V
Juillet	2002-07-17	X	X	X	X	X	X	X ¹						
	2002-07-18										X	X	X	X
	2002-07-31								X					
	2002-08-01									X				
Septembre	2002-08-28								X					
	2002-08-29									X				
	2002-09-04		X		X		X ^{1,2}	X				X		X
Octobre	2002-10-07								X					
	2002-10-08		X		X		X	X		X		X		X
Novembre	2002-10-28								X	X				
	2002-11-07	X	X	X	X	X	X							
	2002-11-08							X			X	X	X	X
Décembre	2002-12-05		X		X		X							
	2002-12-06							X		X		X		X
Janvier	2003-01-16		X		X ²		X			X				
	2003-01-17							X ^{1,2}				X		X
Février	2003-02-13		X		X		X	X		X				
	2003-02-14											X		X
Mars	2003-03-13		X		X		X	X		X				
	2003-03-14											X		X
Avril	2003-04-10		X		X		X	X		X		X		X
Mai	2003-05-08		X		X		X	X		X ²		X		X
Juin	2003-06-06		X ²		X		X	X ²		X		X		X

¹ Bouteille témoin décapsulée.

² Échantillonnage en duplicata.

L'analyse des NPEO et NPEC livre des résultats pour 19 substances différentes, soit les nonylphénols éthoxylés comprenant de 1 à 17 groupes éthoxylates (NP1EO à NP17EO) et les dérivés carboxylés du NP1EO et du NP2EO. Cette analyse se fait par chromatographie liquide, selon une méthode développée au Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec et décrite en détail par Houde *et al.* (2002). La procédure commence par une extraction de l'échantillon acidifié sur une colonne de charbon activé (Superclean ENVI-Carb), suivie par une élution à l'aide d'un mélange de dichlorométhane : acide formique (0,1 % dans l'eau) 9 : 1. Cet éluat est évaporé à sec et dilué dans un volume de méthanol contenant un étalon interne (NP2EO-¹³C₆). Le dosage est ensuite effectué par un chromatographe en phase liquide couplé à un spectromètre de masse en tandem (LC-MS/MS). La limite de détection pour chacune des 19 substances analysées varie de 0,01 à 0,05 µg/l. Cette analyse a également été utilisée pour le projet déjà mentionné sur les onze stations de traitement d'eau potable.

La seconde analyse visait trois substances supplémentaires : le 4-tert-octylphénol (OP), le para-n-nonylphénol (NP) et le nonylphénol (NP) sur la base « technical grade ». Il s'agissait d'une méthode expérimentale en chromatographie liquide, qui n'a pas produit des résultats satisfaisants. Le CEAEQ fait maintenant l'analyse du nonylphénol et de l'octylphénol par une autre méthode, en chromatographie gazeuse.

Contrôle de qualité

L'effet que pourrait avoir la procédure d'échantillonnage et d'analyse sur les concentrations mesurées a été évalué à l'aide de témoins et de duplicatas. De plus, des échantillons supplémentaires ont été prélevés et filtrés pour analyser séparément les fractions dissoute et particulaire. Les résultats de ces contrôles de qualité sont présentés et interprétés à l'annexe 1. Les conclusions de cet exercice sont les suivantes :

1. les échantillons d'eau sont peu ou pas contaminés par la procédure d'échantillonnage et d'analyse, et ce, pour tous les produits analysés;
2. les résultats d'analyse dans les duplicatas sont cohérents et relativement similaires;
3. les variations à très court terme des concentrations de nonylphénols en rivière et la contamination induite par l'ensemble de la procédure d'échantillonnage et d'analyse ne sont pas suffisantes pour masquer les importantes différences de concentrations qui peuvent exister entre les stations et les périodes d'échantillonnage;
4. dans les eaux relativement peu chargées en matières en suspension, la quantité de nonylphénols dans la fraction particulaire (< 4 % du total) est insuffisante pour justifier la filtration et l'analyse en double (avant et après filtration) de tous les échantillons.

Traitement et interprétation des données

Les résultats du suivi sont interprétés par comparaison aux critères de qualité de l'eau disponibles pour les nonylphénols éthoxylés, ainsi qu'aux résultats d'autres études sur la présence de ces substances dans les eaux de surface.

Les critères de qualité de l'eau utilisés dans la présente étude sont ceux du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MENV, 2001). Il s'agit de critères pour la protection de la vie aquatique, qui comprennent en fait deux niveaux :

1. *Le seuil d'effets chroniques :*

« ...la concentration la plus élevée d'une substance qui ne produira aucun effet néfaste sur les organismes aquatiques (et leur progéniture) lorsqu'ils y sont exposés quotidiennement pendant toute leur vie ». « Toute concentration dans le milieu au-dessus de ce critère, lorsqu'elle est maintenue continuellement, est susceptible de causer un effet indésirable. Toutefois, de légers écarts au-dessus du seuil d'effets chroniques ne causeront pas nécessairement d'effets sur les organismes aquatiques (1) si la durée et l'intensité de ces dépassements sont limitées et (2) s'il y a des périodes de compensation où la concentration dans le milieu est inférieure à celle du critère » (MENV, 2001).

2. *Le seuil de toxicité aiguë :*

« ...la concentration maximale d'une substance à laquelle les organismes peuvent être exposés pour une courte période de temps sans être gravement touchés » (MENV, 2001). Les dépassements du seuil de toxicité aiguë sont préoccupants, quelles qu'en soient l'amplitude et la durée.

Des critères de qualité de l'eau ont été établis pour trois produits de la famille des nonylphénols éthoxylés : le nonylphénol (NP), le nonylphénol nanoéthoxylé (NP9EO) et le nonylphénol monocarboxylé (NP1EC). Ces critères sont les suivants (MENV, 2001) :

- nonylphénol (NP), seuil d'effets chroniques : 6 µg/l;
- nonylphénol (NP), seuil de toxicité aiguë : 29 µg/l;
- nonylphénol nanoéthoxylé (NP9EO), seuil d'effets chroniques : 12 µg/l;
- nonylphénol nanoéthoxylé (NP9EO), seuil de toxicité aiguë : 280 µg/l;
- nonylphénol monocarboxylé (NP1EC), seuil d'effets chroniques : 4 µg/l;
- nonylphénol monocarboxylé (NP1EC), seuil de toxicité aiguë : 100 µg/l.

Avec sa chaîne de neuf groupes éthoxylates, le nonylphénol nanoéthoxylé se trouve au centre de la gamme des nonylphénols éthoxylés comprenant de 1 à 17 groupes éthoxylates. Ces produits ont des mécanismes de toxicité analogues et leur toxicité décroît à mesure qu'augmente la longueur de la chaîne éthoxylée. La toxicité du NP9EO étant moyenne parmi ce groupe de substances, le MDDEP recommande d'appliquer le critère pour ce produit aux résultats d'analyse des surfactants non ioniques totaux mesurés par une méthode colorimétrique (MENV, 2001). En principe, cette méthode colorimétrique est sensible à tous les nonylphénols éthoxylés. Pour la présente étude, le critère pour le NP9EO est donc comparé aux résultats obtenus pour la somme des 17 nonylphénols éthoxylés analysés (NP1EO à NP17EO).

Le nonylphénol (NP), les nonylphénols éthoxylés (NPEO) et leurs acides carboxyliques (NPEC) se trouvent généralement en mélange dans le milieu aquatique. Leurs effets toxiques pour la faune et la flore aquatique ne devraient pas être considérés de façon individuelle, car cela

pourrait mener à une sous-évaluation de la toxicité totale du mélange. Pour tenir compte de l'additivité des effets et des différences de toxicité des divers nonylphénols, le Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME, 2001) propose une méthode basée sur les équivalents toxiques (tableau 4 et équation 1). Cette méthode est analogue à celle couramment utilisée pour les dioxines et furanes (NATO/CCMS, 1998).

Tableau 4 Facteurs d'équivalence toxique pour les NP, NPEOs, et NPECs (source : CCME 2001)

Composé	Facteur d'équivalence
NP	1
NPnEO (1 ≤ n ≤ 8)	0,5
NPnEO (n = 9)	0,005
NP1EC	0,005
NP2EC	0,005

$$EQT = \sum_{i=1}^n (C_i \times FET_i) \quad \text{équation 1}$$

où :

EQT = concentration du mélange en équivalents toxiques de NP ($\mu\text{g/l}$)

n = nombre de NPEO et de NPEC dans le mélange

i = 1, 2, 3, ..., n

C_i = concentration du composé i ($\mu\text{g/l}$)

FET = facteur d'équivalence toxique du composé i (tableau 4)

Les facteurs d'équivalence toxique du tableau 4 sont utilisés pour transformer les concentrations des différents NPEO et NPEC en concentration équivalente de nonylphénol (NP). Ces concentrations équivalentes de NP sont ensuite sommées et le résultat peut être comparé aux critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique exprimés en concentration de NP.

Pour cette substance, le ministère de l'Environnement et le CCME ont adopté en 2001 des critères un peu différents, soit 6 $\mu\text{g/l}$ (MENV, 2001) et 1 $\mu\text{g/l}$ (CCME, 2001). Depuis, l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA) a publié des critères intérimaires pratiquement identiques à ceux adoptés par le Québec : 5,9 $\mu\text{g/l}$ comme seuil d'effets chroniques et 27,9 pour la toxicité aiguë (EPA, 2004). Le seuil de 1 $\mu\text{g/l}$ proposé par le CCME, qui avait été utilisé conjointement avec les critères du Québec dans l'interprétation des résultats du suivi de 2000–2001, n'est donc pas utilisé dans la présente étude.

Les facteurs d'équivalence proposés par le CCME ont l'avantage d'intégrer les résultats pour tous les nonylphénols analysés, y compris le NP2EC. Cette substance est présente en quantités importantes dans plusieurs échantillons issus du présent suivi, constituant par exemple 25 % à 77 % des nonylphénols détectés en aval de Granby. Sans les facteurs d'équivalence, les concentrations de NP2EC ne seraient comparées à aucun critère, puisque ce produit n'est pas inclus dans la somme des nonylphénols éthoxylés (NP1-17EO), à laquelle est comparé le critère pour le NP9EO et que l'autre critère utilisé ne concerne que le NP1EC.

Avant d'être comparées aux critères de qualité de l'eau, les concentrations de substances nonylphénoliques mesurées dans le cadre de ce suivi sont comparées à celles mesurées ailleurs en Amérique du Nord, en Europe et en Asie. Ces concentrations dans divers pays ont été recensées principalement dans deux revues récentes de la documentation scientifique (Ying *et al.* (2002) et Knepper *et al.* (2003)).

RÉSULTATS

Résultats d'ensemble

Le tableau 5 et la figure 9 présentent un sommaire statistique des résultats du suivi, exprimés en nonylphénols totaux, c'est-à-dire la somme des 17 nonylphénols éthoxylés (NP1EO à NP17EO) et des deux nonylphénols carboxylés (NP1EC et NP2EC) analysés.

