

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE PRESENTE A

L'UNIVERSITE DU QUEBEC A CHICOUTIMI

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE EN

RESSOURCES RENOUVELABLES

PAR

MOHAMED AMALAY

(LICENCE ES PHYSIQUE NUCLEAIRE)

**EVALUATION DE LA PHOTODEGRADATION
DES SUBSTANCES HUMIQUES AQUATIQUES**

HIVER 1994



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.

RESUME

Des échantillons d'eau de sept (7) rivières du lac St-Jean sont prélevés et filtrés à 0,4 μm . Des analyses préliminaires sont effectuées sur les échantillons entiers dont nous avons au préalable mesuré les données physico-chimiques, ainsi que sur les fractions humique et non-humique obtenues par fractionnement sur résine XAD-8. Les données physico-chimiques et les résultats d'analyses préliminaires permettent de classer ces rivières en trois (3) catégories à partir des valeurs des teneurs en oxygène dissous, de la matière organique totale dissoute (DOM), du carbone organique total (TOC), de l'azote organique total (TON) et selon la nature de leur bassin hydrographique, les activités humaines qu'elles supportent et selon qu'elles sont affluents ou effluents du lac St-Jean.

Une caractérisation spectroscopique est réalisée sur les échantillons entiers, les fractions humiques et non-humiques, ainsi que sur les échantillons de référence qui sont l'acide humique d'Aldrich , l'acide humique Laurentien et l'acide fulvique Laurentien. La spectroscopie UV-Vis montre qu'il y a une

relation entre l'absorbance à 254 nm et la teneur en carbone organique total (TOC). La spectroscopie en fluorescence par balayage synchronisé permet de différentier entre les fractions humique et non-humique et surtout de mettre en évidence l'imprécision du fractionnement sur résine XAD-8 (la teneur en TOC de trois (3) fractions non-humiques est inférieure à la limite de détection de 0,15 ppm). La spectroscopie infrarouge par ATR permet de localiser quatre (4) pics principaux d'absorbance.

L'augmentation du rayonnement UV-B avec la destruction de la couche d'ozone étant une question actuelle et préoccupante dans l'étude de l'environnement aquatique, nous avons exposé différents échantillons préalablement caractérisés par les trois (3) outils spectroscopiques au rayonnement UV à 300 nm pour des durées de 20 à 24 heures, afin de vérifier l'effet de l'irradiation. Le résultat de l'exposition au rayonnement UV se manifeste surtout par une diminution de l'absorbance en UV-Vis, par un déplacement des pics en infrarouge, une diminution de l'intensité de fluorescence (balayage synchronisé) et un décalage vers des fréquences plus basses pour les sommets de fluorescence ce qui démontrent une fragmentation des entités de départ sous l'effet de l'irradiation.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier très sincèrement toutes les personnes qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce projet. Ces remerciements vont principalement à mon directeur de recherche, le professeur Denis Bussières pour sa disponibilité, son enthousiasme et son soutien moral tout au long de la réalisation de ce projet. Je remercie également et beaucoup M. Raynald Côté à l'origine de mon admission dans le programme de maîtrise en ressources renouvelables, et qui m'a beaucoup encouragé tout au long de ce travail.

J'offre également mes remerciements à André Barette pour son soutien technique, ainsi que Ghislain Laflamme pour m'avoir aidé dans la conception graphique.

Ce travail a été réalisé grâce à l'appui cité plus haut, mais aussi grâce   ma famille qui m'a donné la chance d'entreprendre un tel travail hors de mon pays. Je remercie grandement le comité d'attribution des bourses d'exemption des frais de scolarité pour étudiants étrangers , composé de Mme. Ga tane Villeneuve, M. Renaud Thériault, M. André Gagnon et M. Mario Gagné, pour m'avoir accordé ce privil ge à trois reprises .

AVANT-PROPOS

**Une partie de ce travail a été exposée au 61^e congrès de l'association
canadienne-française pour l'avancement des sciences (ACFAS),
Rimouski, du 17 au 21 Mai 1993**

et

**Au 76^e congrès de la société canadienne de chimie (SCC)
Sherbrooke, du 30 Mai au 3 Juin 1993**

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iv
AVANT-PROPOS.....	v
TABLE DES MATIERES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES FIGURES.....	xiv
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xvii

CHAPITRE I. INTRODUCTION.....	1
1.1 Classification de la matière organique dissoute.....	2
1.2 Historique.....	3
1.3 La genèse des substances humiques.....	6
1.4 Propriétés physico-chimiques des substances humiques.....	13
1.5 Notion de chimie du bois.....	14
1.6 Flottage de bois.....	20

CHAPITRE II.	MATERIEL ET METHODE.....	22
2.1	Localisation	23
2.2	Présentation des stations.....	23
2.3	Prélèvement et mesure des données physico-chimiques.....	29
2.4	Fractionnement sur résine XAD-8.....	30
2.5	Analyses préliminaires.....	33
2.5.1	Dosage de la matière organique dissoute (DOM).....	33
2.5.2	Test des lignines.....	33
2.5.3	Test des tannins.....	34
2.5.4	Dosage du carbone organique total (TOC).....	35
2.5.5	Dosage de l'azote organique total (TON).....	36
2.5.6	Spectroscopie ultraviolet-visible.....	37
2.5.7	Spectroscopie infrarouge.....	38
2.5.8	Spectroscopie de fluorescence.....	38
2.5.9	Procédure d'irradiation.....	39
CHAPITRE III.	RESULTATS.....	40
3.1	Données physico-chimiques.....	41
3.1.1	La température.....	41
3.1.2	Le pH.....	41

3.1.3	L'oxygène dissous.....	43
3.1.4	Laconductivité.....	43
3.1.5	Le potentiel électrique.....	44
3.1.6	L'absorbance à 280 nm et le rapport E4 / E6.....	44
3.2	Résultats d'analyses préliminaires.....	46
3.2.1	Carbone organique total (TOC).....	46
3.2.1.1	Echantillons globaux.....	46
3.2.1.2	Fractions humiques.....	48
3.2.1.3	Fractions non-humiques.....	48
3.2.1.4	Echantillons de référence.....	49
3.2.2	Matière organique dissoute.....	49
3.2.3	Tannins et lignine.....	51
3.2.4	Azote organique total.....	51
3.2.4.1	Echantillons globaux.....	53
3.2.4.2	Fractions humiques.....	53
3.2.4.3	Fractions non-humiques.....	53
3.2.5	Rapport C / N : [(TOC) / (TON)].....	54
3.3	Spectroscopie d'absorbance dans la région UV-Vis.....	56
3.3.1	Echantillons globaux.....	56
3.3.2	Fractions humiques.....	56
3.3.3	Fractions non-humiques.....	60
3.3.4	Echantillons de référence.....	62

3.3.5	Remarques.....	62
3.4	Spectroscopie UV-Vis après l'irradiation.....	63
3.4.1	Echantillons globaux.....	66
3.4.2	Fractions humiques.....	69
3.4.3	Fractions non-humiques.....	72
3.5	Spectroscopie infra-rouge.....	74
3.5.1	Echantillons globaux.....	74
3.5.2	Fractions humiques.....	87
3.6	Spectroscopie infrarouge après l'irradiation.....	100
3.7	Spectroscopie de fluorescence.....	113
3.7.1	Spectrofluorescence d'émission.....	114
3.7.1.1	Echantillons globaux.....	114
3.7.1.2	Fractions humiques.....	116
3.7.1.3	Fractions non-humiques.....	116
3.7.2	Spectrofluorescence d'excitation.....	118
3.7.2.1	Echantillons globaux.....	118
3.7.2.2	Fractions humiques.....	121
3.7.2.3	Fractions non-humiques.....	121
3.7.3	Spectrofluorescence en mode balayage synchronisé.....	124
3.7.3.1	Echantillons globaux.....	125
3.7.3.2	Fractions humiques.....	127

