

**COMPARAISON DE DEUX MÉTHODES D'ANALYSE
POUR LA MESURE DU PHOSPHORE EN MILIEU AQUATIQUE**

Décembre 2006

*Développement durable,
Environnement
et Parcs*

Québec 

Dépôt légal – Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2006

ISBN-13 : 978-2-550-48684-8 (PDF)

ISBN-10 : 2-550-48684-6 (PDF)

© Gouvernement du Québec, 2006

ÉQUIPE DE RÉALISATION

Conception de l'étude et supervision de l'échantillonnage :	Sylvie Blais ¹
Traitement des données et rédaction du rapport :	David Berryman ¹ Sylvie Blais ¹
Échantillonnage :	Sylvie Blais ¹ Marlène Dallaire ² Yves Laporte ¹ Sylvie Legendre ¹ Guylaine Racette ² René Therreault ¹
Analyses au laboratoire :	Gilles Labbé ³ Danielle Thomassin ³
Mise en forme des données :	Mario Bérubé ¹ Yves Laporte ¹
Conseils pour le traitement des données :	Serge Hébert ¹
Révision scientifique :	Martine Gélinau ¹ François Houde ³ Marc Simoneau ¹
Cartographie :	Serge Poirier ¹
Mise en pages :	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 du centre de contrôle environnemental de l'Abitibi-Témiscamingue et du Nord-du-Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, 180, boulevard Rideau, 1^{er} étage, Rouyn-Noranda (Québec) J9X 1N9.

³ Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, 2700, rue Einstein, bureau E-2-220, Québec (Québec) G1P 3W8.

COMPARAISON DE DEUX MÉTHODES D'ANALYSE POUR LA MESURE DU PHOSPHORE EN MILIEU AQUATIQUE

Référence : BERRYMAN, D. et S. BLAIS, 2006. *Comparaison de deux méthodes d'analyse pour la mesure du phosphore en milieu aquatique*, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ISBN-13 : 978-2-550-48684-8 (PDF), ISBN-10 : 2-550-48684-6 (PDF), 25 p. et 4 ann.

Mots clés : phosphore, phosphore en traces, méthodes d'analyse du phosphore, limites de détection, justesse, précision, bruit de fond, concentrations naturelles, régions naturelles, cours d'eau, rivières, Québec.

RÉSUMÉ

Deux méthodes d'analyse ont été comparées pour la détermination des concentrations de phosphore dans des cours d'eau relativement peu chargés de cet élément nutritif. Une de ces méthodes, dite « usuelle », comprend l'analyse séparée des phases dissoute et particulaire de phosphore. Elle a une limite de détection de 10 µg/l pour le phosphore dissous et de 1 µg/l pour le phosphore particulaire. L'autre méthode, dite « en traces », est une adaptation de la méthode au persulfate utilisée par plusieurs organismes gouvernementaux. Elle mesure le phosphore total (dissous et particulaire) avec une limite de détection de 2 µg/l. La comparaison des deux méthodes démontre les avantages de la méthode en traces.

Pour les cours d'eau ayant de faibles concentrations de phosphore (environ 10 µg/l et moins de phosphore total), la méthode usuelle mène à une surestimation des concentrations lorsque l'on remplace les valeurs inférieures à la limite de détection par la moitié de cette limite. Dans la très grande majorité des échantillons, les concentrations de phosphore dissous sont inférieures à la limite de détection de 10 µg/l et sont par conséquent remplacées par 5 µg/l. Ceci impose un plancher artificiel de 5 µg/l aux concentrations de phosphore. Or, les résultats de l'analyse en traces démontrent que de nombreux échantillons ont en réalité des concentrations inférieures à ce seuil.

À l'inverse, pour les échantillons de concentrations plus élevées (environ 10 µg/l et plus de phosphore total), la méthode usuelle a tendance à sous-estimer les concentrations par rapport à la méthode en traces. Cette sous-estimation est attribuée, du moins en partie, à une digestion moins agressive des différentes formes de phosphore présentes dans l'eau. Pour l'ensemble des échantillons qui présentaient des concentrations de phosphore total supérieures à environ 10 µg/l, la médiane des résultats obtenus par la méthode usuelle est de 17 % inférieure à celle de la méthode en traces. Pour les échantillons d'un cours d'eau de l'Abitibi où les concentrations sont plus élevées, l'écart était de 31 %. Pour des échantillons de la rivière Boyer, analysés dans le cadre d'un autre projet et où les concentrations de phosphore total étaient de 20 à 2 800 µg/l, la sous-estimation était également de 17 %.

En plus de présenter des différences dans l'estimation des concentrations, les méthodes comparées diffèrent en précision. La méthode usuelle a l'inconvénient de générer plus de résultats entre ses limites de détection et de quantification, c'est-à-dire dans une gamme de concentrations où la mesure est moins précise.

Les résultats indiquent que le bruit de fond des cours d'eau du Bouclier canadien et des Appalaches serait d'environ 7 µg/l de phosphore total, plutôt que les 11 µg/l actuellement utilisés pour le calcul d'objectifs environnementaux de rejet. Ces résultats et ceux obtenus en Abitibi mettent en évidence la nécessité de mieux caractériser les bruits de fond en phosphore des différentes régions naturelles du Québec, à l'aide de la méthode d'analyse en traces. Une telle caractérisation permettrait de baser les objectifs environnementaux de rejet sur des estimations des concentrations naturelles qui seraient plus justes et plus précises sur le plan géographique.

TABLE DES MATIÈRES

Équipe de réalisation	iii
Résumé	iv
Table des matières	vi
Liste des tableaux	vi
Liste des figures	vii
Liste des annexes	vii
INTRODUCTION ET OBJECTIF DU PROJET	1
MATÉRIEL ET MÉTHODES	3
Échantillonnage des cours d'eau	3
Analyses au laboratoire et traitement des données	6
RÉSULTATS	7
Contrôle de qualité	7
Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse	7
Transformation des résultats obtenus par la méthode usuelle en équivalents de phosphore en traces	15
Concentrations de phosphore par région naturelle selon les deux méthodes d'analyse	19
CONCLUSION ET DISCUSSION	22
RÉFÉRENCES	24

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Stations d'échantillonnage	4
Tableau 2	Résultats d'analyse en ordre croissant de concentrations de phosphore total selon la méthode en traces	10
Tableau 3	Comparaison des concentrations de phosphore total mesurées par les deux méthodes d'analyse pour deux classes de concentrations	14
Tableau 4	Résultats d'analyse pour les échantillons présentant des concentrations inférieures aux limites de quantification pour l'analyse du phosphore total selon la méthode en traces et pour le phosphore particulaire selon la méthode usuelle	16
Tableau 5	Corrélation et régression linéaire entre les concentrations de phosphore total mesurées par la méthode usuelle (Pu) et la méthode en traces (Pt)	17

Tableau 6	Concentrations de phosphore total en traces mesurées en rivière et estimées par régression en fonction des concentrations mesurées par la méthode usuelle	18
Tableau 7	Concentrations de phosphore total ($\mu\text{g/l}$) par région naturelle et par cours d'eau selon les deux méthodes d'analyse	20

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Localisation des stations d'échantillonnage.....	5
Figure 2	Concentrations de phosphore total mesurées dans six cours d'eau du Bouclier canadien par la méthode usuelle et la méthode en traces de juin 2001 à juin 2002	8
Figure 3	Concentrations de phosphore total mesurées dans trois cours d'eau des Appalaches (A) et deux cours d'eau des basses-terres de l'Abitibi et de la baie James (B) de juin 2001 à mai 2002	9
Figure 4	Régression entre les concentrations de phosphore total selon la méthode en traces et la différence de résultats entre les deux méthodes d'analyse	13

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1	Résultats de l'analyse des échantillons de 2001-2002	
Annexe 2	Résultats de l'analyse des échantillons de 2000	
Annexe 3	Contrôle de qualité	
Annexe 4	Corrélation entre l'écart de résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse et les concentrations de phosphore pour les échantillons ayant plus de $11,5 \mu\text{g/l}$ de phosphore total selon la méthode en traces	

INTRODUCTION ET OBJECTIF DU PROJET

Le phosphore et l'azote sont des éléments nutritifs nécessaires à la croissance des végétaux. En milieu aquatique, ces éléments contribuent à la croissance du phytoplancton, des algues et des plantes qui sont à la base de la chaîne alimentaire.

Plusieurs processus naturels amènent des éléments nutritifs dans les milieux aquatiques : l'érosion des roches et des sols, la déliquescence automnale des végétaux terrestres, la fixation de l'azote atmosphérique, etc. À ces apports naturels s'ajoutent ceux d'origine humaine, comme les rejets d'eaux usées urbaines, les rejets industriels et le lessivage des terres agricoles. Lorsque la somme de ces apports dépasse la capacité d'assimilation du plan d'eau, on assiste à l'eutrophisation du milieu aquatique.

L'eutrophisation d'un plan d'eau se manifeste d'abord par une prolifération du phytoplancton, des algues ou des plantes aquatiques. Cette surabondance de végétaux peut avoir des répercussions sur d'autres composantes du milieu et sur les usages qu'on en fait : diminution de la concentration d'oxygène dissous dans l'eau, incidence accrue de mortalités de poissons, disparition d'espèces de poissons considérées comme souhaitables (salmonidés) au profit d'espèces moins appréciées (barbottes, carpes, etc.), diminution des qualités esthétiques des plans d'eau, prolifération soudaine d'algues toxiques (cyanobactéries), envahissement des aires de baignade par des plantes aquatiques, problèmes de goût et d'odeurs lors du traitement de l'eau potable, etc.

En milieu naturel d'eau douce, sous les latitudes tempérées, c'est généralement le phosphore qui est l'élément clé de l'eutrophisation. Cet élément nutritif est présent en faibles concentrations dans l'eau et est habituellement le facteur limitant la production végétale. Très souvent, un ajout de phosphore dans le milieu aquatique augmentera la production végétale et le risque d'eutrophisation, alors qu'un ajout d'azote restera sans effet, la production étant limitée par le manque de phosphore.

Pour éviter l'eutrophisation des milieux aquatiques, il est donc impératif d'y limiter les rejets de phosphore. Ainsi, avant d'autoriser un rejet d'eaux usées dans un plan d'eau, le ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) s'assure, entre autres choses, que la quantité de phosphore dans le rejet, une fois additionnée à celle déjà présente dans le cours d'eau, demeure en deçà des critères permettant d'éviter l'eutrophisation. Si les quantités totales de phosphore prévues sont trop élevées, le rejet ne devrait pas être autorisé ou sa charge en phosphore devrait être réduite par un traitement approprié.

Pour calculer la quantité de phosphore admissible dans un rejet, c'est-à-dire pour établir un « objectif environnemental de rejet (OER) », le MDDEP doit tenir compte de la quantité de phosphore déjà présente dans les plans d'eau. Il lui faut notamment connaître les concentrations naturelles de phosphore dans les plans d'eau des différentes régions naturelles du Québec.

Le MDDEP, par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ), dispose de quelques méthodes pour mesurer le phosphore en milieu aquatique. La méthode qu'il utilise le plus couramment, notamment dans le cadre du Réseau-rivières, consiste à filtrer l'échantillon d'eau sur un filtre de porosité de 1,2 µm, puis à analyser séparément les phases dissoute (le liquide passant à travers le filtre) et particulaire (les solides retenus). Le phosphore

total est obtenu par la somme des résultats des deux analyses. Ces deux analyses sont utilisées depuis longtemps et sont décrites dans des protocoles spécifiques (MENVIQ, 1987a et b). Elles constituent ensemble ce qui est appelé la méthode usuelle dans le présent rapport. La limite de détection pour le phosphore dissous est de 10 µg/l et celle pour le phosphore particulaire est de 1 µg/l.

Une autre méthode fournit une mesure du phosphore total, sans filtration et analyses séparées des phases dissoute et particulaire. Cette méthode dite « au persulfate » est utilisée couramment par d'autres agences gouvernementales et tend à s'imposer comme standard. Au cours des dernières années, le CEAEQ a amélioré cette méthode pour en abaisser la limite de détection à 2 µg/l. À cause de cette basse limite de détection, la méthode au persulfate modifiée est appelée « méthode en traces » (CEAEQ, 2005).

La possibilité de mesurer de faibles concentrations de phosphore en milieu aquatique est venue à point nommé car, dans les lacs et cours d'eau relativement peu affectés par les activités humaines, les concentrations de phosphore sont souvent inférieures ou près des limites de détection de la méthode usuelle. Or, il est reconnu que près de leurs limites de détection, les méthodes d'analyse sont moins précises; les résultats qu'elles produisent sont moins fiables (CEAEQ, 2002).

Il importe d'avoir des données fiables sur les concentrations de phosphore en milieu aquatique, car il s'agit d'un paramètre structurant de nombreux projets d'assainissement d'eaux usées. Une surestimation des concentrations de phosphore dans un plan d'eau peut mener à des exigences de traitement trop sévères pour un rejet qui y serait destiné et, en conséquence, à des coûts de traitement inutiles. À l'inverse, une sous-estimation des concentrations dans le plan d'eau autoriserait une plus grande quantité de phosphore dans le rejet, ce qui pourrait mener à l'eutrophisation du milieu.

L'objectif principal du projet était de vérifier si la méthode en traces est un outil plus adéquat que la méthode usuelle pour mesurer le phosphore dans des cours d'eau où ce nutriment est en concentrations relativement basses. Le projet visait également à documenter, avec une limite de détection plus basse que par le passé, les niveaux de fond en phosphore de trois grandes régions naturelles du Québec : le Bouclier canadien, les Appalaches et les basses-terres de l'Abitibi et de la baie James.