Six des 14 échantillons prélevés aux stations amont ont des concentrations inférieures aux limites de détection pour tous les produits analysés. La concentration maximale mesurée aux stations amont pour la somme des 19 produits est de 0,7 µg/l. Avec des valeurs médianes entre 1,19 et 20,8 µg/l et des maxima atteignant 482 µg/l (tableau 5), les concentrations aux stations aval sont nettement supérieures au bruit de fond amont et confirment l'apport de substances nonylphénoliques par les sept municipalités à l'étude.

Sauf à Saint-Victor, les résultats en aval des municipalités à l'étude se trouvent pour une large part dans la même gamme de concentrations : les médianes varient entre 6,49 et 20,8 µg/l et, sauf à Acton Vale, les interquartiles prennent place dans la gamme de concentrations s'étendant de 2,17 à 35,2 µg/l (figure 9). À Saint-Victor, les concentrations sont plus faibles, avec une médiane à 1,19 µg/l et un 75^e centile à 5,19 µg/l.

Même si leurs valeurs médianes ne se distinguent pas vraiment de celles des autres sites, les stations de Cookshire-Eaton et d'Acton Vale présentent un certain nombre de valeurs très élevées, avec des maxima respectifs de 482 et 144 µg/l et un 75^e centile au-dessus de 100 µg/l à Acton Vale (figure 9). Sans atteindre de tels sommets, les concentrations à Granby sont relativement élevées : la médiane est de 20,8 µg/l et la valeur la plus basse est 7,53 µg/l.

Les concentrations obtenues aux différentes stations d'échantillonnage ne doivent pas être utilisées pour faire des inférences sur l'importance des rejets en amont. Ces concentrations sont bien sûr influencées par l'importance des rejets, mais aussi par le degré de dilution au point d'échantillonnage. Cet effet de dilution peut varier grandement d'une station à une autre, à cause des distances inégales (50 à 3 000 m) entre les stations d'échantillonnage et les points de rejet en amont.

Les figures 10 à 16 montrent que c'est durant l'hiver, principalement en février et en mars, que surviennent les concentrations élevées de nonylphénols. Cela s'explique par un plus faible taux de dégradation des nonylphénols dans les stations de traitement d'eaux usées lorsque l'eau est froide. Ce phénomène est bien connu et documenté (Mann et Reid, 1971; Stiff *et al.*, 1973; White *et al.*, 1994; Environnement Canada et Santé Canada, 2001).

On pourrait aussi avancer l'hypothèse que les fortes concentrations en février et en mars seraient causées par une dilution plus faible durant des étiages hivernaux. La figure 17 démontre que cette hypothèse ne tient pas. On constate en effet qu'en septembre et en octobre sur la rivière Eaton, ainsi qu'en septembre, en octobre et en janvier sur la rivière Yamaska Sud-Est, il y a eu des débits aussi ou plus bas qu'en février et en mars, sans que cela ne s'accompagne de concentrations élevées de substances nonylphénoliques. De plus, dans la rivière Yamaska à la hauteur de Farnham, le pic de concentrations de nonylphénols éthoxylés en novembre 2002 ne correspond pas à un épisode de faible débit.

Tableau 5 Sommaire des concentrations ($\mu\text{g/l}$) de nonylphénols totaux (NP1-17EO + NP1-2EC) aux quatorze stations d'échantillonnage

Station	Site	Nombre d'échantillons	Minimum	25 ^e centile	Médiane	75 ^e centile	Maximum
Amont	Saint-Victor	2	0,09	-	0,40	-	0,70
	Cookshire-Eaton	2	< LD	-	< LD	-	< LD
	Cowansville	2	< LD	-	< LD	-	< LD
	Farnham	0	-	-	-	-	-
	Granby	4	< LD	-	0,19	-	0,37
	Acton Vale	2	0,16	-	0,32	-	0,48
	Plessisville	2	0,06	-	0,09	-	0,12
Aval	Saint-Victor	11	0,04	0,55	1,19	5,19	17,0
	Cookshire-Eaton	11	0,37	3,24	7,16	26,0	482
	Cowansville	11	2,82	5,62	10,3	22,2	72,8
	Farnham	11	2,21	4,22	7,54	9,34	39,5
	Granby	11	7,53	9,88	20,8	35,2	76,7
	Acton Vale	11	3,00	6,46	9,65	104	144
	Plessisville	11	0,93	2,17	6,49	14,6	33,2

< LD : concentrations inférieures à la limite de détection pour les 19 produits analysés, soit 0,01 à 0,05 $\mu\text{g/l}$ selon la substance.

Figure 9 Sommaire des concentrations de nonylphénols totaux (NP1-17EO+NP1-2EC) aux stations d'échantillonnage situées en aval des sept sites à l'étude

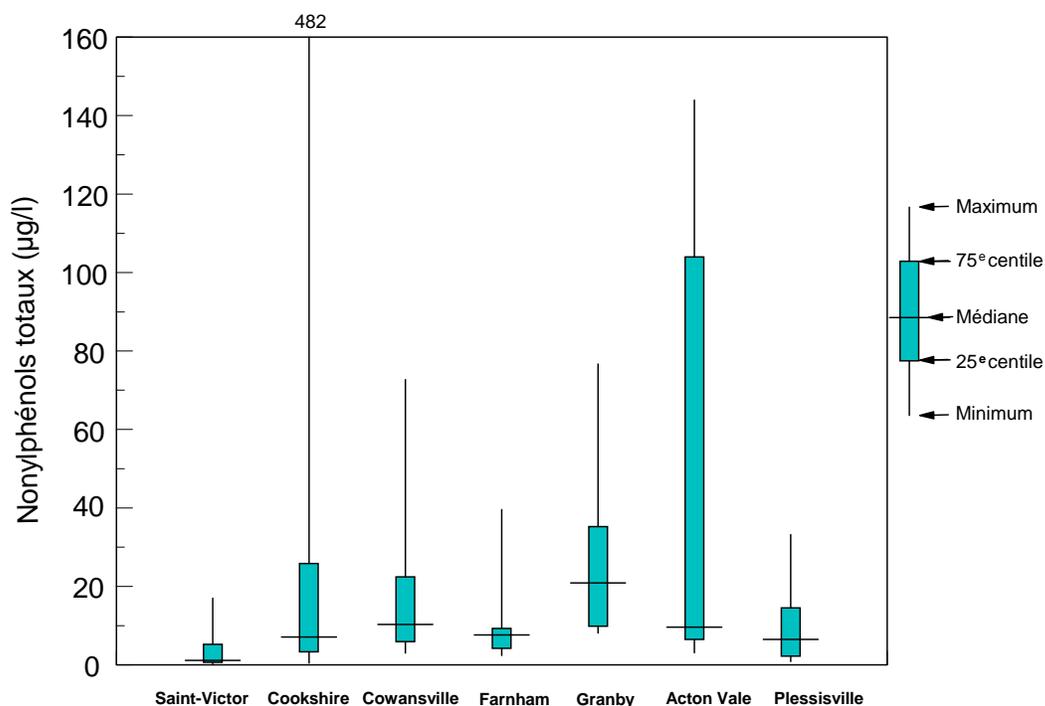
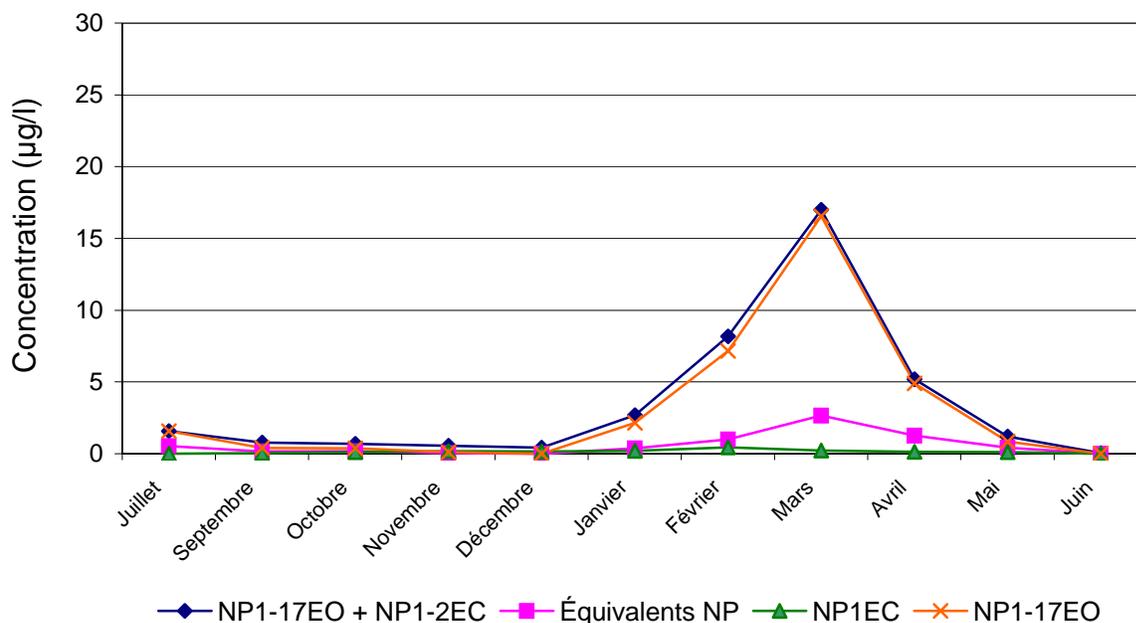


Figure 10 Sommaire des résultats à SAINT-VICTOR



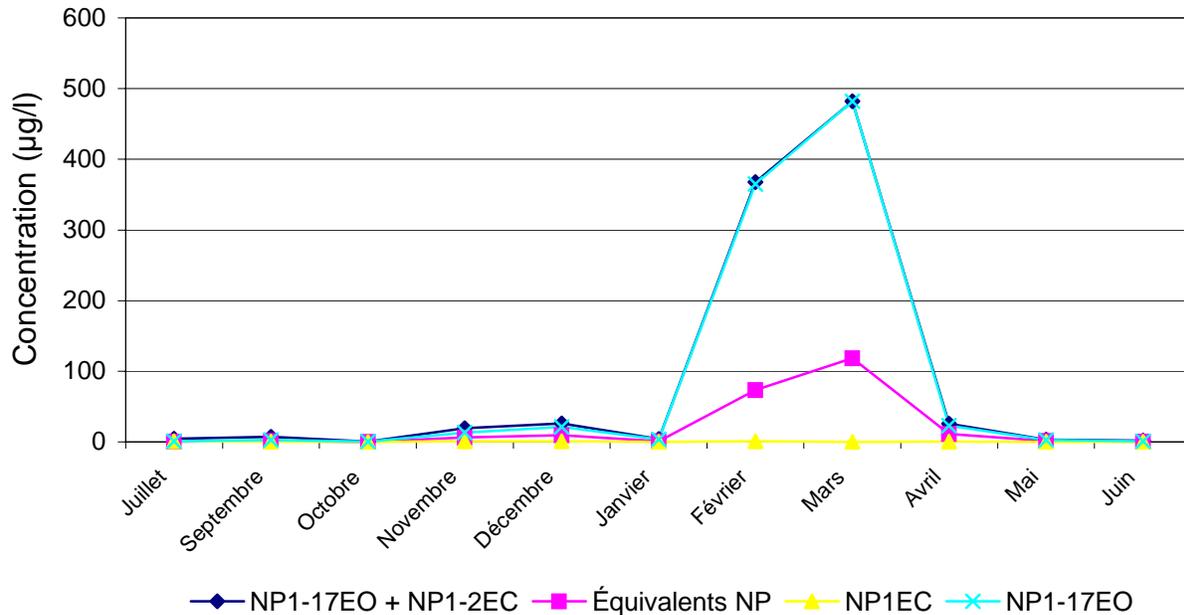
Concentrations de nonylphénols totaux (NP1-17EO + NP1-2EC)