3.7.3.3	Fractions non-humiques.....	129
3.7.4	Spectrofluorescence après l'irradiation.....	131
CHAPITRE IV.	DISCUSSION.....	139
4.1	Données physico-chimiques.....	140
4.2	Résultats d'analyses préliminaires.....	144
4.2.1	Carbone organique total (TOC).....	144
4.2.2	Tannins et lignine.....	148
4.2.3	Matière organique dissoute (DOM).....	149
4.2.4	Azote organique total (TON).....	151
4.2.5	Rapport C / N : [(TOC) / (TON)].....	153
4.3	Spectroscopie ultraviolet-visible.....	154
4.4	Spectroscopie infrarouge.....	157
4.5	Spectroscopie en fluorescence.....	163
4.6	Effets de l'irradiation.....	169
CHAPITRE V.		
CONCLUSION.....		173
REFERENCES.....		177

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.	Données physico-chimiques lors de la cueillette le 4 juin 1992.....	42
Tableau 2.	Valeurs de l'absorbance et du rapport E4 / E6.....	45
Tableau 3.	Teneur en carbone organique total (TOC).....	47
Tableau 4.	Teneur en matière organique dissoute (DOM), en carbone organique total (TOC) et en tannins.....	50
Tableau 5.	Teneur en azote organique total (TON).....	52
Tableau 6.	Rapports C / N : (TOC) / (TON).....	55
Tableau 7.	Valeurs maximales d'absorbance en UV-Vis.....	57
Tableau 8.	Coefficients d'extinction d'absorbance aux longueurs d'onde 280 n et 360 nm.....	67
Tableau 9.	Fréquence et absorbance réelle en infrarouge des pics principaux pour les échantillons globaux.....	76
Tableau 10.	Pics principaux d'absorbance dans le spectre infrarouge et leur interprétation.....	84
Tableau 11.	Fréquence et absorbance réelle en infrarouge des des pics principaux pour les fractions humiques.....	97
Tableau 12.	Fréquence et absorbance en infrarouge des pics pricipaux pour les fractions humiques après l'irradiation.....	102

Tableau 13.	Déplacement de fréquence en infrarouge des pics principaux pour les fractions humiques après l'irradiation.....	103
Tableau 14.	Rapport des intensités en infrarouge des pics principaux d'absorbance pour les fractions humiques avant et après l'irradiation.....	104
Tableau 15.	Rapport R1:(TOC(écht.glob.) / TOC(frct.hum.)) et R2:(TOC(fract.hum.) / TOC(frct.non-hum)).....	147
Tableau 16.	Exemples de fluorophores et leur longueur d'onde de fluorescence maximale.....	165

LISTE DES FIGURES

Figure 1.	Schéma résumant la solubilisation fractionnée des matières humique.....	5
Figure 2.	Représentation schématique des matières humiques.....	9
Figure 3.	Proposition de structure d'un "noyau" d'acides fulviques.....	10
Figure 4.	Proposition de structure schématique d'un noyau d'acides humiques.....	11
Figure 5.	Structure schématique biomoléculaire de l'acide humique.....	12
Figure 6.	Structure de la lignine proposée par Glasser..	16
Figure 7.	Exemple de monomère de tannin condensé.....	18
Figure 8.	Exemples de polyphénols.....	19
Figure 9.	Situation géographique des stations échantillonnées.....	24
Figure 10.	Schéma du système de chromatographie sur résine.....	32
Figure 11.	Spectres UV-Vis des échantillons globaux.....	58
Figure 12.	Spectres UV-Vis des fractions humiques.....	59
Figure 13.	Spectres UV-Vis des fractions humiques.....	60
Figure 14.	Spectres UV-Vis des fractions non- humiques.....	62
Figure 15.	Spectres UV-Vis des échantillons globaux après l'exposition aux radiations UV.....	69
Figure 16.	Spectres UV-Vis des échantillons globaux après l'exposition aux radiations UV.....	70
Figure 17.	Spectres UV-Vis des fractions humiques après l'exposition aux radiations UV.....	72

Figure 18.	Spectres UV-Vis des fractions humiques après l'exposition aux radiations UV.....	73
Figure 19.	Spectres des fractions non-humiques après l'exposition aux radiations UV.....	75
Figure 20.	Spectre infrarouge de l'échantillon global de la rivière Péribonca.....	77
Figure 21.	Spectre infrarouge de l'échantillon global de la rivière Mistassini.....	78
Figure 22.	Spectre infrarouge de l'échantillon global de la rivière Ashuapmushuan.....	79
Figure 23.	Spectre infrarouge de l'échantillon global de la rivière Métabetchouane.....	80
Figure 24.	Spectre infrarouge de l'échantillon global de la Belle-Rivière.....	81
Figure 25.	Spectre infrarouge de l'échantillon global de la rivière Grande-Décharge.....	82
Figure 26.	Spectre infrarouge de l'échantillon global de la rivière Petite-Décharge.....	83
Figure 27.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la rivière Péribonca.....	89
Figure 28.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la rivière Mistassini.....	90
Figure 29.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la rivière Ashuapmushuan.....	91
Figure 30.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la rivière Métabetchouane.....	92
Figure 31.	Spectre infrarouge de la fraction humique de La Belle-Rivière.....	93
Figure 32.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la rivière Grande-Décharge.....	94
Figure 33.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la rivière Petite-Décharge.....	95
Figure 34.	Spectre infrarouge de l'échantillon de référence l'acide humique Laurentien.....	96

Figure 35.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la rivière Péribonca après l'exposition aux radiations UV.....	111
Figure 36.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la rivière Mistassini après l'exposition aux radiations UV.....	112
Figure 37.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la rivière Ashuapmushuan après l'exposition aux radiations UV.....	113
Figure 38.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la rivière Métabetchouane après l'exposition aux radiations UV.....	114
Figure 39.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la Belle-Rivière après l'exposition aux radiations UV.....	115
Figure 40.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la rivière Grande-Décharge après l'exposition aux radiations UV.....	116
Figure 41.	Spectre infrarouge de la fraction humique de la rivière Petite-Décharge après l'exposition aux radiations UV.....	117
Figure 42.	Spectres d'émission en fluorescence des échantillons globaux.....	120
Figure 43.	Spectres d'émission en fluorescence des fractions humiques	122
Figure 44.	Spectres d'émission en fluorescence des fractions non-humiques	124
Figure 45.	Spectres d'excitation en fluorescence des échantillons globaux.....	125
Figure 46.	Spectres d'excitation en fluorescence des fractions humiques.....	127
Figure 47.	Spectres d'excitation en fluorescence des fractions non-humiques.....	129
Figure 48.	Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des échantillons globaux.....	132

Figure 49.	Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des fractions humiques.....	134
Figure 50.	Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des fractions non-humiques.....	136
Figure 51.	Spectres de fluorescence par balayage synchronisés des échantillons globaux avant et après l'exposition aux radiations UV.....	139
Figure 52.	Spectres de fluorescence par balayage synchronisés des échantillons globaux avant et après l'exposition aux radiations UV.....	140
Figure 53.	Spectres de fluorescence par balayage synchronisés des fractions humiques avant et après l'exposition aux radiations UV.....	141
Figure 54.	Spectres de fluorescence par balayage synchronisés des fractions humiques avant et après l'exposition aux radiations UV.....	142
Figure 55.	Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des fractions non-humiques avant et après l'exposition aux UV.....	143
Figure 56.	Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des échantillons de référence avant et après l'exposition aux UV.....	144

LISTE DES ABREVIATIONS

Ac. F. Laur.	: Acide fulvique Laurentien
Ac. H. Ald.	: Acide humique d'Aldrich
Ac. H. Laur.	: Acide humique Laurentien
Ashuap.	: Ashuapmushuan
Belle-Riv.	: Belle-Rivière
Gde-Déch.	: Grande-Décharge
Métab.	: Métabetchouane
Pte-Déch.	: Petite-Décharge

CHAPITRE I
INTRODUCTION

1.1 Classification de la matière organique dissoute

La matière organique dissoute peut être classifiée en deux (2) catégories selon sa provenance : la matière organique allochtone et autochtone. La matière organique autochtone est produite par la faune et la flore aquatique et s'identifie principalement aux produits de la photosynthèse des organismes aquatiques et aux cadavres d'organismes aquatiques. La matière organique allochtone s'identifie surtout aux produits naturels, feuillage, herbes et poussières apportées par le vent, la pluie, la neige et les ruisseaux, aussi aux effluents industriels, agricoles et domestiques (Wu. 1980).

