



**Diminution des concentrations
de nonylphénols éthoxylés
dans les cours d'eau du
Québec méridional de
2000 à 2010**



**Développement durable,
Environnement
et Parcs**

Québec 

Photos de la page couverture (de haut en bas) :

1. Échantillonnage de la rivière des Mille Îles à la station d'eau potable de Rosemère le 3 février 2010

Aux usines de production d'eau potable, l'eau brute du cours d'eau d'approvisionnement peut généralement être échantillonnée à un robinet dans le laboratoire de la station. L'eau prélevée dans la bouteille en verre ambré est destinée à l'analyse des nonylphénols éthoxylés et de certains de leurs dérivés carboxylés. La bouteille en verre clair sert à l'analyse du nonylphénol et de l'octylphénol (source : David Berryman, MDDEP)

2. Échantillonnage de la rivière le Renne à Acton Vale le 2 février 2010

En 2009-2010, l'échantillonnage pour la mesure des nonylphénols éthoxylés a été fait durant l'hiver, car c'est durant cette saison que les concentrations dans les cours d'eau sont les plus élevées. Lorsque l'eau sous un pont est libre de glace et suffisamment profonde, l'échantillonnage est fait en descendant une bouteille dans la rivière à l'aide d'une corde et d'un porte-bouteille lesté de plomb (source : David Berryman, MDDEP).

3. Échantillonnage de la rivière Yamaska Nord à Granby le 2 février 2010

Lorsque l'eau est peu profonde, elle doit être échantillonnée en plongeant la bouteille sous l'eau à la main ou à l'aide d'une perche (source : David Berryman, MDDEP).

4. Le fleuve Saint-Laurent à Lavaltrie le 15 janvier 2006

Source : Jean-Pierre Goulet, Le monde en images, Centre collégial de développement de matériel didactique.

Ce document peut être consulté sur le site Internet du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs à l'adresse <http://www.mddep.gouv.qc.ca>.

Dépôt légal – Bibliothèque nationale du Québec, 2012

ISBN 978-2-550-65652-4 (PDF), 20 pages

© Gouvernement du Québec, 2012

ÉQUIPE DE RÉALISATION

Rédaction	David Berryman ¹ Benoît Sarrasin ² Christian DeBlois ²
Échantillonnage	Sylvie Legendre ¹ René Therreault ¹
Analyses au laboratoire	Ginette Côté ² Carole Veillette ²
Cartographie	Mona Frenette ¹
Coordination à la diffusion	Johanne Bélanger ¹
Mise en page	Murielle Gravel ¹

¹ Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement;

² Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.

Référence bibliographique :

BERRYMAN, David, Benoît SARRASIN et Christian DEBLOIS, 2012. *Diminution des concentrations de nonylphénols éthoxylés dans les cours d'eau du Québec méridional de 2000 à 2010*, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ISBN 978-2-550-65652-4 (PDF), 20 pages.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier M^{mes} Karine Gauthier, d'Environnement Canada, et Nathalie Guibord, du Pôle d'expertise du secteur industriel du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, qui ont lu et judicieusement commenté la version préliminaire de ce rapport. Des remerciements sont également adressés à la direction et au personnel des usines de production d'eau potable des municipalités de Lavaltrie, de Rosemère et de Saint-Hyacinthe, qui ont autorisé et facilité l'accès à leurs installations.

RÉSUMÉ

Les nonylphénols éthoxylés (NPEO) sont des substances chimiques utilisées notamment comme détergents, surfactants, émulsifiants et agents de mouillage. À titre de détergents, ils sont employés dans différentes formulations à usage industriel, agricole et domestique. Ces substances entrent aussi dans la fabrication de solvants, de pesticides, de peintures au latex, d'enduits protecteurs, de produits pharmaceutiques et autres.

Une part importante des nonylphénols éthoxylés produits et utilisés se trouve inéluctablement dans l'eau. En effet, en raison de leur emploi comme détergents ou surfactants, ces produits servent le plus souvent à mettre en solution dans l'eau des saletés ou des substances indésirables d'un procédé industriel. Les stations municipales ou industrielles de traitement des eaux usées arrivent à dégrader une part importante des NPEO qui leur sont acheminés, mais il en reste souvent une certaine quantité dans l'effluent final et, ultimement, dans le lac ou le cours d'eau récepteurs. Or, ces composés ont démontré de la toxicité pour des invertébrés, des poissons, des mammifères ainsi que des algues, et ils sont des perturbateurs endocriniens reconnus.

Le ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) a réalisé deux suivis des nonylphénols éthoxylés dans les cours d'eau du Québec méridional au début des années 2000. Les concentrations dans l'eau potable traitée n'étaient pas inquiétantes pour la santé publique. Cependant, les concentrations dans les cours d'eau étaient préoccupantes à l'égard des organismes aquatiques : elles dépassaient les critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique dans 9 à 45 % des échantillons, selon le cours d'eau, et souvent de façon importante.

De 2004 à 2010, il y a eu une diminution marquée de l'utilisation des nonylphénols éthoxylés au Canada. Cette diminution découle de nouvelles exigences légales dans les domaines des savons et produits de nettoyage, du textile et des pesticides ainsi que de mesures volontaires prises par l'industrie des pâtes et papiers.

Un troisième suivi des nonylphénols éthoxylés a été réalisé dans des cours d'eau du Québec méridional en 2009-2010. Les résultats démontrent que les concentrations de ces produits dans les cours d'eau ont fortement diminué de 2000-2003 à 2009-2010. Il en résulte des diminutions importantes de la fréquence et de l'amplitude des dépassements des critères de qualité de l'eau observés au début de la décennie. En 2009-2010, à tous les endroits échantillonnés, les concentrations mesurées sont presque toujours inférieures aux critères de qualité de l'eau.

TABLE DES MATIÈRES

1	PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIF	1
1.1	Que sont les nonylphénols éthoxylés?	1
1.2	Devenir et effets dans l'environnement	2
1.3	Résultats des suivis réalisés par le Ministère au début des années 2000	3
1.4	Contrôle et instruments légaux	4
1.5	Objectifs du suivi de 2009-2010	6
2	MÉTHODOLOGIE	6
2.1	Échantillonnage	6
2.2	Analyses au laboratoire et contrôle de qualité.....	7
2.3	Traitement et interprétation des données.....	8
3	RÉSULTATS	10
3.1	Diminution des concentrations.....	10
3.2	Causes de la diminution des concentrations	13

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Rejets de nonylphénols éthoxylés (NPEO) dans l'environnement (moyenne de 1998-1999).....	2
Tableau 2	Sites d'échantillonnage.....	7
Tableau 3	Limites de détection selon les années d'échantillonnage.....	9
Tableau 4	Critères de qualité de l'eau pour les composés nonylphénoliques	9
Tableau 5	Concentrations et diminution des concentrations de nonylphénols éthoxylés et carboxylés totaux (NP1-17EO + NP1-2EC) aux sept sites échantillonnés en 2000-2003 et en 2009-2010	10
Tableau 6	Dépassements des critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique - chronique.....	12

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Alkylphénols éthoxylés (APnEO) et certains de leurs produits de dégradation	1
Figure 2	Concentrations de nonylphénols éthoxylés totaux (NP1-17EO) dans la rivière le Renne en aval d'Acton Vale de juillet 2002 à juin 2003	4
Figure 3	Quantités de nonylphénols éthoxylés (NPEO) utilisées par les usines textiles au Canada de 1998 à 2009	5
Figure 4	Localisation des sites d'échantillonnage.....	8
Figure 5	Concentrations médianes de nonylphénols éthoxylés et carboxylés totaux (NP1-17EO NP1-2EC) aux huit stations d'échantillonnage.....	11

Figure 6	Minimum, maximum et médiane des concentrations de 4-ter-octylphénol en 2009-2010.....	13
Figure 7	Minimum, maximum et médiane des concentrations de nonylphénol de grade technique en 2009-2010.....	13
Figure 8	Proportion minimale, maximale et médiane de composés nonylphénoliques à courte chaîne éthoxylée (NP1-2EO + NP1-2EC) dans les échantillons prélevés en 2000-2003 et en 2009-2010.....	14

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1	Information sur les stations d'échantillonnage retenues pour le suivi postintervention des nonylphénols en 2009-2010.....	19
Annexe 2	Contrôle de la qualité.....	20

1 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIF

1.1 Que sont les nonylphénols éthoxylés?

Les nonylphénols éthoxylés (NPEO) sont des substances chimiques utilisées notamment comme détergents, surfactants, émulsifiants et agents de mouillage. À titre de détergents, ils sont employés dans différentes formulations à usage industriel, agricole et domestique. Ces substances entrent aussi dans la fabrication de solvants, de pesticides, de peintures au latex, d'enduits protecteurs, de produits pharmaceutiques et autres. En milieu industriel, elles sont utilisées notamment dans la production des textiles, du pétrole, des métaux et du cuir (Metcalf et collab., 1996).

Les nonylphénols éthoxylés font partie de la famille des alkylphénols éthoxylés. Ces substances sont composées d'un noyau phénolique, sur lequel est substitué, généralement en position para, un radical (R) composé de huit (octylphénols), neuf (nonylphénols) ou douze (dodécylphénols) atomes de carbone saturés d'hydrogène. La molécule comprend aussi un nombre variable de groupes éthoxylates (-O-CH₂-CH₂-) entre le noyau benzénique et le groupement fonctionnel -OH du phénol (voir la figure 1). Les NPEO constituent environ 80 % des alkylphénols éthoxylés en usage, et les octylphénols constituent l'essentiel des 20 % restants.