Statistique	Concentration (µg/l)	Mois
Maximum	17,0	Mars
Minimum	0,04	Juin
Médiane	1,19	

Dépassements des critères pour la protection de la vie aquatique

Paramètre	Critère (µg/l) (chronique - aigu)	Nombre de dépassements	Mois
Équivalents NP	6 - 29	0 - 0	
NP1-17EO	12 - 280	1 - 0	Mars
NP1EC	4 - 100	0 - 0	

Figure 11 Sommaire des résultats à COOKSHIRE-EATON



Concentrations de nonylphénols totaux

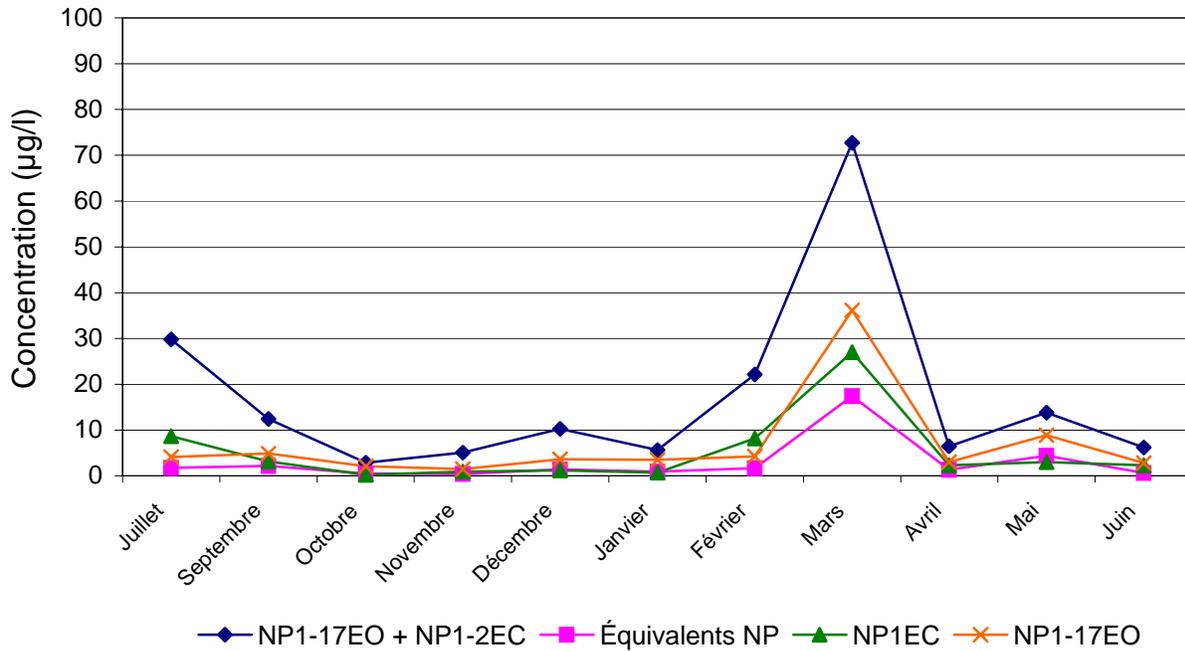
Statistique	Concentration (µg/l)	Mois
Maximum	482	Mars
Minimum	0,37	Octobre
Médiane	7,16	

Dépassements des critères pour la protection de la vie aquatique

Paramètre	Critère (µg/l) (chronique - aigu)	Nombre de dépassements	Mois
Équivalents NP	6 - 29	5 - 2	Novembre, décembre, février*, mars* et avril
NP1-17EO	12 - 280	5 - 2	Novembre, décembre, février*, mars* et avril
NP1EC	4 - 100	0 - 0	

* Dépassement du seuil de toxicité aiguë du critère.

Figure 12 Sommaire des résultats à COWANSVILLE



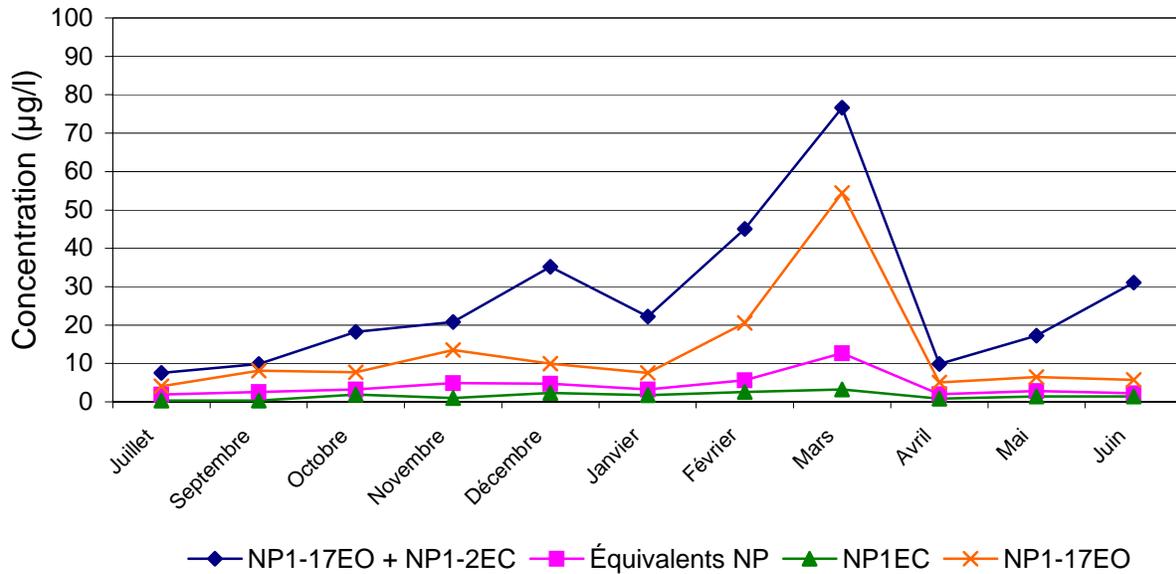
Concentrations de nonylphénols totaux

Statistique	Concentration (µg/l)	Mois
Maximum	72,8	Mars
Minimum	2,82	Octobre
Médiane	10,3	

Dépassements des critères pour la protection de la vie aquatique

Paramètre	Critère (µg/l) (chronique - aigu)	Nombre de dépassements	Mois
Équivalents NP	6 - 29	1 - 0	Mars
NP1-17EO	12 - 280	1 - 0	Mars
NP1EC	4 - 100	3 - 0	Juillet, février et mars

Figure 13 Sommaire des résultats à GRANBY



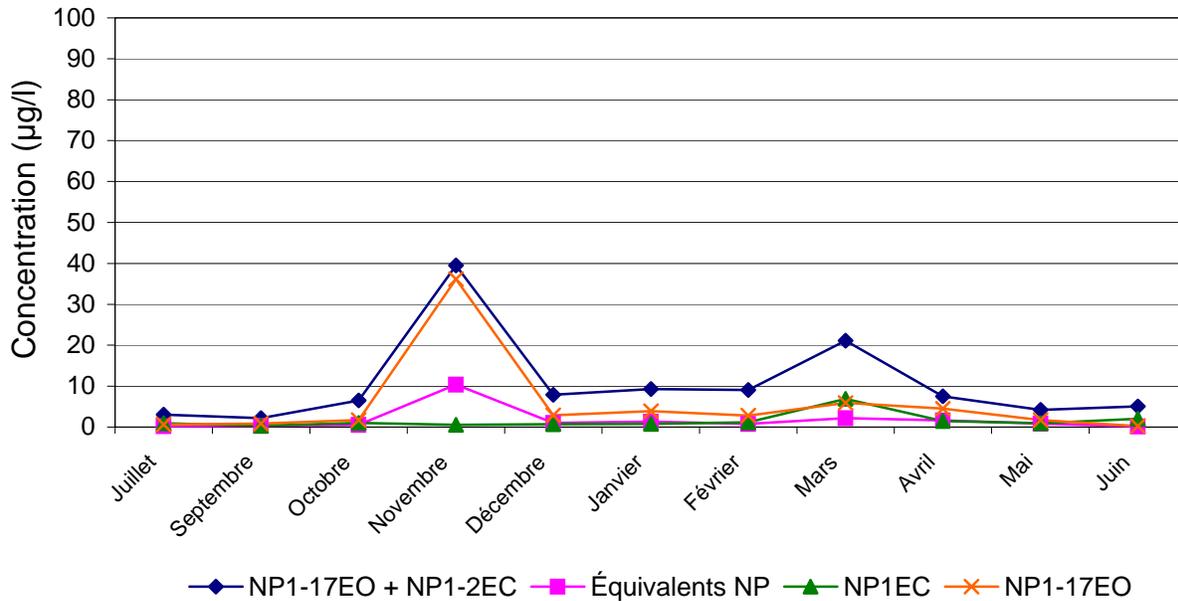
Concentrations de nonylphénols totaux

Statistique	Concentration (µg/l)	Mois
Maximum	76,7	Mars
Minimum	7,53	Juillet
Médiane	20,8	

Dépassements des critères pour la protection de la vie aquatique

Paramètre	Critère (µg/l) (chronique - aigu)	Nombre de dépassements	Mois
Équivalents NP	6 - 29	1 - 0	Mars
NP1-17EO	12 - 280	3 - 0	Novembre, février et mars
NP1EC	4 - 100	0 - 0	

Figure 14 Sommaire des résultats à FARNHAM



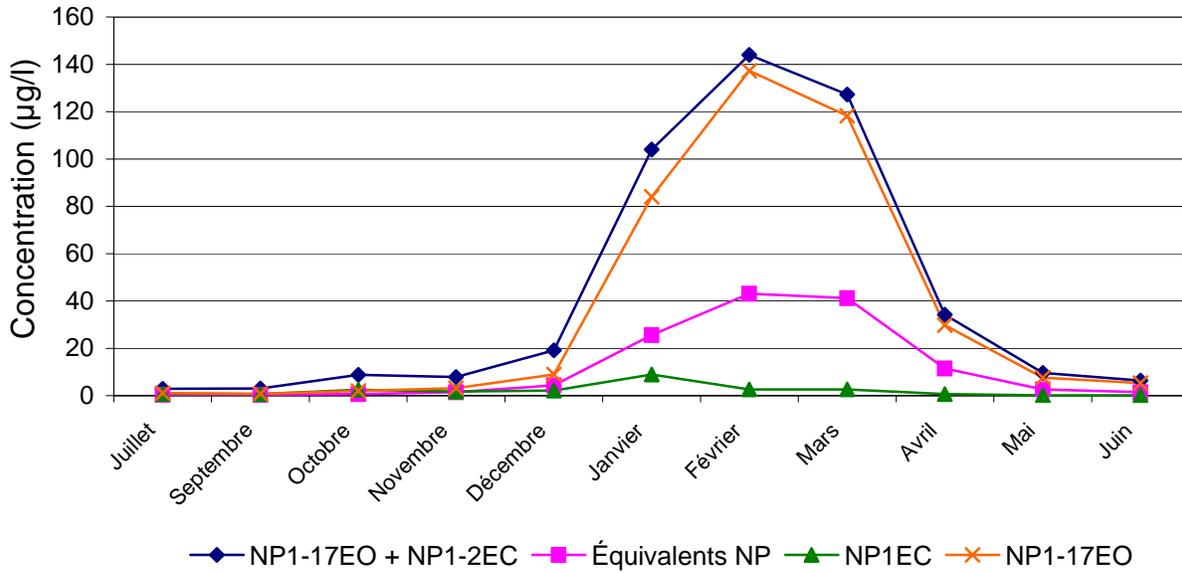
Concentrations de nonylphénols totaux

Statistique	Concentration (µg/l)	Mois
Maximum	39,5	Novembre
Minimum	2,21	Septembre
Médiane	7,54	