Le phosphore se trouve sous différentes formes en milieu aquatique : l'orthophosphate (l'ion PO_4^{3-}), les polyphosphates (plusieurs ions PO_4^{3-} liés entre eux) et le phosphore lié à la matière organique. Selon ces formes chimiques et les conditions du milieu, le phosphore peut se trouver dans l'eau en phase dissoute ou en phase particulaire (CEAEQ, 2005). C'est surtout le phosphore inorganique dissous (PO_4^{3-}) qui est assimilable par les végétaux et qui est directement impliqué dans l'eutrophisation des plans d'eau. Cependant, dans le milieu aquatique, les polyphosphates et la matière organique peuvent être oxydés, le phosphore qu'ils contiennent peut être rendu disponible sous forme d'orthophosphates et aussi contribuer à l'eutrophisation. Pour cette raison, c'est le phosphore total, c'est-à-dire la somme des différentes formes de phosphore, que l'on vise par les efforts d'assainissement. Le plus souvent, c'est également le phosphore total que visent les suivis de la qualité de l'eau (EPA, 2000) et les critères de qualité de l'eau relatifs à ce nutriment (MDDEP, 2006).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Échantillonnage des cours d'eau

Onze cours d'eau ont été échantillonnés dans des secteurs relativement peu affectés par les activités humaines. Le tableau 1 présente la liste des stations d'échantillonnage, et la figure 1 leur localisation. Trois stations étaient situées dans les Appalaches, deux dans les basses-terres de l'Abitibi et de la baie James et les six autres étaient localisées dans le Bouclier canadien.

Les stations sur les rivières Gatineau, L'Assomption, Malbaie, au Saumon et Kinojévis étaient en milieu forestier et il y avait relativement peu d'activités humaines en amont. Celles sur les rivières Petite Nation, des Envies, Jacques-Cartier, Yamaska Sud-Est, Etchemin et Harricana étaient exposées à une certaine activité humaine : villégiature, agriculture non intensive et exploitation minière, selon le cas. Aucune station n'était sous l'influence d'agglomérations urbaines d'importance, de rejets industriels majeurs ou d'agriculture intensive.

Les stations ont été échantillonnées mensuellement durant un an, soit de juin 2001 à mai ou juin 2002, sauf pour les trois stations des Appalaches, qui n'ont pas été échantillonnées en juin 2001. Les dates d'échantillonnage des différentes stations sont présentées à même les résultats d'analyse, à l'annexe 1.

L'échantillonnage de 2001-2002 avait été précédé d'une campagne de moindre envergure en 2000. Six cours d'eau avaient été échantillonnés à trois reprises, entre le 4 juillet et le 28 septembre 2000. Les résultats de ce premier suivi sont présentés à l'annexe 2. Ils ne sont pas intégrés aux résultats de la présente étude, parce que les blancs présentent une contamination importante. En effet, trois des sept blancs de la méthode en traces réalisés en 2000 ont des concentrations de 7 ou 12 µg/l de phosphore total (annexe 2), soit des concentrations équivalentes à celles mesurées en rivière. En 2001-2002, seulement 2 des 33 blancs ont été positifs et les concentrations détectées (2,7 et 2,6 µg/l) se détachent à peine de la limite de détection de 2 µg/l (annexe 3).

L'échantillonnage a généralement été effectué à partir d'un pont. Deux bouteilles neuves de 500 ml en polyéthylène étaient attachées à un porte-bouteille lesté et elles étaient descendues ensemble dans la rivière, à l'aide d'une corde. Les bouteilles étaient rincées avec de l'eau de la rivière avant la prise des échantillons intégrés de la colonne d'eau. Une des deux bouteilles, destinée à l'analyse du phosphore en traces, était préalablement décontaminée selon la procédure propre à cette analyse (CEAEQ, 2005). Environ 100 ml du contenu de la bouteille pour l'analyse en traces étaient ensuite transvasés dans une bouteille de verre de 125 ml, décontaminée elle aussi pour l'analyse en traces et contenant un agent de conservation. Cette bouteille ainsi que celle de 500 ml pour l'analyse selon méthode usuelle étaient conservées au froid (4 °C) dans une glacière jusqu'à leur analyse au laboratoire, au maximum 48 heures après le prélèvement.

Pendant l'échantillonnage, les préleveurs portaient des gants de polyéthylène pour diminuer les risques de contaminer les échantillons par les manipulations. De plus, toutes les bouteilles, avant comme après l'échantillonnage, étaient placées dans des sacs de polyéthylène.

Tableau 1 Stations d'échantillonnage

Région naturelle Cours d'eau	Lieux d'échantillonnage	N° BQMA	Carte 1/50 000	Coordonnées	
				UTM est	UTM nord
Bouclier canadien					
Gatineau	En aval du pont-route 117 à Grand-Remous, sur la rive droite	04080223	31 J 12	429750	5163050
Petite Nation	Pont de la décharge du lac Simon à Lac-Simon	04040039	31 G 14	493000	5083050
L'Assomption	Pont couvert à 4,2 km au nord de Saint-Côme	05220017	31 I 05	592750	5126750
Des Envies	Pont à la décharge du lac Traverse près de Sainte-Thècle	05030113	31 I 15	687750	5190000
Jacques-Cartier	Pont reliant les rues Jacques-Cartier Nord et Jacques-Cartier Sud à Tewkesbury ¹	05080004	21 M 03	315900	5215050
Malbaie	Pont à 3 km en amont de Clermont ¹	05150116	21 M 09	406200	5284600
Appalaches					
Yamaska Sud-Est	Pont-route 139 à Brome-Ouest ²	03030041	31 H 02	683700	5005100
Au Saumon	Pont-route de Fontainebleau ¹	03020042	21 E 11	312800	5061300
Etchemin	Pont-route au sud-est de Saint-Luc ¹	02330010	21 L 08	388500	5149050
Basses-terres de l'Abitibi et de la baie James					
Harricana	Pont-route 111 au sud-ouest de Saint-Edmond	08010004	32 C 04	287200	5341400
Kinojévis	Pont-route 395 au nord de Preissac	04300419	32 D 08	695000	5370050

¹ À un maximum de 300 m en aval du pont lorsque la rivière était gelée.

² À un maximum de 300 m en amont du pont lorsque la rivière était gelée.

En hiver, lorsqu'il y avait présence de glace, l'échantillonnage était effectué à partir de la surface gelée. La glace était percée à l'aide d'une tarière ou d'un autre instrument et les bouteilles étaient plongées contre le courant sous la surface de l'eau. Pour des raisons de sécurité, l'échantillonnage sur la glace ne pouvait pas toujours être réalisé exactement au même endroit que l'échantillonnage d'été. Pour une même station d'échantillonnage, la distance maximale entre les points d'échantillonnage d'été et d'hiver a été de 300 m.

Analyses au laboratoire et traitement des données

Les échantillons destinés à l'analyse par la méthode usuelle sont d'abord filtrés sur un tamis d'une maille de 1,2 μm . Le filtrat fait ensuite l'objet d'une digestion par ultraviolet en milieu acide, afin de transformer les polyphosphates et le phosphore organique en orthophosphates. Les anions orthophosphates ainsi formés sont mis à réagir avec le molybdate d'ammonium, pour former de l'acide phosphomolybdique, puis du bleu de molybdène, dont l'absorbance est mesurée par un colorimètre de marque Technicon modèle II (MENVIQ, 1987a). Les limites de détection et de quantification de cette méthode sont respectivement de 10 et 30 $\mu\text{g/l}$.

Pour l'analyse de la phase particulaire, le filtre et les particules qu'il a retenues sont calcinés dans un four à 550 $^{\circ}\text{C}$. Les cendres sont ensuite dissoutes en solution acide, ce qui transforme les différents phosphates en orthophosphates. Ces derniers sont ensuite dosés de la même façon que la fraction dissoute, avec une limite de détection de 1 $\mu\text{g/l}$ et une limite de quantification de 3 $\mu\text{g/l}$ (MENVIQ, 1987b).

Pour la méthode au persulfate, le phosphore organique et le phosphore inorganique sont transformés à chaud (121 $^{\circ}\text{C}$) et sous pression en orthophosphates, à l'aide de persulfate de potassium et d'acide sulfurique. Comme dans les méthodes décrites précédemment, les orthophosphates sont ensuite dérivés en acide phosphomolybdique, puis en bleu de molybdène, pour être dosés par colorimétrie. Cependant, le travail est réalisé avec d'autres appareils, dont un colorimètre de marque Bran+Lubbe (Alfa-Laval). La méthode au persulfate a été adaptée pour la mesure du phosphore total à l'état de traces, avec une limite de détection de 2 $\mu\text{g/l}$ et une limite de quantification de 4 $\mu\text{g/l}$ (CEAEQ, 2005).

Pour le traitement des données, les valeurs sous la limite de détection des méthodes d'analyse ont été remplacées par la moitié de cette limite. Le remplacement de ces valeurs par zéro ne serait pas justifié, car le phosphore est un élément naturellement présent dans les eaux de surface; il est virtuellement impossible qu'il en soit totalement absent.

La mise en graphique et les opérations de base sur les données ont été faites avec le logiciel Excel de Microsoft. La comparaison statistique des résultats obtenus avec les deux méthodes d'analyse ainsi que les corrélations et les régressions linéaires ont été réalisées à l'aide du logiciel SigmaStat 3.1 de Systat Software inc.

RÉSULTATS

Les résultats de l'analyse des 128 paires d'échantillons sont présentés à l'annexe 1 et illustrés dans les figures 2 et 3. On constate à l'examen de ces figures que, sauf pour les deux cours d'eau de l'Abitibi (Harricana et Kinojévis), la plupart des résultats se situent entre les limites de détection et 10 µg/l. Les concentrations sont plus élevées dans les deux cours d'eau abitibiens, se situant principalement entre 10 et 25 µg/l. Ces résultats sont discutés plus loin, en fonction des grandes régions naturelles du Québec.

Les échantillons d'avril sur la rivière Gatineau, septembre sur les rivières L'Assomption et des Envies, avril et juin sur la rivière Jacques-Cartier, août, avril et mai sur la rivière Malbaie et février sur la rivière Yamaska Sud-Est avaient des teneurs en phosphore nettement plus élevées que la plage usuelle des concentrations à ces stations. Un examen des notes de terrain démontre que la plupart de ces échantillons ont été pris lors de crues printanières ou en conditions de débits élevés attribuables à la pluie. Il est reconnu que ces conditions hydrologiques entraînent le lessivage des sols et une augmentation de la concentration de phosphore particulaire dans les cours d'eau (Wetzel, 1975; Clark *et al.*, 1985).

Contrôle de qualité

Le projet comprenait 12 duplicatas et 34 blancs à titre de contrôle de qualité. Ce dernier fait l'objet de l'annexe 3 et aboutit aux conclusions suivantes :

- Les échantillons sont peu ou pas contaminés par les procédures d'échantillonnage et d'analyse. En effet, dans 31 des 33 blancs de l'analyse en traces, la concentration de phosphore total est inférieure à la limite de détection de 2 µg/l et les deux blancs testés positifs présentent une contamination très faible. La contamination est un peu plus fréquente (5 sur 14) dans les blancs de l'analyse usuelle, mais elle demeure faible : 2 µg/l ou moins pour la fraction particulaire. Pour la fraction dissoute, aucun blanc ne présentait des concentrations supérieures à la limite de détection de 10 µg/l.
- Même si, tel qu'il est expliqué plus loin, les deux méthodes d'analyse produisent des résultats différents, elles sont en elles-mêmes cohérentes et reproductibles. L'analyse en duplicata d'un échantillon par une même méthode produit des résultats qui diffèrent, dans la grande majorité des cas, par moins de 1 µg/l.

Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse

À cause de difficultés analytiques, un certain nombre d'échantillons n'ont pas été analysés par l'une ou l'autre des deux méthodes d'analyse. Le tableau 2 présente les résultats pour les 113 paires d'échantillons pour lesquels les résultats par les deux méthodes sont disponibles. Dans ce tableau, les échantillons sont listés en ordre croissant de concentration de phosphore, selon le résultat obtenu par la méthode en traces (avant-dernière colonne du tableau).