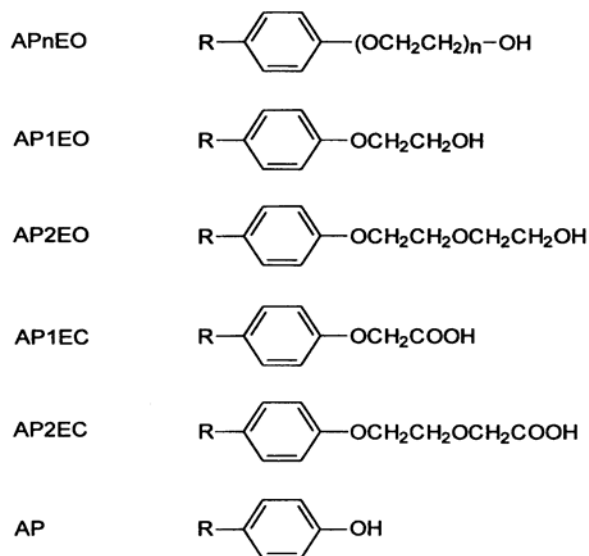


Figure 1 Alkylphénols éthoxylés (APnEO) et certains de leurs produits de dégradation

Le radical R est la chaîne d'atomes de carbone saturés d'hydrogène. Dans le cas des nonylphénols éthoxylés, il y a neuf atomes de carbone. Le nombre de groupes éthoxylates entre le noyau benzénique et le groupement -OH est indiqué par n. L'alkylphénol diéthoxylate (AP2EO), l'alkylphénol monoéthoxylate (AP1EO), les acides carboxyliques correspondants (AP2EC et AP1EC) et l'alkylphénol (AP) sont des produits intermédiaires de la dégradation des alkylphénols éthoxylés à plus longue chaîne (traduit et adapté de Nimrod et Benson, 1996).

Le nombre d'éthoxylates dans la molécule détermine les propriétés physicochimiques du produit et est fixé selon les usages auxquels il est destiné. Une formulation commerciale comprend normalement un mélange d'alkylphénols. Par exemple, les nonylphénols à quatre ou cinq éthoxylates sont utilisés comme détergents solubles dans les huiles, ceux à huit ou neuf éthoxylates servent de base aux détergents de haute performance employés dans l'industrie du textile et ceux de 13 à 15 éthoxylates servent à la préparation d'émulsifiants pour la fabrication de solvants et de pesticides (Reed, 1978, cité par Maguire, 1999).

La quantité annuelle de nonylphénol (NP) et de nonylphénols éthoxylés (NPEO) disponible au Canada (la production intérieure plus les importations moins les exportations) 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 de 1999, Environnement Canada a estimé que l'utilisation de savons et de produits de nettoyage était la plus importante source de rejets de NPEO dans l'environnement, avec 56 % des rejets totaux. À 18 %, le secteur des textiles venait au second rang, suivi des produits agricoles et des pesticides, puis du secteur des pâtes et papiers (voir le tableau 1).

Tableau 1 Rejets de nonylphénols éthoxylés (NPEO) dans l'environnement (moyenne de 1998-1999)

Secteurs et produits	Proportion des rejets totaux (%)
Savon et produits de nettoyage	56
Produits de la transformation des textiles	18
Produits agricoles et pesticides	8
Produits de la transformation des pâtes et papiers	5
Autres produits	4
Entreprises de fabrication et de production de produits chimiques	4
Produits de fabrication du plastique, des résines et des polymères	3
Producteurs de dérivés éthoxylés du nonylphénol (NP)	1
Peintures et vernis	1
Produits de toilette	< 1
TOTAL	100

Source : Environnement Canada, 2004

1.2 Devenir et effets dans l'environnement

Une part importante des nonylphénols éthoxylés se trouve inéluctablement dans l'eau. En effet, en raison de leur utilisation comme détergents, ces produits servent le plus souvent à mettre en solution dans l'eau des saletés ou des substances indésirables d'un procédé industriel. Cette eau, contenant les NPEO et les substances entraînées, est rejetée dans l'égout domestique ou dans l'effluent industriel et est ensuite dirigée vers une station, municipale ou industrielle, de traitement des eaux usées. Cette dernière arrive à dégrader une part importante des NPEO qui lui est acheminée, mais il en reste souvent une certaine quantité dans l'effluent final et, ultimement, dans le lac ou le cours d'eau récepteurs.

Plusieurs études ont été réalisées sur la dégradation des alkylphénols éthoxylés dans les stations d'épuration des eaux usées et ont été passées en revue par Maguire (1999). Selon certains, ces produits se décomposent d'abord par la perte progressive de groupes éthoxylates pour former des alkylphénols à courte chaîne éthoxylée. La perte du dernier groupe éthoxylate donne du nonylphénol (NP) ou de l'octylphénol (OP), selon la substance mère, puis l'éclatement du noyau benzénique et l'oxydation du radical mènent aux produits de dégradation ultimes que sont le CO₂ et l'eau. En cours de processus, l'oxydation du groupe alcool -OH en groupement -COOH génère des acides carboxyliques comme l'AP1EC et l'AP2EC (voir la figure 1). Selon Jonkers et collab. (2001), cette réaction se produirait en réalité au début du processus de dégradation, sur les longues chaînes éthoxylées.

Cette oxydation des composés alkylphénoliques se fait en milieu aérobie. En milieu anaérobie, comme dans les sédiments, la dégradation peut s'arrêter au stade du nonylphénol ou de l'octylphénol, qui ont alors la possibilité de s'accumuler (Soares et collab., 2008).

Le degré de dégradation des alkylphénols dans les stations d'épuration varie en fonction de plusieurs facteurs comme le type de traitement, le temps de résidence des boues et la température (Maguire, 1999). Par exemple, des taux d'élimination de 54 à 67 % ont été mesurés à la station de traitement des eaux usées de Montréal, en novembre 2002 et en janvier 2003 (Lachapelle, 2004). À Granby, des

analyses réalisées en février 2001 et en mars 2005 ont démontré des taux d'enlèvement de 80 et 94 % respectivement (Rocheleau, 2007).

L'ensemble des cas rapportés par Maguire (1999) mène à constater que les substances mères à longue chaîne éthoxylée sont absentes ou constituent généralement une faible part des alkylphénols rejetés par les stations d'épuration. On y trouve plutôt les produits de dégradation intermédiaires à courte ou sans chaîne éthoxylée comme le nonylphénol diéthoxylate, le nonylphénol monoéthoxylate et le nonylphénol. Or, ces sous-produits sont plus persistants dans l'environnement, plus toxiques, et présentent une activité œstrogénique plus importante que leur substance d'origine (Servos, 1999). C'est pourquoi les suivis environnementaux des surfactants, dont Bennie (1999) a fait une revue, portent surtout sur les sous-produits des alkylphénols plutôt que sur les substances mères.

Dans sa revue de la documentation scientifique sur la persistance des alkylphénols, Maguire (1999) rapporte les résultats d'études (Birch, 1991; Brown et collab., 1986; Stiff et collab., 1973; Mann et Reid, 1971) qui démontrent que la dégradation de ces substances ralentit en hiver, lorsque les eaux usées sont plus froides. Ces résultats sont confirmés par ceux de Manzano et collab. (1999). C'est sans doute ce qui explique les concentrations généralement plus élevées en hiver qu'en été dans les cours d'eau du Québec, telles que décrites dans la section qui suit.

Des tests en laboratoire ont démontré la toxicité aiguë des nonylphénols pour des invertébrés, des poissons, des mammifères et des algues. Pour le nonylphénol, la LC50-96h la plus basse recensée par le CCME (2001) est de 20,7 µg/l pour l'amphipode d'eau douce *Hyalella azteca*. En toxicité chronique, le CCME (2001) rapporte une concentration sans effet observé sur 91 jours (CSEO-91) de 10,3 µg/l pour la croissance de la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*). Le CCME (2001) rapporte une CSEO-33 à 14 µg/l pour un test de survie du mené tête-de-boule (*Pimephales promelas*), et Environnement Canada et Santé Canada (2001) rapportent une CSEO sur la croissance de *Mysidopsis bahia* (invertébré) à 3,9 µg/l.

Les alkylphénols ont également des effets sur le système endocrinien. Plusieurs de ces substances (notamment le 4-nonylphénol) ont démontré une activité œstrogénique lorsque testées sur des cellules recombinantes de levures (Routledge et Sumpter, 1996), sur des hépatocytes de truites arc-en-ciel (Jobling et Sumpter, 1993) et sur des cellules cancéreuses de glandes mammaires humaines (Soto et collab., 1992; White et collab., 1994; Blom et collab., 1998). Plusieurs études *in vivo*, rapportées dans Environnement Canada et Santé Canada (2001), démontrent également l'activité endocrinienne de ces substances. Pour ces raisons, les alkylphénols sont considérés comme des perturbateurs endocriniens. Des effets œstrogéniques qui pourraient être imputables à ces substances ont été observés chez des truites exposées à des effluents d'eaux usées (Purdom et collab., 1994). Au Québec, plusieurs effluents urbains testés à l'aide d'hépatocytes de truites arc-en-ciel ont démontré une activité œstrogénique (Gagné et Blaise, 1998).

Plus récemment, pour le nonylphénol, Soares et collab. (2008) rapportent une concentration sans effet observable de 1 µg/l pour du zooplancton. Ces auteurs rapportent aussi une perturbation endocrinienne ayant des effets transgénérationnels à une exposition à 8,2 µg/l. Ces concentrations sont dans l'ordre de grandeur de ce qui est mesuré dans les cours d'eau au Québec et ailleurs dans le monde (Berryman, 2005).