Selon Buffle et Malleval (1974), la matière organique naturelle se trouvant dans les eaux peut être divisée en deux (2) grands groupes relativement bien caractérisés du point de vue chimique : les substances non-humiques et les substances humiques. Les substances non-humiques renferment des corps organiques de composition extrêmement diverse allant des alcools aux protéines en passant par les acides aliphatiques et aromatiques, les glucides, les lipides, les pigments, les résines, etc. Toutes ces substances sont caractérisées par le fait qu'elles sont plus ou moins

aisément attaquées par les micro-organismes. Elles sont donc biodégradables. D'autre part, les substances humiques dérivent de certaines classes de substances non-humiques. Elles sont produites par l'action de toute une série de micro-organismes terrestres ou aquatiques (Buffle et Malleviale, 1974). Ces micro-organismes sont particulièrement actifs dans les litières forestières, les tourbières et les marécages. Bien qu'attaquables par les bactéries et les champignons inférieurs, les substances humiques sont beaucoup moins dégradables, au point que certains auteurs les qualifient de substances bio-réfractaires. Les substances humiques sont normalement très colorées. La couleur de beaucoup d'eaux, allant du vert jaunâtre au brun foncé, provient en grande partie du lessivage des sols.

1.2 Historique

Les matières humiques sont restées très inconnues des chercheurs pendant longtemps. On ne leur a accordé aucune importance alors même que certains inconvénients fort gênants comme la couleur excessive et tenace de certaines eaux leur étaient directement imputables.

Il faut dire que les techniques de clarification comme les moyens analytiques étaient, dans ce domaine, encore tout à fait rudimentaires il n'y a pas si longtemps. D'autre part, pour pouvoir agir efficacement contre une

substance gênante , quelle qu'en soit la nature , il faut en connaître le mieux possible la constitution exacte et les propriétés. Or , nos connaissance tant soit peu détaillées sur la formation , l'architecture et les propriétés générales des matières humiques ne remontent guère qu'à une vingtaine d'années en arrière , surtout en ce qui touche à celle contenues dans les eaux.

En réalité , il y a environ 150 ans que Berzelius (Berzelius, 1839) avait commencé à les étudier mais les moyens dont il disposait , comme aussi ses successeurs , ne lui permirent pas de donner une description précise de ces corps très compliqués et doués de réactions chimiques peu caractéristiques si on les compare à celle des corps bien individualisés comme les bases et les acides forts , par exemple. La figure 1 , donne un exemple de classification des substances humiques selon leur solubilité (Buffle, 1974).

Les méthodes modernes d'analyse des structures internes des corps chimiques , l'introduction de nouveaux concepts relatifs aux énergies de liaison à l'intérieur d'un édifice moléculaire comme entre ce dernier et des corps étrangers , ont permis de mieux comprendre le mode de formation des matières humiques ainsi que le rôle très important qu'elles jouent dans cette classe de corps si éloignés , en apparence , des éléments et des molécules simples aux réactions faciles , et se déroulant selon des schémas rigoureux et toujours reproductibles.

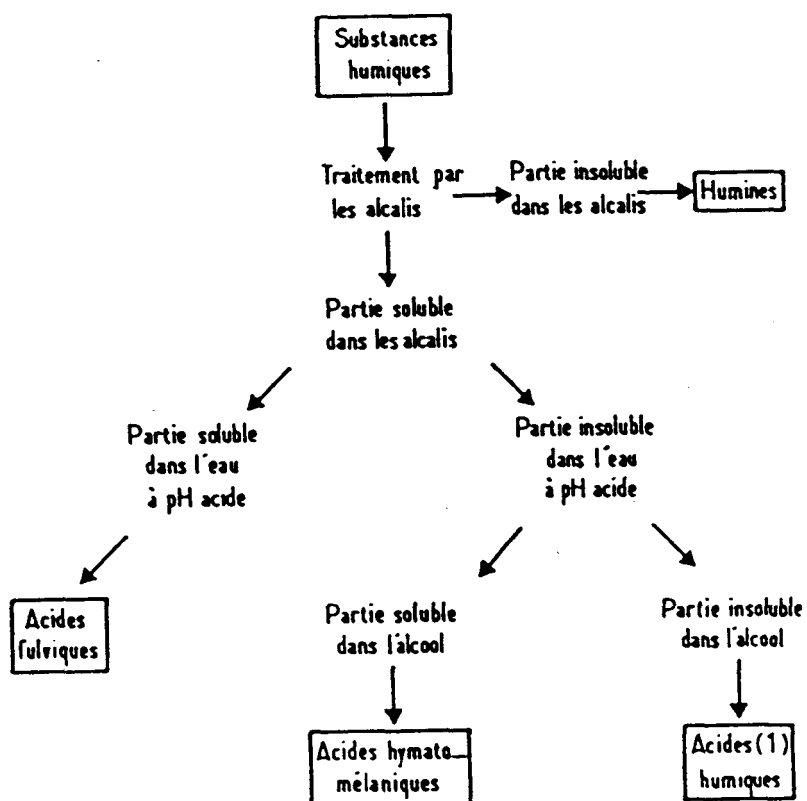


Figure 1. Schéma résumant les opérations de solubilisation fractionnée des matières humiques.

Mallevalle (1975).

La plus-part des travaux relatifs aux matières humiques sont l'oeuvre de pédologues, étant donné le rôle essentiel joué par l'humus dans la constitution des sols agricoles et sylvicoles et dans la mise en réserve des substances nutritives. Depuis quelques années cependant les hydrologues se sont préoccupés d'étudier les substances humiques pour essayer, par une meilleure connaissance de leur chimie, de se rendre maître de ces corps, souvent plus gênants qu'il n'y paraît.

1.3 La genèse des substances humiques

Les substances humiques sont principalement générées par les mécanismes suivants : la dégradation microbienne des végétaux, l'action microbienne primaire avec l'action chimique ultérieure, l'autolyse des cellules animales et végétales après leur mort et la synthèse microbienne à l'intérieure de cellules végétales. La dégradation microbienne des tissus de végétaux conduit à des états de dégradation plus ou moins complets, l'humification pouvant s'arrêter à l'humine, mais pouvant aussi aller jusqu'aux acides humiques et acides fulviques, ou même se terminer par la minéralisation complète. De plus ces produits de dégradation peuvent ensuite être utilisés par d'autres micro-organismes qui en retirent l'énergie nécessaire à leur métabolisme, en laissant les phénols comme produits résiduels. Ceux-ci, se

polymérisent par la suite spontanément en présence de l'oxygène atmosphérique. Dans le cas de l'autolyse des cellules animales et végétales, après leur mort, les substances humiques résultent de la condensation et de la polymérisation des produits cataboliques de l'activité cellulaire (sucres, aminoacides, phénols). Finalement, les tissus de végétaux attaqués par les micro-organismes donnent lieu à la formation et la libération après leur mort de produits de dégradation emmagasinés dans ces micro-organismes. Ces produits de masses moléculaires élevées constitueraient les humines soumises ensuite à des actions microbiennes ou fongiques aboutissant à des corps de masses moléculaires inférieures (Buffle et Mallevialle, 1974).