On constate à l'examen du tableau 2 que, pour les faibles concentrations de phosphore, la méthode usuelle génère des valeurs presque systématiquement plus élevées que la méthode en

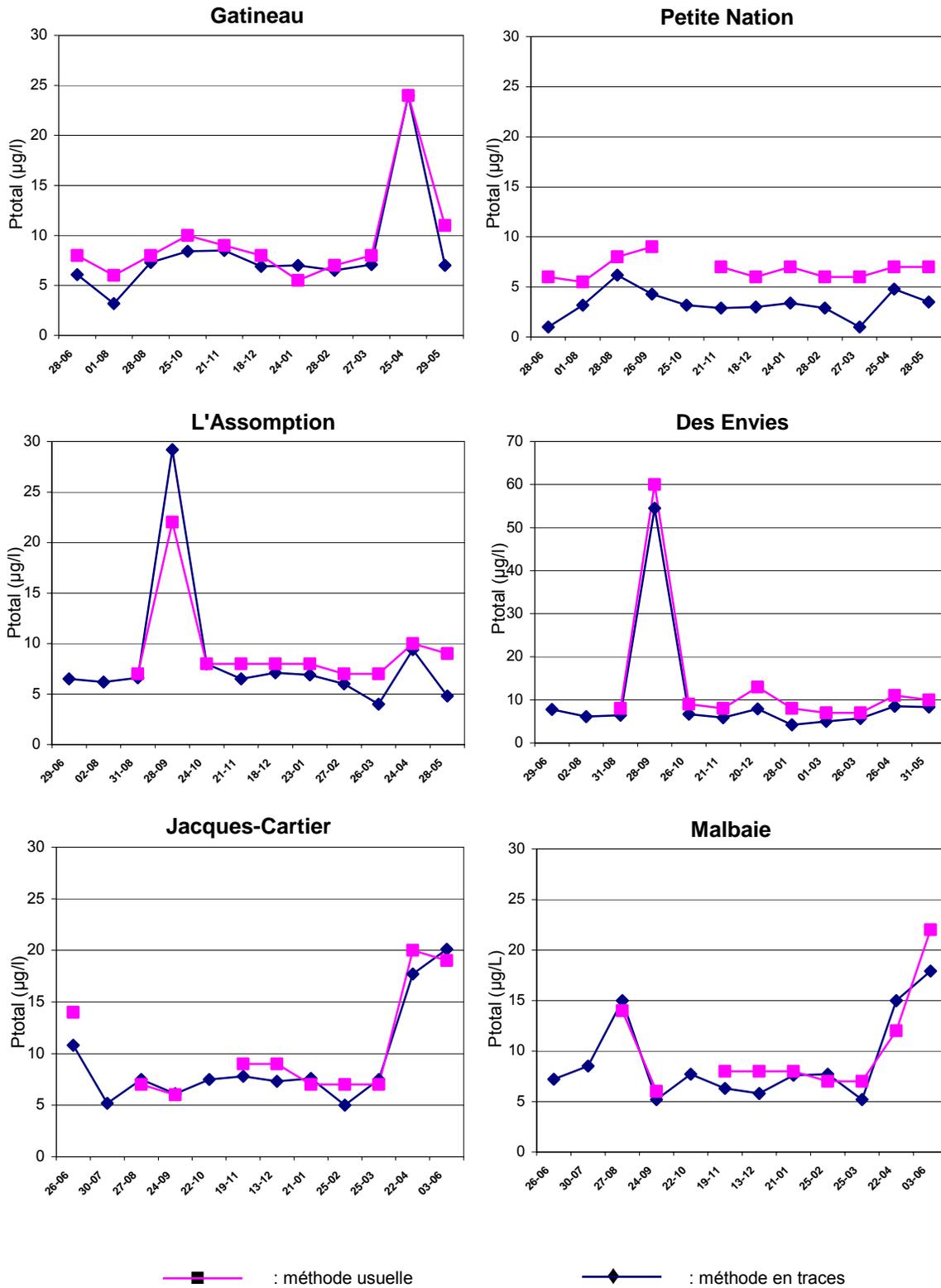


Figure 2 Concentrations de phosphore total mesurées dans six cours d'eau du Bouclier canadien par la méthode usuelle et la méthode en traces de juin 2001 à juin 2002

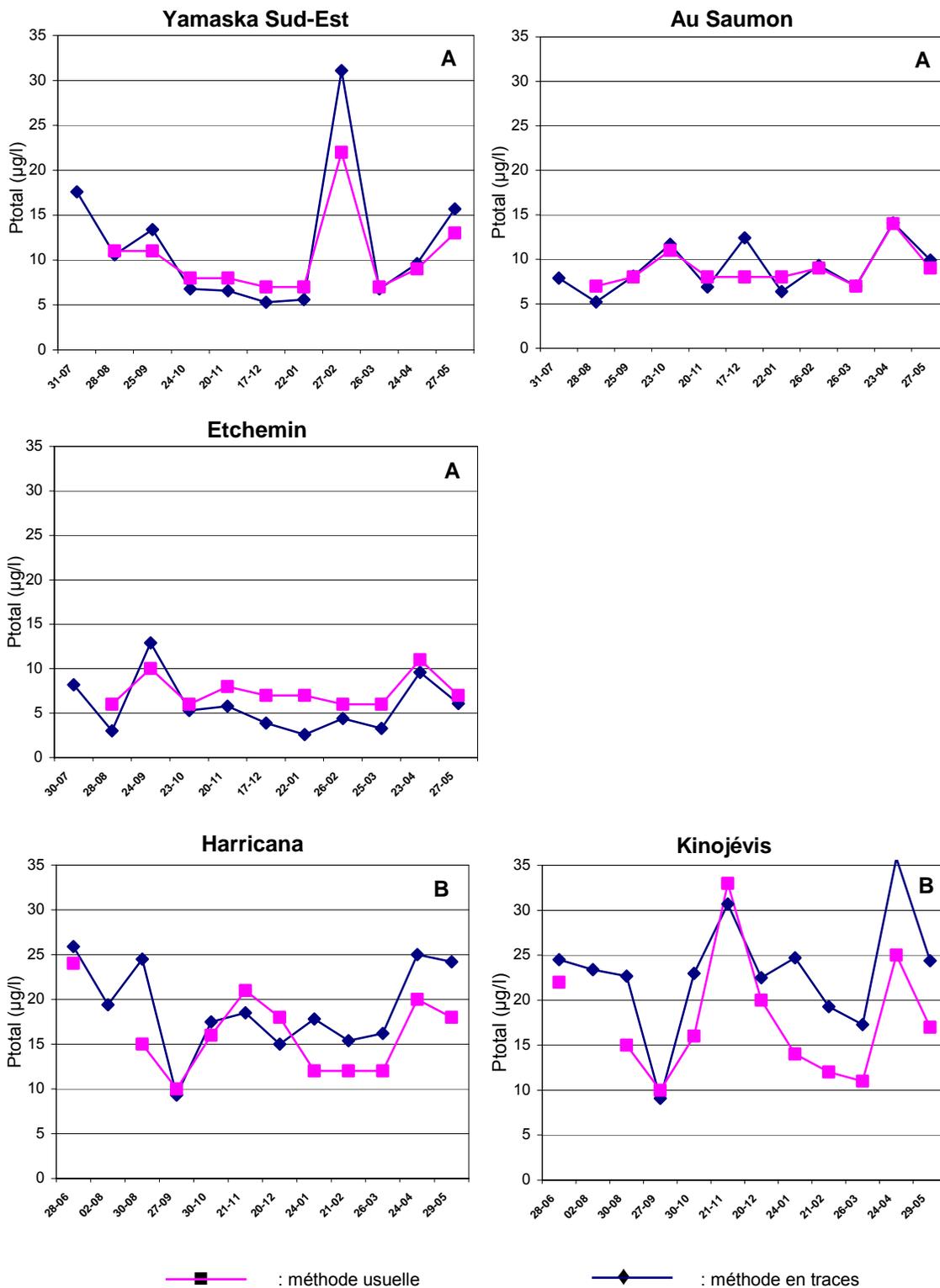


Figure 3 Concentrations de phosphore total mesurées dans trois cours d'eau des Appalaches (A) et deux cours d'eau des basses-terres de l'Abitibi et de la baie James (B) de juin 2001 à mai 2002

Tableau 2 Résultats d'analyse en ordre croissant de concentrations de phosphore total selon la méthode en traces

Rivière	Date	P-méthode usuelle			P-méthode en traces (µg/l)	Différence (µg/l)
		P-dissous (mg/l)	P-particulaire (mg/l)	P-total (µg/l)		
Petite Nation	2001-06-28	<i>0,005</i>	0,001	6	<i>1,0</i>	5,0
Petite Nation	2002-03-27	<i>0,005</i>	0,001	6	<i>1,0</i>	5,0
Etchemin	2002-01-22	<i>0,005</i>	0,002	7	2,6	4,4
Petite Nation	2002-02-28	<i>0,005</i>	0,001	6	2,9	3,1
Petite Nation	2001-11-21	<i>0,005</i>	0,002	7	2,9	4,1
Etchemin	2001-08-28	<i>0,005</i>	0,001	6	3,0	3,0
Petite Nation	2001-12-18	<i>0,005</i>	0,001	6	3,0	3,0
Gatineau	2001-08-28	<i>0,005</i>	0,001	6	3,2	2,8
Petite Nation	2001-08-01	<i>0,005</i>	<i>0,0005</i>	6	3,2	2,8
Etchemin	2002-03-25	<i>0,005</i>	0,001	6	3,3	2,7
Petite Nation	2002-01-24	<i>0,005</i>	0,002	7	3,4	3,6
Petite Nation	2002-05-28	<i>0,005</i>	0,002	7	3,5	3,5
Etchemin	2001-12-17	<i>0,005</i>	0,002	7	3,9	3,1
L'Assomption	2002-03-26	<i>0,005</i>	0,002	7	4,0	3,0
Des Envies	2002-01-28	<i>0,005</i>	0,003	8	4,2	3,8
Petite Nation	2001-09-26	<i>0,005</i>	0,004	9	4,3	4,7
Etchemin	2002-02-26	<i>0,005</i>	0,001	6	4,4	1,6
L'Assomption	2002-05-28	<i>0,005</i>	0,004	9	4,8	4,2
Petite Nation	2002-04-25	<i>0,005</i>	0,002	7	4,8	2,2
Des Envies	2002-03-01	<i>0,005</i>	0,002	7	5,0	2,0
Jacques-Cartier	2002-02-25	<i>0,005</i>	0,002	7	5,0	2,0
Malbaie	2001-09-24	<i>0,005</i>	0,001	6	5,2	0,8
Malbaie	2002-03-25	<i>0,005</i>	0,002	7	5,2	1,8
Au Saumon	2001-08-28	<i>0,005</i>	0,002	7	5,2	1,8
Etchemin	2001-10-23	<i>0,005</i>	0,001	6	5,3	0,7
Yamaska	2001-12-17	<i>0,005</i>	0,002	7	5,3	1,7
Yamaska	2002-01-22	<i>0,005</i>	0,002	7	5,6	1,4
Des Envies	2002-03-28	<i>0,005</i>	0,002	7	5,7	1,3
Etchemin	2001-11-20	<i>0,005</i>	0,003	8	5,8	2,2
Malbaie	2001-12-13	<i>0,005</i>	0,003	8	5,8	2,2
Des Envies	2001-11-21	<i>0,005</i>	0,003	8	5,9	2,1
L'Assomption	2002-02-27	<i>0,005</i>	0,002	7	6,0	1,0
Etchemin	2002-05-27	<i>0,005</i>	0,002	7	6,1	0,9
Gatineau	2001-06-28	<i>0,005</i>	0,003	8	6,1	1,9
Jacques-Cartier	2001-09-24	<i>0,005</i>	0,001	6	6,1	- 0,1
Petite Nation	2001-08-28	<i>0,005</i>	0,003	8	6,2	1,8
Malbaie	2001-11-19	<i>0,005</i>	0,003	8	6,3	1,7
Des Envies	2001-08-31	<i>0,005</i>	0,003	8	6,4	1,6
Au Saumon	2002-01-22	<i>0,005</i>	0,003	8	6,4	1,6
L'Assomption	2001-11-21	<i>0,005</i>	0,003	8	6,5	1,5
Gatineau	2002-02-28	<i>0,005</i>	0,002	7	6,5	0,5
L'Assomption	2001-08-31	<i>0,005</i>	0,002	7	6,6	0,4
Yamaska	2001-11-20	<i>0,005</i>	0,003	8	6,6	1,4

Les valeurs en italique sont des moitiés de limites de détection.

Tableau 2 Résultats d'analyse en ordre croissant de concentrations de phosphore total selon la méthode en traces (suite)

Rivière	Date	P-méthode usuelle			P-méthode en traces (µg/l)	Différence (µg/l)
		P-dissous (mg/l)	P-particulaire (mg/l)	P-total (µg/l)		
Des Envies	2001-10-26	<i>0,005</i>	0,004	9	6,7	2,3
Yamaska	2002-03-26	<i>0,005</i>	0,002	7	6,8	0,2
Yamaska	2001-10-24	<i>0,005</i>	0,003	8	6,8	1,2
L'Assomption	2002-01-23	<i>0,005</i>	0,003	8	6,9	1,1
Gatineau	2001-12-18	<i>0,005</i>	0,003	8	6,9	1,1
Au Saumon	2001-11-20	<i>0,005</i>	0,003	8	6,9	1,1
Gatineau	2002-01-24	<i>0,005</i>	<i>0,0005</i>	6	7,0	- 1,0
Gatineau	2002-05-29	<i>0,005</i>	0,006	11	7,0	4,0
Au Saumon	2002-03-26	<i>0,005</i>	0,002	7	7,0	0,0
L'Assomption	2001-12-18	<i>0,005</i>	0,003	8	7,1	0,9
Gatineau	2002-03-27	<i>0,005</i>	0,003	8	7,1	0,9
Gatineau	2001-09-26	<i>0,005</i>	0,003	8	7,3	0,7
Jacques-Cartier	2001-12-13	<i>0,005</i>	0,004	9	7,3	1,7
Jacques-Cartier	2001-08-27	<i>0,005</i>	0,002	7	7,5	- 0,5
Jacques-Cartier	2002-03-25	<i>0,005</i>	0,002	7	7,5	- 0,5
Jacques-Cartier	2002-01-21	<i>0,005</i>	0,002	7	7,6	- 0,6
Malbaie	2002-01-21	<i>0,005</i>	0,003	8	7,6	0,4
Malbaie	2002-02-25	<i>0,005</i>	0,002	7	7,7	- 0,7
Jacques-Cartier	2001-11-19	<i>0,005</i>	0,004	9	7,8	1,2
Des Envies	2001-12-20	<i>0,005</i>	0,008	13	7,9	5,1
L'Assomption	2001-10-24	<i>0,005</i>	0,003	8	8,0	0,0
Au Saumon	2001-09-25	<i>0,005</i>	0,003	8	8,1	- 0,1
Des Envies	2002-05-31	<i>0,005</i>	0,005	10	8,3	1,7
Gatineau	2001-10-25	<i>0,005</i>	0,005	10	8,4	1,6
Des Envies	2002-04-26	<i>0,005</i>	0,006	11	8,5	2,5
Gatineau	2001-11-21	<i>0,005</i>	0,004	9	8,5	0,5
Kinojévis	2001-09-27	<i>0,005</i>	0,005	10	9,1	0,9
Harricana	2001-09-27	<i>0,005</i>	0,005	10	9,3	0,7
Au Saumon	2002-02-26	<i>0,005</i>	0,004	9	9,3	- 0,3
L'Assomption	2002-04-24	<i>0,005</i>	0,005	10	9,4	0,6
Etchemin	2002-04-23	<i>0,005</i>	0,006	11	9,6	1,4
Yamaska	2002-04-24	<i>0,005</i>	0,004	9	9,6	- 0,6
Au Saumon	2002-05-27	<i>0,005</i>	0,004	9	9,9	- 0,9
Yamaska	2001-08-28	<i>0,005</i>	0,006	11	10,6	0,4
Jacques-Cartier	2001-06-26	0,01	0,004	14	10,8	3,2
Au Saumon	2001-10-23	<i>0,005</i>	0,006	11	11,7	- 0,7
Au Saumon	2001-12-17	<i>0,005</i>	0,003	8	12,4	- 4,4
Etchemin	2001-09-24	<i>0,005</i>	0,005	10	12,9	- 2,9
Yamaska	2001-09-25	<i>0,005</i>	0,006	11	13,4	- 2,4
Au Saumon	2002-04-23	0,010	0,004	14	14,1	- 0,1
Harricana	2001-12-20	<i>0,005</i>	0,013	18	15,0	3,0
Malbaie	2002-04-22	<i>0,005</i>	0,007	12	15,0	- 3,0
Malbaie	2001-08-27	<i>0,005</i>	0,009	14	15,0	- 1,0