1.3 Résultats des suivis réalisés par le Ministère au début des années 2000

Le ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) a réalisé deux suivis des nonylphénols éthoxylés dans les cours d'eau du Québec méridional au début des années 2000. Le premier a été réalisé de février 2000 à janvier 2001, à 11 stations d'eau potable. L'eau brute et l'eau traitée des stations ont été échantillonnées mensuellement durant un an pour y faire l'analyse de 17 nonylphénols éthoxylés, contenant chacun de 1 à 17 groupes éthoxylates (NP1EO à NP17EO), ainsi que de deux formes carboxylées, les NP1EC et NP2EC. Les données dans l'eau traitée ont permis d'évaluer l'exposition humaine aux NPEO présents dans l'eau potable, alors que les données dans l'eau brute ont permis d'évaluer l'exposition de la faune aquatique.

Les concentrations dans l'eau traitée n'étaient pas inquiétantes pour la santé publique. Les concentrations dans l'eau brute étaient plus préoccupantes, car elles dépassaient parfois les critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique (Berryman et collab., 2003; 2004).

Les sources présumées des nonylphénols éthoxylés détectés lors de ce premier suivi étaient des stations municipales de traitement des eaux usées situées en amont, dont certaines recevaient des eaux de procédé industriel, notamment du secteur des textiles. Ces sources potentielles de NPEO étaient situées relativement loin en amont des prises d'eau potable échantillonnées en 2000-2001. Il paraissait donc plausible que, plus près de ces sources, les concentrations de NPEO en rivière puissent être élevées. Cette préoccupation a mené à la réalisation d'un deuxième 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.

Ce deuxième suivi a lui aussi été fait par des échantillonnages mensuels durant un an, de juillet 2002 à juin 2003. Sept cours d'eau ont été échantillonnés, et des concentrations élevées ont été mesurées à six d'entre eux. Les concentrations dépassaient les critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique dans 9 à 45 % des échantillons, selon le cours d'eau, et souvent de façon importante (Berryman, 2005).

Les deux suivis ont mis en évidence que c'est principalement durant l'hiver que les concentrations de nonylphénols éthoxylés dans les cours d'eau deviennent excessives (exemple : voir la figure 2). Cela est dû à une décomposition moins rapide et moins complète de ces substances dans les stations de traitement des eaux usées durant la saison froide. Les composés nonylphénoliques étant moins dégradés, une plus grande quantité est rejetée dans les cours d'eau.

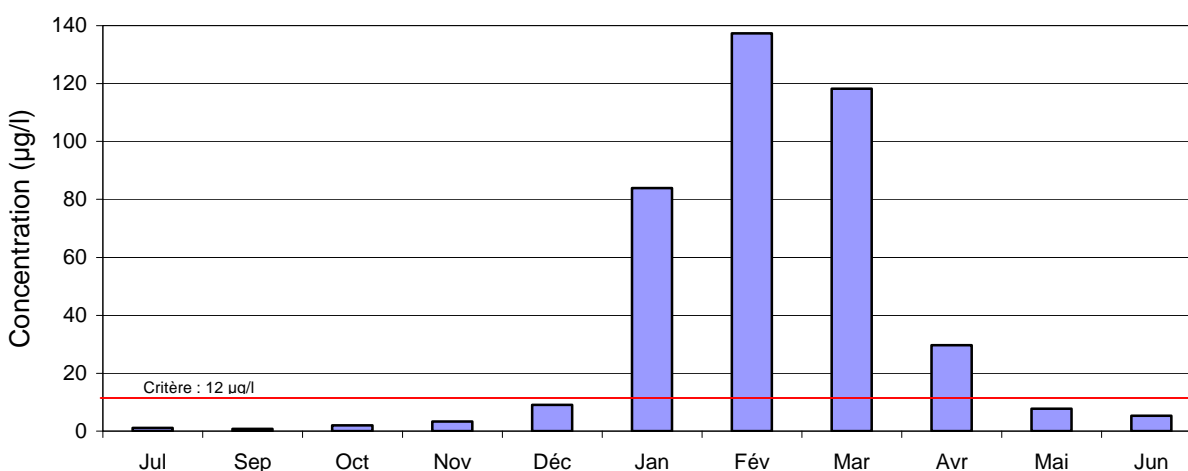


Figure 2 Concentrations de nonylphénols éthoxylés totaux (NP1-17EO) dans la rivière le Renne en aval d'Acton Vale de juillet 2002 à juin 2003

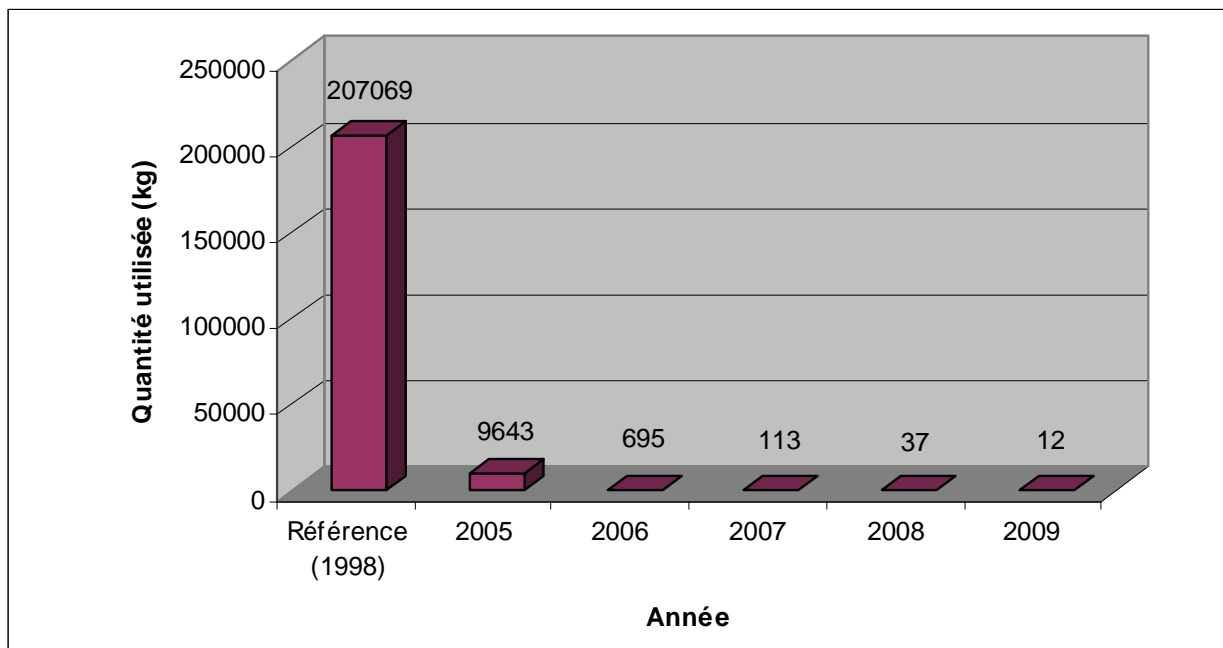
1.4 Contrôle et instruments légaux

En 2001, le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés ont été jugés toxiques au sens de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement de 1999. Cela a mené le gouvernement fédéral à élaborer une stratégie de gestion du risque concernant ces substances (Environnement Canada, 2004). Cette stratégie a visé plus particulièrement les deux plus importantes sources de NPEO dans l'environnement : les savons et

produits de nettoyage ainsi que le secteur des textiles, qui cumulent 74 % des rejets (voir le tableau 1). Il est à noter que le secteur des savons et produits de nettoyage comprend les auxiliaires de procédé utilisés par l'industrie du textile et celle des pâtes et papiers. Ces auxiliaires peuvent être, par exemple, des agents mouillants, des agents d'apprêtage pour le tissu et le cuir, des adoucisseurs de tissus, etc.

Par rapport à l'année de référence 1998, les fabricants et les importateurs de savons et produits de nettoyage devaient diminuer leur utilisation de composés nonylphénoliques de 50 % avant la fin de 2007 et de 95 % avant la fin de 2010. Par rapport à la même année de référence, les entreprises de textiles devaient diminuer leur utilisation de ces composés de 97 % avant le 31 janvier 2010. En 2009, selon les données d'Environnement Canada compilées par Gauthier (2010), la diminution dans le secteur des savons et produits de nettoyage était de 88 %, et il était considéré comme très probable que l'objectif de 95 % soit atteint en 2010.

Dans le secteur des textiles, l'objectif de réduction de 97 % était déjà atteint en 2006 (voir la figure 3). Selon Gauthier (2010; 2012), cette diminution serait due principalement à la conformité des entreprises aux nouvelles exigences gouvernementales et non à des fermetures d'usines, car les usines textiles qui ont cessé leurs activités entre 1998 et 2010 n'utilisaient pas de grandes quantités de composés nonylphénoliques.



Source : Gauthier (2010) à partir des données d'Environnement Canada (2010; 2007)

Figure 3 Quantités de nonylphénols éthoxylés (NPEO) utilisées par les usines textiles au Canada de 1998 à 2009

La troisième source en importance de composés nonylphénoliques est le secteur des produits agricoles et des pesticides (voir le tableau 1). En 2003, l'Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire a demandé aux compagnies productrices de pesticides contenant plus de 1 % de nonylphénols éthoxylés de remplacer ceux-ci par d'autres produits. Il semble que les entreprises concernées aient pris des mesures à cet effet (Gauthier, 2010), mais l'information actuellement disponible ne permet pas de quantifier les réductions associées.