Dépassements de critères pour la protection de la vie aquatique

Paramètre	Critère (µg/l) (chronique - aigu)	Nombre de dépassements	Mois
Équivalents NP	6 - 29	1 - 0	Novembre
NP1-17EO	12 - 280	1 - 0	Novembre
NP1EC	4 - 100	0 - 0	

Figure 15 Sommaire des résultats à ACTON VALE



Concentrations de nonylphénols totaux

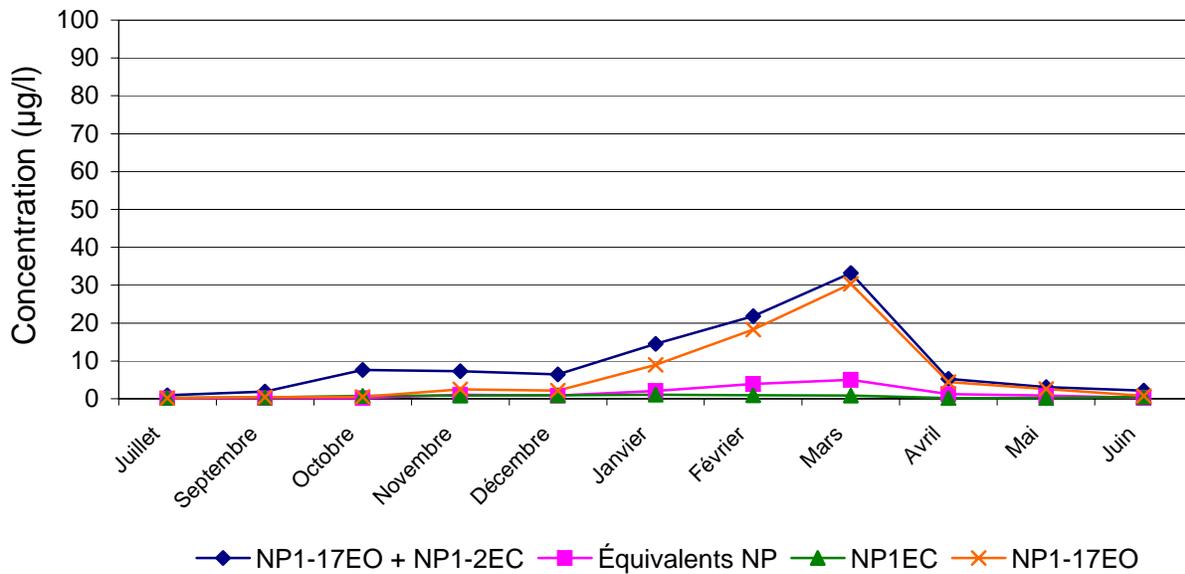
Statistique	Concentration (µg/l)	Mois
Maximum	144	Février
Minimum	3,00	Juillet
Médiane	9,65	

Dépassements des critères pour la protection de la vie aquatique

Paramètre	Critère (µg/l) (chronique - aigu)	Nombre de dépassements	Mois
Équivalents NP	6 - 29	4 - 2	Janvier, février*, mars* et avril
NP1-17EO	12 - 280	4 - 0	Janvier, février, mars et avril
NP1EC	4 - 100	1 - 0	Janvier

* Dépassement du seuil de toxicité aiguë du critère.

Figure 16 Sommaire des résultats à PLESSISVILLE



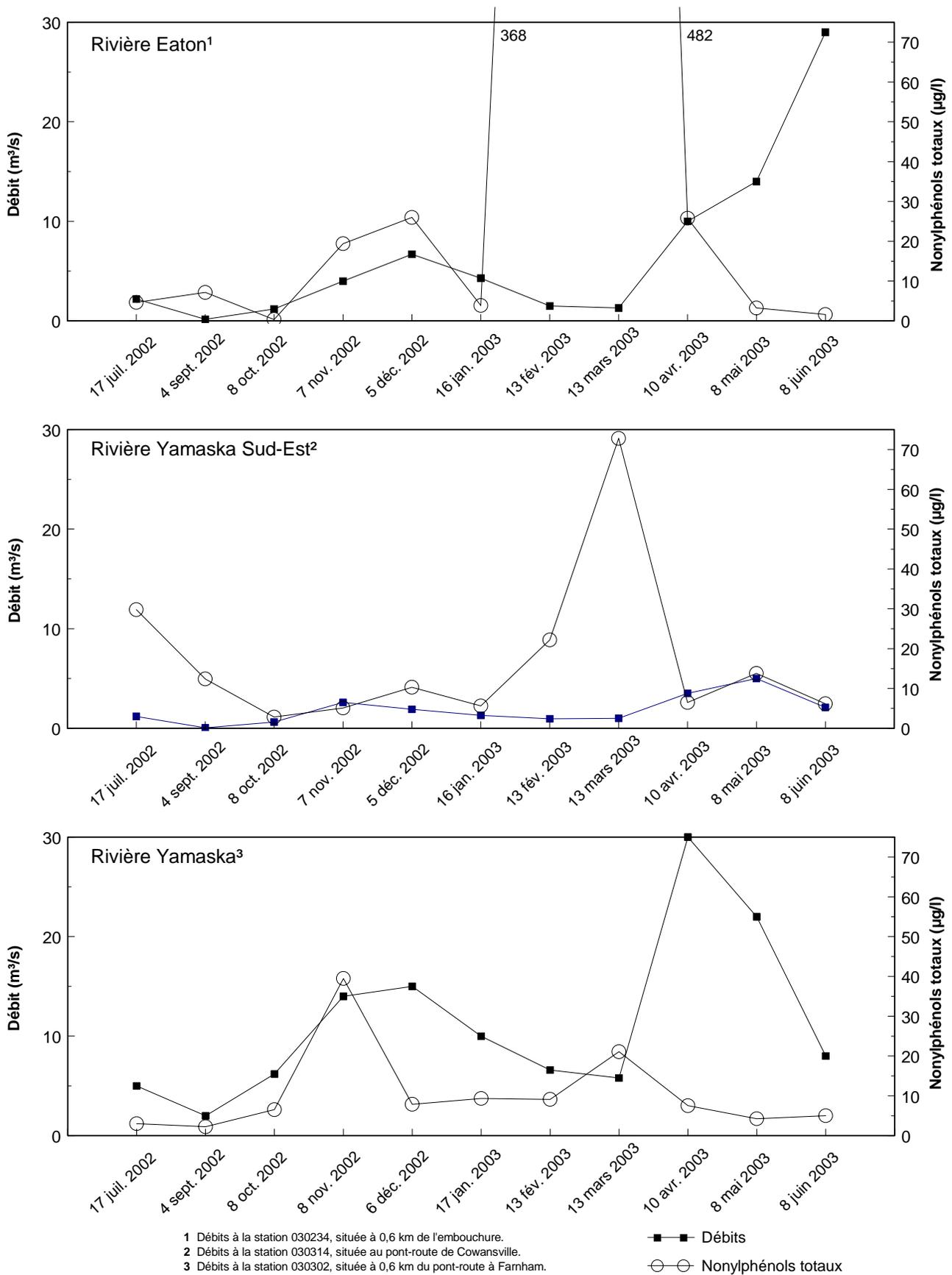
Concentrations de nonylphénols totaux

Statistique	Concentration (µg/l)	Mois
Maximum	33,2	Mars
Minimum	0,93	Juillet
Médiane	6,49	

Dépassements des critères pour la protection de la vie aquatique

Paramètre	Critère (µg/l) (chronique - aigu)	Nombre de dépassements	Mois
Équivalents NP	6 - 29	0 - 0	
NP1-17EO	12 - 280	2 - 0	Février et mars
NP1EC	4 - 100	0 - 0	

Figure 17 Concentration de nonylphénols totaux (NP1-17EO+NP1-2EC) et débits des rivières Eaton, Yamaska Sud-Est et Yamaska



La diminution de la dégradation des substances nonylphénoliques durant l'hiver se reflète également par des changements dans le type de substances que l'on y trouve. Le tableau 6 montre que dans les échantillons prélevés en été (juin, juillet et septembre), une part importante des substances nonylphénoliques est oxydée en carboxylates : la somme du NP1EC et du NP2EC représente environ 65 % des nonylphénols totaux et le NP2E représente à lui seul 47 %. Dans les échantillons d'hiver (janvier, février et mars), les proportions correspondantes sont de 19 % et 12 %. Ces différences entre l'été et l'hiver dans la proportion de substances nonylphénoliques sous forme de carboxylates et, plus particulièrement, de NP2EC, sont statistiquement significatives (test Student, $\alpha < 0,05$). Ces résultats confirment ceux d'autres études qui ont mis en évidence qu'en conditions aérobies, les nonylphénols éthoxylés sont oxydés en carboxylates au point où ces derniers deviennent les formes dominantes (Jonkers *et al.*, 2001; Environnement Canada et Santé Canada, 2001).

Le tableau 7 permet une certaine comparaison des résultats du présent suivi à ceux d'autres études, réalisées dans divers pays. Cette comparaison ne peut se faire qu'en termes très généraux, car les études répertoriées dans le tableau 7 n'avaient pas toutes les mêmes objectifs. Le présent suivi était orienté vers des sites de concentrations élevées, localisés en aval immédiat de sources actives de substances nonylphénoliques. Ce n'est pas nécessairement le cas pour toutes les études répertoriées au tableau 7.

La comparaison n'est faite que pour les substances communes à un nombre suffisant de suivis : le NP1EO, le NP2EO, le NP3EO, les NPEO totaux et les NPEC totaux. Le nonylphénol (NP) a également été mesuré dans un grand nombre d'études, mais les résultats obtenus pour cette substance dans le cadre du présent suivi ne sont pas suffisamment fiables pour qu'il soit judicieux de les comparer à ceux publiés jusqu'à maintenant.