Les valeurs en italique sont des moitiés de limites de détection.

Tableau 2 Résultats d'analyse en ordre croissant de concentrations de phosphore total selon la méthode en traces (suite)

Rivière	Date	P-méthode usuelle			P-méthode en traces (µg/l)	Différence (µg/l)
		P-dissous (mg/l)	P-particulaire (mg/l)	P-total (µg/l)		
Harricana	2002-02-21	<i>0,005</i>	0,007	12	15,4	- 3,4
Yamaska	2002-05-27	<i>0,005</i>	0,008	13	15,7	- 2,7
Harricana	2002-03-26	<i>0,005</i>	0,007	12	16,2	- 4,2
Kinojévis	2002-03-26	<i>0,005</i>	0,006	11	17,3	- 6,3
Harricana	2001-10-30	<i>0,005</i>	0,011	16	17,5	- 1,5
Jacques-Cartier	2002-04-22	<i>0,005</i>	0,015	20	17,7	2,3
Harricana	2002-01-24	<i>0,005</i>	0,007	12	17,8	- 5,8
Malbaie	2002-06-03	<i>0,005</i>	0,017	22	17,9	4,1
Harricana	2001-11-21	0,010	0,011	21	18,5	2,5
Kinojévis	2002-02-21	<i>0,005</i>	0,007	12	19,3	-7,3
Jacques-Cartier	2002-06-03	<i>0,005</i>	0,014	19	20,1	- 1,1
Kinojévis	2001-12-20	<i>0,005</i>	0,015	20	22,5	- 2,5
Kinojévis	2001-08-30	<i>0,005</i>	0,010	15	22,7	- 7,7
Kinojévis	2001-10-30	<i>0,005</i>	0,011	16	23,0	- 7,0
Gatineau	2002-04-25	<i>0,005</i>	0,019	24	24,0	0,0
Harricana	2002-05-29	<i>0,005</i>	0,013	18	24,2	- 6,2
Kinojévis	2002-05-29	<i>0,005</i>	0,012	17	24,4	- 7,4
Harricana	2001-08-30	<i>0,005</i>	0,010	15	24,5	- 9,5
Kinojévis	2001-06-28	0,010	0,012	22	24,5	- 2,5
Kinojévis	2002-01-24	<i>0,005</i>	0,009	14	24,7	- 10,7
Harricana	2002-04-24	<i>0,005</i>	0,015	20	25,0	- 5,0
Harricana	2001-06-28	0,010	0,014	24	25,9	- 1,9
L'Assomption	2001-09-28	<i>0,005</i>	0,017	22	29,2	- 7,2
Kinojévis	2001-11-21	0,015	0,018	33	30,7	2,3
Yamaska	2002-02-27	<i>0,005</i>	0,017	22	31,1	- 9,1
Kinojévis	2002-04-24	<i>0,005</i>	0,020	25	35,8	- 10,8
Des Envies	2001-09-28	0,015	0,045	60	54,5	5,5

Les valeurs en italique sont des moitiés de limites de détection.

traces. Ceci est bien visible par la dernière colonne du tableau, qui présente la différence de concentrations entre les deux méthodes. Cette différence est presque toujours positive pour les concentrations de 1 à environ 10 µg/l selon la méthode en traces. Au-delà d'environ 10 µg/l (environ aux deux tiers du tableau) les différences s'inversent; elles deviennent généralement négatives, indiquant que c'est alors la méthode en traces qui a tendance à générer des concentrations plus élevées.

Pour la comparaison statistique des résultats obtenus par les deux méthodes, les données devaient donc être divisées en deux groupes : en deçà et au delà d'environ 10 µg/l de phosphore total selon la méthode en traces. Pour déterminer de façon plus précise et objective le point de séparation entre les deux groupes, une régression a été réalisée entre les concentrations de phosphore selon la méthode en traces et la différence de résultats des deux méthodes (figure 4). Selon l'équation obtenue, c'est pour une concentration de 11,5 µg/l de phosphore en traces que la différence entre les deux méthodes est de zéro. C'est donc cette valeur qui a été retenue pour séparer les deux groupes.

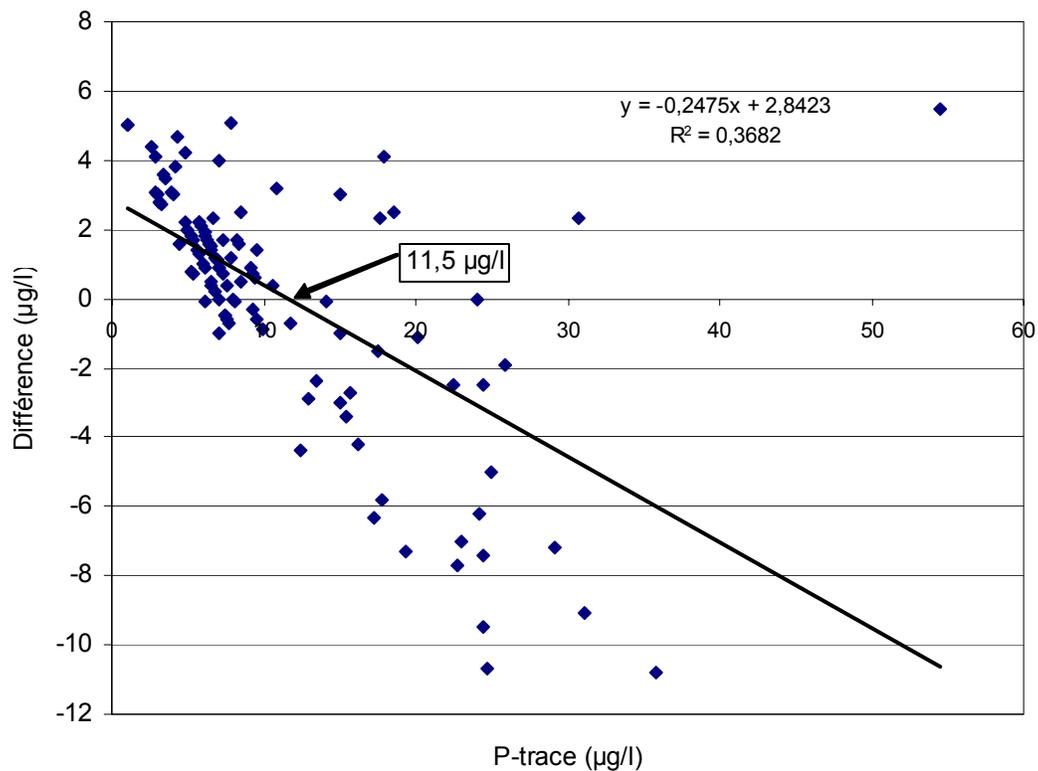


Figure 4 Régression entre les concentrations de phosphore total selon la méthode en traces et la différence de résultats entre les deux méthodes d'analyse

Le tableau 3 présente les résultats de la comparaison statistique des résultats obtenus par les deux méthodes, pour les deux groupes de données (inférieures et supérieures à 11,5 µg/l de phosphore en traces). Ces résultats confirment que pour les échantillons de faible concentration, la méthode usuelle, avec une moyenne à 7,9 µg/l, produit des résultats significativement plus élevés que la méthode en traces, avec une moyenne à 6,2 µg/l. C'est l'inverse pour les échantillons de concentrations plus élevées : les moyennes pour les méthodes usuelle et en traces sont respectivement de 18,1 et 21,4 µg/l.

Tableau 3 Comparaison des concentrations de phosphore total mesurées par les deux méthodes d'analyse pour deux classes de concentrations

Classe de concentration ¹ (µg/l)	Concentration moyenne				Comparaison statistique		
	Méthode usuelle (µg/l)	Méthode en traces (µg/l)	Différence (µg/l) %		N	t ²	P
Ptot < 11,5	7,9	6,2	1,7	24	78	9,86	< 0,001
Ptot ≥ 11,5	18,1	21,4	- 3,3	- 17	35	- 4,58	< 0,001

¹ Les paires de données sont classées selon la concentration mesurée par la méthode en traces.

² Statistique du test de Student pour les données pairées.

Le fait que la méthode usuelle génère des valeurs plus élevées pour les échantillons de faibles concentrations est attribuable, du moins en partie, à un artefact de calcul découlant de la limite de détection plus élevée pour l'analyse du phosphore dissous. Pour presque tous les échantillons du projet (106/113), le résultat de l'analyse du phosphore dissous est : < 10 µg/l. Par convention, ces résultats sont remplacés par la moitié de la limite de détection, soit 5 µg/l. À ces 5 µg/l s'ajoute la concentration mesurée de phosphore particulaire. La limite de détection pour le phosphore particulaire étant de 1 µg/l, la valeur la plus basse que pourrait enregistrer la méthode usuelle est de 5,5 µg/l, qui est arrondie à 6 µg/l pour respecter les chiffres significatifs. Les résultats d'analyse par la méthode en traces démontrent que 31 des 113 échantillons avaient en réalité des concentrations plus faibles que 6 µg/l (tableau 2).

Évidemment, le biais créé par l'artefact de calcul ne se limite pas aux échantillons ayant moins que 6 µg/l de phosphore total. Les 5 µg/l tenus pour acquis en phosphore dissous se traduisent par une surestimation des concentrations totales, dans une plage de concentrations s'étendant jusqu'aux environs de 10 µg/l en phosphore total (tableau 2).

Pour les échantillons contenant plus de phosphore, les concentrations moins élevées obtenues par la méthode usuelle sont probablement attribuables, du moins en partie, à une digestion moins agressive de la fraction dissoute. Cette fraction est soumise à une digestion par ultraviolet en milieu acide (MENVIQ, 1987a). La méthode au persulfate est plus agressive, l'échantillon étant chauffé à 121 °C sous pression (CEAEQ, 2005). Il peut en résulter une digestion plus poussée des particules et peut-être de certaines formes de phosphore soluble, qui sont plus difficilement transformées en orthophosphates. En réalité, cette différence d'extraction existe aussi pour les

échantillons de faibles concentrations, mais pour ces échantillons, l'effet est sans doute masqué par l'artefact de 5 µg/l associé à la limite de détection du phosphore dissous.

Les données de l'annexe 4 démontrent que, pour le groupe d'échantillons à 11,5 µg/l et plus de phosphore total, l'écart entre les résultats des deux méthodes d'analyse tend à augmenter avec les concentrations de phosphore ($R = 0,305$; $P = 0,0741$). Cependant, le pourcentage de différence est constant et n'augmente pas avec les concentrations ($R = 0,124$; $P = 0,474$). Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle la différence entre les résultats des deux méthodes serait attribuable, du moins en partie, à une différence de taux d'extraction.

Ce projet n'est pas le premier à mettre en évidence le fait que la méthode au persulfate produit des valeurs de phosphore plus élevées que la méthode dite usuelle. En 1996-1997, 123 échantillons d'eau de la rivière Boyer ont été analysés selon les deux méthodes. Dans ces échantillons plus chargés en phosphore que ceux de la présente étude (entre 20 et 2 800 µg/l pour une médiane à 110 µg/l), la méthode usuelle a produit des concentrations de phosphore total en moyenne 17 % moins élevées que la méthode au persulfate (Gendron, 2000), comme c'est le cas dans la présente étude pour les échantillons contenant 11,5 µg/l et plus de phosphore total (tableau 3).