Des mesures gouvernementales n'ont pas été nécessaires face à la quatrième source en importance de NPEO, c'est-à-dire le secteur des pâtes et papiers. Ce secteur industriel a mis en place un programme volontaire de substitution des composés nonylphénoliques par d'autres surfactants. Il en aurait résulté une diminution de 99,8 % de l'utilisation de ces produits dans ce secteur industriel (Tardif, 2003, cité par Gauthier, 2010). Selon Tardif (2003), une grande part des entreprises de ce secteur industriel avait cessé d'utiliser ces substances avant la fin de 2003.

Pour la plupart des usages, les entreprises industrielles ont remplacé les nonylphénols éthoxylés par d'autres surfactants offerts sur le marché, dont les alcools éthoxylés. Par rapport aux NPEO, les alcools éthoxylés se dégradent plus rapidement, ont des produits intermédiaires de dégradation moins toxiques et ne sont pas connus comme étant des perturbateurs endocriniens (Campbell, 2002, cité par Gauthier, 2010).

1.5 Objectifs du suivi de 2009-2010

Le MDDEP a réalisé un troisième suivi des nonylphénols éthoxylés dans les cours d'eau du Québec durant l'hiver 2009-2010. Ce suivi avait deux objectifs :

- vérifier si les fortes diminutions de l'utilisation des composés nonylphénoliques durant la première décennie des années 2000 ont mené à une diminution de la concentration de ces produits dans les cours d'eau;
- vérifier si les concentrations dans les cours d'eau dépassent encore les critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique.

2 MÉTHODOLOGIE

2.1 Échantillonnage

Évaluer les changements dans les concentrations de NPEO dans les cours d'eau commandait de retourner à des sites échantillonnés au début des années 2000. Cependant, au Québec comme à bien d'autres endroits en Occident, le secteur des textiles a changé au cours de la dernière décennie, notamment en raison de fermetures d'usines. Pour savoir quels endroits échantillonnés au début des années 2000 il était toujours pertinent d'investiguer en 2009-2010, les directions régionales du MDDEP, en collaboration avec le Pôle d'expertise du secteur industriel de ce ministère, ont inventorié les usines textiles avec procédé humide encore en activité à la fin de 2009. Sur la base de cet inventaire, huit sites ont été retenus pour le suivi postintervention; ces sites sont listés au tableau 2 et localisés dans la figure 4. Parmi ces huit sites, seul celui de la rivière Blanche n'avait pas été échantillonné auparavant. Les données à cet endroit ne visent que le deuxième objectif de l'étude, à savoir vérifier si les concentrations actuelles dans les cours d'eau respectent les critères de qualité de l'eau. Les coordonnées et de l'information technique sur les stations d'échantillonnage sont fournies à l'annexe 1.

Les suivis précédents ayant démontré que c'est durant l'hiver que les concentrations de NPEO sont particulièrement élevées, l'échantillonnage 2009-2010 s'est limité à cette période. Les échantillons ont été prélevés mensuellement, comme lors des suivis précédents, mais seulement de novembre 2009 à avril 2010. Ce ne sont que les échantillons de ces mois qui entrent dans la comparaison entre le début et la fin de la décennie. Pour les stations de Rosemère, de Lavaltrie et de Saint-Hyacinthe, les données du début de la décennie proviennent du suivi de 2000-2001, alors que pour les stations d'Acton Vale, de Cowansville, de Granby et de Saint-Victor, elles proviennent du suivi de 2002-2003.

Les photos de la page couverture illustrent les méthodes d'échantillonnage. Aux usines d'eau potable (Rosemère, Lavaltrie et Saint-Hyacinthe), l'eau était échantillonnée au robinet de l'usine alimenté en eau brute. Aux autres sites, l'eau était prélevée à partir d'un pont en descendant la bouteille dans la rivière à l'aide d'un porte-bouteille et d'une corde ou en la plongeant sous l'eau à la main.

Tableau 2 Sites d'échantillonnage

Numéro	Cours d'eau	Municipalité	Station	Suivi précédent
1	des Mille Îles	Rosemère	Usine d'eau potable de Rosemère (Sainte-Thérèse)	2000-2001
2	Saint-Laurent	Lavaltrie	Usine d'eau potable de Lavaltrie	2000-2001
3	le Renne	Acton Vale	En aval d'Acton Vale	2002-2003
4	Yamaska Nord	Granby	En aval de Granby	2002-2003
5	Yamaska Sud-Est	Cowansville	En aval de Cowansville	2002-2003
6	Yamaska	St-Hyacinthe	Usine d'eau potable de Saint-Hyacinthe	2000-2001
7	bras St-Victor	St-Victor	En aval de Saint-Victor	2002-2003
8	Blanche	Princeville	En aval de Princeville	Aucun

2.2 Analyses au laboratoire et contrôle de qualité

Deux bouteilles d'eau de un litre étaient prélevées à chaque site et date d'échantillonnage. Une première, en verre ambré, était destinée à l'analyse des nonylphénols éthoxylés (NPEO) et des nonylphénols carboxylés (NPEC). La seconde, en verre clair, servait à l'analyse du nonylphénol et de l'octylphénol.

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 élaborée au Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) et décrite en détail par Houde et collab. (2002). La procédure commence par une extraction de l'échantillon acidifié sur une colonne de charbon activé (Supelclean ENVI-Carb de Supelco ou CarboPrep de Restek), suivie par une élution à l'aide d'un mélange de dichlorométhane : méthanol avec 0,1 % d'acide formique (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). Cette méthode d'analyse a été utilisée lors des suivis de 2000-2001, de 2002-2003 et de 2009-2010.

Le nonylphénol et l'octylphénol sont analysés par une autre méthode, qui fournit des résultats pour 13 substances, dont le p-n-nonylphénol, le nonylphénol grade technique et le 4-ter-octylphénol. La méthode débute par une extraction liquide-liquide à l'aide du dichlorométhane, suivie d'une seconde avec de l'acétate d'éthyle. La phase organique est récupérée et évaporée à sec. On ajoute les étalons internes de dérivation (bisphénol-A-D16 et estriol-D3), puis un mélange de N, O-bis(triméthylsilyl) trifluoroacétamide (BSTFA) avec 1 % de triméthylchlorosilane (TMCS) pour dériver les composés. Après la réaction, on ajoute un mélange d'isooctane : acétone (99:1) contenant un étalon interne (tétrabromobiphényle). Le dosage est effectué à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS). Cette méthode n'a été utilisée qu'en 2009-2010, car elle n'était pas encore disponible au CEAEQ lors des premiers suivis, au début des années 2000.

Les limites de détection pour les substances analysées et pour chacune des trois années d'échantillonnage sont présentées au tableau 3. Pour les nonylphénols éthoxylés et carboxylés, les limites étaient les mêmes en 2000-2001 et en 2002-2003. En 2009-2010, à la suite d'un changement d'appareil, elles étaient un peu plus élevées pour les NPEO et un peu plus basses pour les NPEC. La somme des différences pour les NPEO est de 0,36 µg/l. Cette quantité correspond à la différence maximale entre des échantillons de deux années différentes qui pourrait être induite par le changement des limites de détection. Elle est négligeable en comparaison des fortes différences observées entre les échantillons de 2000-2003 et ceux de 2009-2010 décrites plus loin. Pour le nonylphénol, un problème analytique a fait

que la limite de détection (0,1 µg/l) est plus élevée. Celle-ci est toutefois suffisamment basse pour permettre la vérification du respect du critère de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique (chronique), qui est de 6 µg/l.

En plus des procédures suivies au laboratoire pour assurer la qualité des analyses, un contrôle de la qualité de l'échantillonnage a été fait par l'analyse de blancs de transport et de blancs de terrain. Les résultats, présentés à l'annexe 2, démontrent que la fréquence et le niveau de contamination procédurale lors des trois campagnes d'échantillonnage sont très comparables et ne peuvent expliquer les importantes différences de concentrations observées entre le début et la fin de la décennie.

