

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE  
PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN RESSOURCES RENOUVELABLES

PAR

**Martine Bellavance**  
**B.Sc. (Chimie)**

**BIODÉGRADATION DES ACIDES GRAS ET RÉSINIQUES DANS LA LAGUNE  
AÉRÉE D'UNE PAPETERIE.**

NOVEMBRE 1998



## *Mise en garde/Advice*

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

## RÉSUMÉ

Les acides gras et résiniques se retrouvent dans les effluents des papeteries; ils proviennent principalement des conifères entrant dans le procédé de fabrication du papier. Ces déchets sont toxiques et bioaccumulables dans la chaîne alimentaire et ils peuvent être préjudiciables à l'environnement sous bien des aspects. La présente étude porte sur la quantification de ces acides à chaque étape du traitement secondaire servant à décontaminer les effluents d'une usine de pâtes et papiers avant leur rejet dans la rivière. Elle permet de faire des liens avec les conditions maintenues dans la lagune et traduites par divers paramètres tels que le pH, la température, la demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>), la demande chimique en oxygène (DCO), les matières en suspension (MES).

L'échantillonnage s'est fait dans la lagune aérée de l'usine Donohue de Saint-Félicien, pendant l'été 1995 et l'hiver 1996. Cette lagune sert de traitement secondaire pour les eaux résiduelles de l'usine. Le dichlorométhane a servi de solvant pour l'extraction des acides gras et résiniques contenus dans les échantillons recueillis. Par la suite, les extraits ont été dérivés puis analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Au cours du procédé de décontamination des effluents une diminution de 52% des cinq principaux acides gras (palmitique, stéarique, oléique, linolénique, linoléique) et une diminution de 71% des trois acides résiniques principaux (acides isopimarique, déhydroabiétique, abiétique) ont pu être vérifiées. La lagune aérée permet de diminuer adéquatement la DBO<sub>5</sub>, la DCO, et la température avant l'arrivée des effluents dans la rivière.

Les conditions maintenues dans la lagune nous permettent de favoriser la croissance des micro-organismes servant à la biodégradation. Les types de micro-organismes identifiés sont *Flavobacterium*, *Pseudomonas* et *Enterobacter*.

## REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier mes deux directeurs le Docteur Raynald Côté et le Docteur Marcel Paquet. Les orientations données, leurs conseils et leur soutien constant, m'ont permis de compléter cette étude.

Également, j'exprime mes remerciements à M. Éric Arseneault, chimiste à l'usine Donohue de St-Félicien, pour son appui et son aide particulièrement précieuse, au cours de l'échantillonnage. J'aimerais également remercier Mme Hélène Gagnon et le Docteur François-Xavier Garneau, chimiste et professeur au département des Sciences fondamentales. Enfin, je veux dire merci aux étudiants en troisième année de biologie à l'UQAC pour l'aide apportée dans l'analyse de certains échantillons.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES TABLEAUX .....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES ANNEXES.....	viii
CHAPITRE I: INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE II: MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	13
2.1    Description de la lagune.....	14
2.2    Échantillonnage.....	14
2.3    Protocole analytique.....	16
2.4    Dénombrement et identification de micro-organismes.....	22
CHAPITRE III : RÉSULTATS.....	23
3.1    pH.....	24
3.2    Température.....	25
3.3    Demande biochimique en oxygène (DBO <sub>5</sub> ).....	26
3.4    Matières en suspension (MES).....	28
3.3    Demande chimique en oxygène (DCO).....	29
3.6    Acides gras et résiniques.....	30
3.6.1 Biodégradation pendant l'été 1995.....	30
3.6.2 Biodégradation pendant l'hiver 1996.....	34

3.7 Micro-organismes.....	36
CHAPITRE IV : DISCUSSION.....	38
4.1 Relation entre les différents paramètres de la lagune.....	39
4.2 Procédures analytiques.....	42
4.3 Quantification des acides gras et des acides résiniques.....	43
4.4 Processus de biodégradation.....	47
4.4.1 Effet de la température sur l'activité des micro-organismes....	48
4.4.2 Importance de la DBO <sub>5</sub> et de la DCO.....	50
4.5 Efficacité de la lagune.....	52
CHAPITRE V : CONCLUSION.....	53
RÉFÉRENCES.....	57
ANNEXES.....	60

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Conditions d'opération de la chromatographie en phase gazeuse.....	20
Tableau 2. Concentrations des acides gras et résiniques à l'été 1995.....	31
Tableau 3. Concentrations des acides gras et résiniques à l'hiver 1996.....	34

## LISTE DES FIGURES

Figure 1. Description schématique de l'usine Donohue de St-Félicien.....	7
Figure 2. Structures moléculaires des principaux acides gras et acides résiniques.....	9
Figure 3. Schéma de la lagune aérée de la Donohue de St-Félicien et position des sites d'échantillonnage.....	15
Figure 4. Variations temporelles du pH de la lagune aérée à l'été 1995 et à l'hiver 1996.....	24
Figure 5. Variations journalières des températures de la lagune à l'été 1995 et à l'hiver 1996 .....	25
Figure 6. Variations journalières de la $DBO_5$ à l'entrée et à la sortie de la lagune à l'été et 1995 et à l'hiver 1996.....	27
Figure 7. Variations journalières des MES à l'entrée et à la sortie de la lagune à l'été 1995 et à l'hiver 1996.....	29
Figure 8. Variations temporelles de la DCO moyenne dans la lagune en janvier 1996 .....	30
Figure 9. Vitesse de biodégradation des acides gras et résiniques entre l'entrée et le centre de la lagune et entre le centre et la sortie de la lagune pendant l'été 1995.....	33
Figure 10. Vitesse de biodégradation des acides gras et résiniques entre l'entrée et le centre de la lagune et entre le centre et la sortie de la lagune pendant l'hiver 1996.....	35
Figure 11. Dénombrement des colonies ensemencées sur les géloses de type nutritive et mycologique à 25°C et à 37°C.....	37

**LISTE DE ANNEXES**

Annexe 1. Indices de Kovats et facteurs de réponse des acides gras et des acides résiniques relatif à l'hénéicosanoate de méthyl.....	60
Annexe 2. Exemple de calcul de la concentration des acides gras et des acides résiniques.....	63
Annexe 3. Blancs et ajouts dosés.....	66
Annexe 4. Pourcentages de récupération.....	68
Annexe 5. Aires des pics obtenus sur les chromatogrammes.....	70

**CHAPITRE I**  
**INTRODUCTION**

L'économie de la région du Saguenay Lac Saint-Jean est basée sur deux importantes richesses naturelles, l'eau et la forêt. Les nombreuses rivières du versant nord du fleuve St-Laurent ont permis la mise en place de réservoirs importants assurant l'approvisionnement en eau des usines de transformation. Ces mêmes rivières ont aussi assuré la réalisation de nombreux barrages électriques fournissant l'énergie aux usines énergivores que sont les usines de pâtes et papiers. Le bassin hydrographique du lac Saint-Jean a, lui aussi, été aménagé afin d'assurer la production de l'énergie nécessaire aux industries de ce secteur.

La production de pâtes et papiers a donc toujours été liée à un grand besoin de réserves d'eau. Même si les développements technologiques des vingt dernières années ont permis de réduire cette consommation de près de 30%, les papeteries en consomment encore journalièrement de grandes quantités. D'ailleurs, ce besoin a toujours motivé le choix des emplacements des usines qui se sont installées près des cours d'eau.

La production de pâtes et de papiers produit donc des effluents industriels importants. Dans le passé, ces effluents étaient, la plupart du temps, rejetés directement dans les cours d'eaux, ce qui a entraîné la dégradation de la qualité de l'eau de nombreuses rivières et de nombreux lacs. Aujourd'hui, les gouvernements, sous la pression des chercheurs, des environnementalistes et de la population, ont voté des lois obligeant les usines à traiter leurs effluents.

Selon les données du ministère de l'Environnement du Québec (1992 a) , la superficie totale des terrains forestiers productifs accessibles de la région est d'environ 93 557 km<sup>2</sup> dont 4 285 km<sup>2</sup> sont du domaine privé, le reste étant du domaine public. L'épinette noire (*Picea mariana*) est l'essence dominante sur une bonne partie de ces territoires et elle constitue la base de la production de pâtes et papiers dans la région. La résistance des fibres de cette espèce est reconnue pour la fabrication de papiers de grande qualité et cette caractéristique a sûrement été une incitation pour les entreprises à s'installer ici. D'autres essences telles que le sapin baumier (*Abies balsamea*) , le mélèze (*Larix laricina*) et le pin gris (*Pinus resinosa*) sont aussi des essences utilisées mais leur importance diminue au fur et à mesure que nous nous éloignons vers le nord. Le potentiel immense et diversifié des forêts du Saguenay-Lac-Saint-Jean a certainement contribué au développement de l'industrie des pâtes et papiers dans la région.

Depuis plusieurs années, le Canada occupe le second rang mondial pour la production de pâtes et papiers, utilisant comme matière de base, le bois. En 1993, le Canada a produit 28% de la production mondiale de papier journal et 7% de la production mondiale de pâtes et papiers. En 1995, l'industrie canadienne a produit un total de 25,4 millions de tonnes; de cette production, 9,9 millions de tonnes, pour une valeur approximative de 10 milliards de dollars, ont été exportées.

Au Québec, en 1992, l'industrie des pâtes et papiers comptait 61 usines et la production totale, cette année-là, a atteint 9 821 000 tonnes. Les livraisons de cette industrie, pour 1992, dépassaient 6,5 milliards de dollars, soit près de 12% de la valeur totale des livraisons manufacturières du Québec. Environ 43 000 emplois directs étaient maintenus dans les diverses usines de la province (Canadian Pulp and Paper Association, 1996).

Au cours des prochaines années, les entreprises québécoises devront investir au minimum, un milliard de dollars pour respecter des normes environnementales plus strictes, pour se conformer à l'obligation d'inclure des fibres recyclées dans le papier journal vendu aux États-Unis et pour répondre à la demande de produits non blanchis au chlore. Au Québec, l'industrie des pâtes et papiers vit donc des transformations nombreuses. Tout en réduisant ses coûts de production, ce secteur devra mettre au point des produits "écologiques".

Dans la région du Saguenay Lac-Saint-Jean, sept papeteries sont réparties sur le territoire. Quatre de ces usines produisent du papier journal et des papiers spéciaux, deux usines produisent des pâtes commerciales et une usine produit des cartons divers. Leur production totale se situe aux environs de 1 428 000 tonnes annuellement, soit 14,4% de la production québécoise. La production des industries régionales comprend 70,9% de papier journal et de spécialité, 21,3% de pâtes commerciales et 7,8% de cartons divers (Ministère des ressources naturelles, 1996).

Selon le ministère de l'Environnement (1992 a), la production régionale de papier journal atteint environ 3% de la production mondiale.

L'usine Donohue de St-Félicien est une usine de pâte kraft blanchie; c'est un procédé qui a été mis au point en 1866. L'usine a une capacité quotidienne de 685 tonnes de pâtes, soit une production annuelle d'environ 240 000 tonnes. Elle emploie plus de trois cents employés réguliers et crée une activité économique importante dans le secteur du Lac Saint-Jean .

Deux opérations simultanées constituent la structure de base du procédé kraft: la production de la pâte et la régénération de la liqueur blanche. Dans la première opération, les copeaux sont cuits dans un lessiveur où on les entasse. La soude caustique demeure l'élément principal de la liqueur blanche qui doit imbiber les copeaux. La température du lessiveur est portée lentement jusqu'à environ 170°C, tout en prenant soin d'évacuer les gaz incondensables. La durée de la cuisson varie, selon la nature des intrants, entre une et deux heures. Après la cuisson, la charge du lessiveur est évacuée. Les copeaux sont désintégrés en fibres et la lignine se retrouve dissoute dans la liqueur noire. La pâte ainsi obtenue, est soumise à une opération de blanchiment et les deux principaux agents utilisés sont le dioxyde de chlore ( $\text{ClO}_2$ ) et le peroxyde de chlore. Par la suite, la pâte est pressée, séchée puis emballée en vue de sa mise en marché.

La deuxième opération consiste à soumettre la liqueur noire qui est séparée de la pâte, à des traitements visant la récupération des produits chimiques et la régénération de la liqueur blanche. Pour cela, la liqueur noire est concentrée dans un évaporateur produisant une solution ayant plus de 60% de substances solides. Puis, elle est incinérée dans la chaudière de récupération où l'on ajoute du sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ) afin de remplacer les produits chimiques perdus. On ajoute de l'eau aux sels en fusion pour former la liqueur verte. Enfin, on ajoute à cette liqueur verte, de la chaux vive ( $CaO$ ) afin de former la liqueur blanche pour le prochain cycle de cuisson.

L'usine Donohue de Saint-Félicien, étant de construction récente, est dotée d'un système efficace de traitement de ses effluents. Ses équipements lui permettent de contrôler une grande partie des effets négatifs des effluents sur les écosystèmes.

Le schéma de la figure 1 nous donne un aperçu du traitement des effluents. Les effluents alcalins et acides sont amenés vers un bassin où ils sont mélangés aux eaux venant du décanteur primaire qui, lui, a reçu les eaux usées de l'usine. Ces dernières ont passé à travers une grille où ont été recueillis les débris plus gros comme les noeuds, les copeaux de bois et l'écorce.