Les composés labiles simples comme les glucides et les acides aminés, sont rapidement métabolisés à une vitesse proportionnelle à la densité des bactéries présentes. L'accumulation des substances plus réfractaires, comme les tannins, les lignines, les acides humiques et fulviques, est plus lente, et une partie de ces substances n'est jamais entièrement minéralisée. La présence des substances nutritives, comme les nitrates d'origine agricoles, semble favoriser la décomposition des matières organiques dissoutes dans les eaux souterraines. L'utilisation des nitrates et des matières organiques dissoutes par les bactéries du sol peut aussi stimuler la dénitrification.

Les matières humiques étant donné leur masses molaires assez élevées sont dispersées dans l'eau. Les acides fulviques, de masses molaires comprises entre 1 000 et 5 000 Daltons (Buffle , 1974) se présentent le plus souvent dans l'eau sous forme de vraies solutions .

Il est assez remarquable de constater que pour des substances organiques constituées de monomères variables en constitution et en nombre, on trouve chez les substances humiques une composition élémentaire comprise entre des limites relativement étroites : Carbone 40-60 % ; Oxygène 30-50 % ; Hydrogène 2,5 % ; Azote 0-8 % .

Les études de structure (Martin, 1967 ; Haworth, 1971; Khan, 1971 ; Schnitzer,1972 ; Schulten, 1991 et 1993) , basées sur l'examen des produits de dégradation chimique permettent d'attribuer aux matières humiques le schéma général de constitution reproduit dans la figure 2. Le noyau est en principe, toujours composé de cycles benzéniques. Pour les acides fulviques qui sont les moins compliqués , Schnitzer (1971) a proposé le modèle suivant, (figure 3), en se basant sur de nombreux examens des produits intermédiaires et finaux de ces matières de dégradation et sur leurs spectres infra-rouge et UV ainsi que sur l'analyse aux rayons X. Plus récemment Schulten (1991) a proposé une structure plus détaillée, (figure 4) qui a encore été améliorée (Schulten, 1993), (figure 5).

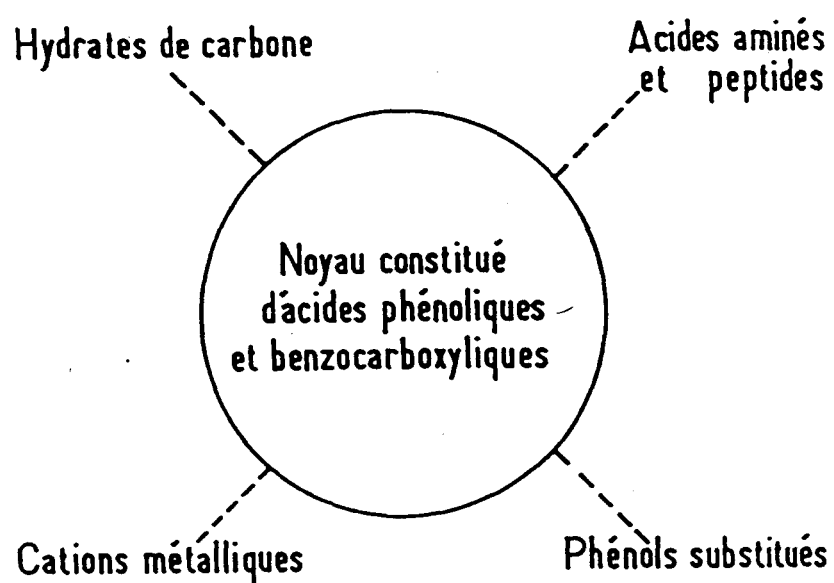


Figure 2. Représentation schématique des matières humiques.

Mallevalle (1975).

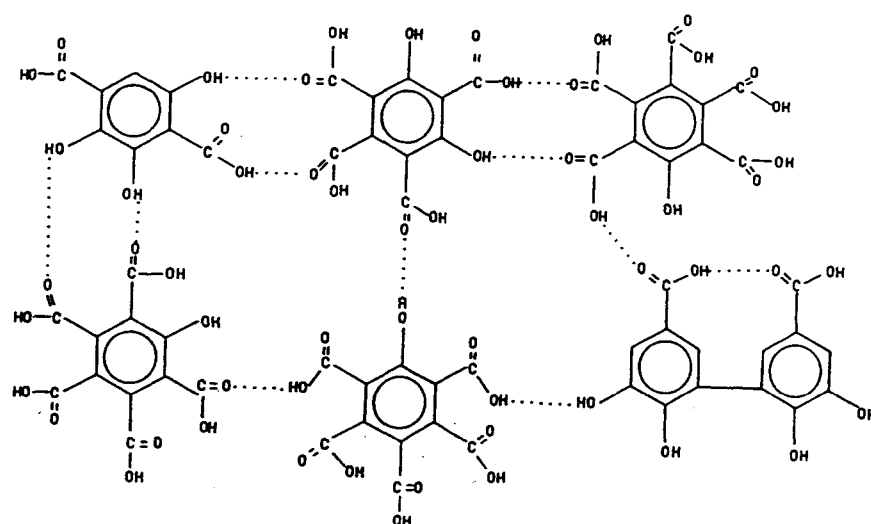


Figure 3. Proposition de structure d'un "noyau" d'acides fulviques.

Schnitzer (1971).

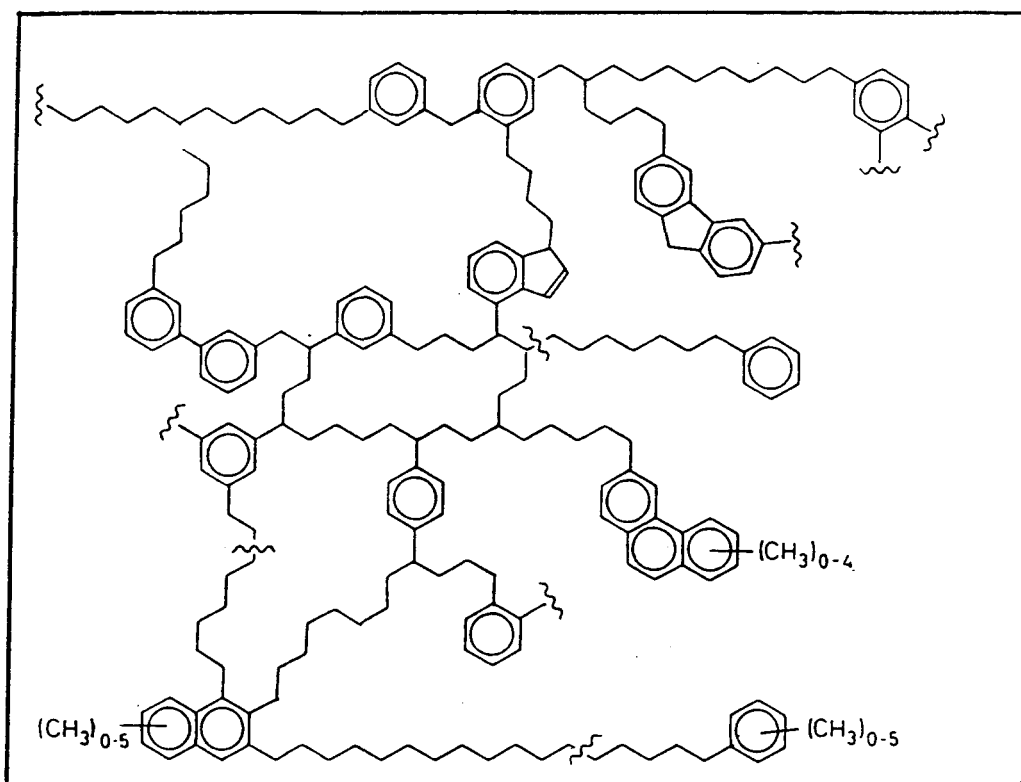


Figure 4. Proposition de structure schématique d'un noyau d'acides humiques.

Schulten et Schnitzer (1991).