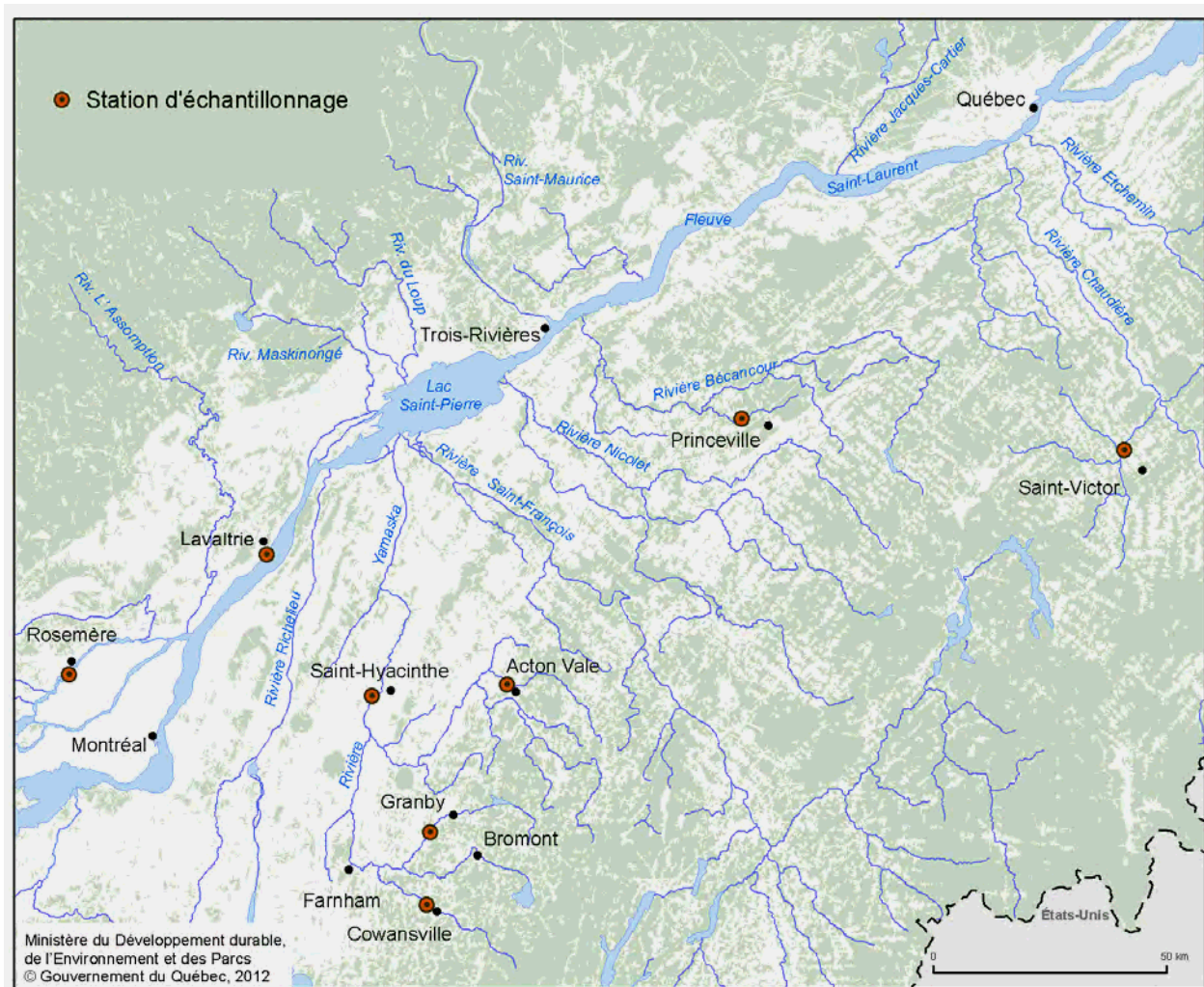


Figure 4 Localisation des sites d'échantillonnage

2.3 Traitement et interprétation des données

Les six données mensuelles à chacun des sept sites échantillonnés au début et à la fin de la décennie ont été regroupées en deux échantillons de 42 valeurs chacun, un pour 2000-2003 et un autre pour 2009-2010. La comparaison entre le début et la fin de la décennie a été faite avec un test statistique pour

les données appariées sur la base de la station et du mois d'échantillonnage. Parce que les données ne respectent pas l'hypothèse de base de normalité, la comparaison a été effectuée à l'aide du test non paramétrique de Wilcoxon pour les données appariées. Ce test a été fait à l'aide du logiciel SigmaStat 3.1 de Systat Software Inc.

Tableau 3 Limites de détection selon les années d'échantillonnage

Produit	2000-01	2002-03	2009-10	Différence 09-10/00-03
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)
NP1EO	0,05	0,05	0,1	0,05
NP2EO	0,01	0,01	0,03	0,02
NP3EO	0,02	0,02	0,04	0,02
NP4EO	0,03	0,03	0,05	0,02
NP5EO	0,03	0,03	0,04	0,01
NP6EO	0,03	0,03	0,05	0,02
NP7EO	0,03	0,03	0,05	0,02
NP8EO	0,03	0,03	0,05	0,02
NP9EO	0,03	0,03	0,05	0,02
NP10EO	0,03	0,03	0,05	0,02
NP11EO	0,03	0,03	0,03	0,00
NP12EO	0,02	0,02	0,04	0,02
NP13EO	0,02	0,02	0,07	0,05
NP14EO	0,01	0,01	0,04	0,03
NP15EO	0,01	0,01	0,03	0,02
NP16EO	0,01	0,01	0,03	0,02
NP17EO	0,01	0,01	0,01	0,00
<i>Total</i>				0,36
NP1EC	0,01	0,01	0,005	-0,005
NP2EC	0,01	0,01	0,006	-0,004
<i>Total</i>				-0,009
4-ter-octylphénol			0,0037	
Nonylphénol grade technique			0,1	
P-n-nonylphénol			0,0024	

Pour évaluer l'importance de la contamination résiduelle, les concentrations mesurées à l'hiver 2009-2010 ont été comparées aux critères de qualité de l'eau du MDDEP pour les composés nonylphénoliques. Ces critères, pour les substances mesurées dans cette étude, sont présentés au tableau 4. Celui pour le nonylphénol monocarboxylé (NP1EC) a été comparé à la somme des résultats pour le NP1EC et le NP2EC, car le répertoire des critères mentionne que « l'additivité des effets des substances apparentées devrait être envisagée » (MDDEP, 2009).

Tableau 4 Critères de qualité de l'eau pour les composés nonylphénoliques

Paramètre	Unités	Critère pour la protection de la vie aquatique	
		Aigu	Chronique
Nonylphénols éthoxylés (NP1-17EO)	µg/l	280	12
Nonylphénols carboxylés (NP1-2EC)	µg/l	100	4
Nonylphénol	µg/l	29	6
Octylphénol	µg/l	4,5	0,2

Source : MDDEP, 2009

3 RÉSULTATS

3.1 Diminution des concentrations

Les concentrations de nonylphénols éthoxylés et carboxylés totaux mesurées aux huit sites d'échantillonnage sont résumées dans le tableau 5 et illustrées à la figure 5. Les résultats montrent une forte diminution des concentrations de 2000-2003 à 2009-2010. En aval des municipalités d'Acton Vale, de Cowansville, de Granby, de Saint-Hyacinthe et de Saint-Victor, les diminutions varient de 93 à 99 %, alors qu'à Rosemère et à Lavaltrie, elles sont respectivement de 89 et de 90 %. Le regroupement des données des sept sites échantillonnés au début et à la fin de la décennie révèle que la concentration médiane est passée de 8,14 µg/l en 2000-2003 à 0,59 µg/l en 2009-2010. Cette diminution de 93 % est statistiquement significative ($P < 0,001$).

Tableau 5 Concentrations et diminution des concentrations de nonylphénols éthoxylés et carboxylés totaux (NP1-17EO + NP1-2EC) aux sept sites échantillonnés en 2000-2003 et en 2009-2010

Site	Année	Minimum (µg/l)	Maximum (µg/l)	Médiane (µg/l)	Diminution (%)
Acton Vale	2002-2003	7,98	144	69,1	94
	2009-2010	2,51	14,5	4,27	
Cowansville	2002-2003	5,09	72,8	8,39	99
	2009-2010	0,02	2,10	0,08	
Granby	2002-2003	9,88	76,7	28,7	93
	2009-2010	1,25	3,34	2,09	
Saint-Hyacinthe	2000-2011	3,48	28,6	9,56	98
	2009-2010	0,03	2,19	0,22	
Saint-Victor	2002-2003	0,41	17,0	3,94	98
	2009-2010	< LD	1,32	0,08	
Rosemère	2000-2011	2,01	8,52	5,23	89
	2009-2010	0,02	0,79	0,55	
Lavaltrie	2000-2011	2,37	9,56	5,72	90
	2009-2010	< LD	1,33	0,59	
Princeville	2009-2010	0,29	5,12	1,38	-
Ensemble des 7 stations	2000-2003	0,41	144	8,14	93
	2009-2010	< LD	14,5	0,59	

< LD : concentrations inférieures à la limite de détection pour les 19 produits analysés

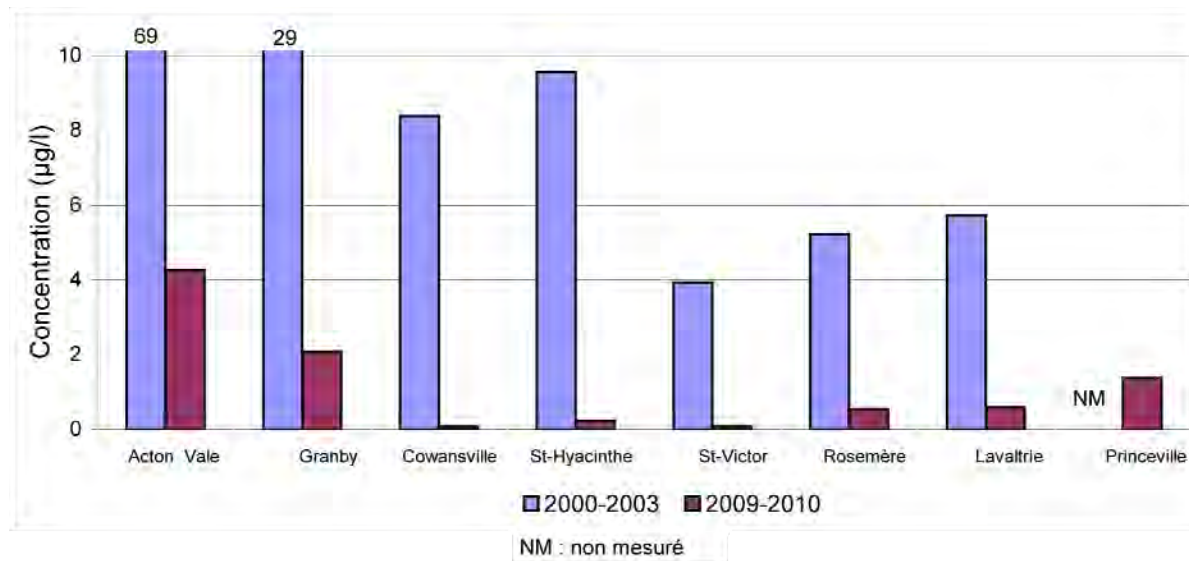


Figure 5 Concentrations médianes de nonylphénols éthoxylés et carboxylés totaux (NP1-17EO NP1-2EC) aux huit stations d'échantillonnage

Le tableau 6 présente les dépassements des critères de qualité de l'eau pour la somme des nonylphénols éthoxylés (NP1-17EO) et carboxylés (NP1-2EC) en 2000-2003 et en 2009-2010. Ce tableau montre que la diminution des concentrations au cours de la décennie s'est traduite par une chute de la fréquence des dépassements de critères. La période 2000-2003 a totalisé 29 dépassements de critères, alors qu'en 2009-2010, il n'y en a eu qu'un. L'amplitude des dépassements a également chuté. À Acton Vale, à Cowansville et à Granby, des concentrations respectivement 11, neuf et six fois supérieures aux critères avaient été enregistrées au début de la décennie, alors que la concentration la plus élevée mesurée en 2009-2010 n'est que de 1,2 fois le critère.