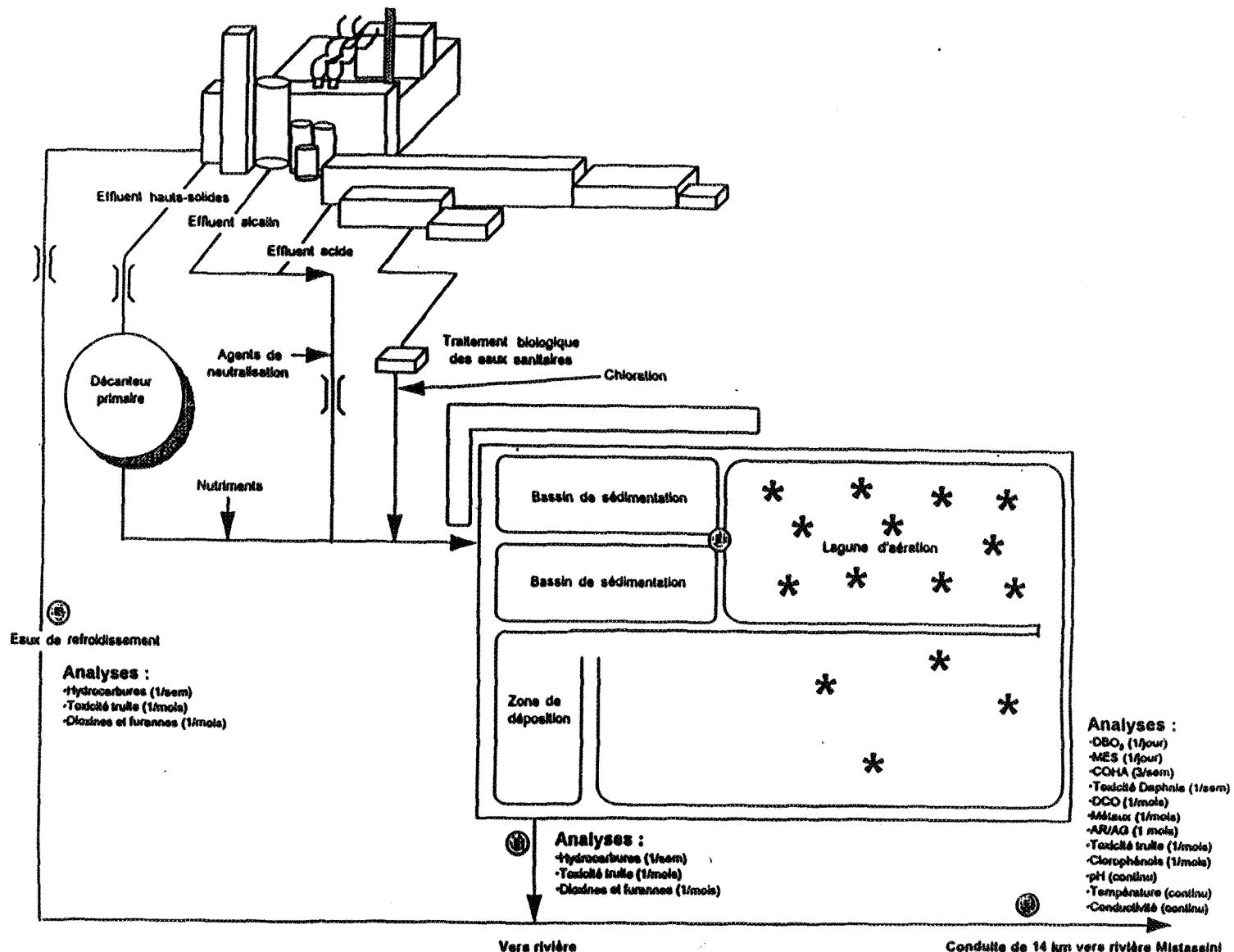


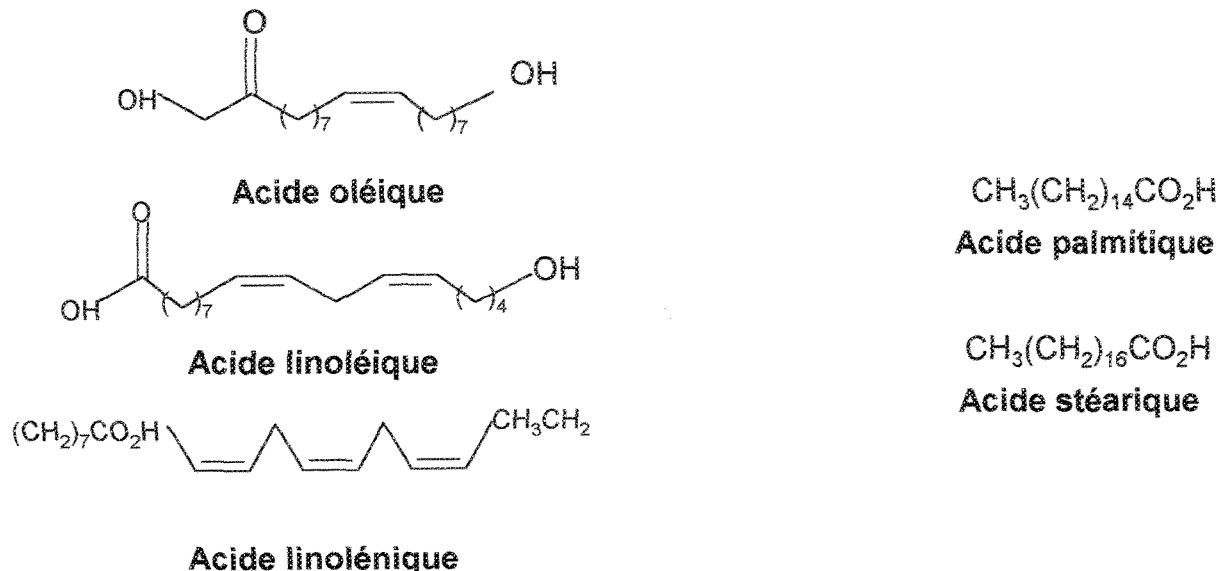
Figure 1. Description schématique de l'usine Donohue de St-Félicien.

Le décanteur primaire est conçu dans le but de permettre aux solides en suspension de se déposer sous forme de boues qui sont pompées à l'extérieur; ensuite ces boues sont séchées et envoyées dans les centres municipaux de récupération. À la sortie du décanteur primaire, les eaux sont dirigées vers le bassin de mélange où elles rejoignent les effluents alcalins et acides. Des éléments nutritifs sont ensuite ajoutés en prévision des besoins dans les bassins de sédimentation. En quittant le bassin de mélange, les eaux sont dirigées vers les bassins de sédimentation et vers la lagune aérée, servant de traitement secondaire. Le système de traitement aérobie est constitué de larges bassins aérés par des aérateurs mécaniques, où des micro-organismes sont maintenus vivants et servent à dégrader les déchets toxiques et une grande variété de matières organiques contenues dans les effluents.

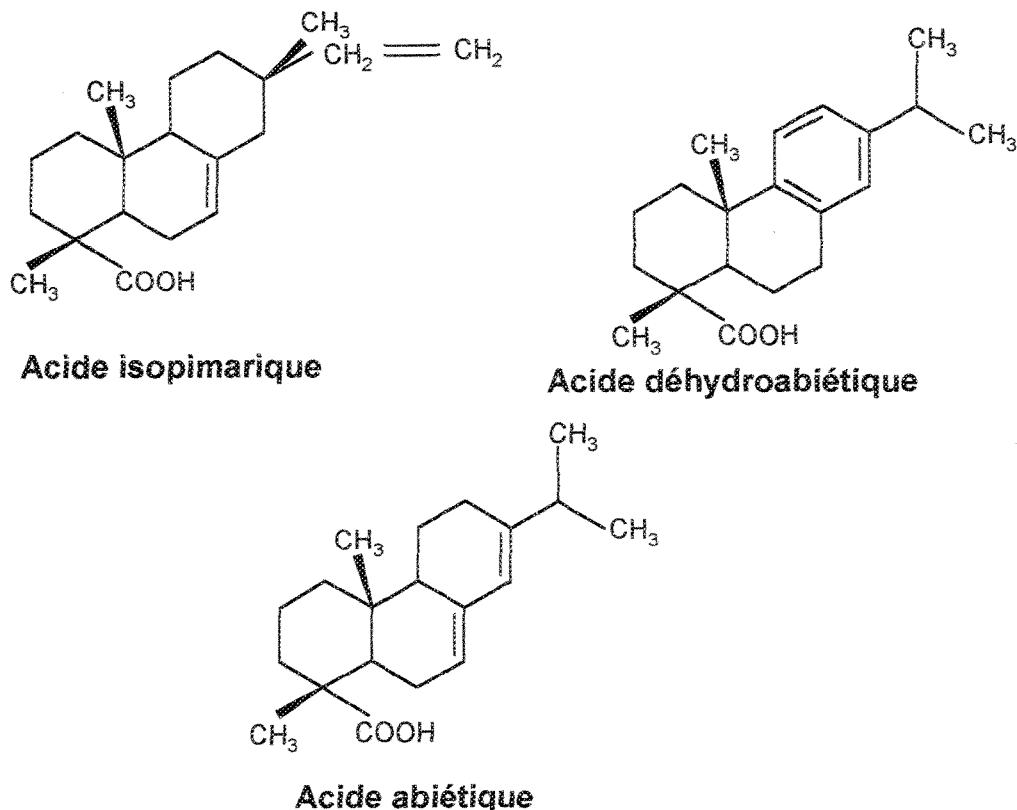
Dans les rejets des usines de pâtes et papier, nous retrouvons des composés toxiques tels que les phénols, les quinones sulfureux (surtout les mercaptans) et les acides gras et résiniques qui affectent le poisson et qui apportent différentes perturbations à tous les autres organismes aquatiques (Couillard et Trudel, 1981). Les acides gras (Figure 2 A), sont de longues chaînes aliphatiques insaturées (Ministère de l'environnement, 1988). Les cinq acides gras les plus importants sont l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide oléique, l'acide stéarique et l'acide palmitique. Les acides résiniques (Figure 2 B) sont des diterpènes monocarboxyliques

tricycliques insaturés présents naturellement dans les conifères (Volkman et Holdsworth, 1993).

### A) Acides gras



### B) Acides résiniques



**Figure 2. Structures moléculaires des principaux acides gras et acides résiniques**

Ces acides se retrouvent dans un mélange de matières hydrophobes appelé oléorésine présente dans les connifères et le tallol, une résine contenant des sous-produits de la préparation de la pâte kraft. Les acides résiniques les plus importants sont les acides isopimarique, déhydroabiétique et abiétique.

Dans l'une des expériences sur les effluents de pâtes kraft écrues, Leach et Thakore (1976) ont découvert que 55% de la toxicité des effluents était attribuable aux isopimarates, 22% aux abiates et 5% aux déhydroabiates. Les derniers 18% sont causés par un mélange de savons et d'acides gras (Marier, 1974). La toxicité des acides gras et résiniques est due à leur caractère hydrophobe; ces acides se trouvent donc absorbés par les cellules des organismes et nuisent au processus de division cellulaire en changeant la tension de surface (Sierra-Alvarez et Lettinga, 1990). Par ailleurs, une étude menée par Fox (1976) démontre que parmi 35 composés organiques identifiés dans les effluents d'une papeterie, l'acide isopimarique est celui qui a le plus grand degré de persistance dans l'eau.

La toxicité des effluents est régie par le règlement sur les fabriques de pâtes et papiers issu de la loi sur la qualité de l'environnement adoptée en 1992 par le gouvernement du Québec. Ce règlement stipule que la teneur de chacun des effluents doit être inférieure au niveau de la léthalité aigüe. L'effluent ne doit pas entraîner la mort de plus de 50% des truites et ceci dans le cadre d'un essai réalisé sur 10 truites arc-en-ciel exposées pendant 96 heures à un effluent non dilué. De plus, la toxicité de l'effluent qui a subi un traitement biologique doit être inférieure au niveau

maximal de léthalité. Ce niveau maximal signifie que l'effluent entraîne plus de 50% de mortalité chez les truites après 96 heures et ceci lorsque l'effluent en question est dilué 1:3 volume (Ministère de l'environnement du Québec, 1992).

Les études relatives à la biodégradation des principaux acides gras et résiniques en fonction de leur déplacement et de leur temps de passage dans la lagune sont très rares. Aussi, il existe peu de données dans la littérature montrant le lien entre les différentes conditions maintenues dans la lagune et le taux de biodégradation correspondant. Puisque les acides gras et résiniques ne sont biodégradables qu'en milieu aéré, leur biodégradation abaisse le taux d'oxygène, pouvant même aller jusqu'à l'asphyxie du milieu et à la prolifération des algues (Donnier, 1972). Sachant que les acides gras et résiniques sont toxiques, mutagènes et bioaccumulables dans la chaîne alimentaire, il est donc important de rechercher comment nous pouvons diminuer leur concentration pour réduire la toxicité de l'effluent.

Dans ce travail de recherche nous avons poursuivi deux objectifs:

- 1) Déterminer la quantité des principaux types d'acides gras (acides oléique, linoléique, stéarique et palmitique) et résiniques (acides abiétique, déhydroabiétique et isopimarique) dans la lagune aérée de la compagnie Donohue de Saint-Félicien.
- 2) Déterminer le pourcentage d'élimination de ces acides à la sortie de la lagune aérée et établir des relations avec les divers paramètres tels que le pH, la demande

biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>), la demande chimique en oxygène (DCO) et les principales espèces de micro-organismes retrouvées dans le traitement secondaire des effluents.