Les concentrations maximales obtenues dans le présent suivi pour le NP1EO, le NP2EO, le NP3EO, les NPEO totaux et les NPEC totaux sont respectivement de 24, 23, 21, 447 et 36,6 $\mu\text{g/l}$. Sauf pour les NPEOs totaux, ces valeurs sont équivalentes aux plus élevés des maximums mesurés ailleurs, soit 20, 21, 14,9, 70 et 45 $\mu\text{g/l}$ (tableau 7). Cependant, certaines de ces dernières valeurs proviennent de suivis réalisés au début des années 1990, alors que selon Petrovic *et al.* (2003), les concentrations dans les cours d'eau européens ont grandement diminué au cours de la dernière décennie. Ces diminutions sont attribuées aux restrictions imposées à l'utilisation des surfactants à base d'alkylphénols dans les détergents domestiques et à leur élimination volontaire dans les détergents industriels. Petrovic *et al.* (2003) résume les résultats de suivis plus récents réalisés aux États-Unis, au Japon, en Allemagne et en Suisse : les concentrations individuelles rapportées pour le NP, le NP1EO et le NP2EO sont essentiellement inférieures à 1 $\mu\text{g/l}$.

Les données du tableau 7 indiquent donc que les concentrations maximales de NP1EO, NP2EO, NP3EO et NPECs mesurées aux stations aval, dans le cadre du présent suivi, sont aussi élevées que les maximums obtenus ailleurs. Les 365 et 482 $\mu\text{g/l}$ de NPEO totaux détectés en aval de Cookshire-Eaton en février et en mars 2003, ainsi que les 84, 137 et 118 $\mu\text{g/l}$ mesurés en aval d'Acton Vale de janvier à mars 2003 sont supérieurs à ce qui a été rapporté jusqu'à maintenant pour cet ensemble de substances. À Cookshire-Eaton, les concentrations élevées sont attribuables, du moins en partie, à la faible distance (50 m) entre la station d'échantillonnage et le point de rejet des eaux usées de la municipalité.

Tableau 6 Proportion des substances nonylphénoliques sous forme de NP1-2EC et de NP2EC durant les mois d'hiver et les mois d'été

Station	Mois	Proportion NP1-2EC (%)	Proportion NP2EC (%)
1V	Juin	100	100
2V	Juin	56	47
3V	Juin	55	18
4V	Juin	95	56
5V	Juin	82	77
6V	Juin	18	15
7V	Juin	66	43
1V	Juillet	0	0
2V	Juillet	77	59
3V	Juillet	86	57
4V	Juillet	80	50
5V	Juillet	46	41
6V	Juillet	63	37
7V	Juillet	80	57
1V	Septembre	48	42
2V	Septembre	65	60
3V	Septembre	61	36
4V	Septembre	60	45
5V	Septembre	17	14
6V	Septembre	74	51
7V	Septembre	79	63
Minimum		0	0
Médiane		65	47
Maximum		100	100
1V	Janvier	19	12
2V	Janvier	3,1	1,8
3V	Janvier	38	27
4V	Janvier	59	50
5V	Janvier	66	58
6V	Janvier	19	11
7V	Janvier	38	31
1V	Février	12	7,0
2V	Février	0,7	0,5
3V	Février	81	44
4V	Février	69	56
5V	Février	55	49
6V	Février	4,7	2,8
7V	Février	16	12
1V	Mars	2,5	1,2
2V	Mars	0,1	0,1
3V	Mars	50	13
4V	Mars	72	39
5V	Mars	29	25
6V	Mars	7,1	5,0
7V	Mars	8,4	6,0
Minimum		0,1	0,1
Médiane		19	12
Maximum		81	58

Tableau 7 Comparaison des concentrations de substances nonylphénoliques ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans le cadre de cette étude aux résultats publiés dans la documentation scientifique

Substance Endroit	Nombre d'échantillons	Concentrations					Référence
		Minimum	25 ^e centile	Médiane	75 ^e centile	Maximum	
<u>NP1EO</u>							
Québec 2002-2003 amonts	14	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1
Québec 2002-2003 avals	83	< 0,05	0,09	0,24	0,6	24	1
Québec 2000-2001	115	< 0,05	< 0,05	0,06	0,13	16	2
Canada	38	< LD		0,11		7,8	3
Suisse	181	< LD				0,35	3
Suisse	16	2		7,8		20	3
Suisse	12	2,06		2,4		2,74	3
États-Unis	22	0,06		0,145		0,33	3
États-Unis	30	< 0,06		0,09		0,6	3
Japon	24	0,04				0,81	3
Japon		0,04				0,42	4
<u>NP2EO</u>							
Québec 2002-2003 amonts	14	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1
Québec 2002-2003 avals	83	< 0,01	0,16	0,55	1,9	23	1
Québec 2000-2001	115	< 0,01	0,04	0,08	0,16	6,1	2
Canada	38	< LD		< LD		10	3
Suisse	181	< LD				2,55	3
Suisse	16	0,8		8,4		21	3
Suisse	12	1,09		1,8		2,51	3
États-Unis	22	0,04		0,176		0,4	3
États-Unis	30	< 0,07		0,1		1,2	3
Japon		0,04				0,52	4
<u>NP1EO + NP2EO</u>							
Royaume-Uni	69	< 0,6		< 0,6		32	3
<u>NP3EO</u>							
Québec 2002-2003 amonts	14	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	1
Québec 2002-2003 avals	83	< 0,02	0,09	0,29	1,00	21,0	1
Québec 2000-2001	115	< 0,02	0,02	0,07	0,13	1,8	2
États-Unis	22	0,03		0,153		0,33	3
États-Unis	30	< 1,6		2		14,9	3

Tableau 7 Comparaison des concentrations de substances nonylphénoliques ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans le cadre de cette étude aux résultats publiés dans la documentation scientifique (suite)

Substance	Nombre	Concentrations					Référence ¹	
		Endroit	échantillons	Minimum	25 ^e centile	Médiane		75 ^e centile
<u>NPEO totaux</u>								
Québec 2002-2003 amonts	14		< LD	< LD	< LD	0,16	0,48	1
Québec 2002-2003 avals	83		< LD	1,47	3,75	8,89	447	1
Québec 2000-2001	115		< LD	0,33	1,31	3,36	28,4	2
Canada	55		0,02				18	5
Suisse			0,5				3	4
États-Unis	14		< LD		6,97		17,8	3
Taiwan	5		2,8		21,3		25,7	3
Monde	7*		< 0,06				70	5
<u>NPEC totaux</u>								
Québec 2002-2003 amonts	14		< LD	< LD	< LD	< LD	0,58	1
Québec 2002-2003 avals	83		< LD	0,9	3,52	6,7	36,6	1
Québec 2000-2001	115		< LD	0,34	0,66	1,265	97	2
Canada	37		0,44				4,3	5
Monde	3*		< 0,1				45	5

Références : 1 : Cette étude.

2 : Berryman *et al.*, 2003 et 2004; résultats dans l'eau brute d'approvisionnement de stations de traitement d'eau potable.

3 : Ying *et al.*, 2002.

4 : Petrovic *et al.*, 2003.

5 : Servos *et al.*, 2002, cité dans Knepper *et al.*, 2003.

* Nombre d'études.

Il faut conclure de cet exercice sommaire de comparaison que les concentrations de nonylphénols sont élevées dans certains cours d'eau du Québec, en aval de municipalités où se trouvent des usines textiles. Cette situation est propre à certains sites et n'est certes pas généralisable à l'ensemble des cours d'eau québécois, comme le démontrent les basses concentrations mesurées aux stations amont.

Il importe aussi de signaler que des valeurs élevées de nonylphénols sont encore mesurées ailleurs dans le monde, lorsque l'échantillonnage est réalisé près des sources de ces substances. Par exemple, dans un article récent non répertorié dans le tableau 7, Corsi *et al.* (2003) rapportent 77 µg/l de NP dans un ruisseau recevant des eaux de ruissellement d'un aéroport aux États-Unis. De plus, dans leur revue, Knepper *et al.* (2003) font mention de concentrations de 11 à 2 600 µg/l de NP rapportées au Canada au début des années 1980.

Résultats détaillés site par site

Saint-Victor

Même si la distance entre la station d'échantillonnage et l'émissaire de la station municipale de traitement des eaux usées n'est que de 150 m, les concentrations de substances nonylphénoliques mesurées à Saint-Victor sont faibles. Elles ont varié entre 0,04 et 17 µg/l pour les nonylphénols totaux (figure 10). Seul l'échantillon du mois de mars, avec 16,6 µg/l de nonylphénols éthoxylés (NP1-17EO), a dépassé le seuil d'effets chroniques des critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique qui est de 12 µg/l pour cet ensemble de substances. La situation à cet endroit ne semble donc pas vraiment problématique pour les substances nonylphénoliques : il n'y a eu qu'un seul dépassement de critère, seul le seuil d'effets chroniques a été dépassé et le dépassement n'est pas d'une grande amplitude.

Ces concentrations relativement basses sont sans doute attribuables au remplacement partiel des nonylphénols éthoxylés par des surfactants d'autres catégories à l'usine Les Lainages Victor au début des années 2000. Des caractérisations réalisées à la demande du ministère de l'Environnement ont d'ailleurs démontré une nette diminution de la toxicité de l'effluent municipal après cette intervention.

Cookshire-Eaton

C'est dans la rivière Eaton, en aval de Cookshire-Eaton, que les concentrations de substances nonylphénoliques les plus élevées ont été enregistrées : jusqu'à 482 µg/l en mars pour la somme des NP1-17EO et des NP1-2EC. Les concentrations de février sont également très élevées, atteignant 365 µg/l (figure 11). Ces échantillons dépassent le seuil de toxicité aiguë des critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique, tant pour la somme des nonylphénols éthoxylés (NP1EO à NP17EO) que pour l'ensemble des données transformées en équivalents de nonylphénols. En équivalents de nonylphénols, les 118 µg/l du mois de mars sont quatre fois plus élevés que le seuil de toxicité aiguë de 29 µg/l. En plus de ces dépassements des seuils de toxicité aiguë en février et en mars, les concentrations de novembre, de décembre et d'avril dépassent les seuils d'effets chroniques, tant pour la somme des NPEO qu'en équivalents toxiques de NP.

Située à seulement 50 m en aval de l'émissaire de la station de traitement des eaux usées, la station d'échantillonnage de Cookshire-Eaton est peut-être dans ce qui pourrait être considéré comme la zone acceptable de mélange de l'effluent municipal dans la rivière Eaton. Dans ce contexte, les dépassements du seuil d'effets chroniques des critères de qualité de l'eau en novembre, en décembre et en avril pourraient être considérés comme acceptables. Par contre, même dans une zone de mélange, les dépassements des niveaux de toxicité aiguë des critères, enregistrés en février et en mars, demeurent inacceptables.

Avec de tels dépassements de critère, il y a tout lieu de croire que les concentrations de nonylphénols dans la rivière Eaton, en aval de Cookshire-Eaton, étaient suffisamment élevées pour avoir des impacts sur la vie aquatique. Selon toute vraisemblance, une part importante des nonylphénols détectés provenait de l'entreprise Cookshire Tex, dont les rejets constituaient 80 % de ceux de la municipalité de Cookshire-Eaton. Cette entreprise a cessé ses opérations en juillet 2004. Il y a donc tout lieu de croire que les concentrations de nonylphénols dans la rivière Eaton soient maintenant revenues à un niveau beaucoup moins élevé.