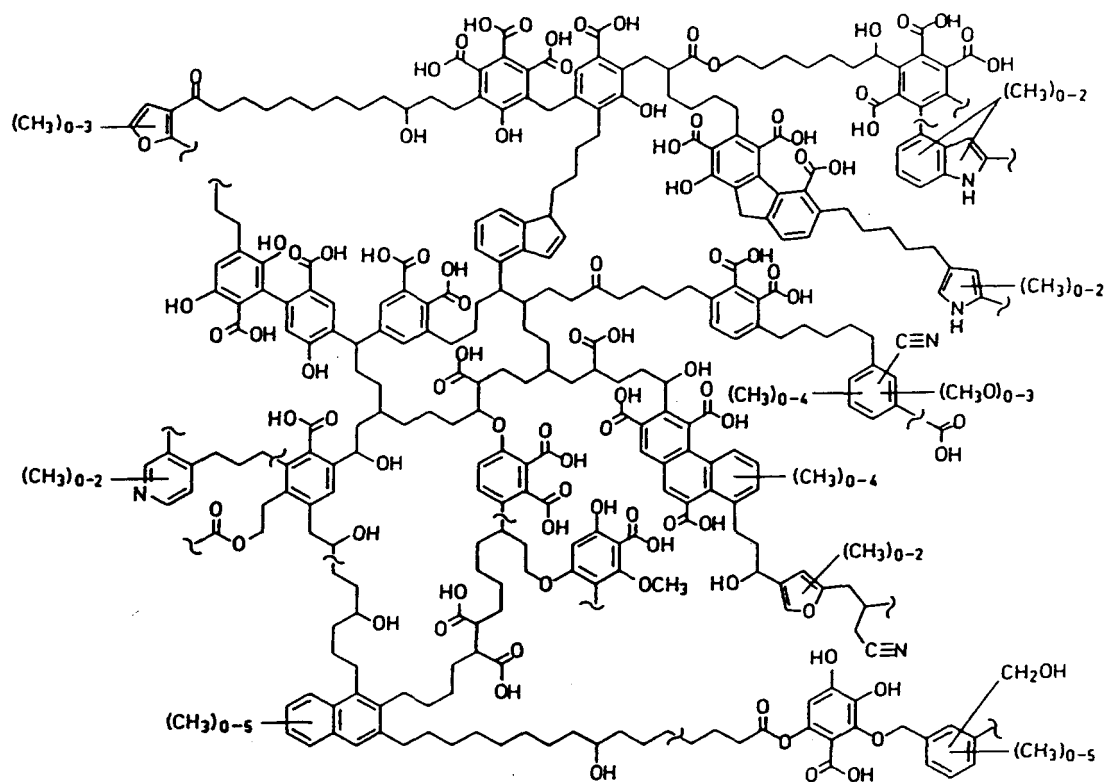


Figure 5. Structure schématique biomoléculaire de l'acide humique.

Schulten et Schnitzer (1993).

1.4 Propriétés physico-chimiques des matières humiques

Les structures moléculaires proposées dans les figures 4 et 5, permettent de comprendre pourquoi les matières humiques présentent un réseau à la fois ferme et lâche, susceptible de retenir très énergiquement, et parfois beaucoup moins, des corps très variés tels que des métaux, leurs oxydes et hydroxydes, et des molécules organiques aussi diverses que des acides gras, des phtalates dialkylés, des hydrates de carbone, des peptides, etc. Cette fixation s'exerce aussi à l'égard de toute une série de produits organiques artificiels, en particulier des substances toxiques utilisées comme insecticides. Tous ces corps sont retenus selon la grandeur de leurs molécules ou leurs ions en fonction de l'importance des sites disponibles, propres aux groupements oxygénés des matières humiques.

En bloquant certaines de ces fonctions, par une alcoylation par exemple, on peut évaluer la part qui revient à chacune d'elles dans l'action de rétention des corps organiques et minéraux par les matières humiques. Cette rétention sera particulièrement marquée dans l'eau, milieu où les champs électrostatiques pourront exercer pleinement leur effet.

Ces propriétés physico-chimiques, confèrent aux matières humiques un rôle très important dans leur environnement Leur pouvoir complexant par

exemple, leur permet de former avec des métaux toxiques, des complexes particulièrement stables. Dans ce cas, les matières humiques auraient donc une fonction protectrice vis-à-vis de tous les organismes menacés par l'action toxiques de ces métaux. Certains métaux amphotères comme l'uranium, le vanadium, le molybdène, le manganèse sont concentrés par les acides humiques (Szalay, 1967 ; Eskenazy, 1967). Ces métaux sont transportés sous forme anionique par les eaux et, lorsqu'ils viennent en contact avec les acides humiques, sont réduits par ceux-ci, complexés ou chélatés sous forme cationique. En se rapportant à un volume unité, cette concentration peut être considérable et dépasser 10 000 dans le cas de l'uranium, du vanadium et du fer ferrique. Les acides humiques de l'eau peuvent donc la débarrasser de ses métaux lourds dans des conditions déterminées de pH et de concentration.

1.5 Notion de base de chimie du bois

Etant donné la grande quantité de bois en contact avec certains des cours d'eau échantillonnés, il est prévisible que la chimie du bois intervienne dans la nature de la matière contenue dans ces eaux. Ainsi, il est utile de faire le point sur les grandes lignes de la chimie du bois.

Il faut noter toutefois que ce paragraphe n'a pas la prétention d'être une référence en chimie du bois. Seulement quelques produits dérivés du bois

seront cités dans ce chapitre. Seuls les produits solubles en milieu aqueux et présents en grande proportion seront abordés.

a) Importants composés chimiques du bois :

Le bois est composé en grande partie de polysaccharides. On retrouve plus spécifiquement et en abondance la cellulose et les hemicelluloses. La cellulose est un sucre qui constitue la chair d'un arbre et peut être accompagnée d'autres sucres tels le mannose ou le xylose.

Ensuite viennent les lignines, ce polymère naturel sert de squelette au bois et possède une structure encore mal connue en raison de sa taille et de sa complexité. Certains chercheurs affirment qu'il y a autant de variétés de lignines qu'il peut y avoir d'arbres sur la terre. Par contre, il a été démontré par des études approfondies que la synthèse de la lignine débute avec le glucose et trois alcools. Ces derniers sont l'alcool p-couramyle, l'alcool coniférylique et l'alcool sapinylique. Ceci n'informe cependant pas sur la structure de la lignine mais on peut y trouver des informations sur les groupements fonctionnels qui la composent. La figure 6 présente une structure proposée par Glasser (1983) à partir d'évaluations compilées par informatique.