**CHAPITRE II**  
**MATÉRIEL ET MÉTHODES**

## 2.1 Description de la lagune

La lagune aérée de la compagnie Donohue de St-Félicien est composée de deux sections. Elle permet un séjour des eaux usées d'environ six jours en été et neuf jours en hiver. Chaque section est aérée mécaniquement pour assurer les conditions nécessaires à l'oxydation biologique. Les dimensions de la première section sont de 361 m de long par 185 m de large (Figure 3) et il y a 11 aérateurs mécaniques distribués dans cette section. La deuxième section du système possède une largeur de 126 mètres et une longueur de 495 mètres et possède 4 aérateurs. La dernière portion de cette cellule est dotée d'une aire de déposition permettant la sédimentation des déchets organiques en suspension.

## 2.2 Échantillonnage

Les échantillons ont été prélevés à trois endroits précis de la lagune, en été (juin et juillet 1995) et en hiver (janvier et février 1996). À l'entrée (point A) et à la sortie (point C) de la lagune (Figure 3), les échantillons ont été recueillis en continu sur une période de 24 heures. Au centre (point B) de la lagune, les échantillons ont été recueillis de manière spontanée à n'importe quel moment de la journée. L'échantillonnage s'est fait au cours de deux périodes de 5 jours à un rythme de deux échantillons par jour, l'un à entrée et l'autre à la sortie. À chacune des

périodes d'échantillonnage, un seul prélèvement a été fait au centre de la lagune aérée. En été à l'entrée et en hiver à l'entrée et à la sortie, il n'y a eu que trois échantillons de recueillis car des problèmes survenus lors des échantillonnages.

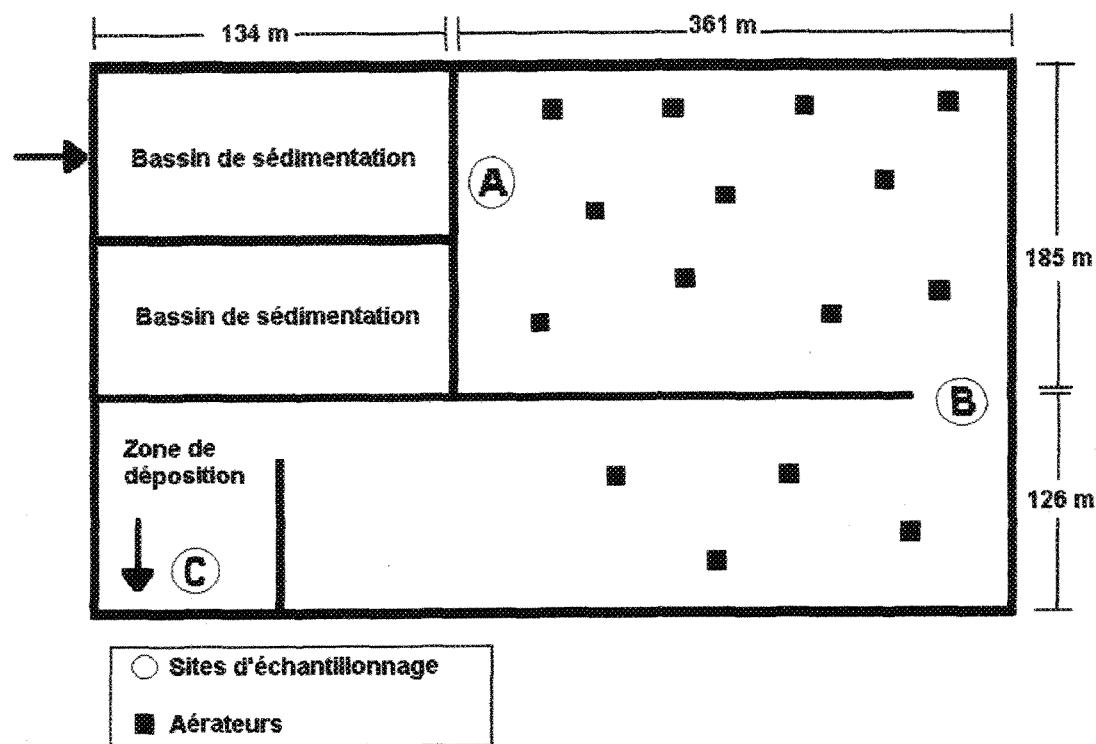


Figure 3. Schéma de la lagune aérée de l'usine Donchue de St-Félicien et position des sites d'échantillonnage.

Les échantillons ainsi recueillis ont été conservés à 4°C jusqu'à leur arrivée au laboratoire de l'UQAC. Ensuite, ils ont été congelés jusqu'à l'analyse des acides gras et résiniques. En plus de doser les acides gras et résiniques, nous avons étudié les paramètres suivants: pH, température, DBO<sub>5</sub>, DCO et matières en suspension (MES).

### **2.3 Protocole analytique**

L'analyse des échantillons pour les acides gras et résiniques s'effectue en trois étapes: l'extraction, la dérivation et le dosage (MENVIQ, 1988).

Lors de l'extraction, il faut d'abord acidifier chaque échantillon à un pH de 2 et ensuite il faut filtrer les échantillons d'effluents afin d'enlever les résidus dispersés dans le mélange. La filtration s'effectue avec un système à pression positive muni d'un filtre Whatman (934AH). Le filtre est conservé, ainsi que le filtrat afin de procéder à l'extraction des acides.

Ensuite le filtre imbibé de résidus est placé dans la cartouche d'un extracteur de type "Soxhlet"; alors nous avons ajouté 50 µL d'une solution d'acide o-méthylpodocarpique de 20ng/µL (Helix Biotech Corp.,Vancouver) dans l'acétone (BDH Omnisolv Qualité A.C.S) sur le filtre. L'extraction se fait pendant 16 heures à

un rythme de 20 cycles/heure; le dichlorométhane (BDH Omnisolv Qualité A.C.S.) est utilisé comme solvant d'extraction.

Après cette période d'extraction, le filtre est jeté, tandis que le solvant contenant l'extrait est asséché sur une colonnette de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , préalablement rincée au dichlorométhane. L'extrait est ensuite concentré avec l'évaporateur rotatif jusqu'à un volume d'environ 50 mL, et ce concentré est ajouté à la portion extraite du filtrat.

Pour l'extraction des acides gras et résiniques contenus dans le filtrat recueilli précédemment, il faut ajouter 100 mL de dichlorométhane et 50 $\mu\text{L}$  d'une solution d'acide o-méthylpodocarpique 20 ng/ $\mu\text{L}$ . Après avoir bien fermé le récipient avec un bouchon de téflon (™), il faut agiter le mélange durant 12 heures. Il faut surveiller la pression à l'intérieur du récipient, et ouvrir le bouchon après une heure d'agitation. Après cette période de 12 heures, le contenu de la bouteille est transféré dans une ampoule à décantation de deux litres afin de procéder à trois extractions liquide-liquide consécutives. Pour effectuer ces extractions 200 ml de dichlorométhane est ajouté et la phase organique est récupérée.

La phase organique est récupérée et asséchée en la faisant passer sur une colonnette de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ensuite l'extrait est concentré sur un évaporateur rotatif dont la température du bain est ajustée entre 25 et 35°C, jusqu'à l'obtention d'un

volume d'environ 2 mL. Cet extrait de 2 mL est à nouveau concentré sous un jet d'azote jusqu'à l'obtention d'un volume de 0,5 mL.

L'étape de la dérivation sert à rendre les acides gras et résiniques plus volatils afin de pouvoir les analyser facilement au chromatographe en phase gazeuse. L'hénicosanoate de méthyle (Sigma) est utilisé comme standard interne. Il sert de référence quantitative lors de l'analyse en phase gazeuse, puisqu'il est un acide gras qui possède les mêmes caractéristiques que les acides à analyser.

L'acide tricosanoïque (Sigma) est également ajouté au mélange et a servi à calculer le rendement de la dérivation. Ce composé est dérivé en même temps que les autres acides.

Après avoir ajouté 100 $\mu$ L d'échantillon et 100 $\mu$ L de la solution-étalon pour dérivation (acide tricosanoïque et hénicosanoate de méthyl), le mélange est évaporé à sec sous jet d'azote. Puis, 100 $\mu$ L de N-O-bis-triméthylsilyl-trifluoroacétamide (BSTFA, Sigma) est ajouté et ce mélange est chauffé à 80°C pendant 15 minutes.

Une solution témoin, en l'occurrence de l'eau, est préparée et traitée de la même manière que les échantillons. Un pourcentage de récupération est effectué à partir d'une solution de 500mL d'eau, à laquelle on ajoute 0,5mL de la solution

étalon d'acides gras et résiniques de 20 ng/µL, cette solution contient les acides suivants: linoléique, linolénique, oléique, stéarique, palmitique, isopimarique, déhydroabiétique, abiétique, le standard interne et les étalons de recouvrement .

Les deux premiers échantillons reçus ont servi de guides pour les analyses subséquentes. Ainsi, après avoir extrait les acides gras et résiniques avec du dichlorométhane et les avoir dérivés avec BSTFA, ces deux échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Ce type de chromatographie permet d'identifier clairement chacun des acides gras et résiniques contenus dans l'extrait. Par la suite, connaissant bien le temps de rétention et l'indice de Kovats de chacun des acides, les autres échantillons sont analysés par la chromatographie en phase gazeuse.

Le mélange contenant les acides gras et résiniques est vaporisé dans l'injecteur puis poussé par le gaz vecteur à travers la colonne capillaire (Tableau 1) du chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme; tous les constituants de ce mélange migrent alors vers la sortie de la colonne et ils se séparent avec l'aide du gaz porteur (hélium de grade zéro) et des changements de température imposés à la colonne (Patoine, 1992). Les constituants migrent à différentes vitesses, selon leurs propriétés chimiques, leur affinité avec l'absorbant de la colonne et de leur masse. Ainsi, les constituants les

plus polaires, ayant un temps de rétention plus court, arrivent à la sortie de la colonne en premier.

Tableau 1. Conditions d'opération de la chromatographie en phase gazeuse.

---

Chromatographe: Hewlett Packard 5890A

Colonne capillaire apolaire: J & W, DB5 + (polyméthyl (5% phényl ) siloxane), 30 m X 0,25 mm d.i

Épaisseur du film: 0.25 µm

Gaz porteur: hélium de grade zéro à 1 mL/min

Pression à la tête de la colonne: 14 psi

Gaz d'appoint: azote grade zéro 30 mL/min

Type d'injection: ``ON COLUMN``

Détecteur: à ionisation de flamme

Température de l'injecteur: 250°C

Température du détecteur: 290°C

Programmation : 80°C pendant 2 min

10°C/min jusqu'à 180°C

3°C/min jusqu'à 280°C

280°C pendant 30 min

Atténuation: 2<sup>3</sup>

---

Intégrateur Hewlett Packard 3390 A

Les produits ainsi séparés sont envoyés dans une ligne de transfert vers le spectromètre de masse. Dans cette partie de l'appareil, chaque molécule d'un même produit bombardée par un faisceau d'électrons accélérés (70 eV), sous l'impact de ces électrons, les molécules sont ionisées (cations radicalaires) de manière à générer l'ion moléculaire et différents ions résultants de la fragmentation de l'ion moléculaire. L'appareil détermine le rapport masse/charge ( $m/z$ ) de chaque ions formés de façon à obtenir une spectre représentant le rapport  $m/z$  de chaque fragment en fonction de l'abondance de chacun. Ces spectres sont différents pour chaque produit; ils constituent ainsi une preuve sûre de la présence ou de l'absence de chacun de ces produits.

Grâce au spectre de masse, il est possible de déterminer le temps de rétention de chacun des composés présents dans le mélange. Par la suite, un mélange d'alcanes, possédant de 14 à 24 atomes de carbone, est injecté dans le chromatographe en phase gazeuse, selon la même programmation que celle utilisée pour doser les échantillons. À partir des temps de rétention de chaque acide obtenu précédemment, et des temps de rétention des alcanes contenues dans le mélange, on détermine l'indice de Kovats de chacun des composés (Evans et Haken, 1989). Ces indices sont calculés par la formule fournie à l'annexe 1. Pour chacun des chromatogrammes obtenus lors de l'analyse des échantillons par chromatographie en phase gazeuse, il est essentiel de calculer les indices de Kovats des pics car ceux-ci représentent les produits contenus dans l'échantillon,

et on peut ainsi associer les indices calculés aux indices déterminés pour chacun des acides à quantifier (Tarjan et Nyredy, 1981).

#### **2.4 Dénombrement et identification des micro-organismes**

Les échantillons utilisés pour le dénombrement et l'identification des micro-organismes ont été prélevés en janvier 1996.

Tout d'abord, des prétests ont été effectués sur chaque échantillon pour connaître la dilution la plus favorable à un ensemencement efficace. Les échantillons ont été préalablement dilués à  $10^{-3}$  et à  $10^{-5}$  dans une solution saline à 0,85% et ont été inoculés sur deux types de gélose, soit la gélose nutritive et la gélose mycologique. Par la suite, ils ont été incubés pendant 48 heures aux températures de 25°C et de 37°C pour faciliter l'identification des bactéries. Pour les fins de dénombrement, on a utilisé la coloration de Gram. Un test API et un test d'oxydo-fermentation ont également été effectués pour valider l'identification.