Quand les concentrations d'un contaminant dans l'eau dépassent le critère chronique pour la protection de la vie aquatique, il y a risque pour les poissons, mollusques et autres organismes qui habitent le plan d'eau. La probabilité qu'il y ait des effets sur ces derniers augmente avec la fréquence et l'amplitude des dépassements de critères. En 2000-2003, les concentrations de composés nonylphénoliques mesurées à Acton Vale, à Cowansville, à Granby et à Saint-Hyacinthe ont dépassé les critères souvent, et de beaucoup. Il est donc probable qu'il y ait alors eu des répercussions sur la vie aquatique. Ce n'est plus le cas en 2009-2010, car il n'y a eu qu'un seul dépassement de critère, de faible amplitude (1,2 à Acton Vale).

Les figures 6 et 7 présentent les résultats obtenus pour le 4-ter-octylphénol et le nonylphénol grade technique, analysés en 2009-2010 seulement. Les concentrations d'octylphénol sont relativement faibles, variant de la limite de détection (0,003 µg/l) à 0,043 µg/l, et aucun échantillon n'a approché le critère de 0,2 µg/l (voir la figure 6).

Tableau 6 Dépassesments des critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique - chronique

Station	Substances	Dépassesments de critères			
		2000-2003		2009-2010	
		Nombre ¹	Amplitude maximale ²	Nombre ¹	Amplitude maximale ²
Acton Vale	NP1-17EO	4	11	1	1,2
	NP1-2EC	6	5	0	< 1
Cowansville	NP1-17EO	1	3	0	< 1
	NP1-2EC	3	9	0	< 1
Granby	NP1-17EO	3	5	0	< 1
	NP1-2EC	6	6	0	< 1
Saint-Hyacinthe	NP1-17EO	1	1,2	0	< 1
	NP1-2EC	4	3,5	0	< 1
Saint-Victor	NP1-17EO	1	1,4	0	< 1
	NP1-2EC	0	< 1	0	< 1
Rosemère	NP1-17EO	0	< 1	0	< 1
	NP1-2EC	0	< 1	0	< 1
Lavaltrie	NP1-17EO	0	< 1	0	< 1
	NP1-2EC	0	< 1	0	< 1
Princeville	NP1-17EO	-	-	0	< 1
	NP1-2EC	-	-	0	< 1
Total		29	11	1	1,2

1 Nombre de dépassements parmi les six échantillons mensuels de novembre à avril

2 Amplitude du plus grand dépassement. Par exemple, une valeur de 5 signifie que la concentration la plus élevée était cinq fois supérieure au critère

- non analysé

À Saint-Hyacinthe, à Saint-Victor, à Rosemère et à Lavaltrie, tous les résultats d'analyse pour le nonylphénol grade technique sont sous la limite de détection de 0,1 µg/l (voir la figure 7). Aux autres sites, quelques valeurs plus élevées ont été mesurées, mais aucune n'a atteint le critère chronique pour la protection de la vie aquatique de 6 µg/l. Le p-n-nonylphénol n'a été détecté qu'en traces (0,0038 µg/l), dans un seul échantillon, soit celui prélevé en novembre à Lavaltrie.

Ces concentrations de nonylphénol sont nettement inférieures au critère du Québec de 6 µg/l pour la protection de la vie aquatique et au critère de 6,6 µg/l de l'Environmental Protection Agency (EPA) des États-Unis (EPA, 2004). Ces critères sont du même ordre de grandeur que le seuil de 10 µg/l au-delà duquel des effets peuvent être appréhendés pour la vie aquatique selon Thomas et collab. (2001), cité par Soares et collab. (2008). Ce seuil est aussi celui où des perturbations endocriniennes ont commencé à être observées lors d'essais en laboratoire sur des truites (Sheahan et collab., 2002).

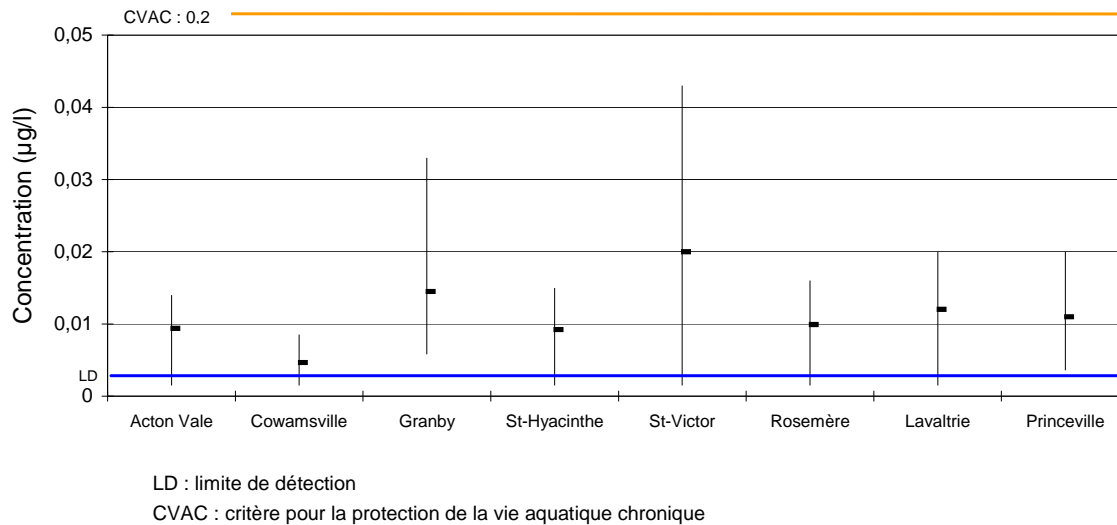


Figure 6 Minimum, maximum et médiane des concentrations de 4-ter-octylphénol en 2009-2010

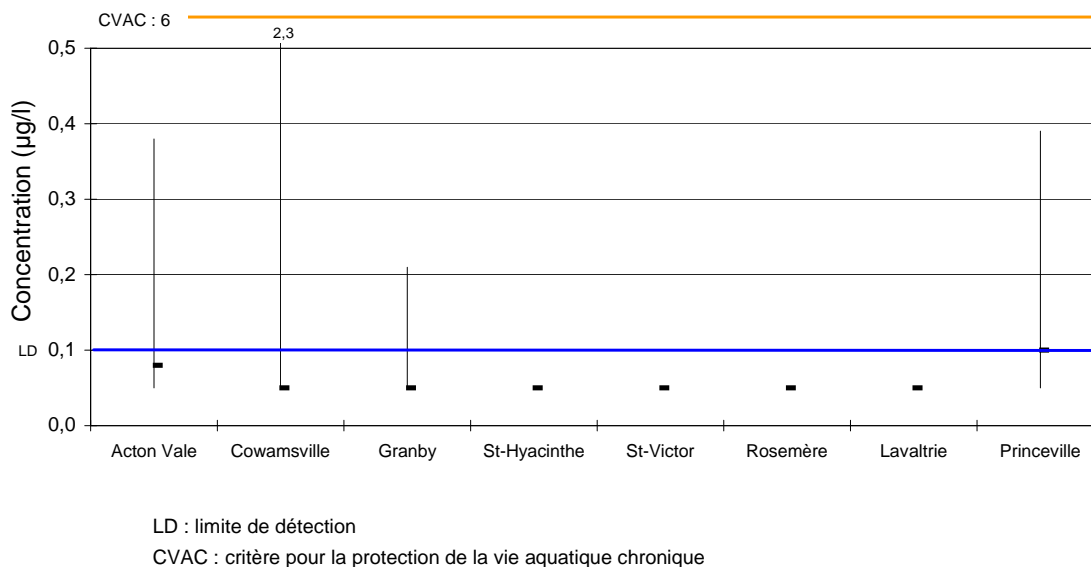


Figure 7 Minimum, maximum et médiane des concentrations de nonylphénol de grade technique en 2009-2010

3.2 Causes de la diminution des concentrations

Les diminutions généralisées des concentrations des composés nonylphénoliques dans les cours d'eau résultent vraisemblablement des importantes réductions dans l'utilisation de ces produits au cours de la période à l'étude. Il est intéressant de noter que les diminutions de concentrations, de 89 à 99 % selon la station d'échantillonnage, sont du même ordre de grandeur que les diminutions, à l'échelle canadienne, de l'utilisation des composés nonylphénoliques dans la fabrication de savons et produits de nettoyage,

dans le secteur des textiles et dans celui des pâtes et papiers (voir la section 1.4). Ces trois sources totalisaient près de 80 % des rejets de composés nonylphénoliques dans l'environnement avant les mesures de réduction de l'utilisation de ces substances mises en œuvre entre 2000 et 2010 (voir le tableau 1).