Les concentrations élevées de nonylphénols totaux à Cookshire-Eaton en février et en mars 2003 étaient dues à l'addition de concentrations élevées de plusieurs substances individuelles. Au cours de ces deux mois, les concentrations individuelles des NP2EO à NP17EO se situaient toutes entre 5,5 et 41 µg/l. Les concentrations de NP1EO, NP1EC et NP2EC étaient basses au cours de ces deux mois, alors qu'en été 2002, le NP2EC était la forme dominante.

Ces résultats s'expliquent sans doute par le fait que les stations de traitement d'eaux usées sont moins efficaces pour décomposer les nonylphénols durant l'hiver. Cette moindre efficacité se traduit par plus de substances nonylphénoliques qui ont encore leur longue chaîne éthoxylée, moins de molécules à courte chaîne et moins de molécules dont le groupe terminal alcool (-CH₂OH) est oxydé en carboxylate (-COOH).

Cowansville

Les concentrations de nonylphénols totaux dans la rivière Yamaska Sud-Est en aval de Cowansville ont varié entre 2,82 µg/l, mesuré en octobre 2002, et le maximum de 72,8 µg/l atteint en mars 2003 (figure 12). L'échantillon de mars est le seul à avoir dépassé le seuil d'effets chroniques des critères de qualité de l'eau pour les nonylphénols éthoxylés (NP1-17EO) et pour les nonylphénols totaux transformés en équivalents de nonylphénols.

Les résultats à Cowansville se caractérisent par une part importante de nonylphénols sous forme carboxylée : le NP1EC et le NP2EC sont dominants dans plusieurs échantillons. Il en résulte des dépassements du seuil d'effets chroniques du critère propre au NP1EC au cours des mois de juillet, de février et de mars. Outre ces dépassements de critères, les concentrations en aval de Cowansville se maintiennent à un niveau relativement élevé, avec une médiane annuelle à 10,3 µg/l. En plus de ces résultats, il faut rappeler les 106 µg/l mesurés plus bas sur la rivière Yamaska Sud-Est, à Brigham, en septembre 2000 (Berryman *et al.*, 2003). Les résultats pour la rivière Yamaska Sud-Est en aval de Cowansville sont donc préoccupants, même si en 2002-2003 on n'y a pas détecté des valeurs extrêmes comme à Cookshire et à Acton Vale.

Granby

Les concentrations de substances nonylphénoliques se maintiennent à un niveau relativement élevé dans la rivière Yamaska Nord en aval de Granby. Sauf celui de juillet, tous les échantillons mensuels sont près ou supérieurs à 10 µg/l de nonylphénols totaux et la médiane annuelle est de 20,8 µg/l (figure 13). Le niveau chronique du critère pour les nonylphénols éthoxylés (NP1-17EO) a été dépassé dans les échantillons de novembre, de février et de mars. En équivalents de nonylphénols, le sommet du mois de mars dépasse aussi le seuil d'effets chroniques de 6 µg/l de NP.

Comme ceux de Cowansville, les échantillons de Granby contiennent généralement beaucoup de NP2EC. Sauf dans l'échantillon de juillet, ce seul produit de dégradation constitue 25 % à 77 % des nonylphénols totaux. Les NP1EC et NP2EC sont deux substances apparentées et qui ont peut-être des toxicités analogues. Si le critère chronique de 4 µg/l pour le NP1EC s'appliquait également au NP2EC, les concentrations de ce produit auraient dépassé ce critère dans dix des onze échantillons mensuels prélevés en aval de Granby.

Les concentrations de NPEO devraient diminuer passablement dans la rivière Yamaska Nord au cours des prochaines années. Les établissements industriels de Granby sont soumis, comme toutes les entreprises canadiennes, à l'exigence fédérale d'une diminution de 97 % de l'utilisation des NPEO. Ils sont de plus visés par un programme particulier du MDDEP (MENV, 2002).

Farnham

À la hauteur de Farnham, les eaux des rivières Yamaska Sud-Est et Yamaska Nord, qui drainent respectivement Cowansville et Granby, sont diluées par celles de la rivière Yamaska elle-même, qui proviennent du lac Brome. Cette dilution explique probablement, du moins en partie, que les concentrations de substances nonylphénoliques à Farnham, avec une médiane annuelle de 7,54 µg/l et un maximum enregistré de 39,5 µg/l, soient moins élevées qu'en aval de Cowansville et Granby (figure 14).

Deux des onze échantillons prélevés à Farnham dépassent des critères de qualité de l'eau. Il y a d'abord le prélèvement de novembre, qui dépasse le niveau chronique du critère pour les nonylphénols éthoxylés (NP1-17EO) et celui en équivalents toxiques de NP. Le pic à 20 µg/l en mars comprend 6,89 µg/l de NP1EC, ce qui dépasse le seuil d'effets chroniques de 4 µg/l pour ce produit.

Acton Vale

Dans la rivière Le Renne en aval d'Acton Vale, les concentrations de substances nonylphénoliques sont très élevées durant l'hiver : les totaux en janvier, en février et en mars sont respectivement de 104, 144 et 127 µg/l (figure 15). Pour la somme des NP1-17EO, les concentrations sont de 7 à 11 fois plus élevées que le seuil d'effets chroniques des critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique (12 µg/l). Même si elle est plus basse, la concentration mesurée en avril dépasse également ce seuil. Au-dessus de 40 µg/l en équivalents de nonylphénol, les échantillons de février et de mars dépassent même le seuil d'effets aigus de 29 µg/l pour cette substance.

Par leur amplitude (jusqu'à 11 fois) et leur durée (quatre mois consécutifs) ces dépassements de critères indiquent un fort potentiel d'impact sur la vie aquatique dans la rivière Le Renne. Avec Cookshire-Eaton dans le cadre du présent suivi et la rivière Yamaska Sud-Est en septembre 2000, Acton Vale est le seul endroit où des concentrations de nonylphénols totaux supérieures à 100 µg/l ont été mesurées.

Les eaux usées prétraitées des deux usines de la Compagnie Beaulieu Canada comptent souvent pour plus de 55 % des eaux usées à la station de traitement d'Acton Vale. En vertu d'un engagement avec le MENV, la compagnie a entrepris un programme de remplacement de NPEO à ses deux usines. Il devrait en résulter une diminution des concentrations de ces substances dans la rivière Le Renne.

Comme à Cookshire, la hausse marquée des concentrations en hiver à Acton Vale est due à la présence dans les échantillons de grandes quantités de nonylphénols à courte comme à longue chaîne éthoxylée (NP1EO à NP17EO). Les formes carboxylées (NP1EC et NP2EC) participent peu à cette hausse. Ce sont les nonylphénols à courte chaîne éthoxylée (N1EO à NP8EO), avec leur facteur d'équivalence de 0,5 qui font monter substantiellement les concentrations traduites en équivalents de NP.

Plessisville

Les concentrations de nonylphénols totaux dans la rivière Bourbon en aval de Plessisville ont varié entre 0,93 µg/l dans l'échantillon de juillet et 33,2 µg/l dans celui de mars (figure 16). Les échantillons de février et de mars ont dépassé le seuil d'effets chroniques de 12 µg/l pour la somme des nonylphénols éthoxylés (NP1EO à NP17EO).

Comme le montre la figure 16, une part importante des substances nonylphénoliques détectées à Plessisville en février et en mars était des nonylphénols éthoxylés (NPEO). Toutefois, il y avait relativement peu de NPEO à courte chaîne éthoxylées dans ces échantillons, ce qui fait que les concentrations en équivalents de NP n'atteignent pas le critère chronique de 6 µg/l. Dans les échantillons d'été et d'automne, une part importante des substances nonylphénoliques était sous forme de NP2EC.

CONCLUSION ET DISCUSSION

Résultats environnementaux

Ce suivi démontre que les concentrations de nonylphénols éthoxylés sont trop élevées dans certains cours d'eau, en aval de municipalités où se trouvent des usines textiles. À certains des sites échantillonnés, les concentrations de nonylphénols éthoxylés dépassent fréquemment et de beaucoup les critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique, ce qui signifie qu'il pourrait y avoir des impacts sur l'écosystème aquatique. C'est principalement durant l'hiver que les concentrations de produits nonylphénoliques atteignent des niveaux préoccupants dans les cours d'eau. Cela est dû à une dégradation moins rapide et moins complète de ces substances dans les stations de traitement d'eaux usées durant la saison froide.

La situation était particulièrement problématique dans la rivière Eaton en aval de Cookshire-Eaton et dans la rivière Le Renne en aval d'Acton Vale. À ces deux endroits, les concentrations de nonylphénols éthoxylés étaient extrêmement élevées durant l'hiver 2003, dépassant les seuils de toxicité aiguë des critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique ainsi que les valeurs les plus élevées publiées jusqu'à maintenant dans la documentation scientifique. Les concentrations dans la rivière Eaton ont certainement diminué depuis la réalisation du suivi, car une entreprise de textiles qui opérait à Cookshire a fermé ses portes en juillet 2004. Il est probable qu'elles diminuent aussi dans la rivière LeRenne, à cause du programme de remplacement des NPEO entrepris par la Compagnie Beaulieu Canada.

Sans atteindre les valeurs extrêmes enregistrées à Cookshire-Eaton et à Acton Vale, les concentrations mesurées dans la rivière Yamaska Nord en aval de Granby et dans la Yamaska Sud-Est en aval de Cowansville sont également élevées. À ces deux endroits, trois des onze échantillons mensuels dépassaient les critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique (seuil d'effets chroniques). Les concentrations sont moins élevées aux autres sites échantillonnés (Farnham, Plessisville et Saint-Victor), mais on y relève tout de même quelques dépassements de critères.

Ce constat de concentrations élevées de nonylphénols éthoxylés ne doit pas être généralisé à l'ensemble des cours d'eau québécois, comme le démontrent les faibles concentrations mesurées aux stations amont dans le cadre du présent suivi. Ce constat ne doit pas non plus être généralisé à tous les endroits où se trouvent des entreprises de textiles, car plusieurs entreprises de ce secteur industriel n'utilisent pas de nonylphénols éthoxylés et plusieurs ne génèrent pas d'eaux de procédé. En fait, ce constat doit être considéré comme un portrait préassainissement qui dépeint les conditions prévalant avant la mise en place des mesures gouvernementales visant la réduction de l'emploi des surfactants à base de nonylphénols éthoxylés.

Ces mesures gouvernementales, décrites au début du rapport, visent notamment une diminution de 97 % de l'utilisation des NPEO d'ici à la fin de 2009. Les progrès réalisés à Saint-Victor au début des années 2000 et les efforts déployés présentement à Acton-Vale démontrent qu'il est possible de procéder plus rapidement lorsque les circonstances l'exigent. Ces initiatives permettent d'éviter que des cours d'eau soient exposés à des concentrations de nonylphénols éthoxylés dépassant le seuil de toxicité aiguë des critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique, et ce, à chaque hiver, jusqu'en décembre 2009.

Finally, it is important to signal that the nonylphenolic substances detected in the framework of the present study do not necessarily come from textile enterprises. It is found in NPEO in urban effluents and in the effluents of other industrial sectors. A city like Granby for example, with its population of 46 000 people and its 300 small and medium enterprises, certainly has sources of NPEO other than its textile enterprises.