**CHAPITRE III**  
**RÉSULTATS**

### 3.1 pH

En été, le pH de la lagune aérée est très stable. En effet, en été 1995, la valeur moyenne du pH à l'entrée de la lagune est de  $6.9 \pm 0.7$ . Le traitement secondaire contribue un peu à augmenter cette valeur puisqu'à la sortie, le pH présente une moyenne de  $7.5 \pm 0.3$  (Figure 4 A). En hiver 1996 il y a une variation significative du pH de la lagune à la entrée, ainsi le pH diminue entre le début et la fin, soit de 6,5 à 5,0 du mois. Cependant en hiver 1996, le pH moyen à la sortie de la lagune est relativement constant à l'exception d'un changement brusque au 15 ième jour; la valeur moyenne est de  $7.5 \pm 0.3$  (Figure 4 B).

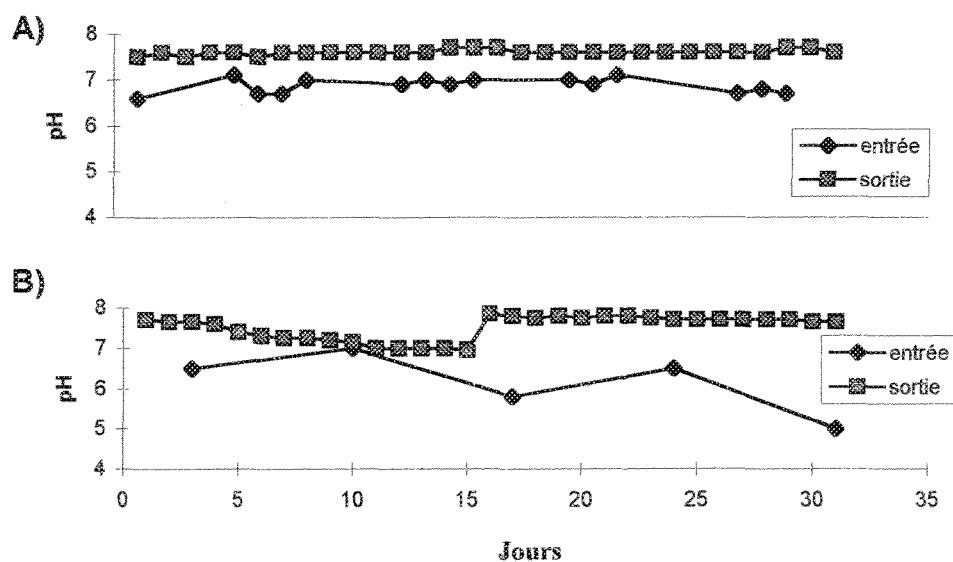


Figure 4. Variations temporelles du pH de la lagune aérée en été 1995 (A) et en hiver 1996 (B).

### 3.2 Température

Les températures moyennes à l'entrée de la lagune sont pratiquement identiques en été comme en hiver (Figure 5), soit des valeurs respectives de  $46 \pm 5^\circ\text{C}$  et de  $46 \pm 1^\circ\text{C}$ . À la sortie, les températures sont en moyenne de  $30 \pm 4^\circ\text{C}$  pendant l'été 1995 et de  $17 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant l'hiver 1996. Cette grande baisse de température est tout à fait normale puisqu'en hiver les eaux de la lagune y séjournent près de 9 jours et subissent un brassage continu. En été, deux valeurs observées, les 5<sup>e</sup> et 19<sup>e</sup> jours dérangent la stabilité habituelle des données. En effet, à l'entrée, au 5<sup>e</sup> jour, la température de la lagune est de  $30^\circ\text{C}$  et à la sortie, le 19<sup>e</sup> jour, la température est de  $48^\circ\text{C}$ .

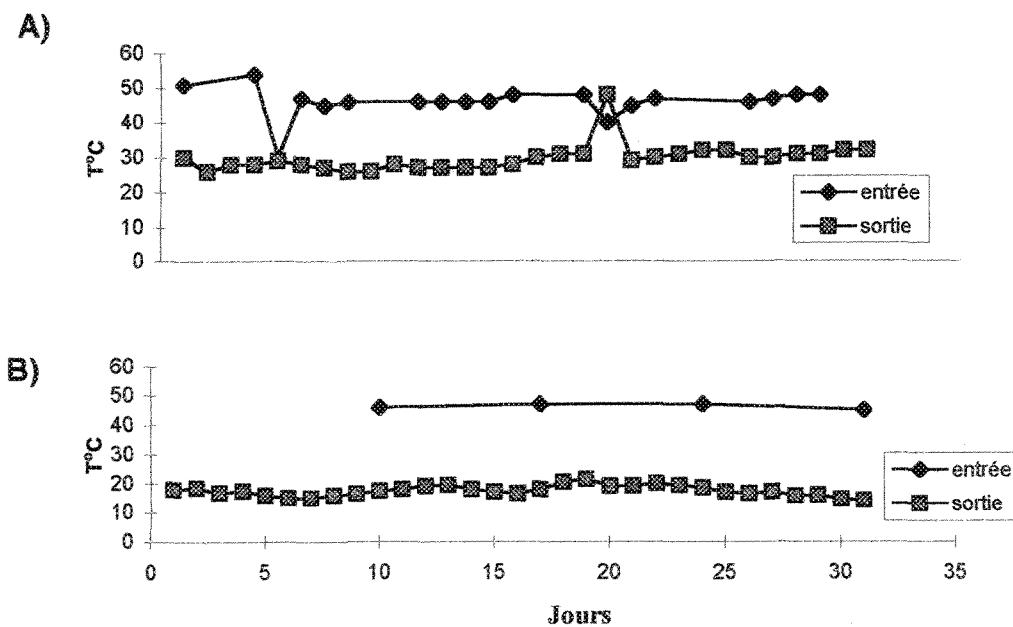
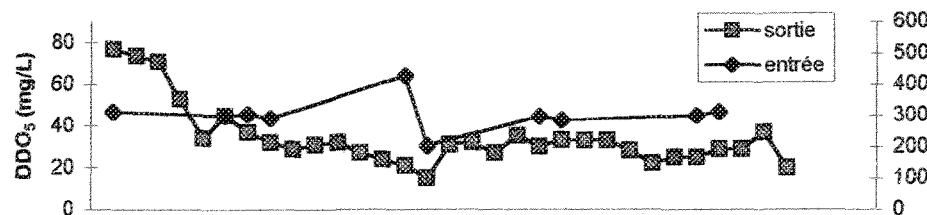


Figure 5. Variations journalières de température de la lagune aérée en été 1995 (A) et en hiver 1996 (B).

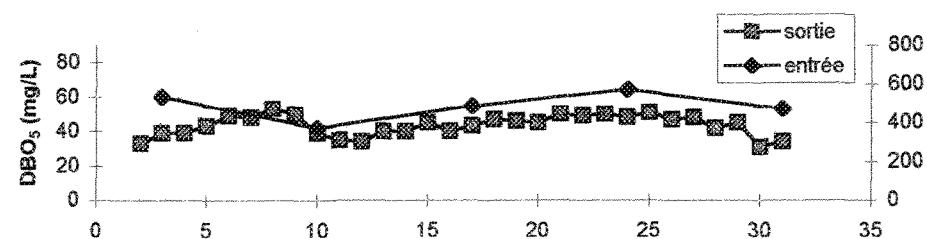
### 3.3 Demande biochimique en oxygène ( $DBO_5$ )

L'examen de la figure 6 nous révèle qu'en été, la demande biochimique en oxygène à l'entrée est assez stable, bien qu'elle n'ait pas été déterminée à chaque jour; la valeur moyenne est de  $303 \pm 120$  mg/L. Elle présente toutefois une variation significative entre le 14<sup>e</sup> jour (428 mg/L) et le 15<sup>e</sup> jour (203 mg/L). Cependant, sans ces deux valeurs, la  $DBO_5$  en été, à l'entrée de la lagune demeure tout de même de 300 mg/L. À la sortie de la lagune, la  $DBO_5$  est en moyenne 74 mg/L pendant les trois premiers jours du mois. Cette valeur se démarque grandement de la moyenne de  $35 \pm 15$  mg/L observée pendant le reste du mois à cette même station d'échantillonnage. En hiver, la stabilité de ce paramètre à travers la lagune, est évidente; à l'entrée de la lagune, la moyenne est de  $430 \pm 80$  mg/L et la sortie, elle est de  $49 \pm 6,0$  mg/L.

A)



B)



NB : Échelle de droite = entrée et Échelle de gauche = sortie de la lagune

**Figure 6. Variations journalières de la DBO<sub>5</sub> à l'entrée (Échelle de droite) et à la sortie (Échelle de gauche) de la lagune en été 1995 (A) et en hiver 1996 (B).**

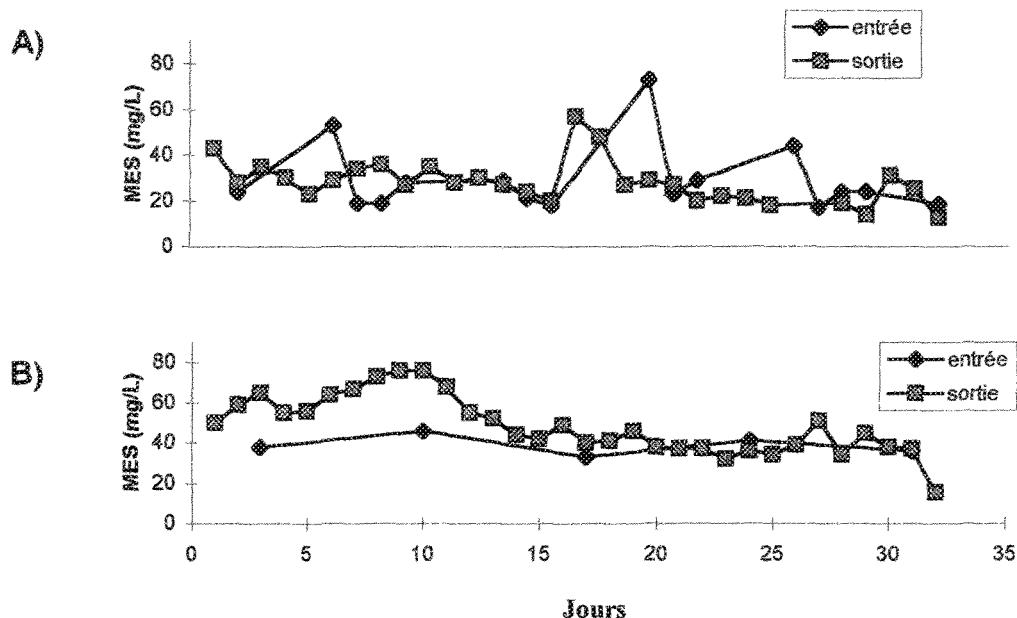
Le calcul du taux de diminution de la DBO<sub>5</sub> par rapport au temps de séjour moyen des effluents dans la lagune aérée démontre qu'en été, comme le temps de séjour est de 5,7 jours, le taux de diminution approximatif de la DBO<sub>5</sub> est de 46 mg/L/d, en utilisant les valeurs de 300 mg/L à l'entrée et de 35 mg/L à la sortie. Pendant l'hiver, le temps de séjour moyen des effluent dans la lagune étant de 9,3 jours, le taux de diminution approximatif est de 41 mg/L/d.

Le calcul du pourcentage d'efficacité de la lagune entre l'entrée et la sortie pour chacune de ces deux périodes d'échantillonnage permet d'observer des valeurs très rapprochées. L'efficacité moyenne de 88% en été 1995 et 91% en

hiver 1996 permet d'affirmer que la lagune aérée présente une efficacité semblable en été comme en hiver.

### **3.4 Matières en suspension (MES)**

En été, la concentration de matières en suspension (Figure 7 A), varie entre 17 et 73 mg/L à l'entrée et entre 20 et 57 mg/L à la sortie de la lagune, tandis qu'en hiver, les valeurs varient entre 33 et 46 mg/L à l'entrée et de 32 à 76 mg/L à la sortie. En été, les MES sont en moyenne de  $30 \pm 15$  mg/L à l'entrée et de  $27 \pm 9$  mg/L à la sortie, tandis qu'en hiver, les concentrations sont plus élevées, soit de  $39 \pm 5$  mg/L à l'entrée et de  $50 \pm 13$  mg/L à la sortie. La plupart du temps, les valeurs enregistrées à la sortie sont plus élevées que celles enregistrées à l'entrée et ce, autant en été qu'en hiver.

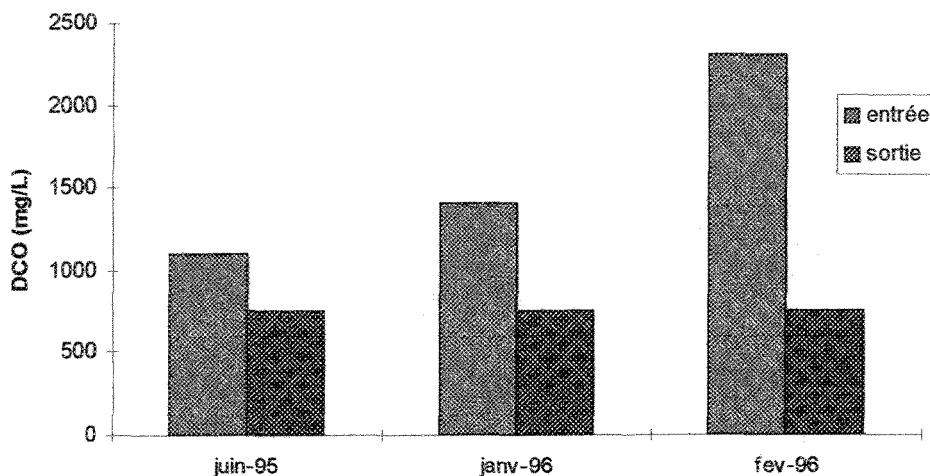


**Figure 7. Variations journalières des MES à l'entrée et à la sortie de lagune en été 1995 (A) et en hiver 1996 (B).**

### 3.5 Demande chimique en oxygène (DCO)

L'examen du diagramme de la figure 8 nous montre que la DCO diminue en moyenne 1380 à 779 mg/L en janvier et elle diminue de 2285 à 753 mg/L en février 1996. En été (juin 1995), la diminution entre l'entrée et la sortie est moins marquée, soit de 1079 à 780 mg/L. Pendant l'hiver, le taux de diminution journalier de la DCO est de 64 mg/L/d pendant le mois de janvier et de 165 mg/L/d pendant le mois de février. En juin 1995, le taux de diminution est de 52 mg/L/d. Le

traitement secondaire semble être généralement plus efficace en hiver qu'en été, en ce qui concerne la DCO.