En plus de différer dans leur estimation des concentrations de phosphore, les deux méthodes d'analyse diffèrent en précision. La méthode usuelle souffre d'une imprécision importante pour la mesure du phosphore dissous. Seulement 7 des 113 échantillons ont des concentrations de phosphore dissous supérieures à la limite de détection de 10 µg/l. De plus, ces sept échantillons se trouvent entre les limites de détection (10 µg/l) et de quantification (30 µg/l), c'est-à-dire dans une gamme de concentration où l'analyse est moins précise. C'est le cas également, quoique dans une moindre mesure, pour le phosphore particulaire : 37 des 113 mesures sont inférieures à la limite de quantification de 3 µg/l. En phosphore-traces, il n'y a que 2 résultats inférieurs à la limite de détection et 13 résultats inférieurs à la limite de quantification de 4 µg/l (tableau 4).

Cette différence entre les deux méthodes a sans doute au moins deux origines. D'abord, étant donné que la méthode en traces produit des concentrations plus élevées, à cause de son procédé d'extraction, il est normal qu'elle produise moins de résultats sous les limites de détection et de quantification. Deuxièmement, la méthode usuelle a l'inconvénient de séparer le phosphore présent dans l'échantillon en deux fractions (dissous et particulaire). Évidemment, ces deux fractions contiennent chacune une concentration de phosphore inférieure au total. Ces concentrations diminuées ont une plus grande probabilité d'être inférieures aux limites de détection et de quantification. Pour la méthode en traces, le phosphore présent dans l'échantillon n'est pas divisé en deux fractions, ce qui augmente la probabilité que la concentration soit au-dessus des limites analytiques.

Transformation des résultats obtenus par la méthode usuelle en équivalents de phosphore en traces

La méthode en traces présente un intérêt certain à cause de sa meilleure limite de détection et parce que les résultats qu'elle génère sont en principe plus comparables à ceux obtenus ailleurs. Cependant, le MDDEP et les ministères qui l'ont précédé ont produit un très grand nombre de

Tableau 4 Résultats d'analyse pour les échantillons présentant des concentrations inférieures aux limites de quantification pour l'analyse du phosphore total selon la méthode en traces et pour le phosphore particulaire selon la méthode usuelle

Rivière	Date	P-méthode usuelle			P-méthode en traces (µg/l)
		P-dissous (µg/l)	P-particulaire (µg/l)	P-total (µg/l)	
Petite Nation	2001-08-01	< 10	< 1	6	3,2
Gatineau	2002-01-24	< 10	< 1	6	7,0
Petite Nation	2001-06-28	< 10	1	6	< 2
Petite Nation	2002-03-27	< 10	1	6	< 2
Petite Nation	2002-02-28	< 10	1	6	2,9
Etchemin	2001-08-28	< 10	1	6	3,0
Petite Nation	2001-12-18	< 10	1	6	3,0
Gatineau	2001-08-28	< 10	1	6	3,2
Etchemin	2002-03-25	< 10	1	6	3,3
Etchemin	2002-02-26	< 10	1	6	4,4
Malbaie	2001-09-24	< 10	1	6	5,2
Etchemin	2001-10-23	< 10	1	6	5,3
Jacques-Cartier	2001-09-24	< 10	1	6	6,1
Etchemin	2002-01-22	< 10	2	7	2,6
Petite Nation	2001-11-21	< 10	2	7	2,9
Petite Nation	2002-01-24	< 10	2	7	3,4
Petite Nation	2002-05-28	< 10	2	7	3,5
Etchemin	2001-12-17	< 10	2	7	3,9
L'Assomption	2002-03-26	< 10	2	7	4,0
Petite Nation	2002-04-25	< 10	2	7	4,8
Des Envies	2002-03-01	< 10	2	7	5,0
Jacques-Cartier	2002-02-25	< 10	2	7	5,0
Malbaie	2002-03-25	< 10	2	7	5,2
Au Saumon	2001-08-28	< 10	2	7	5,2
Yamaska	2001-12-17	< 10	2	7	5,3
Yamaska	2002-01-22	< 10	2	7	5,6
Des Envies	2002-03-28	< 10	2	7	5,7
L'Assomption	2002-02-27	< 10	2	7	6,0
Etchemin	2002-05-27	< 10	2	7	6,1
Gatineau	2002-02-28	< 10	2	7	6,5
L'Assomption	2001-08-31	< 10	2	7	6,6
Yamaska	2002-03-26	< 10	2	7	6,8
Au Saumon	2002-03-26	< 10	2	7	7,0
Jacques-Cartier	2001-08-27	< 10	2	7	7,5
Jacques-Cartier	2002-03-25	< 10	2	7	7,5
Jacques-Cartier	2002-01-21	< 10	2	7	7,6
Malbaie	2002-02-25	< 10	2	7	7,7

: valeurs inférieures aux limites de quantification de 30 µg/l pour P-dissous, 3 µg/l pour P-particulaire et 4 µg/l pour P-méthode en traces.

résultats d'analyse à l'aide de la méthode usuelle. Uniquement pour cette raison, il serait intéressant de pouvoir transformer des données engendrées par la méthode usuelle en équivalents de phosphore en traces.

Avant d'établir une régression entre les deux séries de données, celles-ci ont été ordonnées à nouveau, cette fois sur la base des concentrations obtenues par la méthode usuelle. L'examen des résultats démontre que c'est aux environs de 12 µg/l (méthode usuelle) que se fait l'inversion du sens de la différence entre les deux séries de données. Une régression identique à celle de la figure 4, mais en fonction des concentrations obtenues par la méthode usuelle, aboutit à l'équation 1.

$$P_{\text{trace}} - P_{\text{usuelle}} = 1,475 - (0,121 * P_{\text{usuelle}}) \quad \text{équation 1}$$

En plaçant à zéro la différence entre les résultats des deux méthodes dans cette équation, on arrive à une concentration de 12,19 µg/l selon la méthode usuelle comme point de séparation entre les deux groupes. Cette valeur est arrondie à 12 µg/l pour respecter la limite de précision de cette méthode. Le tableau 5 présente les résultats de la corrélation et de la régression linéaire simple pour les données situées de part et d'autre de ce seuil. Dans les deux cas, la constante et la pente de la régression sont significativement différentes de zéro.

Tableau 5 Corrélation et régression linéaire entre les concentrations de phosphore total mesurées par la méthode usuelle (Pu) et la méthode en traces (Pt)

Classe de concentration	N	R ²	Équation	t(b) ¹	P	Respect des conditions	
						normalité	homoscédasticité
Pu < 12 µg/l	86	0,695	2 Pt = 1,746 Pu - 7,02	13,85	< 0,001	oui	non
Pu ≥ 12 µg/l	27	0,716	3 Pt = 0,829 Pu + 5,93	7,94	< 0,001	oui	oui

¹ Valeur du t de Student associée à la pente (b) de la régression.

Le tableau 6 présente l'estimation de la concentration en phosphore en traces obtenue par ces régressions, pour chacune des valeurs unitaires de concentrations selon la méthode usuelle. Pour les valeurs unitaires de 6 à 12, 14 et 22 µg/l de phosphore selon la méthode usuelle (zones grisées du tableau), il y a quatre mesures ou plus par la méthode en traces, c'est-à-dire une base comparative qui a une certaine fiabilité. Pour les autres valeurs unitaires, il n'y a qu'une à trois mesures par la méthode en traces, ce qui fait une base comparative plus sujette aux fluctuations aléatoires.

Or, pour les valeurs unitaires grisées, on constate que la concentration estimée par régression (4^e colonne du tableau 6) est six fois sur neuf plus près des valeurs réelles mesurées (la médiane des concentrations mesurées en traces, 7^e colonne) que ne l'est la concentration mesurée par la méthode usuelle (1^{re} colonne). Il faut en conclure que transformer une donnée mesurée par la méthode usuelle, à l'aide des équations du tableau 5, permettrait généralement de se rapprocher de la réalité.

Tableau 6 Concentrations de phosphore total en traces mesurées en rivière et estimées par régression en fonction des concentrations mesurées par la méthode usuelle

P-usuelle (µg/l)	N ¹	Concentrations de phosphore en traces						
		Estimées par régression				Mesurées en rivière		
		Équation ²	Estimation (µg/l)	Intervalle 5 à 95 % (µg/l)	(µg/l)	Médiane (µg/l)	Minimum (µg/l)	Maximum (µg/l)
6	13	2	3,5	- 0,6	7,5	3,2	1,0	7,0
7	24	2	5,2	1,2	9,2	5,5	2,6	7,7
8	22	2	7,0	3,0	10,9	6,7	4,2	12,4
9	9	2	8,7	4,7	12,7	7,8	4,3	9,9
10	6	2	10,4	6,4	14,4	9,2	8,3	12,9
11	7	2	12,2	8,1	16,2	10,6	7,0	17,3
12	5	2	13,9	9,8	18,0	16,2	15,0	19,3
13	2	3	16,7	6,3	27,1	11,8	7,9	15,7
14	4	3	17,5	7,2	27,9	14,6	10,8	24,7
15	2	3	18,4	8,1	28,7	23,6	22,7	24,5
16	2	3	19,2	8,9	29,5	20,3	17,5	23,0
17	1	3	20,0	9,8	30,3	24,4		
18	2	3	20,9	10,6	31,1	19,6	15,0	24,2
19	1	3	21,7	11,4	31,9	20,1		
20	3	3	22,5	12,3	32,7	22,5	17,7	25,0
21	1	3	23,3	13,1	33,6	18,5		
22	4	3	24,2	13,9	34,4	26,9	17,9	31,1
24	2	3	25,8	15,6	36,1	25,0	24,0	25,9
25	1	3	26,7	16,4	36,9	35,8		
33	1	3	33,3	22,7	43,9	30,7		
60	1	3	55,7	42,4	69,0	54,5		

¹ Nombre d'échantillons ayant la concentration de phosphore indiquée dans la première colonne selon la méthode usuelle.

² Numéro de l'équation de régression du tableau 5.

: cas où N ≥ 4.

Cependant, pour chacune des valeurs unitaires selon la méthode usuelle, le tableau 6 présente également l'intervalle de confiance à 90 % des concentrations en traces estimées par régression (5^e et 6^e colonnes) ainsi que l'étendue des valeurs réelles mesurées (deux dernières colonnes). Dans les deux cas, les intervalles sont vastes. Par exemple, les sept échantillons qui titraient à 11 µg/l selon la méthode usuelle présentaient entre 7 et 17, 3 µg/l selon la méthode en traces et l'intervalle de l'estimation par régression s'étend de 8,1 à 16,2 µg/l.

Ces résultats démontrent les limites des régressions obtenues. Si l'on considère les résultats de la méthode en traces comme étant représentatifs de la réalité, les équations proposées permettent de rapprocher les mesures obtenues par la méthode usuelle de cette réalité. Cependant, les régressions n'arrivent pas à traduire toute la variabilité des phénomènes en cause. Il ne serait donc pas indiqué de lancer des campagnes de mesure avec la méthode usuelle, en prévoyant

transformer ensuite les données avec les régressions; mieux vaut faire les mesures directement avec la méthode en traces.

Malgré leurs limites, les régressions peuvent avoir une certaine utilité. Elles pourraient peut-être servir, par exemple, à transformer des données existantes générées par la méthode usuelle, afin qu'elles puissent être comparées à des données plus récentes obtenues avec la méthode en traces.

Concentrations de phosphore par région naturelle selon les deux méthodes d'analyse

Avant d'autoriser un rejet d'eaux usées dans un plan d'eau, le MDDEP s'assure que la quantité de phosphore dans ce rejet, une fois additionnée à celle déjà présente dans le cours d'eau, demeure en deçà des critères permettant d'éviter l'eutrophisation. Les quantités de phosphore naturellement présentes dans les cours d'eau varient en fonction des régions naturelles (EPA, 2000; Berryman, 2005). Le MDDEP considère que le niveau de fond dans les cours d'eau du Québec se situe à 11 µg/l, sauf en Abitibi où il a été estimé à 17 µg/l (Blais, 1997; MENV, 1996). Ces valeurs ont été établies sur la base de résultats d'analyse avec la méthode usuelle. Un des objectifs du projet était de vérifier si ces balises peuvent être améliorées par des mesures du phosphore en traces.

L'échantillonnage a donc été réalisé dans 11 cours d'eau répartis dans 3 régions naturelles : le Bouclier canadien, les Appalaches et les basses-terres de l'Abitibi et de la baie James. Le tableau 7 présente un sommaire des concentrations de phosphore par cours d'eau et par région naturelle, selon les deux méthodes d'analyse.

Selon la méthode en traces, les concentrations médianes du Bouclier canadien et des Appalaches sont respectivement de 6,7 et 7,0 µg/l, ce qui est près de la valeur limite de 6 µg/l de la méthode usuelle. Comme le montre la colonne des minimums de la méthode en traces, tous les cours d'eau échantillonnés dans ces deux régions naturelles ont présenté des concentrations parfois inférieures à cette valeur. C'est le cas, notamment, des rivières Petite Nation et Etchemin où même la médiane est inférieure à 6 µg/l.

Pour le Bouclier canadien et les Appalaches, la méthode usuelle conduit à des médianes de 8 µg/l. Cette surestimation est attribuable, du moins en partie, à l'artefact de calcul associé aux valeurs sous les limites de détection en phosphore dissous. Évidemment, l'écart entre les résultats des deux méthodes est d'autant plus grand que la concentration réelle est basse. Pour la rivière Petite Nation, par exemple, la médiane des résultats de la méthode usuelle est de 7 µg/l, alors que celle des résultats de la méthode en traces est de 3,2 µg/l.