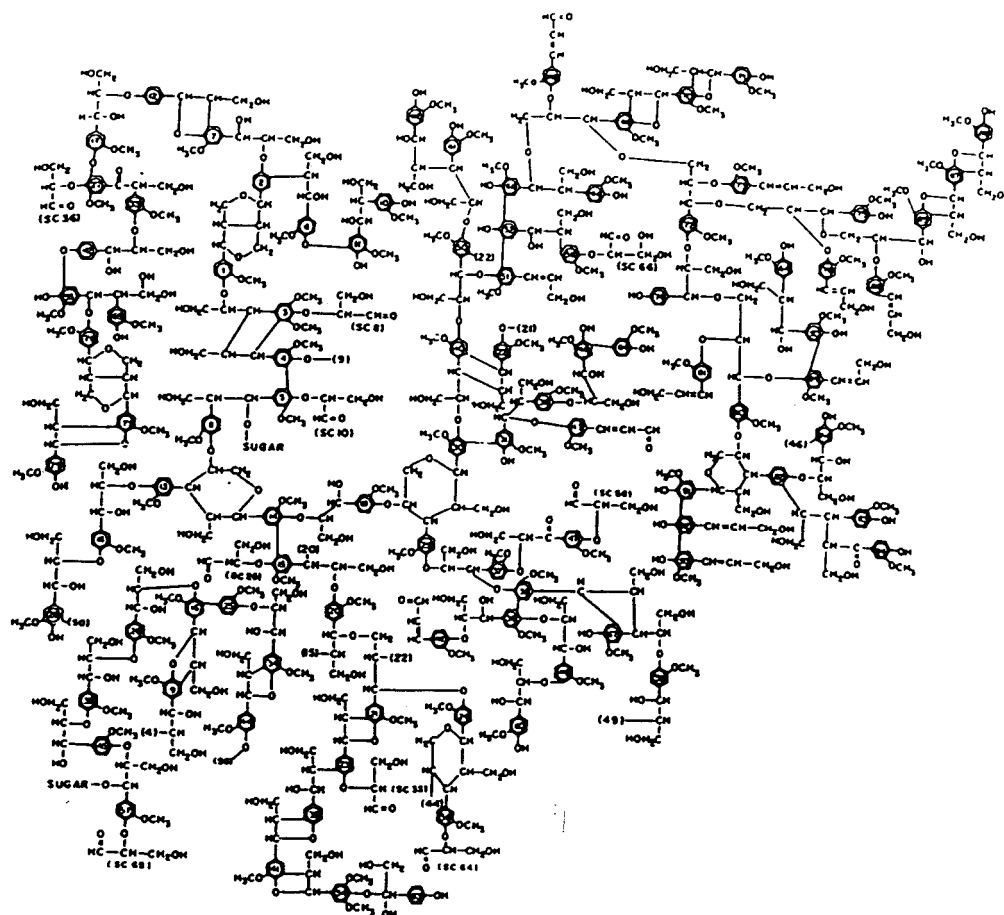


Figure 6. Structure de la lignine proposée par Glasser (1985).

Après les lignines on trouve les tannins et les tannins condensés. Les tannins condensés sont des composés qui sont issus de la polymérisation de tannins simples. Ils peuvent atteindre des masses moléculaires de 25 000 à 50 000 grammes par mole. Les tannins sont bien connus pour leur capacité à transformer la peau animale en cuir. Un exemple de monomère de tannin condensé est représenté à la figure 7. Les tannins se retrouvent surtout dans l'écorce des arbres et peuvent lui donner une teinte rougeâtre.

Voisins des tannins, il ya les phénols simples et les polyphénols. Les polyphénols sont des molécules de taille variable de quelques centaines à plusieurs milliers de grammes par mole et on en voit un exemple à la figure 8. Ces derniers se retrouvent surtout dans l'écorce des arbres.

Il serait possible d'identifier plusieurs autres composés présents dans le bois mais étant donné les faibles quantités, ce ne serait pas pertinent pour la présente recherche.

b) Biodégradation du bois

Les débris de bois qui se retrouvent dans les cours d'eau peuvent perdre par percolation des composantes qui sont dissoutes instantanément . Une

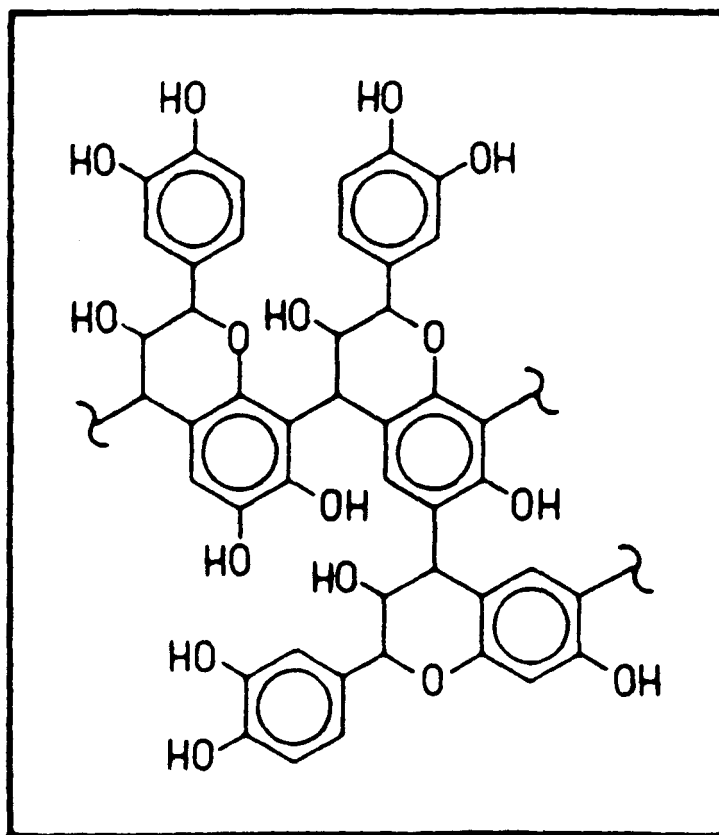


Figure 7. Exemple de monomère de tannin condensé.

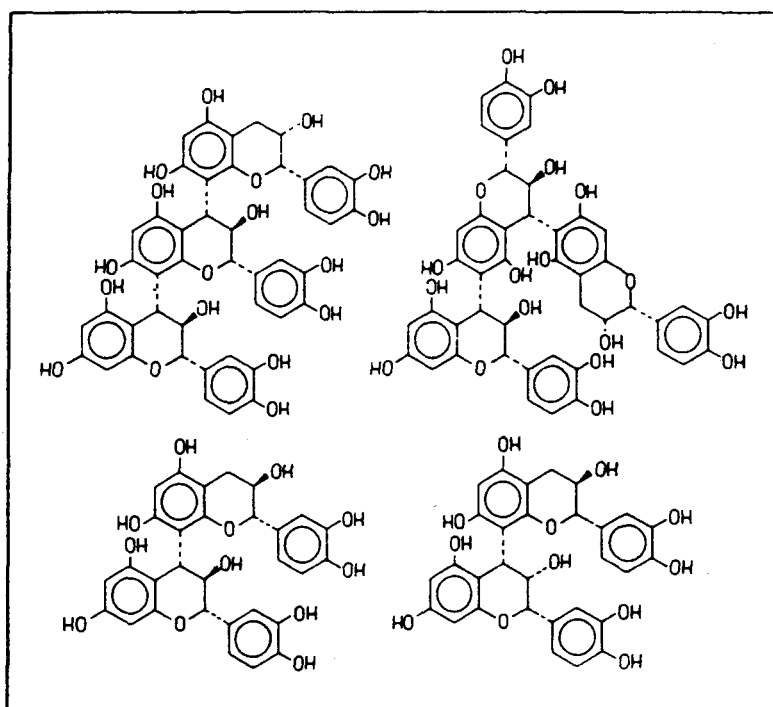


Figure 8. Exemples de polyphénols.

Glasser (1984).

bonne partie des produits reste emprisonnée un certain temps dans les composés insolubles à l'eau. Grâce à la dégradation bactérienne, ils sont libérés à retardement. Ainsi, même si une rivière n'est plus en contact important avec des débris de bois, elle peut quand même présenter des traces pendant une période de temps relativement longue tout dépendant de son débit.

1.6 Le flottage du bois

Le flottage du bois se pratique depuis le début de l'exploitation forestière au Saguenay-Lac-Saint-Jean. A cette époque, il s'agissait du seul moyen de transport pour acheminer le bois aux usines et aux scieries. Le moindre petit cours d'eau situé à proximité du parterre de coupe était utilisé pour flotter le bois. De nos jours avec le développement de la voirie forestière et de la mécanisation des opérations, les petits ruisseaux ne sont plus utilisés. Lorsque ce mode de transport est nécessaire, le bois est transporté par camions jusqu'à une rivière relativement importante. De cette façon le flottage se pratique de la mi-mai jusqu'à l'arrivée des glaces.

La compagnie Abitibi-Price utilise actuellement les rivières Péribonca depuis 1936, la petite Décharge depuis 1927 et la Shipshaw depuis 1920 pour le flottage du bois. En moyenne, 1 275 000 m³ de bois par an empruntent ces

rivières. Des opérations de touage, qui consistent à emprisonner les billes à l'intérieur d'estacades et à les remorquer vers la rivière réceptrice, sont pratiquées sur le lac St-Jean.