**Figure 8. Variations temporelles de la demande chimique en oxygène (DCO) moyenne pendant les mois étudiés.**

### 3.6 Acides gras et résiniques

#### 3.6.1 Biodégradation pendant l'été 1995

Pour l'acide oléique et l'acide stéarique, le tableau 2 montre que les concentrations moyennes respectives passent de 32 µg/L à 18 µg/L pour atteindre 14 µg/L à la sortie et de 46 µg/L à 16 µg/L pour atteindre 15 µg/L à la sortie. Pour l'acide oléique, ça signifie une diminution de 43% entre l'entrée et le centre de la lagune et de 22% entre le centre et la sortie. Pour l'acide stéarique le diminution est de 65% entre l'entrée et le centre de la lagune et d'à peine 1% entre le centre et la sortie. L'acide palmitique est l'acide gras qui est en plus grande quantité tant

à l'entrée qu'à la sortie de la lagune; par contre, son taux de biodégradation est relativement constant pendant son parcours, soit une diminution de 68 µg/L à 51 µg/L (25%) entre l'entrée et le centre de la lagune et de 51 µg/L à 32 µg/L (37%) entre le centre et la sortie de la lagune. Ainsi les acides gras oléique, stéarique et palmitique se biodégradent en moyenne à 59% au cours de leur séjour dans la lagune pendant l'été 1995.

Il est à remarquer que les acides linoléique et linolénique sont présents en très faible dans les effluents. En effet, à l'exception de la valeur de 12 µg/L enregistrée le 8 juin à la sortie, la quantité d'acide linoléique, entre l'entrée et la sortie de la lagune, demeure en dessous de la limite de détection de 5 µg/L. Par contre, il y a une augmentation des quantités d'acide linolénique entre l'entrée et le centre de la lagune. Par ailleurs, en considérant les valeurs enregistrées au centre et à la sortie de la lagune, la concentration moyenne est de 11 µg/L.

Tableau 2. Concentration (µg/L) des acide gras et résiniques en été 1995

	Entrée					Centre 28-juin	Sortie					Moy
	15-juin	21-juin	23-juin	moy.			08-juin	15-juin	21-juin	23-juin	28-juin	
<b>ACIDES GRAS</b>												
Acide linoléique	< 5	< 5	< 5	N.A.	< 5	12	< 5	< 5	< 5	< 5	N.A.	
Acide linolénique	< 5	< 5	< 5	N.A.	12	10	10	13	11	12	11	
Acide oléique	36	36	25	32	18	25	< 5	20	12	14	14	
Acide stéarique	50	48	41	46	16	23	8	18	15	9	15	
Acide palmitique	72	71	60	68	51	38	20	35	32	37	32	
<b>ACIDES RÉSINIQUES</b>												
Acide isopimarique	69	62	100	77	55	34	35	26	25	28	30	
Acide déhydroabiétique	64	60	59	61	41	11	30	16	10	8	15	
Acide abiétique	70	80	95	82	36	24	15	18	21	25	21	

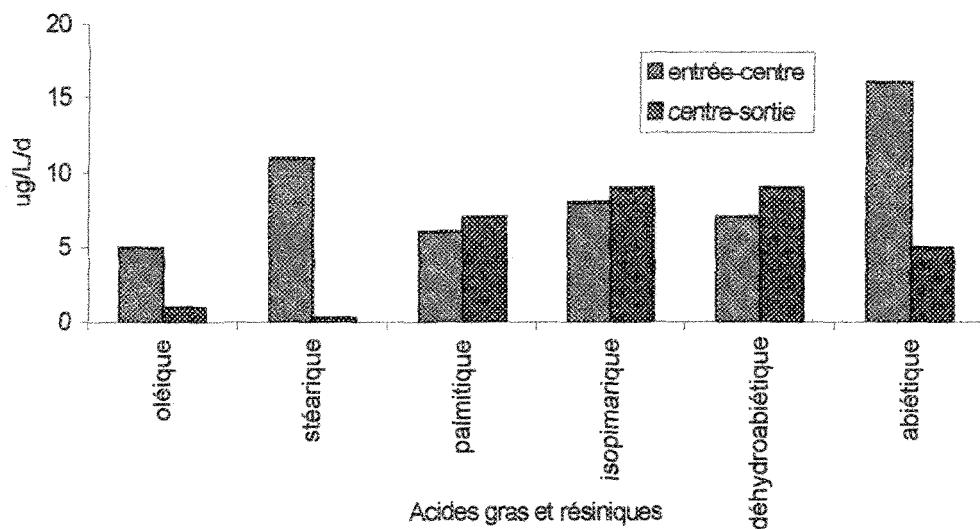
N.A.= Non Applicable

Quant aux acides résiniques, l'acide isopimarique se biodégrade d'environ de 61% pendant l'été. Les acides déhydroabiétique et abiétique présentent respectivement un pourcentage de biodégradation de 75% et de 74% au cours de leur trajet dans la lagune.

La figure 9 montre la vitesse moyenne de biodégradation des acide gras et résiniques à travers la lagune aérée. Les résultats sont calculés à partir des changements moyens de concentration pour chaque étape de traitement divisé par le temps de séjour moyen de l'effluent entre chaque station d'échantillonnage. En été, le temps de résidence moyen est de 5,7 jours, soit 2,9 jours entre chaque station. Dans la première partie du traitement secondaire, soit entre l'entrée et le centre (du point A au point B), l'acide stéarique est l'acide gras qui présente le plus haut taux de biodégradation, soit à un rythme de 11 µg/L/d. L'acide oléique est

biodégradé au rythme de 5 µg/L/d entre l'entrée et le centre de la lagune. Par contre, ces deux types d'acides, stéarique et oléique, se biodégradent très peu pendant la dernière partie du trajet, soit entre le centre et la sortie de la lagune. L'acide palmitique se biodégrade au même rythme tout au long de son trajet soit de 6 µg/L/d entre l'entrée et le centre et de 7 µg/L/d entre le centre et la sortie de la lagune.

L'acide abiétique est l'acide résinique qui se biodégrade le plus rapidement en été, soit au rythme de 16 µg/L/d, entre l'entrée et le centre de la lagune. Les acides isopimarique et déhydroabiétique se biodégradent respectivement à un rythme de 8 µg/L/d et de 7 µg/L/d entre l'entrée et le centre de la lagune. Entre le centre et la sortie de la lagune, les trois acides résiniques majeurs se biodégradent à une vitesse semblable, soit environ 9 µg/L/d pour les acides isopimarique et déhydroabiétique, et 5 µg/L/d pour l'acide abiétique.



**Figure 9. Vitesse de biodégradation des acides gras et résiniques entre l'entrée et le centre de la lagune et entre le centre et la sortie pendant l'été 1995.**

### 3.6.2 Biodégradation pendant l'hiver 1996

L'analyse des données du tableau 3 nous révèle que les acides oléique, stéarique et palmitique présentent une forte diminution entre l'entrée et la sortie ; les concentrations moyennes diminuent respectivement de 32 à 12 µg/L (63%), de 33 à 14 µg/L (58%) et de 82 à 38 µg/L (54%). La quantité d'acide linoléique est relativement faible à l'entrée de la lagune, soit environ 7 µg/L; cet acide se biodégrade rapidement et présente déjà une quantité inférieure à la limite de détection à son arrivée au centre de la lagune. La quantité d'acide linolénique est relativement stable tout au long de son parcours dans la lagune.

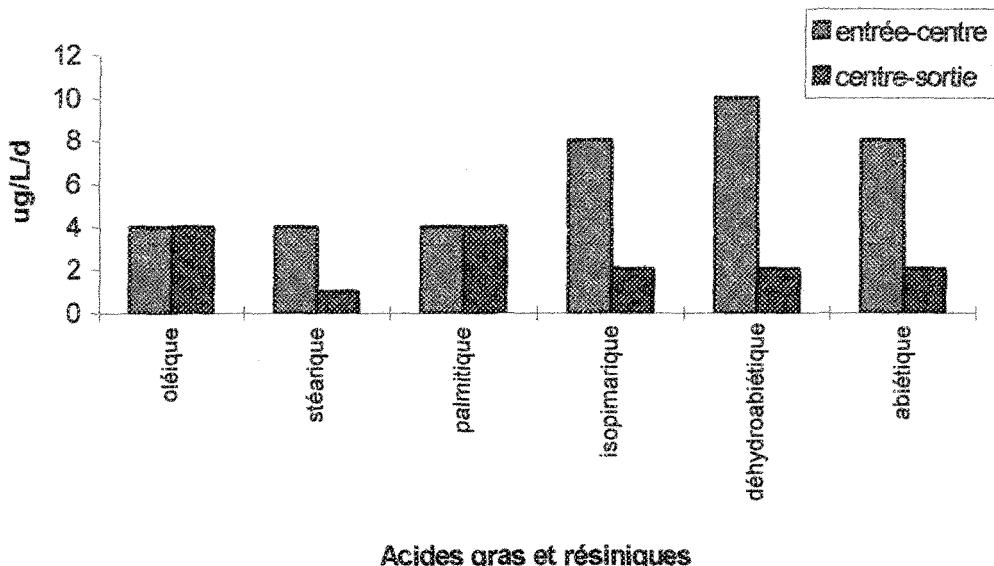
Quant aux acides résiniques, le pourcentage de diminution entre l'entrée et la sortie est également semblable à celui calculé pour l'été 1995; il est environ de 62% pour l'acide isopimarique et respectivement de 83% et 72% pour les acides déhydroabiétique et abiétique.

Tableau 3. Concentration (µg/L) des acides gras et résiniques en hiver 1996

	Entrée				Centre 29-janv	Sortie			Moy.
	25-janv	22-janv	28-janv	Moy.		18-janv	21-janv	22-janv	
<b>ACIDES GRAS</b>									
Acide linoléique	10	< 5	10	7	< 5	< 5	< 5	< 5	N.A.
Acide linolénique	18	< 5	16	11	12	18	13	11	14
Acide oléique	36	28	Nd	32	< 5	16	20	< 5	12
Acide stéarique	36	29	Nd	33	16	10	16	nd	14
Acide palmitique	72	92	Nd	82	Nd	40	35	nd	38
<b>ACIDES RÉSINIQUES</b>									
Acide isopimarique	101	107	36	81	42	30	26	36	31
Acide déhydroabiétique	44	94	64	67	21	7	16	10	11
Acide abiétique	60	70	67	66	28	22	18	13	18

La vitesse moyenne de biodégradation en hiver se calcule exactement de la même façon que celle de l'été, sauf qu'en hiver le temps de résidence moyen est de 9,3 jours, soit 4,65 jours entre chaque station d'échantillonnage. La figure 10 nous démontre que l'acide stéarique se biodégrade à un taux de 4 µg/L/d entre l'entrée et le milieu de la lagune pour poursuivre sa biodégradation à un taux inférieur à 2 µg/L/d entre le milieu et la sortie. Les acides oléique et palmitique se biodégradent au taux de 4 µg/L/d tout au long de leur parcours. L'acide déhydroabiétique se biodégrade un peu plus rapidement soit à 10 µg/L/d

comparativement à 8 µg/L/d pour l'acide isopimarique et abiétique entre l'entrée et la milieu de la lagune. Entre le milieu et la sortie de la lagune, les trois acides résiniques majeurs se biodégradent à une vitesse semblable, soit environ 2 µg/L/d en hiver.



**Figure 10.** Vitesse de biodégradation des acides gras et résiniques entre l'entrée et le centre de la lagune et entre le centre et la sortie pendant l'hiver 1996.

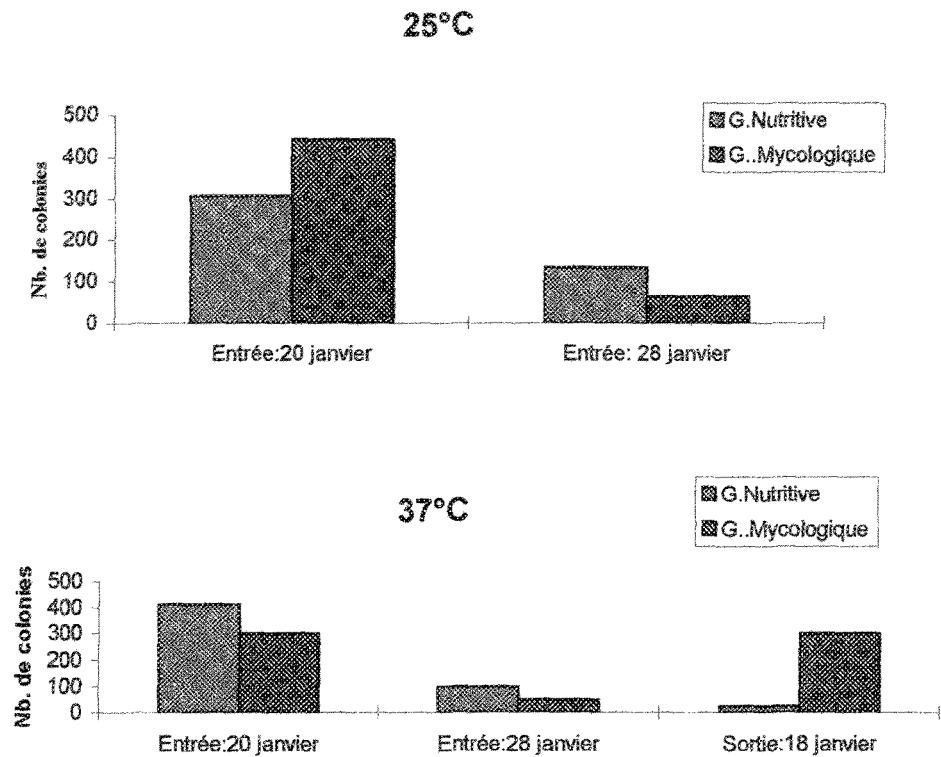
### 3.7 Micro-organismes.