Étant donné qu'Acton Vale, Cowansville, Granby et Saint-Victor abritent des usines du secteur des textiles, il est tout à fait plausible que les diminutions de concentrations observées en aval de ces villes soient dues, du moins en partie, aux mesures prises dans ce secteur industriel. La diminution observée à Saint-Hyacinthe pourrait résulter de celles observées en amont (Acton Vale, Cowansville et Granby) en plus d'une fermeture d'usine à Farnham.

La station d'échantillonnage de Rosemère est située dans la grande agglomération urbaine de Montréal et celle de Lavaltrie est située en aval de celle-ci. En plus d'entreprises du secteur des textiles, ces agglomérations comprennent d'autres sources potentielles de composés nonylphénoliques, comme des détergents utilisés en milieu domestique et institutionnel. De plus, ces stations d'échantillonnage sont exposées aux eaux provenant de la rivière des Outaouais, dont le bassin comprend des usines de pâtes et papiers. Il est donc possible que les diminutions de concentrations qui y sont constatées résultent aussi de la substitution volontaire des intrants à base d'alkylphénols éthoxylés dans ce secteur industriel.

Pour expliquer les diminutions de concentrations observées, l'hypothèse d'une augmentation de l'efficacité des stations de traitement des eaux usées à l'égard des composés nonylphénoliques pourrait être envisagée. Cependant, si telle était la cause, on observerait, en plus d'une baisse des concentrations, une hausse de la proportion de composés partiellement dégradés, c'est-à-dire sous forme de courtes chaînes éthoxylées. La figure 8 présente la proportion de composés nonylphénoliques sous forme de NP1EO, NP2EO, NP1EC et NP2EC par rapport aux NPEO et NPEC totaux. Cette figure montre que dans l'ensemble, cette proportion n'est pas plus élevée en 2009-2010 qu'au cours de la période 2000-2003, ce qui mène à rejeter l'hypothèse d'un traitement plus efficace.

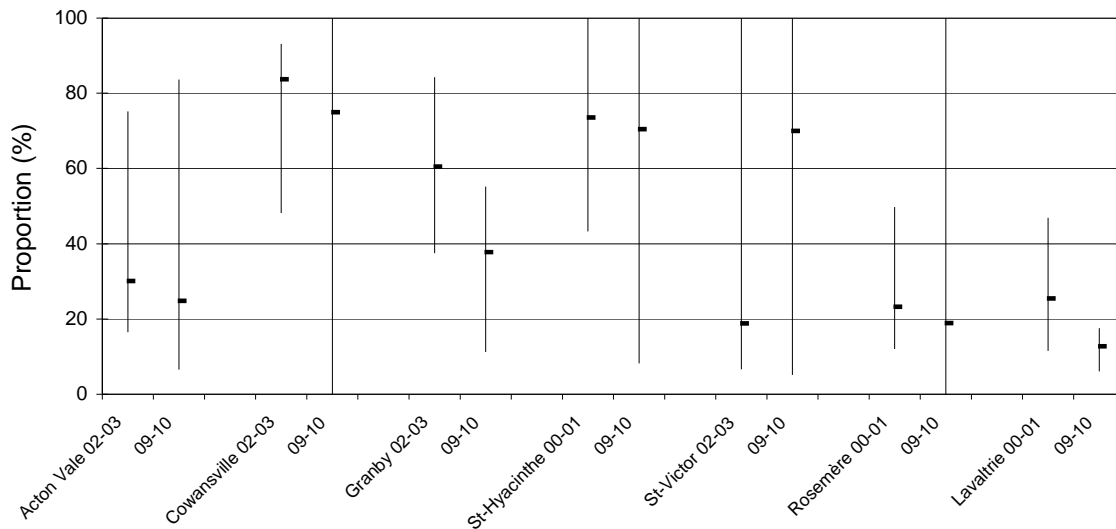


Figure 8 Proportion minimale, maximale et médiane de composés nonylphénoliques à courte chaîne éthoxylée (NP1-2EO + NP1-2EC) dans les échantillons prélevés en 2000-2003 et en 2009-2010

Une autre hypothèse explicative à considérer est la capacité de dilution des cours d'eau. Les concentrations plus basses mesurées en 2009-2010 pourraient-elles résulter de débits plus élevés dans les cours d'eau, ce qui augmente leur capacité de dilution? Cette hypothèse, plausible en théorie, ne tient pas sur le plan quantitatif. En effet, pour expliquer les diminutions de 89 à 99 % des concentrations, il aurait fallu, dans tous les cours d'eau échantillonnés, des débits de 10 à 100 fois plus élevés durant l'hiver de 2009-2010 que durant ceux de 2000 à 2003.

Le Québec n'est pas le seul endroit où des diminutions des concentrations de composés nonylphénoliques ont été observées, que ce soit dans des stations de traitement des eaux usées ou dans des cours d'eau. Au Royaume-Uni, Sheahan et collab. (2002) ont constaté, de 1994 à 1997, une diminution des concentrations de ces produits dans l'effluent d'une municipalité qui comprend une usine du secteur des textiles ainsi que dans le cours d'eau récepteur. En Allemagne, Höhne et Püttmann (2008) rapportent des diminutions très importantes du nonylphénol dans l'affluent et l'effluent de deux stations de traitement des eaux usées de 2003 à 2004-2005. Dans le même pays, Quednow et Püttmann (2009) ont constaté des baisses de 95 % des concentrations de nonylphénol dans des cours d'eau. La diminution observée par Sheahan et ses collaborateurs durant les années 1990 est due à des rehaussements des installations de traitement des eaux usées de la municipalité et de l'entreprise de textiles. Les baisses constatées en Allemagne durant les années 2000 sont attribuables au quasi-bannissement de l'utilisation des composés nonylphénoliques dans l'industrie du textile, promulgué par une directive européenne en 2003.

CONCLUSION

Les concentrations de composés nonylphénoliques ont fortement diminué dans les cours d'eau à l'étude au cours de la première décennie des années 2000. Selon l'endroit, les diminutions de concentrations vont de 89 à 99 %, et il en résulte des diminutions importantes de la fréquence et de l'amplitude des dépassements des critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique. En 2009-2010, à tous les endroits échantillonnés, les concentrations mesurées sont presque toujours inférieures aux critères de qualité de l'eau et aux niveaux considérés susceptibles de produire des effets endocriniens chez le poisson.

Ces diminutions des concentrations de nonylphénols éthoxylés dans les cours d'eau suivent les fortes diminutions dans l'utilisation de ces produits au cours de la période à l'étude. Ces diminutions d'utilisation résultent de nouvelles exigences légales imposées aux secteurs industriels des savons et produits de nettoyage, des textiles et des pesticides ainsi que d'un retrait volontaire des intrants nonylphénoliques dans l'industrie des pâtes et papiers.

BIBLIOGRAPHIE

BENNIE, D. T., 1999. « Review of the environmental occurrence of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates », *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 34, n° 1, p. 79-122.

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.

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, n° 3, p. 247-255.

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.

BIRCH, R. R., 1991. « Prediction of the fate of detergent chemicals during sewage treatment », *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 50, n° 3, p. 411-422.

BLOM, A., E. EKMAN, A. JOHANNISSON, L. NORRGREN et M. PESONEN, 1998. « Effects of xenoestrogenic environmental pollutants on the proliferation of a human breast cancer cell line (MCF-7) », *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 34, n° 3, p. 306-310.

BROWN, D., H. DE HENAU, J. T. GARRIGAN, P. GERIKE, M. HOLT, E. KECK, E. KUNKEL, E. MATTHIJS, J. WATERS, et R. J. WATKINSON, 1986. « Removal of nonionics in a sewage treatment plant: Removal of domestic detergent nonionic surfactants in an activated sludge sewage treatment plant », *Tenside Detergents*, vol. 23, n° 4, p. 190-195.

CAMPBELL, P. M., 2002. *Alternatives to nonylphenol ethoxylates: Review of toxicity, biodegradation and technical-economic aspects*, rapport final présenté à Environnement Canada par ToxEcology Environmental Consulting Ltd., 78 p.

CCME (CONSEIL CANADIEN DES MINISTRES DE L'ENVIRONNEMENT), 2001. *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Nonylphenol and its Ethoxylates*, dans *Canadian Environmental Quality Guidelines*, 1999, CCME, Winnipeg, 12 p.

ENVIRONNEMENT CANADA, 2010. *Base de données sur la planification de la prévention de la pollution*, dans le site Environnement Canada, [En ligne]. [<http://www.ec.gc.ca/cepap2/r001/s001.cfm?uL=F&sm=1>] (Consulté le 27 février 2012).

ENVIRONNEMENT CANADA, 2007. *Planification de la P2 pour les usines de textile utilisant des procédés de traitement au mouillé*, rapport d'étape, dans le site Environnement Canada, [En ligne]. [<http://www.ec.gc.ca/planp2-p2plan/default.asp?lang=Fr&n=3944D8AC-1>] (Consulté le 27 février 2012).