Le flottage du bois contribue à la détérioration du milieu aquatique. Cette détérioration est consécutive à la dégradation de la qualité de l'eau, aux modifications physiques du cours d'eau (lit et berges) et aux impacts directs et indirects sur la faune aquatique.

Les pertes en matières solides (écorce et billes perdues) dans une rivière utilisée pour le flottage du bois contribuent pour une bonne part à la dégradation de la qualité de l'eau. Au Saguenay-Lac-Saint-Jean, certains auteurs estiment que les lacs et cours d'eau actuellement flottés reçoivent chaque année 40 000 tonnes d'écorce et que 1% à 3% des billes flottées (13 000 m³ à 38 000 m³) calent et se déposent sur le fond des lacs et rivières. Ces énormes quantités de matières ligneuses s'accumulent dans les lacs et sections de rivière à faible courant, colmatent les fonds aquatiques et forment des couches sédimentaires dépourvues d'oxygène, menant à l'élimination entière de la faune benthique existante.

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODE

2.1 Localisation

L'échantillonnage a été fait le 4 juin 1992 au lac St-Jean. Sept (7) stations ont été visitées dont cinq dans des affluents du lac St-Jean, qui sont les rivières Péribonca, Mistassini, Ashuapmushuan, Métabetchouane et Belle-rivière. Les deux autres en aval du lac, soit Grande-Décharge et Petite-Décharge. La figure 9 identifie ces stations.

2.2 Présentation des stations

a) Première station

Il s'agit de la station Ste-Monique qui est située sur la rivière Péribonca et identifiée par le numéro 1 sur la figure 9.

La rivière Péribonca est une des principales rivières qui alimente le lac St-Jean. Son débit annuel moyen, à la hauteur du barrage de Chute-à-la-Savane est évalué à environ $610 \text{ m}^3 / \text{s}$. Cette rivière subit le flottage du bois depuis 1936. En 1975-1976, on y flottait encore $1,1 \times 10^3 \text{ m}^3$ de matière ligneuse par année. Ce bois est constitué principalement de résineux servant à alimenter

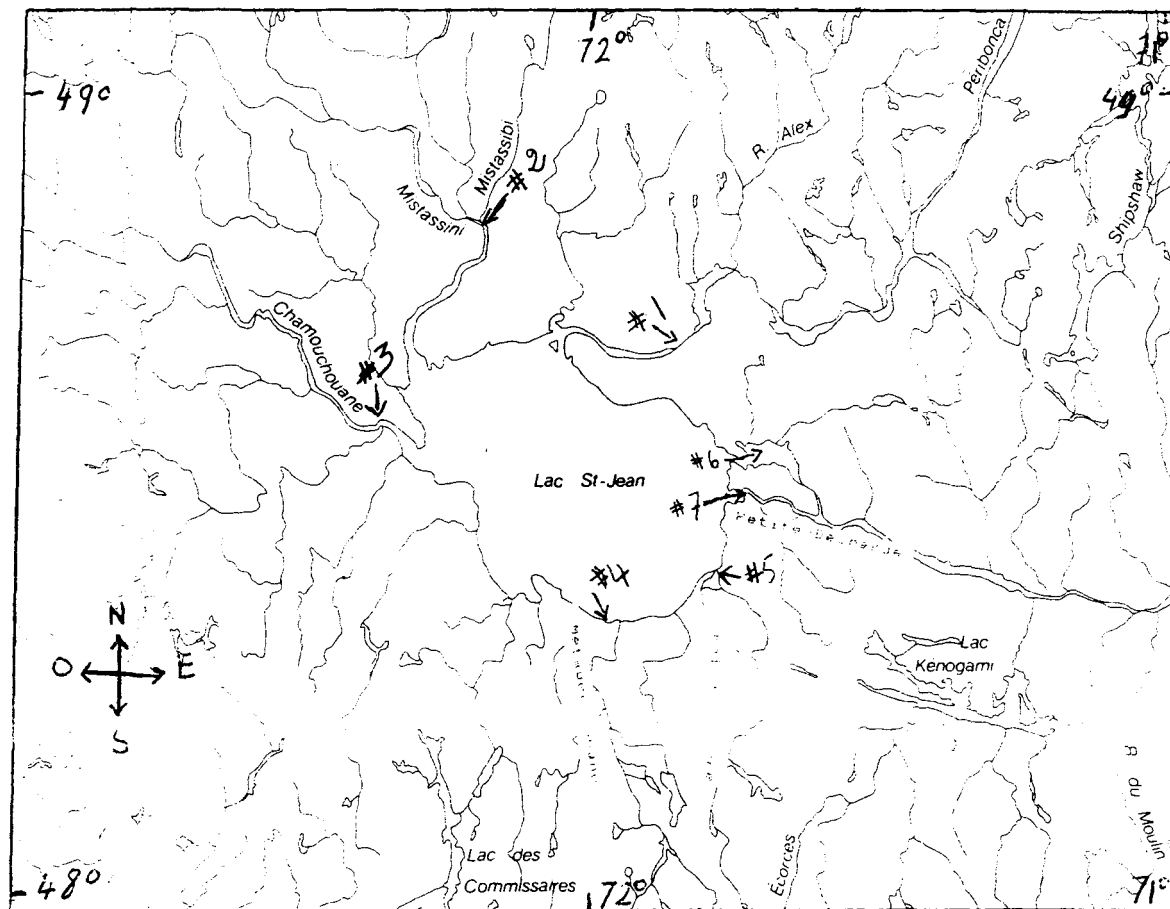


Figure 9. Situation géographiques des stations échantillonnées.

la Scierie l'Ascension et la Papeterie Alma de la compagnie Abitibi-Price . Ceci implique que $566 \times 10^3 \text{ m}^3$ de bois termine son voyage à l'Ascension, tandis que le reste, soit $534 \times 10^3 \text{ m}^3$, continue jusqu'au lac St-Jean. De plus , la compagnie Alcan a harnaché la rivière Péribonca de trois barrages soit, Chute-Des-Passes, Chute-Du-Diable et Chute-à-la-Savane, qui jouent un important rôle régulateur dans le débit de la rivière.

b) Deuxième station

La deuxième station visitée fut la station Dolbeau située sur la rivière Mistassini et qui est identifiée par le numéro 2 sur la carte de la figure 9.

La rivière Mistassini a un débit relativement moyen par rapport aux autres affluents du lac St-Jean. Cette rivière a été exploitée dans le passé par la compagnie Domtar pour le flottage de bois. Il y a une dizaine d'années que cette utilisation a cessé , et malgré quelques activités estivales et certains déversements d'eaux usées, cette rivière est quand même qualifiée de propre.

c) Troisième station

Il s'agit de la station St-Félicien située sur la rivière Ashuapmushuan et qui est identifiée par le numéro 3 sur la figure 9.

La rivière Ashuapmushuan a un bassin hydrographique de 15 800 km², ce qui représente environ 18 % du bassin de drainage du lac Saint-Jean (Bouchard et al. 1975). Le débit saisonnier de la rivière a été mesuré à la chute-à-Michel depuis 1963 et son débit annuel moyen est de 1 200 m³/s. Les débits mensuels moyens varient de 290 m³/s pour le mois de février, à 3 560 m³/s pour le mois de mai.

La qualité de l'eau de la rivière Ashuapmushuan et de la portion du lac St-Jean qu'elle affecte directement a fait l'objet d'une étude dans le cadre de la description de l'environnement, afin d'établir les paramètres physiques et chimiques de l'eau de la rivière susceptibles d'être modifiés par l'effluent de l'usine de pâte Kraft blanchie de la compagnie Donohue St-Félicien Inc.