L'examen de la figure 11 nous révèle que les échantillons prélevés à l'entrée de la lagune le 20 janvier et incubés à 25°C présentent une densité moyenne de 306 colonies sur la gélose nutritive et de 441 colonies sur la gélose mycologique.

Les échantillons du 28 janvier n'ont que 133 colonies en moyenne sur la gélose nutritive et 64 sur la gélose mycologique. Aucun micro-organisme ne s'est développé dans les échantillons prélevés à la sortie et incubés à 25°C.

Lorsque la température d'incubation est de 37°C, sensiblement le même phénomène se présente. Le 20 janvier, 411 colonies sont dénombrées sur la gélose et 299 colonies occupent la gélose mycologique tandis que l'échantillon du 28 janvier est beaucoup moins riche en micro-organismes et se caractérise par 97 colonies sur la gélose nutritive et 47 sur la gélose mycologique. À la sortie, on observe seulement 24 colonies de bactéries, tandis que le nombre de colonies de mycètes est aussi élevé qu'à l'entrée, soit 299 colonies.

Peu de bactéries ont été identifiées jusqu'à l'espèce mais nous avons pu constater avec certitude la présence de *Enterobacter cloacae* et aussi certaines bactéries du genre *Flavobacterium*, de type *ignoseptium*.



**Figure 11.** Dénombrement des colonies ensemencées sur les géloses de type nutritive et mycologique, à une température d'incubation de 25°C et de 37°C.

## **CHAPITRE IV**

### **DISCUSSION**

#### 4.1 Relation entre les différents paramètres de la lagune

Pendant les deux périodes d'échantillonnage, le pH de la lagune s'est maintenu relativement stable aussi bien à l'entrée qu'à la sortie. (Figures 4A et 4B). À l'entrée, la valeur moyenne du pH est de 6,9 en été 1995 et de 6,2 en hiver 1996. À la sortie de la lagune, c'est-à-dire lorsque les effluents s'apprêtent à être rejetés dans les eaux réceptrices, le pH moyen, en été et en hiver, est de 7,5. Nous pouvons en déduire que le pH moyen demeure entre 6 et 8 dans la lagune. Selon Hemingway et Greaves (1973) un pH se situant entre 6,5 et 7 est idéal pour la biodégradation des acides gras et résiniques. Le MENVIQ (1992) demande que tout effluent final ait un pH situé entre 6,0 et 9,5. Une baisse de pH peut augmenter la toxicité (Marier, 1974).

Les variations de température de la lagune sont très importantes car elles influencent le développement des colonies de micro-organismes. (Liss et Allen, 1992). Les températures à l'entrée de la lagune se maintiennent aux environ de 46°C (figures 5A et 5B). À la sortie de la lagune, la température de l'eau est en moyenne de 30°C en été et de 17,5°C en hiver. Les limites de température létale se situent entre 23,7°C et 25,9°C chez les espèces salmonidés (Marier 1974). Plusieurs espèces de poissons vivent dans la rivière Ashuapmushuan et la présence de salmonidés tels la Ouananiche et l'Omble fontaine est importante (Beak, 1977). L'eau de la lagune n'est jamais gelée car il y a un brassage

continuel et une épaisse mousse recouvre la lagune. Cette mousse est due à la saponification des différentes matières grasses utilisées ou générées pendant le procédé de fabrication de la pâte.

Les effluents sont généralement mieux décrits en terme de  $DBO_5$ , de MES et de DCO. Les matières en suspension (MES) ne diminuent pas pendant leur passage dans la lagune (Figures 7 A et B) ; cette stabilité s'explique par le fait que les MES sont surtout constituées de fibres de bois qui, en raison de leur faible longueur, n'ont pas été retenues par les tamis au cours du procédé de transformation (Le Papetier, 1991). Avant d'arriver à la lagune, les MES sont enlevées en partie par le décanteur primaire. Une augmentation de la concentration s'explique par la formation de biosolides au cours du processus de biodégradation (Tomar et Allen, 1991). De plus, les matières en suspension restantes mettent généralement beaucoup de temps à se dégrader (Smook, 1989). La norme gouvernementale des matières en suspension est de 30 mg/L (Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, 1992). À la Donohue de St-Félicien, une concentration moyenne de 27 mg/L en été et de 50 mg/L en hiver a été mesurée à la sortie. La norme gouvernementale n'est donc pas respectée. L'augmentation des MES entre l'hiver et l'été est très marquée (Figure 7). Un regard sur les données de la première moitié du mois de janvier, permet de découvrir des valeurs relativement élevées. Cette augmentation est due à des problèmes d'opération survenus au début du mois. En effet, des pertes en eau

de chaux et en matières fibreuses avaient été constatées par les gestionnaires de l'usine. Puisque nos échantillons ont été prélevés à la fin du mois, ces problèmes n'ont donc pas influencé la stabilité de la lagune qui était nécessaire pour la réalisation de notre étude sur les acides gras et résiniques. De tels déversements, non réglementaires, sont considérés comme relativement courants

Les effluents aqueux sont composés de matières possédant différents états d'oxydation. Certains composés organiques sont oxydés par des processus biologiques et d'autres peuvent être oxydés par des processus chimiques (APHA, WEF, AWWA, 1980). La quantification de ces processus se fait respectivement par la demande biochimique en oxygène ( $DBO_5$ ) et par la demande chimique en oxygène (DCO). Ces deux concepts sont étroitement liés puisque la  $DBO_5$  représente la consommation d'oxygène pendant une période de 5 jours, consommation due à l'action des micro-organismes tandis que la DCO est la mesure de l'oxygène à un moment donné, équivalent à la matière organique contenue dans un échantillon susceptible de réagir à un oxydant chimique très fort, comme le dichromate de potassium.

Ainsi l'interrelation de ces deux paramètres (DCO,  $DBO_5$ ) est évidente en observant les figures 6, 8 qui présentent des fortes valeurs de la DCO et de la  $DBO_5$  à l'entrée de lagune et une diminution marquée tout au long du traitement

secondaire.

#### 4.2 Procédures analytiques

Il est évident que les procédures analytiques pour traiter les effluents ont une incidence directe sur la quantification des acides. Nous avons effectué l'extraction des acides gras et résiniques à pH 2, selon la méthode préconisée par le MENVIQ (1988). Le maintien du pH acide cause l'isomérisation de certains acides gras mais un pH acide permet de diminuer la formation d'émulsion facilitant ainsi l'extraction liquide-liquide avec un solvant organique (Voss et Rapsomatiotis, 1985).

Selon Morales et Detlef (1992), lorsque l'extraction est effectuée en milieu acide, l'isomérisation de l'acide levopimarique et des acides palustrique, néoabiétique en acide abiétique est observée. En plus, la présence de résidus de lignine et d'acide humique dans les effluents peut augmenter la solubilité des composés lipophiles comme les acides gras et résiniques. La lignine et les autres résidus les entourent et empêchent un bon recouvrement. Voss et Rapsomatiotis (1985) préconisaient que le pH le plus favorable à un recouvrement maximum devrait être 9. Cette position s'éloigne des façons de procéder des laboratoires québécois et de la méthode proposée par le MENVIQ; méthode qui a été choisie pour cette étude. Selon l'étalon de recouvrement utilisé (*o*-méthylpodocarpique),

nous obtenons un pourcentage de rendement de la procédure entre 85% et 100%. En plus, les duplicita réalisés lors de chaque échantillonnage ont une déviation ne dépassant pas 30 µg/L, ce qui signifie que l'extraction s'est bien déroulée.

Le but de la dérivation est de faciliter la chromatographie en phase gazeuse en transformant les acides carboxyliques, tels les acides gras et résiniques, en esters stables et volatils (Klebe et al, 1966). Le diazométhane est couramment utilisé pour effectuer l'estérification des acides gras et résiniques. Dans la procédure que nous avons expérimentée, le N-O-bis-triméthylsilyl-trifluoroacétamide (BSTFA) sert à transformer les acides en triméthylsilyl ester. Certaines études ont démontré que les triméthylsilyl sont susceptibles de s'hydrolyser ou de transestérifier, c'est-à-dire de former des acides ou des esters. Ceci peut nuire encore une fois à l'analyse des acides gras et résiniques, et surtout peut nuire à la bonne séparation des acides par la colonne à chromatographie (Zinkel et Ebgler, 1977). Ces problèmes se sont cependant avérés mineurs car nous avons obtenu de très bons pourcentages de récupération à la dérivation, pourcentages se situant entre 60 et 93% (ANNEXE 3).

#### **4.3 Quantification des acides gras et des acides résiniques**

Les résultats obtenus lors de nos analyses démontrent bien l'efficacité du traitement secondaire aérobie de la papeterie Donohue de St-Félicien.

Les cinq acides gras quantifiés sont les acides suivants: linoléique, linolénique, oléique, stéarique et palmitique. L'acide linoléique est celui retrouvé en moins grande quantité en été (Tableaux 2 et 3); il est toujours à la limite de détection, sauf le 8 juin à la sortie. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'usine venait à ce moment de reprendre ses activités, et le traitement secondaire se trouvait encore dans une phase de stabilité fragile, après la récente fermeture annuelle du mois de mai. Par contre, en janvier, une nette diminution de cet acide est observée en comparant les concentrations à l'entrée et à la sortie de la lagune. En effet, l'acide linoléique est en moyenne de 8 µg /L à l'entrée et moins de 5 µg/L à la sortie. Pour ce qui est de l'acide linolénique, il y a une augmentation entre l'entrée et la sortie : en été, 5µg/L à l'entrée et 11 µg/L à la sortie (Tableau 3). L'acide oléique diminue de 56% en été et de 63% en hiver. Or, il peut y avoir eu une légère déviation dans la quantification de l'acide linolénique et de l'acide oléique car la séparation de ces deux composés par la chromatographie en phase gazeuse se fait difficilement. En effet, les acides linolénique et oléique ont presque le même temps de rétention lors de l'analyse. La toxicité de ces acides gras, qui ont 18 atomes de carbone, augmente avec leur degré d'insaturation. Ils se classent dans l'ordre croissant suivant: acide oléique, acide linoléique et acide linolénique. La toxicité de ces acides gras est inférieure à 2 mg/L selon l'indice de concentration léthale pour au moins 50% des truites arc-en-ciel en 96 heures (96-h LC<sub>50</sub>).

Les deux autres acides gras, soit l'acide stéarique et l'acide palmitique se biodégradent bien. L'acide palmitique pour sa part est biodégradé à 53% en été et 54% en hiver (Tableaux 2 et 3). L'acide stéarique diminue de 67% en été et de 58% en hiver. La biodégradation des acides palmitique et stéarique ne comporte pas de difficulté. Leur toxicité est de 10 mg/L 96-h LC<sub>50</sub> pour la truite arc-en-ciel car ce sont des chaînes aliphatiques qui n'ont pas d'insaturation.

Par ailleurs, selon une étude menée par Keith (1976), il a été démontré que l'augmentation de certains acides gras, tel l'acide linoléique, est probablement due à une production d'acide de la part des micro-organismes au cours du processus aérobie de biodégradation. Cette dernière étude a permis d'observer une augmentation d'environ 17% des acides gras passant à travers une lagune aérée ayant un temps de rétention de 2 jours. Selon White et al. (1989) la transformation des acides humiques en acides gras est courante lors d'une extraction liquide-liquide comme celle effectuée ici. Ainsi les micro-organismes contenus dans les effluents participent à la productivité primaire permettant la production d'acides humiques sous forme de détritus et d'autres sédiments. Par ailleurs, les micro-organismes viables sont entourés d'une membrane lipidique constituée d'hydrocarbures ayant une grande diversité structurale. Les composés polaires de ces membranes sont hydrolysés par les enzymes après la mort des micro-organismes. Les résultats de cette hydrolyse sont des lipides neutres qui, lors de l'extraction, libèrent des esters d'acides gras. La quantité d'acides gras

biodégradés par la lagune est sûrement supérieure à celle qui a été trouvée ici, mais la diminution réelle est difficile à calculer, étant donné la production de ces acides par les micro-organismes présents dans la lagune.