Aspects méthodologiques

It should be recalled that the analyses carried out in the framework of this study did not include nonylphenol and octylphenol. These compounds, if they had been analyzed, would have led to an increase in the total concentrations expressed in equivalents of nonylphenol. It would have been no doubt the result of frequencies of exceedance of criteria even higher than those reported in this report.

According to Jonkers *et al.* (2001) and contrary to what is generally taken for granted, the biodegradation of nonylphenols ethoxylated does not begin with the reduction of the length of the ethoxylated chain, but rather with the oxidation of the end of it to form carboxylates (NPEC) with a long chain. It should therefore be, in the treatment plants of effluents and in the receiving water bodies, nonylphenols carboxylated with a longer chain than the NP1EC and NP2EC currently analyzed. As suggested by Jonkers *et al.* (2001), the environmental monitoring of the family of nonylphenols ethoxylated should include the carboxylated forms with a long chain. In addition, the addition of products based on octylphenols, which constitute 20% of non-ionic surfactants of the family of alkylphenols ethoxylated, would allow for a complete portrait of the presence of this class of surfactants in surface waters.

Due to the important part of nonylphenolic substances which are found in the form of carboxylated, notably in NP2EC, it would be desirable to re-examine the quality criteria of water concerning these derivatives. Two points deserve particular attention :

- the MDDEP does not have a criterion for NP2EC, although this product constitutes a significant part of the nonylphenolic substances present in the water courses;
- the positions of the MDDEP and the CCME concerning nonylphenols carboxylated are divergent. With its chronic effect threshold at 4 µg/l for NP1EC, the MDDEP considers this product as almost as active as the NP, whose corresponding criterion is 6 µg/l. On the other hand, with a toxic equivalence factor of 0,005 for NP1EC and NP2EC, the CCME considers these products as 200 times less toxic than the NP.

Finally, some analyses carried out on the particulate and dissolved phases, in the framework of this project, as well as the results of other studies (Sabik *et al.*, 2004) confirm the propensity of nonylphenols ethoxylated for the dissolved phase. In the framework of routine monitoring, when the water is not particularly loaded with suspended matter, it is not justified to double the analytical costs by the separate analysis of the dissolved and particulate phases.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BERRYMAN, D., F. HOUDE, C. DEBLOIS et M. O'SHEA, 2004. "Nonylphenolic compounds in drinking and surface waters downstream of treated textile and pulp and paper effluents: a survey and preliminary assessment of their potential effects on public health and aquatic life", *Chemosphere*, vol. 56, p. 247-255.

BERRYMAN, D., F. HOUDE, C. DEBLOIS et M. O'SHEA, 2003. *Suivi des nonylphénols éthoxylés dans l'eau brute et l'eau traitée de onze stations de traitement d'eau potable au Québec*, ministère de l'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement, Québec, Envirodoq n° ENV/2003/0001, 32 p.

CCME, 2001. *Canadian Water quality guidelines for the protection of aquatic life: nonylphenol and its ethoxylates*, dans *Canadian environmental quality guidelines*, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), Winnipeg, 8 p.

CORSI, S. R., D. H. ZITONEN, J. A. FIELD et D. A. CANCELLA, 2003. "Nonylphenol ethoxylates in aircraft deicers, antiicers and waters receiving airport runoff", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, p. 4031-4037.

ENVIRONNEMENT CANADA, 4 janvier 2005. « Stratégie de gestion du risque concernant le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés en vertu de la LCPE (1999) », dans le site *Environnement Canada sur la gestion des substances toxiques*, [En ligne]. <http://www.ec.gc.ca/toxics/docs/npe/FR/toc.cfm> (page consultée le 5 janvier 2005).

ENVIRONNEMENT CANADA, 2003. Projet d'avis obligeant l'élaboration et l'exécution de plans de prévention de la pollution à l'égard du nonylphénol (NP) et ses dérivés éthoxylés (NPE) utilisés dans les procédés de traitement au mouillé dans l'industrie textile et des effluents des usines de textile utilisent des procédés de traitement au mouillé (EUT), p. 1673-1716, dans *Gazette du Canada, Partie I*, vol. 137, n° 23, [http://www.ec.gc.ca/RegistreLCPE/documents/notices/g1-13723_n2.pdf].

ENVIRONNEMENT CANADA et SANTÉ CANADA, 2001. *Le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés*, Rapport d'évaluation, Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999), Liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport n° EN 40-215/57F, 105 p.

EPA, 21 octobre 2004. "Notice of Availability of Draft Aquatic Life Criteria Document for Nonylphenol and Request for Scientific Views", dans le site *U.S. Environmental Protection Agency*, [En ligne]. <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-WATER/2004/January/Day-05/w081.htm> (page consultée le 3 octobre 2004).

HOUDE, F., C. DEBLOIS et D. BERRYMAN, 2002. "Liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of alkylphenol polyethoxylates and alkylphenol carboxylic acids in surface water", *Journal of Chromatography A*, vol. 961, n° 2, p. 245-256.

JONKERS, N., T. P. KNEEPER et P. DE VOOGT, 2001. "Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography – electrospray tandem mass spectrometry", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, p. 335-340.

KNEEPER, T. P., M. PETROVIC et P. DE VOOGT, 2003. Occurrence of surfactants in surface waters and freshwater sediments – 1. Alkylphenol ethoxylates and their degradation products, (section 6.2), p. 675-693, dans Kneeper, T. P., D. Barceló et P. de Voogt (éd.), *Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment, Comprehensive analytical chemistry*, vol. 40, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

LACHAPELLE, C., 2004. Communication personnelle, Québec, ministère de l'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement.

MANN, A. H. et V. W. REID, 1971. "Biodegradation of synthetic detergents. Evaluation by community trials, Part 2: alcohol and alkylphenol ethoxylates", *J. of American Oil Chemistry*, vol. 17, p. 650-654.

MENV, 2003. *Traitement intérimaire des demandes d'autorisation et de certificats d'autorisation pour le secteur du textile – Processus d'analyse effluent textiles – Nouvelles usines et usines existantes en réseau*, ministère de l'Environnement (MENV), Québec, 61 p.

MENV, 2002. *Plan d'action Granby 2004-2005 – Un plan relatif aux pressions industrielles et urbaines associées aux rejets de substances toxiques à la rivière Yamaska*, ministère de l'Environnement, Direction régionale de la Montérégie, 6 p.

MENV, 2001. *Critères de qualité de l'eau de surface au Québec*, ministère de l'Environnement (MENV), Direction du suivi de l'état de l'environnement, Québec, 430 p., [http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.htm].

METCALFE, C., L. HOOVER et S. SANG, 1996. *Nonylphenol ethoxylates and their use in Canada*, World Wildlife Fund Canada Report, 33 p.

NATO/CCMS, 1998. *International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF), Method for Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds*, Brussel, North Atlantic Treaty Organization (NATO), rapport n° 176, 26 p.

PETROVIC, M., A. DIAZ, F. VENTURA et D. BARCELO, 2003. "Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxy nonylphenolic compounds and their halogenated derivatives during drinking water production", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, p. 4442-4448.

SABIK, H., C. GAGNON, F. HOUDE et C. DEBLOIS, 2004. "Distribution, Fate and Behaviour of Nonylphenol Ethoxylates and Degradation Products in the Dispersion Plume of a Major Municipal Wastewater Effluent", *Environmental Forensics*, vol. 5, p. 61-70.

SERVOS, M. R., 1999. "Review of The Aquatic Toxicity and Bioaccumulation of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates", *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 34, n° 1, p. 37-38.

STIFF, M. J., R. C. ROOTHAM, G. E. CULLEY, 1973. "The effects of temperature on the removal on non-ionic surfactants during small-scale activated-sludge sewage treatment – I. Comparison of alcohol ethoxylates with a branched-chain alkyl phenol ethoxylate", *Wat. Res. J.*, vol. 7, p. 1003-1010.

TARDIF, O., 12 juin 2003. « Utilisation de produits contenant du nonylphénol et ses dérivés éthoxylés dans l'industrie canadienne des pâtes et papiers en 2001 », dans le site *Environnement Canada, Bureau national de la prévention de la pollution*, [En ligne]. <http://www.ec.gc.ca/NOPP/docs/rpt/npeMills/FR/toc.cfm> (page consultée le 3 octobre 2004).

WHITE, R., S. JOBLING, S. A. HOARE, J. P. SUMPTER et M. G. PARKER, 1994. "Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic", *Endocrinology*, vol. 135, n° 1, p. 175-182.

YING, G., B. WILLIAMS et R. KOOKANA, 2002. "Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates – a review", *Environmental International*, vol. 28, p. 215-226.

Annexe 1 Contrôle de qualité

En plus des procédures suivies au laboratoire pour assurer la qualité des analyses, un contrôle de la qualité de l'échantillonnage a été réalisé par :

- l'inclusion de témoins et de duplicatas lors de certaines tournées d'échantillonnage;
- l'ajout d'analyses séparées pour les fractions dissoute et particulaire lors de la tournée d'échantillonnage de mai 2003.

Témoins

Les témoins sont des bouteilles identiques à celles utilisées pour l'échantillonnage et préparées de la même façon, mais elles sont remplies au laboratoire d'eau Nanopure et non d'eau d'une rivière. Quatre de ces témoins ont été décapsulés sur le terrain, à une des stations d'échantillonnage, durant le temps requis pour la prise d'un échantillon. L'endroit et la date où ces témoins ont été momentanément décapsulés sont indiqués au tableau 3 du rapport. Ces témoins permettent d'évaluer la contamination des échantillons attribuable à la verrerie, aux manipulations et à l'exposition à l'air, tant sur le terrain qu'au laboratoire. Un cinquième témoin n'a pas été décapsulé et représente seulement la contamination attribuable à la verrerie et aux manipulations en laboratoire. Cependant, tous ces témoins peuvent aussi être contaminés par l'eau Nanopure qui les constitue. Ces témoins sont donc imparfaits, en ce sens qu'ils ne diffèrent pas des échantillons réels que par l'eau des rivières.

Quatre des cinq témoins affichent des valeurs en deçà des limites de détection pour tous les produits analysés. Le cinquième témoin, décapsulé à la station de Farnham lors de la tournée de janvier, présente des traces de NP2EO (0,05 µg/l), de NP3EO (0,03 µg/l), de NP7EO (0,04 µg/l) et de NP1EC (0,02 µg/l), pour un total de 0,14 µg/l. Cette contamination est faible en comparaison des concentrations obtenues dans l'eau de rivière récoltée au même endroit lors de cette même tournée. De fait, l'échantillon de janvier à Farnham a été pris en duplicata et, dans les deux prélèvements, les 17 NPEO et les deux NPEC ont tous été détectés, pour un total de 9,34 µg/l dans un prélèvement et 9,24 µg/l dans l'autre.

Ces résultats dans les témoins démontrent que la contamination due aux contenants et aux procédures est nulle ou faible en comparaison des concentrations de substances nonylphénoliques dans les cours d'eau à l'étude.