ENVIRONNEMENT CANADA, 2004. *Stratégie de gestion du risque concernant le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés en vertu de la LCPE (1999)*, dans le site Environnement Canada, [En ligne]. [<http://www.ec.gc.ca/Publications/83A7E216-A619-454E-AFA1-AF1E9B27BD51%5CStrategieDeGestionDuRisqueConcernantLeNonylphenolEtSesDerivesEthoxylesEnVertuDeLaLCPE1999.pdf>] (Consulté le 24 février 2012).

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 (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY), 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 (EPA), [En ligne]. [<http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-WATER/2004/January/Day-05/w081.htm>] (Consulté le 3 octobre 2004).

GAGNÉ, F. et C. BLAISE, 1998. « Estrogenic properties of municipal and industrial wastewaters evaluated with a rapid and sensitive chemoluminescent *in situ* hybridization assay (CISH) in rainbow trout hepatocytes », *Aquatic Toxicology*, vol. 44, n° 1-2, p. 83-91.

GAUTHIER, K., 2010. *Évaluation de l'efficacité des mesures du gouvernement fédéral visant à réduire le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés*, essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M. Env.), Université de Sherbrooke, Québec, 85 p.

GAUTHIER, K., 2012. Communication personnelle le 28 février 2012, Environnement Canada, Division des activités de protection de l'environnement.

HÖHNE, C. et W. PÜTTMANN, 2008. « Occurrence and temporal variations of the xenoestrogens bisphenol A, 4-tert-octylphenol and tech. 4-nonylphenol in two German wastewater treatment plants », *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 15, n° 5, p. 405-416.

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.

JOBLING S. et J. P. SUMPTER, 1993. « Detergent components in sewage influent are weakly oestrogenic to fish: an *in vitro* study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes », *Aquatic Toxicology*, vol. 27, n° 3-4, p. 361-372.

JONKERS, N., T. P. KNEPPER et P. DE VOOGT, 2001. « Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography – electrospray tandem mass spectrometry », *Environmental Science & Technology*, vol. 35, n° 2, p. 335-340.

LACHAPELLE, 2004. Communication personnelle des données non publiées d'une caractérisation des affluents et de l'effluent de la station de traitement des eaux usées de Montréal réalisée le 12 mars 2004, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement.

MAGUIRE, R. J., 1999. « Review of the Persistence of Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in Aquatic Environments », *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 34, no 1, p. 37-78.

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

MANZANO, M. M., J. A. PERALES, D. SALES et J. M. QUIROGA, 1999. « The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water », *Water Research Journal*, vol. 33, n° 11, p. 2593-2600.

MDDEP (ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs), 2009. *Critères de qualité de l'eau de surface* ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement, Québec, 430 p., En ligne. [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.

NIMROD, A. C. et W. H. BENSON, 1996. « Environmental Estrogenic Effects of Alkylphenol Ethoxylates », *Critical Reviews in Toxicology*, vol. 26, n° 3, p. 335-364.

PURDOM, C. E., P. A. HARDIMAN, V. J. BYE, N. C. ENO, C. R. TYLER et J. P. SUMPTER, 1994. « Estrogenic effects from sewage treatment works », *Chemistry and Ecology*, vol. 8, n° 4, p. 275-285.

QUEDNOW, K. et W. PÜTTMANN, 2009. « Temporal concentration changes of DEET, TCEP, terbutryn and nonylphenols in freshwater streams of Hesse, Germany: possible influence of mandatory regulations and voluntary environmental agreements », *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 16, n° 6, p. 630-640.

REED, H. W. B., 1978. *Alkylphenols*, dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., vol. 2. John Wiley and Sons Inc., New York.

ROCHELEAU, F., 2007. *Plan d'action Granby 2000-2005 : le volet industriel et le programme de vérification de la conformité environnementale et de réduction de contaminants prioritaires*, rapport final (version interne), Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction régionale de l'analyse et de l'expertise de l'Estrie et de la Montérégie, 94 p.

ROUTLEDGE, E. J. et J. P. SUMPTER, 1996. « Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen », *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 15, n° 3, p. 241-248.

SERVOS, M. R., 1999. « Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates », *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 34, n° 1, p. 123-177.

SHEAHAN, D. A., G. C. BRIGHTY, M. DANIEL, S. JOBLING, J. E. HARRIES, M. R. HURST, J. KENNEDY, S. J. KIRBY, S. MORRIS, E. J. ROUTLEDGE, J. P. SUMPTER et M. J. WALDOCK, 2002. « Reduction in the estrogenic activity of a treated sewage effluent discharge to an English river as a result of a decrease in the concentration of industrially derived surfactants », *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 21, n° 3, p. 515-519.

SOARES, A., B. GUIEYSSE, B. JEFFERSON, E. CARTMELL et J. N. LESTER, 2008. « Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters », *Environment International*, vol. 34, n° 7, p. 1033-1049.

SOTO, A. M., H. JUSTICIA, J. W. WRAY et C. SONNENSCHNEIN, 1992. « P-Nonylphenol: an oestrogenic xenobiotic released from "modified" polystyrene », *Environmental Health Perspectives*, vol. 101 (suppl. 2), p. 65-72.

STIFF, M. J., R. C. ROTHAM, 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 », *Water Research Journal*, vol. 7, p. 1003-1010.

TARDIF, O., 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/Publications/85CD0FC8-8B15-463D-B99C-6AF3B389AC1%5CUtilisationDeProduitsContenantDuNonylphenolEtSesDerivesethoxylesEn2001.pdf>] (Consulté 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.

Annexe 1 Information sur les stations d'échantillonnage retenues pour le suivi postintervention des nonylphénols en 2009-2010

Numéro	Numéro BQMA	Cours d'eau	Municipalité	Nom de la station	Coordonnées	
					Latitude	Longitude
1	04320070	des Mille Îles	Rosemère	USINE DE FILTRATION DE SAINTE-THÉRÈSE À ROSEMÈRE	45,6178530	-73,7964400
2	00000079	Saint-Laurent	Lavaltrie	SAINTE-LAURENT À LA HAUTEUR DE LAVALTRIE, ENTRE L'ÎLE HERVIEUX ET L'ÎLE MOUSSEAU (UF)	45,8751974	-73,2781052
3	03030346	le Renne	Acton Vale	LE RENNE EN AVAL D'ACTON VALE, AU PONT DE LA ROUTE TÉTRAULT	45,6538740	-72,5952150
4	03030027	Yamaska Nord	Granby	YAMASKA NORD AU PONT-ROUTE 139 À 13,0 KM DE L'EMBOUCHURE (P35 B35)	45,3602987	-72,7805120
5	03030318	Yamaska Sud-Est	Cowansville	YAMASKA SUD-EST AU PONT-ROUTE 139 À COWANSVILLE	45,2211310	-72,7790190
6	03030295	Yamaska	St-Hyacinthe	SAINTE-HYACINTHE (UF)	45,6163630	-72,9621330
7	02400065	Blanche	Princeville	RIVIÈRE BLANCHE, AU PONT DE LA ROUTE 162 ENTRE VICTORIAVILLE ET ST-LOUIS-DE-BLANDFORD	46,1899000	-71,9854080
8	02340081	bras St-Victor	St-Victor	BRAS SAINT-VICTOR AU PONT-ROUTE EN AVAL DE SAINT-VICTOR (B31)	46,1591276	-70,9201655

Annexe 2 Contrôle de la 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'analyse de blancs. Ceux-ci 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 le sont d'eau NANOpure^{MD}, au laboratoire, avant le départ sur le terrain.

Il y a deux types de blancs : les blancs de transport et les blancs de terrain. Les blancs de transport suivent les échantillons durant toute la procédure d'échantillonnage, mais ne sont pas décapsulés sur le terrain. Ils intègrent la contamination attribuable à la verrerie, au transport du matériel en camion, aux manipulations en laboratoire et à l'exposition à l'air du laboratoire. Les blancs de terrain aussi suivent les échantillons durant toute la tournée d'échantillonnage, mais à la différence des blancs de transport, ils sont décapsulés sur le terrain durant le temps normalement requis pour la prise d'un échantillon. Ils intègrent donc les mêmes sources de contamination que les blancs de transport, en plus des manipulations et de l'exposition à l'air sur le terrain.

En 2000-2001, il y a eu cinq blancs de terrain. Trois d'entre eux ne présentaient aucune contamination, un autre présentait une trace de NP2EO (0,05 µg/l), tandis que le dernier présentait des traces pour sept éthoxylates, pour un total de 0,26 µg/l. Lors de cette première campagne, il y a aussi eu 10 blancs de transport, dont neuf ne présentaient aucune contamination. L'autre blanc de transport présentait des traces pour six éthoxylates, pour un total de 0,22 µg/l.

En 2002-2003, il y a eu quatre blancs de terrain, dont trois ne présentaient aucune contamination. Le quatrième blanc de terrain présentait des traces pour trois éthoxylates et un carboxylate, pour un total de 0,14 µg/l. Il n'y a eu qu'un blanc de transport, qui ne présentait aucune contamination.

En 2009-2010, il y a eu six blancs de terrain, c'est-à-dire un par tournée d'échantillonnage. Cinq ne présentaient aucune contamination, tandis que l'autre présentait des traces pour trois éthoxylates et les deux carboxylates, pour un total de 0,13 µg/l. Un blanc de transport a été réalisé et ne présentait aucune contamination.

Ces résultats démontrent que la fréquence et le niveau de contamination procédurale lors des trois années d'échantillonnage sont très comparables et ne peuvent expliquer les importantes différences de concentrations observées entre le début et la fin de la décennie.