Les trois acides résiniques observés sont l'acide isopimarique, l'acide abiétique et l'acide déhydroabiétique et ce, pendant l'été 1995 et l'hiver 1996 (Tableaux 2 et 3). La quantité d'acide isopimarique est importante à l'entrée et la à sortie en été, soit une concentration moyenne respective de 67 µg/L et 30 µg/L. En hiver, à l'entrée et à la sortie de la lagune, des concentrations moyennes de 81 µg/L et de 31 µg/L respectivement sont calculées pour cet acide. L'acide isopimarique se présente comme le moins biodégradé puisque son taux de biodégradation est de 61% en été et de 62% en hiver. L'acide isopimarique est hautement毒ique avec un indice de toxicité de 0,4 mg/L 96 h LC<sub>50</sub> pour la truite arc-en-ciel. Kutney et Mahatan (1981) ont démontré que cet acide est le plus résistant à la biodégradation.

L'acide abiétique subit une dégradation importante lors de son passage dans la lagune. En effet, à l'entrée de la lagune, des concentrations moyennes de 82 µg/L en été et de 66 µg/L en hiver ont été calculées ; à la sortie, les concentrations dans l'effluent sont de 21 µg/L en été et de 18 µg/L en hiver. Le pourcentage de biodégradation est donc de 74% en été et de 72%, en hiver. L'acide abiétique est毒ique à une concentration de 0,7 mg/L 96-h LC<sub>50</sub> chez la

truite arc-en-ciel (Kutney et Mahatan, 1981). Cet acide peut être facilement dégradé par plusieurs micro-organismes tels *Pseudomonas* et *Alcaligenes* (Beillman et Gero-Robert, 1972).

L'acide déhydroabiétique est celui qui est le moins abondant. À l'entrée de la lagune, les concentrations moyennes retrouvées sont de 61 µg/L en été et de 67 µg/L en hiver tandis qu'à la sortie, la concentration moyenne d'acide déhydroabiétique était de 11 µg/L pour les deux périodes d'échantillonnage. Ceci signifie que cet acide a été biodégradé à 75% durant l'été et à 83% durant l'hiver. L'acide déhydroabiétique est toxique à une concentration de 1 mg/L de 96h-LC<sub>50</sub>.

Voss et Rapsomatiotis (1985) indiquent qu'il y a une diminution de 96% de ces acides résiniques à travers une lagune où les effluents séjournent 5 jours. Les travaux de Keith (1976) montrent également que les acides résiniques totaux ont diminué à 87% grâce à un traitement biologique.

#### **4.4 Le processus de biodégradation**

Le processus de biodégradation est influencé par les conditions maintenues dans la lagune. Les principaux paramètres qui influencent ces conditions sont la température, la DBO<sub>5</sub>, la DCO, et les micro-organismes. Puisque le pH était très relativement stable tout au long du parcours, son influence a donc été faible dans

ce processus par rapport aux variations des autres paramètres.

#### 4.4.1 Effet de la température sur l'activité des micro-organismes

Une diminution significative des acides résiniques entre l'entrée et la sortie a été observée, et ce, en hiver comme en été. La température étant plus chaude à l'entrée de la lagune, la biodégradation est plus intense dans la première moitié de la lagune, entre l'entrée et le centre. En été, toutefois, une biodégradation appréciable des acides gras et résiniques est observée entre le centre et la sortie, car la température de l'eau se maintient relativement élevée. Par contre, en hiver, la température de l'eau entre le centre et la sortie de la lagune est inférieure à 20°C ; à une telle température, la biodégradation est plus faible. Ce qui permet à la biodégradation d'être identique en été et en hiver à travers toute la lagune, c'est le temps de rétention dans la lagune; il est de 5,7 jours en été et de 9,3 jours en hiver.

Les trois types de bactéries retrouvées dans la lagune sont *Flavobacterium*, *Enterobacter* et *Pseudomonas*. À l'entrée de la lagune, il y a plus de bactéries que de mycètes ; à la sortie, c'est l'inverse. Les essais effectués montrent que la température maximale pour la croissance des bactéries est de 37°C. *Enterobacter cloacae* et *Flavobacterium ingnoseptum* se retrouvent aussi dans la lagune. Côté et Otis (1989) ont déjà identifié ces deux espèces dans les effluents d'une

papeterie. Le type *Pseudomonas*, pour sa part, a déjà été identifié comme faisant partie de la lagune aérée d'une papeterie (Kutney et Mahatan, 1981). En fait, le plus important pour notre étude est de remarquer que les micro-organismes aérobies sont plus abondants entre l'entrée et le centre de la lagune (Figure 10). En effet, l'aération plus grande dans ce secteur de la lagune et les eaux chaudes arrivant de l'usine (en moyenne 46°C) favorisent la croissance des bactéries. Alors, une plus grande abondance de micro-organismes favorise une meilleure biodégradation et c'est ce que révèle notre étude. Ainsi, les acides gras (Figures 9 et 10) comme les acides oléique, stéarique et palmitique se biodégradent respectivement en été à un rythme de 5 µg/L/d, de 11 µg/L/d et de 6 µg/L/d respectivement. En hiver leur taux de biodégradation est de 4 µg/L/d. Entre le centre et la sortie, la biodégradation des acide gras (stéarique, oléique et palmitique) est de 4 µg/L/d. Les acides résiniques se biodégradent à un taux 16 µg/L/d pour l'acide abiétique, 8 µg/L/d pour l'acide isopimarique et 7 µg/L/d pour l'acide déhydroabiétique en été entre l'entrée et le centre de la lagune. En hiver, l'acide déhydroabiétique se biodégrade à un taux de 10 µg/L/d, tandis que l'acide abiétique et isopimarique se caractérisent par un taux de biodégradation de 8 µg/L/d entre l'entrée et le centre de la lagune (Figures 9 et 10). La biodégradation des acides isopimarique et déhydroabiétique est de 9 µg/L/d, tandis que l'acide abiétique se biodégrade à un rythme 5 µg/L/d en été. Les acides résiniques se biodégradent à un rythme de 2 µg/L/d en hiver entre le centre et la sortie de la lagune. Ici, il est évident qu'une température plus froide à la sortie en hiver joue un

rôle important dans la diminution de la biodégradation.

#### 4.4.2 Importance de la DBO<sub>5</sub> et de la DCO

Puisque la DBO<sub>5</sub> et la DCO reflètent un potentiel d'oxydation des matières organiques, un changement de ce potentiel peut servir d'indice de l'activité des micro-organismes dans la lagune, nous pouvons poser l'hypothèse que plus ces deux paramètres sont élevés, plus la biodégradation est forte. Les résultats des analyses réalisées confirment cette hypothèse. Effectivement, la DBO<sub>5</sub> et la DCO sont toujours plus élevées à l'entrée de la lagune, soit en moyenne 303 mg/L en été et 488 mg/L en hiver pour la DBO<sub>5</sub> et 1079 mg/L en été et 1380 mg/L en hiver (janvier 1996) pour la DCO (Figures 6 et 8). Les valeurs, généralement plus fortes de la DCO en hiver comparativement à celles de l'été, sont sûrement dues au fait que la DCO est une lecture ponctuelle de la quantité de matière organique présente dans la lagune. Comme en hiver, la lagune a un temps de rétention de 9,3 jours, il est normal que la matière organique demeure plus dense à travers la lagune, d'où une DCO plus forte. Cette affirmation concorde bien avec les valeurs élevées en MES de l'hiver 1996 (concentration moyenne de 50 mg/L).

Les données recueillies permettent de calculer les taux moyens de diminution de la DBO<sub>5</sub> entre l'entrée et la sortie de la lagune ; soit, 46 mg/L/d en été et 41 mg/L/d en hiver. La DCO pour sa part présente un taux de diminution

moyen entre l'entrée et la sortie de la lagune de 64 mg/L/d en janvier, 165 mg/L/d en février et de 52 mg/L/d en juin. Les figures 9 et 10 démontrent que le taux de biodégradation moyen des acides gras et résiniques entre l'entrée et le centre de la lagune est supérieur ou sensiblement le même que celui calculé entre le centre et la sortie. Cependant il est difficile de comparer les taux de diminution moyens de la  $\text{DBO}_5$  et de la DCO avec les taux de biodégradation moyens des acides gras et résiniques puisque les données de la  $\text{DBO}_5$  et de la DCO n'ont été prises qu'à l'entrée et à la sortie de la lagune. Par conséquent, même si les taux de diminution de la  $\text{DBO}_5$  et de la DCO ci-dessus sont calculés sur une base régulière, il est peu probable que la diminution de ces deux paramètres soit linéaire. À partir des taux de biodégradation des acides gras et résiniques obtenus, on présume que la  $\text{DBO}_5$  demeure beaucoup plus forte entre l'entrée et le centre de la lagune pour diminuer rapidement pendant le reste du parcours. De plus, la présence accrue de micro-organismes à l'entrée de la lagune comparativement à la sortie, correspond bien avec la forte valeur de la  $\text{DBO}_5$  et le haut taux de biodégradation dans ce secteur (Figure 11).

À l'usine Donohue de St-Félicien, le pourcentage de réduction de la  $\text{DBO}_5$  à travers la lagune est de 88% en été et de 92% en hiver (Figure 6) et celui de la DCO varie de 27% à 44% entre l'été et l'hiver. Ces résultats sont très concluants puisque des études menées dans d'autres usines de pâtes et papiers canadiennes démontrent que la  $\text{DBO}_5$  est éliminée de 85 à 90% au cours du traitement

secondaire (Keith 1976).

#### 4.5 Efficacité de la lagune

L'efficacité de la lagune est donc similaire en été et en hiver. De manière générale, le calcul de la moyenne de la biodégradation de chacun des acides étudiés donne les résultats suivants : les acides gras sont biodégradés en moyenne à 52% et les acides résiniques le sont à 71%. Une recherche effectuée dans 7 usines de pâtes et de papiers en Colombie-Britanique (Walden et Howard, 1977) démontre que les lagunes aérées enlèvent 50-85% des déchets toxiques tels les acides gras et résiniques. Ce qui nous fait voir que l'efficacité de la lagune aérée de l'usine Donohue de Saint-Félicien se compare à celle des autres papetières.

**CHAPITRE V**  
**CONCLUSION**

Les résultats obtenus dans cette étude sur les effluents de la lagune aérée de l'usine Donohue de Saint-Félicien permettent d'affirmer que ce traitement secondaire a une efficacité certaine. Il répond aux normes gouvernementales, en ce qui concerne la biodégradation des acides gras et résiniques.

Les acides gras ont, en général, un niveau de biodégradation moins élevé que celui des acides résiniques. Leach et Thakore (1973) ont déjà établi que les acides gras avaient moins d'incidence sur la toxicité des effluents que les acides résiniques, alors, l'écart constaté n'affecte guère la toxicité de l'effluent. Ainsi, les taux de biodégradation des acides palmitique et stéarique sont respectivement de 53% et 67% en été et de 54% et 58% en hiver. L'acide oléique diminue de 56% en été et de 63% en hiver. La concentration de l'acide linoléique demeure en dessous de la limite de détection et celle de l'acide linolénique augmente au cours du traitement secondaire.

Les acides résiniques dont la nature toxique est bien documentée sont biodégradés dans une proportion moyenne de 71 % pendant leur passage dans la lagune en été comme en hiver. L'action des micro-organismes existant dans la lagune semble cependant moins efficace sur l'acide isopimarique. En effet, l'acide isopimarique présente un pourcentage de biodégradation de 61% en été et de 62% en hiver, comparativement aux acides abiétique et déhydroabiétique qui se biodégradent respectivement de 74% et 75% en été et de 72% et 83% en hiver.

Des recherches ont à ce jour identifié certaines bactéries pouvant biodégrader plus efficacement l'acide isopimarique. Il serait intéressant de connaître les effets, sur la biodégradation, de l'introduction de bactéries non existantes naturellement dans les effluents (Wrong 1994).

Les bactéries identifiées lors de cette étude sont *Flavobacterium*, *Pseudomonas* et *Enterobacter*; ces micro-organismes sont en quantité plus élevées à l'entrée du traitement secondaire. Les bactéries qui ont été isolées jusqu'à maintenant dans les effluents par les chercheurs, présentent toutes les mêmes caractéristiques (Bicho et al. 1995): ces bactéries sont des Grams-négatives et des aérobies. Cependant, leur physiologie, leur taille et leur morphologie indiquent qu'elles ne proviennent pas de la même souche. Il faudrait donc d'autres recherches pour mieux caractériser ces micro-organismes et pour pouvoir identifier les mécanismes réels de biodégradation des acides gras et résiniques contenus dans les effluents.

Le maintien des paramètres tels que le pH, la DBO<sub>5</sub>, la DCO et la température est important pour assurer une activité optimale des bactéries dans la lagune. Les mesures réalisées dans la lagune démontrent que ces paramètres rencontrent à la fois les normes gouvernementales et un niveau suffisant pour assurer une activité satisfaisante des micro-organismes. Il semble cependant que les MES posent un problème. Selon les résultats établis, la norme

gouvernementale est dépassée. C'est probablement au niveau du décanteur primaire de l'usine qu'il faudrait rechercher les causes de cet écart.

Pour une protection adéquate du milieu environnemental, une bonne connaissance des conditions de biodégradation des acides gras et résiniques s'avère très importante. Ces acides étant biodégradables seulement en milieu aéré le maintien des conditions permettant une bonne biodégradation devient une exigence essentielle pour assurer l'efficience des lagunes aérées.