Duplicata

Six échantillons d'eau ont été pris en duplicata, c'est-à-dire que deux bouteilles ont été prélevées successivement à partir du cours d'eau. Ces duplicatas permettent d'évaluer la variabilité des résultats due à deux facteurs : les variations à très court terme des concentrations de substances nonylphénoliques dans les cours d'eau et la reproductibilité de toute la procédure d'échantillonnage et d'analyse. Les résultats d'analyse pour ces six paires de duplicatas sont présentés au tableau A1.

Tableau A1 Résultats d'analyse des nonylphénols dans les duplicatas ($\mu\text{g/l}$)

Site - date Duplicata	Site 3V - 4 septembre 2002		Site 2V - 16 janvier 2003		Site 4V - 17 janvier 2003	
	1	2	1	2	1	2
NP1EO	1,70	2,90	< 0,05	< 0,05	0,09	0,09
NP2EO	1,30	1,70	0,28	0,23	0,71	0,70
NP3EO	0,40	0,48	0,14	0,12	0,46	0,47
NP4EO	0,20	0,23	0,19	0,15	0,34	0,34
NP5EO	0,13	0,14	0,23	0,17	0,22	0,22
NP6EO	0,13	0,13	0,28	0,21	0,19	0,18
NP7EO	0,14	0,15	0,31	0,24	0,26	0,23
NP8EO	0,16	0,17	0,38	0,27	0,27	0,26
NP9EO	0,16	0,17	0,35	0,26	0,27	0,21
NP10EO	0,14	0,16	0,33	0,25	0,26	0,23
NP11EO	0,12	0,13	0,30	0,20	0,20	0,16
NP12EO	0,10	0,11	0,27	0,19	0,19	0,15
NP13EO	0,07	0,08	0,23	0,18	0,17	0,14
NP14EO	0,05	0,06	0,19	0,14	0,10	0,10
NP15EO	0,03	0,04	0,12	0,08	0,05	0,04
NP16EO	0,02	0,02	0,10	0,08	0,05	0,05
NP17EO	< 0,01	< 0,01	0,05	0,05	0,03	0,02
NP1EC	3,10	3,30	0,05	0,04	0,78	0,76
NP2EC	4,50	5,50	0,07	0,06	4,70	4,89
Total	12,45	15,47	3,87	2,92	9,34	9,24
Différence ($\mu\text{g/l}$)		3,02		0,95		0,10
Différence relative (%)		21,6		28,0		1,08

Site - date Duplicata	Site 5V - 8 mai 2003		Site 1V - 3 juin 2003		Site 4V - 3 juin 2003	
	1	2	1	2	1	2
NP1EO	0,33	0,32	< 0,05	< 0,05	0,17	0,1
NP2EO	2,3	2,8	< 0,01	< 0,01	0,06	0,06
NP3EO	0,92	1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
NP4EO	0,74	0,74	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
NP5EO	0,44	0,34	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
NP6EO	0,29	0,17	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
NP7EO	0,29	0,15	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
NP8EO	0,28	0,15	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
NP9EO	0,25	0,13	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
NP10EO	0,22	0,11	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
NP11EO	0,17	0,1	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
NP12EO	0,12	0,07	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
NP13EO	0,08	0,05	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
NP14EO	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02
NP15EO	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
NP16EO	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
NP17EO	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
NP1EC	1,4	2,2	< 0,01	0,02	2	2
NP2EC	9,4	14	0,04	0,08	2,8	2,7
Total	17,27	22,33	0,04	0,10	5,03	4,88
Différence ($\mu\text{g/l}$)		5,06		0,06		0,15
Différence relative (%)		25,6		85,7		3,03

L'examen des résultats par paires du tableau A1 démontre que ces derniers sont cohérents. Lorsque le résultat pour une substance est sous la limite de détection dans un échantillon, il en est presque toujours de même dans l'autre échantillon de la même paire. À l'inverse, lorsqu'un résultat pour une substance est relativement élevé dans un duplicata, il est également élevé dans l'autre duplicata. Pour les totaux aussi les résultats des deux duplicatas d'une même paire ont des valeurs relativement similaires.

Les duplicatas de juin aux stations 1V et 4V et ceux de janvier à la station 4V ne diffèrent que par 0,15 µg/l ou moins pour la somme des 19 produits analysés. De plus, pour les substances individuelles, il y a peu de différences entre les résultats d'une même paire.

Les différences sont un peu plus importantes pour les duplicatas de septembre, de janvier et de mai (tableau A1). Pour ceux de septembre et de janvier, les différences de 21,6 % et 28 % sur les totaux sont dues au fait qu'un des échantillons présente des concentrations légèrement plus élevées que l'autre pour presque toutes les substances individuelles. Ces petites différences s'additionnent pour totaliser un écart de 3,02 µg/l dans le duplicata de septembre et 0,95 µg/l dans celui de janvier.

La situation est différente pour les duplicatas de mai. Dans ce cas, la différence de 5,06 µg/l sur le total est due en bonne partie à un écart de 4,6 µg/l pour le NP2EC.

Dans l'ensemble, ces résultats démontrent que les variations à très court terme des concentrations de nonylphénols en rivière, additionnées à celles induites par l'ensemble de la procédure d'échantillonnage et d'analyse, ne sont pas suffisantes pour masquer les importantes différences qui peuvent exister entre les stations et les périodes d'échantillonnage.

Fractions dissoute et particulaire

Au laboratoire, les échantillons prélevés dans le cadre de ce suivi séjournent un certain temps au réfrigérateur avant que soit pris l'aliquote destiné aux analyses. Les particules les plus lourdes ont donc un certain temps pour sédimenter au fond du bocal durant cette période d'attente. Les substances nonylphénoliques adhérentes à ces particules sont ainsi soustraites de l'analyse.

Pour vérifier si les substances nonylphénoliques soustraites de l'analyse par ce processus de sédimentation pouvait représenter une part importante de ce qui était dans les bouteilles, les échantillons de mai ont été pris en double et un échantillon de chaque station a été filtré (0,7 µm). Le filtrat et les particules retenues par le filtre ont été analysés séparément.

Les résultats de ces analyses sont présentés au tableau A2. Dans les huit échantillons analysés, la fraction particulaire (> 0,7 µm) ne comprend qu'entre 0,91 % et 3,9 % des nonylphénols totaux. Il faut en conclure que les échantillons prélevés dans l'ensemble du suivi, qui n'ont pas été analysés séparément pour les fractions dissoute et particulaire, fournissent un résultat suffisamment représentatif des concentrations totales de substances nonylphénoliques dans l'eau.

Tableau A2 Quantités de nonylphénols éthoxylés dans les fractions dissoute et particulaire des échantillons filtrés de la tournée d'échantillonnage du 3 mai 2003

Station Volume filtré (ml) Fraction ¹ Unité	1V 940		2V 930		3V 930		4V 810		5V 880		5VD ² 900		6V 860		7V 940	
	D (ng)	P (ng)	D (ng)	P (ng)	D (ng)	P (ng)	D (ng)	P (ng)								
NP1EO	122	6	502	20	3 906	550	405	47	431	50	351	30	249	26	150	8
NP2EO	113	3	2 232	120	1 302	120	284	47	1 408	300	2 250	170	413	44	188	10
NP3EO	65,8	ND	381	21	391	36	105	4	783	41	792	40	533	3	94	6,7
NP4EO	65,8	ND	140	2	130	ND	57	ND	554	ND	549	ND	559	0	141	6
NP5EO	84,6	ND	112	ND	83,7	ND	32	ND	255	ND	261	ND	542	0	94	0
NP6EO	75,2	ND	55,8	ND	74,4	ND	ND	ND	132	ND	117	ND	464	0	56,4	0
NP7EO	75,2	ND	37,2	ND	74,4	ND	ND	ND	106	ND	108	ND	447	0	47	0
NP8EO	75,2	ND	27,9	ND	65,1	ND	ND	ND	106	ND	99,0	ND	421	0	56,4	0
NP9EO	56,4	ND	ND	ND	65,1	ND	ND	ND	88,0	ND	81,0	ND	404	0	56,4	0
NP10EO	47,0	ND	ND	ND	55,8	ND	ND	ND	79,2	ND	72,0	ND	361	0	65,8	0
NP11EO	37,6	ND	ND	ND	37,2	ND	ND	ND	61,6	ND	63,0	ND	292	0	56,4	0
NP12EO	ND	ND	ND	ND	37,2	ND	ND	ND	44,0	ND	54,0	ND	224	0	47	0
NP13EO	ND	ND	ND	ND	27,9	ND	ND	ND	35,2	ND	36,0	ND	163	0	37,6	0
NP14EO	ND	26,4	ND	27,0	ND	112	0	28,2	0							
NP15EO	ND	17,6	ND	27,0	ND	68,8	0	18,8	0							
NP16EO	ND	17,6	ND	18,0	ND	43	0	18,8	0							
NP17EO	ND	ND	25,8	0	0	0										
Total NPEO	818	9	3 488	163	6 250	706	883	98	4 145	391	4 905	240	5 323	73	1 156	30,7
NP1EC	65,8	ND	130	ND	7 905	1,8	1 296	ND	2 288	0,6	2 610	1,3	249	0	395	0
NP2EC	94	ND	521	ND	3 069	ND	1 701	ND	12 232	ND	16 200	0,7	2 150	0	667	0
Total NPEC	160	ND	651	ND	10 974	1,8	2 997	ND	14 520	0,6	18 810	2,0	2 399	0	1 062	0
TOTAL NPEO+NPEC	978	9	4 139	163	17 224	708	3 880	98	18 665	392	23 715	242	7 723	73	2218	30,7
PART./TOTAL (%)	0,91		3,8		3,9		2,5		2,1		1,0		0,94		1,4	

¹ D : fraction dissoute, P : fraction particulaire.

² Duplicata.

Dans la fraction particulaire, seuls les nonylphénols à courte chaîne éthoxylée (NP1EO à NP4EO) ont été détectés (tableau A2). Cela n'est pas dû à un artefact analytique car, avec la même méthode d'analyse, on a retrouvé les 17 NPEOs dans la phase particulaire d'échantillons d'eaux usées de la ville de Montréal (Lachapelle, 2004). D'ailleurs, dans ces eaux usées chargées en matières solides, une plus grande part de substances nonylphénoliques se trouve dans la fraction particulaire.

Selon Sabik *et al.* (2004), l'effluent de la station de traitement des eaux usées de la ville de Montréal, qui contenait 16 à 28 mg/l de matières en suspension lors d'un échantillonnage réalisé en été 2002, se caractérisent par la présence de 24 % de NPEO1-17 sous forme particulaire et 76 % sous forme dissoute. Après rejet au Saint-Laurent, il y aurait mise en solution de la phase particulaire. À une station d'échantillonnage située 5 km en aval du point de rejet, dans une eau ne contenant plus que < 3 à 4 mg/l de matière en suspension, les NPEOs en phase particulaire ne constituent plus que 2,1 % du total. Ces résultats et ceux du tableau A2 portent à croire que dans le cadre de suivis environnementaux de routine, lorsque l'eau est relativement peu chargée en matières en suspension, il n'est pas vraiment judicieux de doubler les coûts analytiques pour mesurer les NPEOs dans la phase particulaire.