La situation est à l'inverse pour les deux cours d'eau échantillonnés en Abitibi où la méthode usuelle mène à des estimations plus basses que la méthode en traces. Dans les rivières Harricana et Kinojévis, la méthode en traces estime les médianes à respectivement 18,2 et 23,2 µg/l, alors que la méthode usuelle les place toutes deux à 16 µg/l. La différence, qui est de 31 % dans le cas de la rivière Kinojévis, illustre bien que la méthode usuelle peut mener à des sous-estimations importantes dans les cours d'eau où les concentrations de phosphore sont relativement élevées.

Tableau 7 Concentrations de phosphore total ($\mu\text{g/l}$) par région naturelle et par cours d'eau selon les deux méthodes d'analyse

Région naturelle Cours d'eau	Méthode en traces				Méthode usuelle			
	N	Minimum	Maximum	Médiane	N	Minimum*	Maximum	Médiane
Bouclier Canadien	71	< 2	54,5	6,7	61	< 6	60	8
Jacques-Cartier	12	5,0	20,1	7,5	10	6	20	8
Malbaie	12	5,2	17,9	7,7	9	6	22	8
Petite Nation	12	< 2	6,2	3,2	11	< 6	9	7
Gatineau	11	3,2	24,0	7,0	11	< 6	24	8
L'Assomption	12	4,0	29,2	6,8	10	7	22	8
Des Envies	12	4,2	54,5	6,6	10	7	60	8,5
Appalaches	33	2,6	31,1	7,0	30	6	22	8
Etchemin	11	2,6	12,9	5,3	10	6	11	7
Yamaska Sud-Est	11	5,3	31,1	9,6	10	7	22	8,5
Au Saumon	11	5,2	14,1	8,1	10	7	14	8
Basses-terres de l'Abitibi et de la baie James	24	9,1	35,8	22,6	22	10	33	16
Harricana	12	9,3	25,9	18,2	11	10	24	16
Kinojévis	12	9,1	35,8	23,2	11	10	33	16

* < 6 : P-dissous < 10 $\mu\text{g/l}$ et P-particulaire < 1 $\mu\text{g/l}$.

6 : P-dissous < 10 $\mu\text{g/l}$ et P-particulaire = 1 $\mu\text{g/l}$.

Les données du tableau 7 portent à croire que le niveau de fond de 11 $\mu\text{g/l}$ actuellement appliqué pour le calcul d'OER dans une grande partie du Québec devrait être abaissé à environ 7 $\mu\text{g/l}$ pour les cours d'eau du Bouclier canadien et des Appalaches. Pour les cours d'eau de l'Abitibi, la balise actuelle de 17 $\mu\text{g/l}$ est peut-être trop basse, mais il est difficile de proposer une autre valeur sur la seule base des données du tableau 7. Des mesures avec la méthode en traces, réalisées à trois reprises dans cinq cours d'eau de cette région en 2004, ont donné des concentrations variant de 5,8 à 32,9 $\mu\text{g/l}$ pour une médiane à 16,9 $\mu\text{g/l}$ (MDDEP, 2005). Ces résultats tendent à confirmer la valeur de 17 $\mu\text{g/l}$ actuellement utilisée, mais ils ne sont basés que sur trois échantillons par station.

Les teneurs relativement élevées de phosphore dans les cours d'eau abitibiens sont attribuées aux dépôts argileux d'anciens lacs glaciaires de grande étendue : les lacs Barlow et Ojibway. L'altitude de ces dépôts varie de 176 à 335 m (Vincent et Hardy, 1977, cités dans Veillette, 1983). En ce qui a trait au phosphore, il y a sans doute une différence entre les plans d'eau situés à basse altitude, qui sont en contact avec l'argile des anciens lacs glaciaires, et ceux situés plus haut, qui ne sont en contact qu'avec le Bouclier canadien et les sols qui en sont dérivés. Pour l'Abitibi, il y aurait peut-être lieu d'établir deux niveaux de fond en phosphore : un pour les plans d'eau situés au niveau ou plus bas que les dépôts argileux et un autre pour les plans d'eau situés au-dessus.

Les concentrations de phosphore mesurées par la méthode en traces dans le Bouclier canadien et les Appalaches présentent une certaine homogénéité. En effet, sauf pour la rivière Petite Nation, 90 % des échantillons se situent entre 4 et 25 µg/l (tableau 2), et les médianes par cours d'eau se situent entre 5 et 10 µg/l (tableau 7). Les faibles concentrations de la rivière Petite Nation (< 2 à 6,2 µg/l; tableau 7) sont probablement attribuables au fait que la station d'échantillonnage était en aval immédiat d'un lac. Le temps de séjour de l'eau dans ce lac est peut-être suffisamment long pour que le phosphore y soit capté selon les processus propres aux milieux lenticques.

CONCLUSION ET DISCUSSION

L'objectif principal du projet était de vérifier si la méthode en traces est un outil plus adéquat que la méthode usuelle pour mesurer le phosphore total dans des cours d'eau où ce nutriment est en concentrations relativement faibles. Les résultats démontrent que c'est bien le cas, et pas seulement pour les cours d'eau à basses concentrations.

Pour la mesure des basses concentrations, c'est-à-dire environ 10 µg/l de phosphore total et moins, la méthode en traces présente l'avantage d'une limite de détection plus basse : 2 µg/l pour le phosphore total, au lieu des 10 µg/l de phosphore dissous et 1 µg/l de phosphore particulaire selon la méthode usuelle. Dans cette gamme de concentrations, la méthode usuelle est moins précise et, inconvenient encore plus important, elle mène à des estimations biaisées vers le haut lorsque l'on remplace les valeurs de phosphore dissous inférieures à la limite de détection (10 µg/l) par la moitié de cette valeur (5 µg/l). Cet artifice de calcul mène très souvent à une surestimation des concentrations de phosphore total, c'est-à-dire à des valeurs plus élevées que celles mesurées par la méthode en traces.

À l'inverse, pour les concentrations supérieures à environ 10 µg/l, la méthode usuelle tend à sous-estimer les concentrations. Cette sous-estimation tient fort probablement, du moins en partie, à une digestion moins agressive du phosphore par la méthode usuelle que par la méthode en traces, au début de la procédure d'analyse en laboratoire. Certaines formes de phosphore, plus réfractaires à la digestion, seraient ainsi soustraites de l'analyse usuelle. Pour les échantillons de la présente étude qui présentaient une concentration égale ou supérieure à environ 10 µg/l de phosphore total, la sous-estimation de la concentration médiane par la méthode usuelle est de 17 %. Pour la rivière Kinojévis, où les concentrations sont assez élevées, la sous-estimation est de 31 %. Dans le cadre d'un autre projet portant sur la rivière Boyer où les concentrations sont élevées (médiane de 110 µg/l), la sous-estimation était également de 17 %.

Un autre inconvenient de la méthode usuelle tient à sa moindre précision. Les 113 échantillons de la présente étude se trouvaient sous la limite de quantification de 30 µg/l du phosphore dissous par la méthode usuelle et 37 d'entre eux étaient également sous la limite de 3 µg/l pour la quantification du phosphore particulaire. En comparaison, seulement 13 des 113 échantillons se trouvaient sous la limite de quantification de 4 µg/l pour le phosphore total mesuré par la méthode en traces.

Ces résultats militent en faveur de l'emploi de la méthode en traces. Il est d'ailleurs à signaler que les temps d'analyse des deux méthodes sont pratiquement les mêmes : 43 minutes par échantillon pour l'analyse en traces et 46 pour l'analyse usuelle. De plus, si l'échantillonnage se fait dans des milieux où les concentrations sont élevées, il est possible de suivre la procédure au persulfate sans ses modifications pour l'analyse en traces, et le temps unitaire baisse alors à 32 minutes.

Le projet visait également à documenter, avec une limite de détection plus basse que par le passé, les niveaux de fond en phosphore de trois grandes régions naturelles du Québec : le Bouclier canadien, les Appalaches et les basses-terres de l'Abitibi et de la baie James. Les concentrations médianes obtenues dans le Bouclier canadien et les Appalaches avec la méthode

en traces sont respectivement de 6,7 et 7,0 $\mu\text{g/l}$, ce qui est passablement plus bas que les 11 $\mu\text{g/l}$ actuellement utilisés comme bruit de fond pour le calcul d'OER dans ces régions. Seulement deux cours d'eau ont été échantillonnés en Abitibi : les rivières Harricana et Kinojévis. La médiane de la première (18,2 $\mu\text{g/l}$) est près du bruit de fond de 17 $\mu\text{g/l}$ utilisé pour le calcul d'OER dans cette région. Cependant, à 23,2 $\mu\text{g/l}$, la rivière Kinojévis se trouve passablement plus haut que cette balise.

Ces résultats démontrent qu'il y aurait lieu d'entreprendre, avec la méthode en traces, une caractérisation plus poussée des bruits de fond en phosphore dans les différentes régions naturelles du Québec. Cela permettrait d'établir des bases plus justes et géographiquement plus précises pour le calcul d'objectifs environnementaux de rejets concernant le phosphore.

RÉFÉRENCES

BERRYMAN, D., 2005. *Établir des critères de qualité de l'eau et des valeurs de référence pour le phosphore, selon les éco-régions : opportunité, faisabilité et premier exercice exploratoire*, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, ISBN 2-550-46503-2, Envirodoq n° ENV/2005/0239, collection n° QE/167, 32 p. et 2 annexes.

BLAIS, S., 1997. *Qualité amont théorique proposée en MES et P_{tot} pour la région de l'Abitibi-Témiscamingue*, ministère de l'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement, note de service du 23 avril 1997, 12 p. incluant les annexes.

CEAEQ, 2005. *Méthode d'analyse - Détermination du phosphore total dans les eaux naturelles : minéralisation au persulfate; méthode colorimétrique automatisée; procédures adaptées pour le phosphore en teneur élevée et à l'état de trace*, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Méthode MA. 303 - P 5.0, édition 2003-10-08, révision 2005-04-20 (1), 29 p.

CEAEQ, 2002. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse chimique*, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, document n° DR-12-VMC, édition révisée du 1^{er} avril 2002, Envirodoq n° ENV/2000/0049, 27 p.

CLARK, E. H., J. A. HAVERKAMP et W. CHAPMAN, 1985. *The Eroding Soils: The Off-Farm Impacts*, The Conservation Foundation, Washington, 252 p.

EPA, 2000. *Nutrient Criteria Technical Guidance Manual - Lake and Reservoirs*, United States Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and technology, rapport n° EPA-822-B00-001, 1^{re} édition, avril 2000, pagination multiple.

GENDRON, A., 2000. *Analyse comparative d'échantillons filtrés à 0,45 µm et 1,2 µm : substances nutritives et matière en suspension*, ministère de l'Environnement du Québec, Centre d'expertise en analyse environnementale, rapport interne, 37 p.

MENV, 1996. *La qualité amont*, ministère de l'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement, compte rendu de deux réunions des chargés de rivière du Service d'évaluation du milieu aquatique, 55 p. incluant les annexes.

MENVIQ, 1987a. *Eaux - détermination du phosphore total dissous - digestion U.V. - méthode colorimétrique automatisée*, ministère de l'Environnement du Québec, Méthode MENVIQ 87.06/303 - P 3.1, 8 p.

MENVIQ, 1987b. *Eaux - détermination du phosphore en suspension - méthode colorimétrique automatisée avec le molybdate d'ammonium*, ministère de l'Environnement du Québec, Méthode MENVIQ 87.06/303 - P 4.1, 8 p.

MDDEP, 2006. *Critères de qualité de l'eau de surface au Québec*, ministère de l'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement, Québec, [http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.htm].

MDDEP, 2005. *Banque de données sur la qualité du milieu aquatique*, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement.

VEILLETTE, J., 1983. « Déglaciation de la vallée supérieure de l'Outaouais, le lac Barlow et le sud du lac Ojibway », Québec, *Géographie physique et quaternaire*, vol. 37, n° 1, p. 67-84.

WETZEL, R. G., 1975. *Limnology*, W.B. Saunders Company, Philadelphie, 743 p.