## RÉFÉRENCES

- American Public Health Association (APHA), Américan Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF). 1980. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association. , 1134 p.
- Beak. 1977. Études des répercussions environnementales; Usine de pâtes kraft blanchie, Donohue St-Félicien Inc. 401 pages.
- Bicho, P.A., Martin, V. et Sandler, J.N., 1995. Growth, induction, and substrate specify of dehydroabietic acid-degrading bacteria isolated from Kraft mill effluent enrichment. *Applied and environmental microbiology*, 61 :3245-3250.
- Biellmann, J.F. et Gero-Robert, M. 1972b. Dégradation bactérienne de l'acide déhydroabietique par *Pseudomonas* et *Alcaligenes*. *Tetrahedron* 29:1237-1241.
- Canadian Pulp and paper Association. 1996. Wood pulp data:Canadian market pulp producer, 36 p.
- Côté, R. et Otis, C. 1989. Étude de la biodégradation de l'acide déhydroabiétique par *Bacillus psychrophilus*. *Revue des sciences de l'eau*, 2: 313-324.
- Couillard, D. et Trudeau, R. 1981. Influence des rejets d'usines de Pâtes et Papiers sur les Macroinvertébrés, les Bactéries et l'eutrophisation d'une rivière. *Water research* 15 :1331-1342.
- Donnier, B. 1972. Étude de la toxicité d'effluents de papeterie en milieu marin. *Rev. Intern. océanogr. Méd.* Tomes XXVIII. pp.53-93.
- Donohue de St-Félicien. Brochure d'information, ISBN-2-920087-01-0
- Evans M.B , Haken J.R., 1989. Recent developments in gaz chromatographic retention index sheme. *Journal of Chromatography*, 472: 93-127.
- Fox, M., 1976. Identification and analysis of organic pollutants in water. Am Arbor science Publisher inc. pp. 641-659.
- Hemingway, R.H. et Greaves, H., 1973. Biodegradation of resin acid sodium salts. *Tappi*, 56:189-192.
- Keith, L..H., 1976. Identification and analysis of organic pollutants in water. Am Arbor science Publisher inc., pp. 671-705.

- Kiebe, J.F., Finbeiner, H et White, D.M., 1966. Sylation with Bis(trimethylsilyl)acetamide. A hightly reactive sylil donor. *Journal of american chemical society*, 88 :3390-3305.
- Kutney, J.P. et Mahatan, S., 1981. Studies related to biological detoxification of Kraft pulp mill effluent.I. The biodegradation of dehydroabietic acid with *Mortierella isabellina*. *Can. J. Chem.* 59:2334-2341.
- Leach, J.M. et Thakore, A.N., 1973. Identification of constituents of Kraft pulping effluent which are toxic to juvenile coho salmon. B.C research. Vancouver Submitted to Fish. Res. Bd. Canada.
- Leach, J.M. et Thakore A.N., 1976. Toxic constituents in mechanical pulping effluents. *Tappi*, 52 :129-1132.
- Le Papetier, 1991 . AH !...oui ces effluents. Association des industries forestières du Québec (AIFQ), Vol 27 no 3 septembre pp.3-5.
- Liss, S.N. et Allen, D.G., 1992. Microbiological study of a bleached kraft pulp mill aerated lagoon. *Journal of pulp and paper science*, 18: 216-220.
- Marier, J.R. 1974. L'effet des déchets de pâtes et papiers sur la vie aquatique. Conseil national de recherches, Canada CNRC, No 13502, 50 pages.
- Ministère de l'environnement du Québec. 1992. Ressources et industries forestières. (ISBN 2-550-26054-6), 90 pages.
- Ministère de l'environnement du Québec. 1992. Réglement sur les fabriques de pâtes et papier. L.Q.R., C.Q-2, r.12.1.
- Ministère de l'environnement du Québec (MENVIQ). 1988. Pâtes et papier-Détermination des acides gras et résiniques, dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec BSTFA, 26 pages.
- Ministère des ressources naturelles, 1996. Portrait statistique sur la production de pâtes et papiers 1996. R.N.96-3073, 115 pages.
- Morales, A. et Detlef, A., 1992. Analysis of pulp mill effluent contaminants in water, sediment, and fish bile-fatty and resin acids. *Water environment research* 64:660-667.

- Patoine, A., 1992. Détoxification d'un effluent de pâte chimico termomécanique par voie anaérobie. Mémoire de maîtrise, en ressources renouvelables, Université du Québec à Chicoutimi, 84 pages.
- Sierra-Alvarez, R. et Lettinga, G., 1990. The methanogenic toxicity of wood resin constituents. *Biological wastes* 33:211-226.
- Smook, G.A. 1989. Manuel du technicien et de la technicienne en pâte et papiers. Cégep de Trois- Rivières. 400 pages.
- Tarjan G. et Nyredy S.Z., 1981. Thirteth anniversary of the retention index according to Kovats in gaz liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 472: 1-92.
- Tomar, P. et Allen, D.G., 1991. Removal of organochlorine from Kraft pulp mill effluent by aerated lagoon. *Water. Poll.Res.J.Canada*, 1:101-117.
- Volkman, J.K. et Holdsworth, D.G., 1993. Determination of resin acids by gas chromatography and high-performance liquid chromatography in paper mill effluent, river waters and sediments from the upper Derwent Estuary, Tasmania. *Journal of chromatography*, 643:209-219.
- Voss, R. H. et Rapsomatiotis, A., 1985. An improved solvent-extraction based for the gas chromatographic analysis of resin and fatty acids in pulp mill effluents. *Journal of chromatography*, 346:205-214.
- Walden, C. C et Howard, T.E. 1977. Toxicity of pulp and paper mill effluents; A review of regulations and research. *Tappi*, 60: 122-125.
- White, D. C, Nivens, D. E et Mittelman, M. W. 1989. Organic acid in aquatic ecosystems. *Life sciences research, report* 48 : 25-32.
- Wrong, P.M. 1994. Secondary waste treatment system CP forest thunder bay mill. *Pulp & paper Canada*, 95: 57-59.
- Zinkel, D.F. et Engler, C.C.,1977. Gas-liquid chromatography of resin acid esters. *Jounal of chromatograhy*, 136:245-252.

**ANNEXE 1**

**INDICES DE KOVATS ET FACTEURS DE RÉPONSE DES ACIDES GRAS ET  
DES ACIDES RÉSINIQUES RELATIFS À L'HÉNÉICOSANOATE DE MÉTHYL**

Annexe 1 Indices de Kovats et facteurs de réponse relatifs à l'hénéicosanoate de méthyl.

Acides	Indices de Kovats	Facteurs de réponse
Acide linoléique	2212	1,100
Acide linolénique	2219	0,995
Acide oléique	2231	0,974
Acide stéarique	2259	1,156
Acide palmitique	2018	1,136
Acide isopimarique	2337	0,920
Acide Déhydroabiétique	2380	1,162
Acide abiétique	2409	0,667
Hénéicosanoate de méthyl	2405	1,000
o -méthyl podocarpique	2390	5,579
Acide tricosanoïque	2730	1,068

### Méthode de calcul des indices de Kovats

Indice de Kovats de la substance "a" :

$$I(a) = 100N + 100n \frac{\log t_R(a) - \log t_R(N)}{\log t_R(N+n) - \log t_R(N)}$$

où:

$I(a)$  = Indice de Kovats d'une substance "a";

$N$  = Nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure dont le temps de rétention ( $t_R$ ) est inférieur à la valeur de "a";

$n$  = Nombre d'atomes de carbone de différence entre les 2 hydrocarbures;

$t_R(a)$  = temps de rétention de la substance "a";

$t_R(N)$  = temps de rétention de l'hydrocarbure inférieur au temps de rétention de "a";

$t_R(N+n)$  = temps de rétention de l'hydrocarbure supérieur au temps de rétention de "a".

**ANNEXE 2****EXEMPLE DE CALCUL DE LA CONCENTRATION DES ACIDES GRAS ET DES  
ACIDES RÉSINIQUES**

Exemple de calcul à partir de l'aire du standard interne (hénéicosanoate de méthyl)

Substance	Concentration (mg/L)	Vol. ajouté µL	Quant. ajoutée (mg)	Aire
Acide Abiélique (ABT)				90 473
Acide o-méthyl Podocarpique (AMP)	20	100	0,002	129 460
Hénéicosanoate de méthyl (HCM)	50	100	0,005	188 090
Acide tricosanoïque (ATC)	20	100	0,002	206 130

La concentration de l'acide abiétique à la sortie pour le 28 juin 1995 se détermine comme suit:

$$\frac{\text{mg étalon (HMC)} \times \text{aire de (ABT)} \times \text{facteur de réponse} \times (\text{fraction de l'extrait dérivé})^{-1}}{\text{aire de l'étalon (HMC)} \times \text{volume de l'échantillon (L)}}$$

La concentration est :

$$\frac{0,005 \text{ mg} \times 0,667 \times 90473 \times 5}{0,5 \text{ L} \times 188 090} = 0,016 \text{ mg/L ou } 16 \text{ µg/L}$$

Le rendement de la procédure se calcule ainsi:

$$\frac{0,005 \text{ mg HMC} \times 129 460 \times 0,938 \times 5}{188 090} = 0,0015$$

$$\frac{0,0015 \text{ mg (quantité extraite d' AMP)}}{0,002 \text{ mg (quantité d'AMP ajoutée)}} = 0,75$$

c'est-à-dire 75 % de récupération

Rendement de la dérivation:

$$\frac{0,005 \text{ mg HCM} \times 206,130 \times 1,12 \times 5}{188,090} = 0,0012 \text{ mg}$$

$$\frac{0,0012 \text{ mg (quantité extraite d' ATC)}}{0,002 \text{ mg (quantité d'ATC ajoutée)}} = 0,60$$

c'est-à-dire 60 % de rendement pour la dérivation

**ANNEXE 3**  
**BLANCS ET AJOUTS DOSÉS**

ANNEXE 3: Moyenne des blancs de laboratoire et des pourcentages de récupération effectués lors de l'analyse des échantillons

Acides	Blanc	Ajout dosé
	Concentration µg/L	Concentration 30,0 µg/L
Acide linoléique	0,9	27,0
Acide linolénique	2,0	26,0
Acide oléique	2,8	20,5
Acide stéarique	0,05	26,0
Acide palmitique	0,9	28,0
Acide isopimarique	0,2	29,0
Acide Déhydroabiétique	0,7	30,0
Acide abiétique	0,9	30,0
Hénéicosanoate de méthyl	50,0	50,0
o -méthyl podocarpique	4,4	31,0
Acide tricosanoïque	1,1	25,0

Moyenne de 6 blancs et 6 ajouts dosés.

**ANNEXE 4**  
**POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION**

Pourcentage de récupération (%R) calculé à partir de l'acide methyl-podocarpique et de l'acide tricosanoïque obtenu pendant la procédure extraction et de dérivation en été 1995.

	Entrée					Centre			Sortie		
	15-jun	21-jun	23-jun	28-jun	08-jun	15-jun	21-jun	23-jun	28-jun		
% R de la procédure	93	99	90	98	85	101	92	87	125		
% R. de la dérivation	74	65	70	85	80	89	86	71	60		

Pourcentage de récupération (%R) calculé à partir de l'acide methyl-podocarpique et de l'acide tricosanoïque obtenu pendant la procédure extraction et de dérivation en hiver 1996.

	Entrée				Centre			Sortie		
	25-jan	22-jan	28-jan	29-jan	18-jan	21-jan	22-jan			
% R de la procédure	93	98	91	100	85	93	85			
% R de la dérivation	74	65	70	93	81	85	72			

**ANNEXE 5**

**AIRES DES PICS OBTENUS SUR LES CHROMATOGRAMMES**

Annexe 5. Aires des pics obtenus sur les chromatogrammes en juin 1995 (A) et en janvier 1996 (B).

A)	Entrée			Centre	Sortie				
	15-jun	21-jun	23-jun		28-jun	08-jun	15-jun	21-jun	23-jun
<b>ACIDES GRAS</b>									
Acide linoléique	95 966	85 236	89 532	57 054	171 162	85 476	84 632	83 216	79 862
Acide linolénique	96 500	84 362	95 860	123 560	114 108	170 952	169 264	166 432	175 696
Acide oléique	479 500	506 172	185 326	175 698	342 324	85 600	338 528	198 569	239 586
Acide stéarique	911 050	674 896	447 660	159 876	342 654	102 350	298 752	249 648	159 724
Acide palmitique	1 151 592	1 569 782	897 320	574 800	456 432	341 904	592 424	499 296	559 034
<b>ACIDES RÉSINIQUES</b>									
Acide isopimarique	246 1823	2 212 073	3 567 860	1 962 323	1 213 072	1 248 751	1 248 751	891 965	999 000
Acide déhydroabiétique	384 9886	3 609 268	3 549 114	246 633	661 699	1 804 634	962 471	601 544	481 236
Acide abiétique	395 822	452 368	537 187	203 566	135 710	84 819	101 783	118 747	141 365

B)	Entrée			Centre	Sortie		
	22-jan	25-jan	28-jan		29-jan	18-jan	21-jan
<b>ACIDES GRAS</b>							
Acide linoléique	148 953	78 465	169 123	78 526	85 566	84 624	79 916
Acide linolénique	297 906	62 548	270 597	235 578	342 264	175 248	95 899
Acide oléique	595 812	392 325	ND	77 943	256 698	338 496	79 856
Acide stéarique	595 874	47 0790	ND	235 578	179 688	321 571	ND
Acide palmitique	1 042 671	148 9530	ND	ND	684 524	592 368	ND
<b>ACIDES RÉSINIQUES</b>							
Acide isopimarique	3 603 538	381 7610	1 284 429	1 498 501	1070 358	927 643	1 284 430
Acide déhydroabiétique	2 646 796	5 654 521	3 849 886	1 263 244	421 081	962 472	601 544
Acide abiétique	33 9276	395 822	378 858	158 328	124 401	101 782	73 510

ND = non disponible