Annexes

Annexe 1 Résultats de l'analyse des échantillons de 2001-2002

Rivière	Station	Date	Heure	PTRA (µg/l)	PD (mg/l)	PP (mg/l)	N° labo
Etchemin	02330010	2001-07-30	15:00	8,2			42496
Etchemin	02330010	2001-08-28	09:15	3,0	< 0,010	0,0010	46172
Etchemin	02330010	2001-09-24	08:00	12,9	< 0,010	0,0050	48268
Etchemin	02330010	2001-10-23	12:30	5,3	< 0,010	0,0010	51392
Etchemin	02330010	2001-11-20	12:15	5,8	< 0,010	0,0030	53500
Etchemin	02330010	2001-12-17	10:30	3,9	< 0,010	0,0020	55848
Etchemin	02330010	2002-01-22	10:30	2,6	< 0,010	0,0020	57167
Etchemin	02330010	2002-02-26	11:30	4,4	< 0,010	0,0010	58493
Etchemin	02330010	2002-03-25	17:00	3,3	< 0,010	0,0010	59869
Etchemin	02330010	2002-04-23	11:07	9,6	< 0,010	0,0060	61450
Etchemin	02330010	2002-05-27	22:22	6,1	< 0,010	0,0020	65403
Au Saumon	03020042	2001-07-31	11:15	7,9			42627
Au Saumon	03020042	2001-08-28	11:40	5,2	< 0,010	0,0020	46173
Au Saumon	03020042	2001-09-25	11:45	8,1	< 0,010	0,0030	48401
Au Saumon	03020042	2001-10-23	16:00	11,7	< 0,010	0,0060	51393
Au Saumon	03020042	2001-11-20	14:30	6,9	< 0,010	0,0030	53501
Au Saumon	03020042	2001-12-17	13:00	12,4	< 0,010	0,0030	55849
Au Saumon	03020042	2002-01-22	13:45	6,4	< 0,010	0,0030	57168
Au Saumon	03020042	2002-02-26	15:00	9,3	< 0,010	0,0040	58495
Au Saumon	03020042	2002-03-26	09:00	7,0	< 0,010	0,0020	59870
Au Saumon	03020042	2002-04-23	13:37	14,1	0,010	0,0040	61451
Au Saumon	03020042	2002-05-27	22:22	9,9	< 0,010	0,0040	65404
Yamaska Sud-Est	03030041	2001-07-31	15:00	17,6			42628
Yamaska Sud-Est	03030041	2001-08-28	15:40	10,6	< 0,010	0,0060	46176
Yamaska Sud-Est	03030041	2001-09-25	15:00	13,4	< 0,010	0,0060	48402
Yamaska Sud-Est	03030041	2001-10-24	09:30	6,8	< 0,010	0,0030	51394
Yamaska Sud-Est	03030041	2001-11-20	10:15	6,6	< 0,010	0,0030	53502
Yamaska Sud-Est	03030041	2001-12-17	09:30	5,3	< 0,010	0,0020	55850
Yamaska Sud-Est	03030041	2002-01-22	09:45	5,6	< 0,010	0,0020	57169
Yamaska Sud-Est	03030041	2002-02-27	10:30	31,1	< 0,010	0,0170	58494
Yamaska Sud-Est	03030041	2002-03-26	11:00	6,8	< 0,010	0,0020	59872
Yamaska Sud-Est	03030041	2002-04-24	10:30	9,6	< 0,010	0,0040	61452
Yamaska Sud-Est	03030041	2002-05-27	22:22	15,7	< 0,010	0,0080	65405

PTRA : phosphore total, méthode en traces (persulfate).

PD : phosphore dissous, méthode usuelle.

PP : phosphore particulaire, méthode usuelle.

DIF : difficulté analytique, pas de résultat.

Annexe 1 Résultats de l'analyse des échantillons de 2001-2002 (suite)

Rivière	Station	Date	Heure	PTRA (µg/l)	PD (mg/l)	PP (mg/l)	N° labo
Petite Nation	04040039	2001-06-28	08:00	< 2,0	< 0,010	0,0010	40167
Petite Nation	04040039	2001-08-01	08:20	3,2	< 0,010	< 0,001	42846
Petite Nation	04040039	2001-08-28	10:30	6,2	< 0,010	0,0030	46342
Petite Nation	04040039	2001-09-26	22:22	4,3	< 0,010	0,0040	49001
Petite Nation	04040039	2001-10-25		3,2		0,0020	51577
Petite Nation	04040039	2001-11-21	09:45	2,9	< 0,010	0,0020	53752
Petite Nation	04040039	2001-12-18	16:00	3,0	< 0,010	0,0010	55899
Petite Nation	04040039	2002-01-24	09:15	3,4	< 0,010	0,0020	57260
Petite Nation	04040039	2002-02-28	09:15	2,9	< 0,010	0,0010	58573
Petite Nation	04040039	2002-03-27	13:30	< 2,0	< 0,010	0,0010	59957
Petite Nation	04040039	2002-04-25	09:20	4,8	< 0,010	0,0020	61605
Petite Nation	04040039	2002-05-28	22:22	3,5	< 0,010	0,0020	65573
Gatineau	04080223	2001-06-28	12:30	6,1	< 0,010	0,0030	40168
Gatineau	04080223	2001-08-28	14:20	3,2	< 0,010	0,0010	46343
Gatineau	04080223	2001-10-25	12:15	8,4	< 0,010	0,0050	51578
Gatineau	04080223	2001-11-21	12:30	8,5	< 0,010	0,0040	53753
Gatineau	04080223	2001-12-18	11:00	6,9	< 0,010	0,0030	55900
Gatineau	04080223	2002-01-24	12:05	7,0	< 0,010	< 0,001	57261
Gatineau	04080223	2002-02-28	12:00	6,5	< 0,010	0,0020	58574
Gatineau	04080223	2002-03-27	10:30	7,1	< 0,010	0,0030	59958
Gatineau	04080223	2002-04-25	12:10	24,0	< 0,010	0,0190	61604
Gatineau	04080223	2002-05-29	08:15	7,0	< 0,010	0,0060	65751
Kinojévis	04300419	2001-06-28	17:00	24,5	0,010	0,0120	40169
Kinojévis	04300419	2001-08-02	10:15	23,4	< 0,010	DIF	42945
Kinojévis	04300419	2001-08-30	22:22	22,7	< 0,010	0,0100	46524
Kinojévis	04300419	2001-09-27	10:00	9,1	< 0,010	0,0050	49160
Kinojévis	04300419	2001-10-30	14:30	23,0	< 0,010	0,0110	52128
Kinojévis	04300419	2001-11-21	10:23	30,7	0,015	0,0180	53493
Kinojévis	04300419	2001-12-20	10:25	22,5	< 0,010	0,0150	55947
Kinojévis	04300419	2002-01-24	10:45	24,7	< 0,010	0,0090	57230
Kinojévis	04300419	2002-02-21	10:40	19,3	< 0,010	0,0070	58321
Kinojévis	04300419	2002-03-26	10:45	17,3	< 0,010	0,0060	59921
Kinojévis	04300419	2002-04-24	10:25	35,8	< 0,010	0,0200	61456
Kinojévis	04300419	2002-05-29	13:50	24,4	< 0,010	0,0120	65753

PTRA : phosphore total, méthode en traces (persulfate).

PD : phosphore dissous, méthode usuelle.

PP : phosphore particulaire, méthode usuelle.

DIF : difficulté analytique, pas de résultat.

Annexe 1 Résultats de l'analyse des échantillons de 2001-2002 (suite)

Rivière	Station	Date	Heure	PTRA (µg/l)	PD (mg/l)	PP (mg/l)	N° labo
Des Envies	05030113	2001-06-29	18:15	7,8			40234
Des Envies	05030113	2001-08-02	10:45	6,1	< 0,010	DIF	42948
Des Envies	05030113	2001-08-31	11:55	6,4	< 0,010	0,0030	46526
Des Envies	05030113	2001-09-28	11:15	54,5	0,015	0,0450	49162
Des Envies	05030113	2001-10-26	11:15	6,7	< 0,010	0,0040	51579
Des Envies	05030113	2001-11-21	10:45	5,9	< 0,010	0,0030	53754
Des Envies	05030113	2001-12-20	22:22	7,9	< 0,010	0,0080	55941
Des Envies	05030113	2002-01-28	10:30	4,2	< 0,010	0,0030	57277
Des Envies	05030113	2002-03-01	10:45	5,0	< 0,010	0,0020	58575
Des Envies	05030113	2002-03-28	10:00	5,7	< 0,010	0,0020	59959
Des Envies	05030113	2002-04-26	11:10	8,5	< 0,010	0,0060	61606
Des Envies	05030113	2002-05-31	10:30	8,3	< 0,010	0,0050	66048
Jacques-Cartier	05080004	2001-06-26	22:22	10,8	0,010	0,0040	98825
Jacques-Cartier	05080004	2001-07-30	07:30	5,2			42494
Jacques-Cartier	05080004	2001-08-27	12:30	7,5	< 0,010	0,0020	45715
Jacques-Cartier	05080004	2001-09-24	16:45	6,1	< 0,010	0,0010	48266
Jacques-Cartier	05080004	2001-10-22	12:30	7,5	DIF	DIF	51187
Jacques-Cartier	05080004	2001-11-19	14:45	7,8	< 0,010	0,0040	53351
Jacques-Cartier	05080004	2001-12-13	22:22	7,3	< 0,010	0,0040	55144
Jacques-Cartier	05080004	2002-01-21	13:00	7,6	< 0,010	0,0020	57073
Jacques-Cartier	05080004	2002-02-25	09:20	5,0	< 0,010	0,0020	58392
Jacques-Cartier	05080004	2002-03-25	14:00	7,5	< 0,010	0,0020	59871
Jacques-Cartier	05080004	2002-04-22	14:15	17,7	< 0,010	0,0150	61343
Jacques-Cartier	05080004	2002-06-03	13:00	20,1	< 0,010	0,0140	66123
Malbaie	05150116	2001-06-26	22:22	7,2	DIF	0,0030	98826
Malbaie	05150116	2001-07-30	10:00	8,5			42495
Malbaie	05150116	2001-08-27	09:15	15,0	< 0,010	0,0090	45714
Malbaie	05150116	2001-09-24	13:00	5,2	< 0,010	0,0010	48267
Malbaie	05150116	2001-10-22	15:30	7,7	DIF	DIF	51188
Malbaie	05150116	2001-11-19	11:10	6,3	< 0,010	0,0030	53350
Malbaie	05150116	2001-12-13	22:22	5,8	< 0,010	0,0030	55143
Malbaie	05150116	2002-01-21	10:30	7,6	< 0,010	0,0030	57072
Malbaie	05150116	2002-02-25	12:30	7,7	< 0,010	0,0020	58391
Malbaie	05150116	2002-03-25	11:30	5,2	< 0,010	0,0020	59868
Malbaie	05150116	2002-04-22	11:30	15,0	< 0,010	0,0070	61342
Malbaie	05150116	2002-06-03	10:00	17,9	< 0,010	0,0170	66122

PTRA : phosphore total, méthode en traces (persulfate).

PD : phosphore dissous, méthode usuelle.

PP : phosphore particulaire, méthode usuelle.

DIF : difficulté analytique, pas de résultat.

Annexe 1 Résultats de l'analyse des échantillons de 2001-2002 (suite)

Rivière	Station	Date	Heure	PTRA (µg/l)	PD (mg/l)	PP (mg/l)	N° labo
L'Assomption	05220017	2001-06-29	15:00	6,5			40233
L'Assomption	05220017	2001-08-02	07:20	6,2	< 0,010	DIF	42947
L'Assomption	05220017	2001-08-31	09:15	6,6	< 0,010	0,0020	46525
L'Assomption	05220017	2001-09-28	08:15	29,2	< 0,010	0,0170	49161
L'Assomption	05220017	2001-10-24	14:15	8,0	< 0,010	0,0030	51576
L'Assomption	05220017	2001-11-21	14:30	6,5	< 0,010	0,0030	53751
L'Assomption	05220017	2001-12-18	13:45	7,1	< 0,010	0,0030	55898
L'Assomption	05220017	2002-01-23	13:15	6,9	< 0,010	0,0030	57259
L'Assomption	05220017	2002-02-27	15:00	6,0	< 0,010	0,0020	58572
L'Assomption	05220017	2002-03-26	16:30	4,0	< 0,010	0,0020	59956
L'Assomption	05220017	2002-04-24	15:30	9,4	< 0,010	0,0050	61603
L'Assomption	05220017	2002-05-28	22:22	4,8	< 0,010	0,0040	65572
Harricana	08010004	2001-06-28	18:00	25,9	0,010	0,0140	40170
Harricana	08010004	2001-08-02	08:10	19,4	< 0,010	DIF	42946
Harricana	08010004	2001-08-30	22:22	24,5	< 0,010	0,0100	46523
Harricana	08010004	2001-09-27	07:45	9,3	< 0,010	0,0050	49159
Harricana	08010004	2001-10-30	11:30	17,5	< 0,010	0,0110	52127
Harricana	08010004	2001-11-21	12:05	18,5	0,010	0,0110	53492
Harricana	08010004	2001-12-20	13:00	15,0	< 0,010	0,0130	55946
Harricana	08010004	2002-01-24	13:45	17,8	< 0,010	0,0070	57229
Harricana	08010004	2002-02-21	12:05	15,4	< 0,010	0,0070	58320
Harricana	08010004	2002-03-26	12:35	16,2	< 0,010	0,0070	59920
Harricana	08010004	2002-04-24	11:45	25,0	< 0,010	0,0150	61455
Harricana	08010004	2002-05-29	15:30	24,2	< 0,010	0,0130	65752

PTRA : phosphore total, méthode en traces (persulfate).

PD : phosphore dissous, méthode usuelle.

PP : phosphore particulaire, méthode usuelle.

DIF : difficulté analytique, pas de résultat.

Annexe 2 Résultats de l'analyse des échantillons de 2000

Rivière ou identifiant	Station	Date	Heure	PTRA (µg/l)	PD (mg/l)	PP (mg/l)	N° labo
Etchemin	02330010	2000-07-05	09:45	6	< 0,010	0,002	77943
Etchemin	02330010	2000-08-10	14:30	7	< 0,010	0,004	81619
Etchemin	02330010	2000-09-28	09:45	4	< 0,010	0,001	85686
Noire	05040139	2000-07-04	13:20	10	< 0,010	0,006	77873
Noire	05040139	2000-07-19	10:35	14	< 0,010	0,007	79166
Noire	05040139	2000-08-09	10:35	9	< 0,010	0,004	81440
Des Hurons	05090011	2000-07-04	15:15	10	< 0,010	0,004	77875
Des Hurons	05090011	2000-07-19	13:50	15	< 0,010	0,008	79168
Des Hurons	05090011	2000-08-09	13:40	7	< 0,010	0,003	81442
Des Envies	05030113	2000-07-04	09:45	9	< 0,010	0,006	77872
Des Envies	05030113	2000-07-19	09:30	4	< 0,010	0,004	79165
Des Envies	05030113	2000-08-09	09:32	7	< 0,010	0,005	81439
Jacques-Cartier	05080004	2000-07-04	15:40	9	< 0,010	0,005	77874
Jacques-Cartier	05080004	2000-07-19	13:25	8	< 0,010	0,004	79167
Jacques-Cartier	05080004	2000-08-09	13:12	12	< 0,010	0,009	81441
Au Saumon	03020042	2000-07-05	13:15	11	< 0,010	0,005	77942
Au Saumon	03020042	2000-08-10	10:50	7	< 0,010	0,005	81618
Au Saumon	03020042	2000-09-28	13:40	9	< 0,010	0,004	85685
Blanc de terrain		2000-07-04	09:55	12			77876
Blanc de transport		2000-07-04	22:22	< 2			77877
Blanc de terrain		2000-07-05	13:00	7	< 0,010	< 0,001	77944
Blanc de transport		2000-07-05	22:22	7			77945
Blanc de terrain		2000-07-19	13:00	< 2			79169
Blanc de terrain		2000-08-09	13:20			< 0,001	81443
Blanc de terrain		2000-08-10	15:05	< 2	< 0,010	0,001	81620

PTRA : phosphore total, méthode en traces (persulfate).

PD : phosphore dissous, méthode usuelle.

PP : phosphore particulaire, méthode usuelle.

Rivière	Station	Emplacement
Etchemin	02330010	Pont-route au sud-est de Saint-Luc
Noire	05040139	Pont-route 367 près de Rivière-à-Pierre
Des Hurons	05090011	Pont-route de la 1 ^{re} Avenue à Stoneham
Des Envies	05030113	Pont à la décharge du lac Traverse près de Sainte-Thècle
Jacques-Cartier	05080004	Tewkesbury
Au Saumon	03020042	Pont-route à Fontainebleau

Annexe 3 Contrôle de qualité

En plus des procédures suivies au laboratoire pour assurer la qualité des analyses, un contrôle de la qualité a été réalisé par l'inclusion de blancs et de duplicatas dans les tournées d'échantillonnage.

Blancs

Les blancs sont des bouteilles identiques à celles utilisées pour l'échantillonnage et préparées de la même façon, mais au lieu d'être remplies d'eau de rivière, elles sont remplies au laboratoire d'eau Nanopure. Il y a en fait deux types de blancs : de transport et de terrain.

Les blancs de transport sont des bouteilles qui suivent les échantillons durant toute la procédure d'échantillonnage, mais qui ne sont pas décapsulées sur le terrain. Ils intègrent la contamination attribuable à la verrerie, au transport du matériel en camion et aux manipulations en laboratoire.

Les blancs de terrain sont décapsulés sur le terrain durant le temps normalement requis pour la prise d'un échantillon. Ils intègrent la contamination attribuable à la verrerie, aux manipulations et à l'exposition à l'air, tant sur le terrain qu'au laboratoire.

Dans le cas du phosphore en traces, un blanc de terrain devrait être une bouteille de prélèvement en polyéthylène remplie d'eau Nanopure, dont on verserait le contenu dans une bouteille de verre de 125 ml, comme on le fait pour un échantillon. Pour la présente étude, les blancs de terrain n'ont pas été réalisés de cette façon. Une bouteille de verre a été remplie d'eau Nanopure au laboratoire et, sur le terrain, elle a été transvasée dans une autre. Ces blancs n'intègrent donc pas la contamination associée aux bouteilles de prélèvement en polyéthylène. Ils intègrent tout de même la contamination attribuable aux manipulations sur le terrain et deux fois celle attribuable aux bouteilles de verre. De toute façon, tous ces blancs peuvent aussi être contaminés par l'eau Nanopure qui les constitue. Tous les blancs sont donc imparfaits, en ce sens qu'ils ne diffèrent pas des échantillons réels que par l'eau des rivières.

Les résultats de l'analyse des blancs sont présentés au tableau A3.1. En tout, 15 des 16 blancs de transport analysés en traces ne présentaient aucune contamination en phosphore. Dans l'autre blanc, on a trouvé des traces (2,7 µg/l), à peine au-dessus de la limite de détection (2 µg/l). Les résultats sont analogues dans les blancs de terrain : un seul des 17 blancs présente des traces (2,6 µg/l) de phosphore. Ces résultats démontrent que les contenants utilisés ainsi que les procédures d'échantillonnage et d'analyse ne contaminent pas les échantillons, sauf en de rares occasions, et alors très peu. L'absence de différence entre les blancs de terrain et ceux de transport démontre que les manipulations sur le terrain sont sous contrôle et ne contribuent pas significativement à la contamination des échantillons.

Seulement quatre blancs de transport ont été analysés par la méthode usuelle. Un de ces blancs présentait 1 µg/l de phosphore particulaire et un autre en contenait 2 µg/l. Parmi les neuf blancs de terrain, un contenait 1 µg/l de phosphore particulaire et deux en contenaient 2 µg/l (tableau A3.1). Ces résultats portent à croire que la contamination est plus fréquente dans les échantillons réalisés selon la méthode usuelle que dans ceux destinés à l'analyse en traces. Les

Tableau A3.1 Résultats de l'analyse des blancs en 2001-2002

Date	Rivière	Station	PTRA (µg/l)	PP (mg/l)	PS (mg/l)	N° labo
Blancs de transport						
2001-06-28			< 2			40173
2001-08-01			< 2			42849
2001-08-28			< 2	DIF	DIF	46174
2001-09-26			< 2			49005
2001-10-24			< 2	< 0,010	< 0,001	51397
2001-11-20			DIF			53505
2001-11-21			< 2			53495
2001-12-17			< 2	< 0,010	0,001*	55853
2001-12-20			< 2			55948
2002-01-22			< 2		< 0,001	57170
2002-01-24			< 2			57232
2002-02-21			< 2			58323
2002-02-26			< 2	< 0,010	< 0,001	58496
2002-03-26			< 2			59923
2002-04-24			2,7*			61453
2002-04-24			< 2			61458
2002-06-03			< 2	< 0,010	0,0020	66124
Blancs de terrain						
2001-06-28	Petite Nation	04040039	< 2			40172
2001-08-01	Gatineau	04080223	< 2	< 0,010	< 0,001	42848
2001-08-28	Au Saumon	03020042	< 2	DIF	DIF	46175
2001-09-26	Petite Nation	04040039	< 2	< 0,010	< 0,001	49004
2001-10-24	Yamaska Sud-Est	03030041	< 2	< 0,010	< 0,001	51396
2001-11-20	Yamaska Sud-Est	03030041	< 2	< 0,010	< 0,001	53504
2001-11-21	Kinojévis	04300419	< 2			53494
2001-12-17	Yamaska Sud-Est	03030041	2,6*	< 0,010	0,001*	55851
2002-01-21	Malbaie	05150116	< 2	< 0,010	0,002*	57074
2002-01-24	Kinojévis	04300419	< 2			57231
2002-02-21	Kinojévis	04300419	< 2			58322
2002-02-27	Yamaska Sud-Est	03030041	< 2	< 0,010	< 0,001	58497
2002-03-26	Kinojévis	04300419	< 2			59922
2002-03-27	Gatineau	04080223	< 2	< 0,010	< 0,001	59960
2002-04-24	Kinojévis	04300419	< 2			61457
2002-04-24	L'Assomption	05220017	< 2	< 0,010	0,002*	61607
2002-05-27	Yamaska Sud-Est	03030041	< 2			65406

PTRA : phosphore total, méthode en traces (persulfate).

PD : phosphore dissous, méthode usuelle.

PP : phosphore particulaire, méthode usuelle.

DIF : difficulté analytique, pas de résultat.

* Valeurs supérieures à la limite de détection, donc indiquant une certaine contamination.

niveaux de contamination des deux méthodes ne peuvent pas être comparés rigoureusement, car pour la méthode usuelle, le phosphore dissous est analysé avec une limite de détection trop élevée (10 µg/l). Malgré cette incertitude concernant le phosphore dissous, l'ensemble des résultats du tableau A3.1 démontre que la contamination procédurale est limitée, et ce, pour les deux méthodes d'analyse.

Duplicata

Pour les duplicatas destinés à l'analyse usuelle, c'est une bouteille en polyéthylène de un litre qui était placée sur le porte-bouteille lesté, à partir de laquelle étaient ensuite remplies deux bouteilles standard de 500 ml. Pour les duplicatas de l'analyse en trace, deux bouteilles de verre de 125 ml étaient remplies à partir de la bouteille de prélèvement en polyéthylène de 500 ml.

Les résultats de l'analyse des duplicatas sont présentés au tableau A3.2. On constate d'abord la cohérence des paires de résultats. Pour la méthode en traces, comme pour la méthode usuelle, aucune paire de données ne présente des valeurs vraiment divergentes. Parmi les 11 duplicatas de l'analyse en traces, 9 diffèrent par moins de 1 µg/l et la différence maximale est de 2,5 µg/l. Les différences entre les duplicatas de la méthode usuelle sont faibles elles aussi, variant entre 0 et 2 µg/l. Ces résultats montrent que, même si les deux méthodes produisent des résultats mutuellement différents, elles possèdent chacune leur cohérence interne et donnent des résultats reproductibles.

Tableau A3.2 Comparaison des résultats dans les duplicatas de chacune des tournées d'échantillonnage

Date	Rivière	P-traces			P-usuelle		
		Concentrations (µg/l)	Différence		Concentrations (µg/l)	Différence	
			absolue (µg/l)	relative (%)		absolue (µg/l)	relative (%)
2001-06-28	Gatineau	6,1 6,3	0,2	3,2	8,0 9,0	1	12,0
2001-07-31	Yamaska Sud-Est	17,6 18,1	0,5	2,8			
2001-08-28	Yamaska Sud-Est	10,6 11,5	0,9	8,1	11,0 11,0	0	0,0
2001-09-26	Petite Nation	4,3 3,4	0,9	23,0	9,0 7,0	2	25,0
2001-10-24	Yamaska Sud-Est	6,8 7,3	0,5	7,1	8,0 8,0	0	0,0
2001-11-20	Yamaska Sud-Est	6,6 7,0	0,4	5,9	8,0 8,0	0	0,0
2001-12-17	Yamaska Sud-Est	5,3 5,8	0,5	9,0	7,0 7,0	0	0,0
2002-01-22	Yamaska Sud-Est	5,6 5,7	0,1	1,8	7,0 7,0	0	0,0
2002-02-27	Yamaska Sud-Est	31,1 30,3	0,8	2,6	22,0 23,0	1	4,4
2002-03-26	Yamaska Sud-Est	6,8 7,5	0,7	10,0	7,0 8,0	1	13,0
2002-04-24	Yamaska Sud-Est	9,6 7,6	2,0	23,0	9,0 8,0	1	12,0
2002-05-27	Yamaska Sud-Est	15,7 13,2	2,5	17,0	13,0 12,0	1	8,0

Annexe 4 Corrélation entre l'écart de résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse et les concentrations de phosphore pour les échantillons ayant plus de 11,5 µg/l de phosphore total selon la méthode en traces

Rivière	Date	P total		Différence absolue (mg/l)	Différence relative (%)
		Méthode usuelle (µg/l)	Méthode en traces (µg/l)		
Au Saumon	2001-10-23	11	11,7	0,7	6,0
Au Saumon	2001-12-17	8	12,4	4,4	35,5
Etchemin	2001-09-24	10	12,9	2,9	22,5
Yamaska	2001-09-25	11	13,4	2,4	17,9
Au Saumon	2002-04-23	14	14,1	0,1	0,7
Harricana	2001-12-20	18	15,0	- 3,0	- 20,0
Malbaie	2002-04-22	12	15,0	3,0	20,0
Malbaie	2001-08-27	14	15,0	1,0	6,7
Harricana	2002-02-21	12	15,4	3,4	22,1
Yamaska	2002-05-27	13	15,7	2,7	17,2
Harricana	2002-03-26	12	16,2	4,2	25,9
Kinojévis	2002-03-26	11	17,3	6,3	36,4
Harricana	2001-10-30	16	17,5	1,5	8,6
Jacques-Cartier	2002-04-22	20	17,7	- 2,3	- 13,0
Harricana	2002-01-24	12	17,8	5,8	32,6
Malbaie	2002-06-03	22	17,9	- 4,1	- 22,9
Harricana	2001-11-21	21	18,5	- 2,5	- 13,5
Kinojévis	2002-02-21	12	19,3	7,3	37,8
Jacques-Cartier	2002-06-03	19	20,1	1,1	5,5
Kinojévis	2001-12-20	20	22,5	2,5	11,1
Kinojévis	2001-08-30	15	22,7	7,7	33,9
Kinojévis	2001-10-30	16	23,0	7,0	30,4
Gatineau	2002-04-25	24	24,0	0,0	0,0
Harricana	2002-05-29	18	24,2	6,2	25,6
Kinojévis	2002-05-29	17	24,4	7,4	30,3
Harricana	2001-08-30	15	24,5	9,5	38,8
Kinojévis	2001-06-28	22	24,5	2,5	10,2
Kinojévis	2002-01-24	14	24,7	10,7	43,3
Harricana	2002-04-24	20	25,0	5,0	20,0
Harricana	2001-06-28	24	25,9	1,9	7,3
L'Assomption	2001-09-28	22	29,2	7,2	24,7
Kinojévis	2001-11-21	33	30,7	- 2,3	- 7,5
Yamaska	2002-02-27	22	31,1	9,1	29,3
Kinojévis	2002-04-24	25	35,8	10,8	30,2
Des Envies	2001-09-28	60	54,5	- 5,5	- 10,1

Corrélation	R (Spearman)	P	N
P-usuelle - P-en traces	0,792	< 0,0009	35
P-trace - différence absolue	0,305	0,074	35
P-trace - différence relative	0,124	0,474	35