La couleur mesure les solides en dissolution qui colorent l'eau à certain degré. La coloration brune est probablement attribuable à la présence de composés humiques et ligneux formés par l'oxydation bactérienne de la lignine, de la cellulose et des protéines de l'humus ou de la tourbe. Les nuances de coloration fluctuent aussi selon les saisons. L'eau est particulièrement colorée au moment où la débâcle printanière fait déborder les fondrières et les marécages fortement chargés de matières tourbeuses et

humiques.

d) Quatrième station

La quatrième station visitée fut la station Desbiens située sur la rivière Métabetchouane et qui est identifiée par le numéro 4 sur la figure 9.

La rivière Métabetchouane prend ses origines dans la chaîne de montagnes des Laurentides, elle a un faible débit par rapport aux grands affluents du lac St-Jean (Péribonca et Ashuapmushuan) et coule vers le nord. Cette rivière traverse seulement des zones non habitées, elle est donc à l'abri de tout genre de pollution et est donc considérée une rivière vierge.

e) Cinquième station

La station ayant le numéro 5 sur la figure 9 est la station St-Gédéon située sur la Belle-Rivière.

La Belle-Rivière est le plus petit des cinq (5) affluents du lac St-Jean échantillonnés. Cette rivière traverse une importante zone agricole avant de se jeter dans le lac, ses eaux sont donc susceptibles de contenir des substances dérivées d'engrais qui y sont introduites par le lessivage des sols.

f) Sixième station

Cette station est située sur la rivière Grande-Décharge et est identifiée par le numéro 6 sur la figure 9, elle est située à Alma, non-loin de la Dam-En-Terre.

La rivière Grande-Décharge est une des deux seules décharges (effluents) du lac St-Jean. La seule exploitation industrielle qui est établie sur cette rivière est le barrage d'Isle-Maligne de la compagnie Alcan. L'échantillon d'eau a été prélevé en amont de ce barrage comme le montre la figure. La qualité de l'eau de cette rivière relativement profonde est qualifiée de bonne. La prise d'eau potable de la ville d'Alma est située à quelques centaines de mètres des installations hydro-électriques.

g) Septième station

La station sept (7) est située sur la rivière Petite-Décharge et se trouve à environ 1 Km en amont de la Papeterie Alma de la compagnie Abitibi-Price. L'échantillonnage a été effectué à partir du centre du pont St-Georges du côté amont. La rivière Petite-Décharge est la seule autre décharge du lac St-Jean avec la Grande-Décharge. Cette rivière est très exploitée car la compagnie Abitibi-Price y fait flotter tout le bois alimentant l'usine depuis son ouverture,

c'est-à-dire depuis 1927. Une couche de quelques mètres de bois et d'écorce est sédimenté à l'endroit où l'échantillon a été pris.

2.3 Prélèvement et mesure des données physico-chimiques

Les échantillons d'eau ont tous été prélevés le 4 juin 1992 à une profondeur de 1 mètre, à l'exception de l'échantillon # 5 (Belle-Rivière), qui lui a été prélevé à une profondeur d'environ 40 à 50 cm . Nous avons utilisé une bouteille NISKIN MODELE 1010-1, d'une capacité de 4 litres , qui sont fournies par la compagnie Général Oceanic , Inc. , Miami , Florida. Pour se rendre au centre des rivières , une embarcation en caoutchouc à moteur est utilisée. Durant le prélèvement des échantillons d'eau l'embarcation restait libre et dérivait donc sous l'effet du courant. Des mesures physico-chimiques ont été prises immédiatement dans l'embarcation même, celles-ci concernaient :

- 1) le pH**
- 2) la température**
- 3) la conductivité**
- 4) l'oxygène dissout**
- 5) le potentiel de réduction**

Les paramètres de 1 à 4 sont mesurés par un multimètre CORNING mdèle

M90 , le potentiel de réduction est mesuré par le potentiomètre HACH.

Les volumes d'eau prélevés sont ensuite transvidés dans des contenants en plastiques pré-lavés (HNO₃ à 1%) et rincés à l'eau déminéralisée et à l'eau de rivière au moment du remplissage , et sont ensuite entreposés dans des glacières.

2.4 Fractionnement sur résine XAD-8

Nous avons utilisé un échantillon de 2 litres d'eau filtrée à 0,4 µm (filtre de polycarbonate de Nucléopore) afin d'enlever les particules en suspension. Cet échantillon est amené à un pH de 2,0 avec HCl et passé en chromatographie sur résine macroporeuse. Pour cette chromatographie nous avons utilisé une résine d'absorption polymérique de type XAD-8 fabriquée par la compagnie Amberline. La résine XAD-8 est préférée aux autres résines XAD, car elle fournit le meilleur rendement (Thurman , 1979).

Les résines XAD sont macroporeuses et non-ioniques. Elles se composent d'esters d'acide polycrylique, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ et adsorbent les acides humiques et fulviques en raison de leurs propriétés hydrophobes . L'absorption de ces composés a lieu à un pH faible (c'est à dire lorsque les groupes carboxyliques sont protonés), soit: à partir d'un pH de 2 pour les

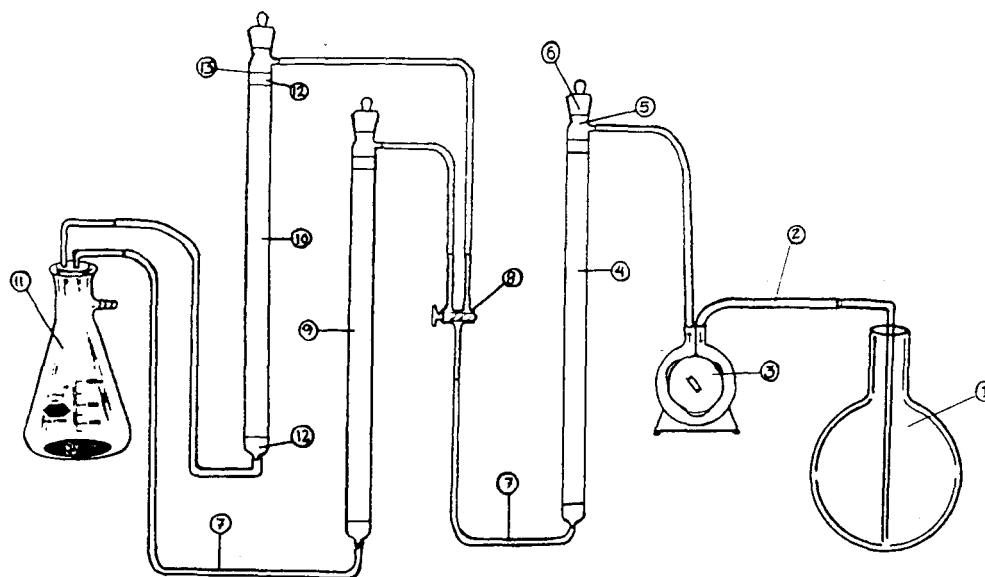
acides humiques et beaucoup plus acide pour les acides fulviques.

Cette résine est disposée dans une colonne ayant un diamètre de 2.0 cm et une longueur de 40 cm. Une pompe péristaltique fait circuler l'échantillon à un rythme de 50 mL par min (figure 10). Une fois que l'échantillon d'eau est passé dans la colonne, on le repasse dans une résine échangeuse d'anions de type IRA-400(Cl) de la compagnie Amberline. Ceci permet de rendre le pH neutre et d'éliminer les ions chlorures. La fraction recueillie est entreposée au réfrigérateur. C'est la fraction fulvique.

Par la suite, la colonne de la résine XAD-8 est éluée avec 200 mL d'une solution de NaOH 0,5 N et rincée avec 100 mL d'eau déminéralisée. Ce qui sort de la colonne est dirigé vers une colonne de résine échangeuse de cations de type Dowex-50X8-100 afin d'enlever les ions Na⁺ provenant de la solution de NaOH, et de rendre ainsi le pH neutre.

L'extrait est recueilli et concentré à 35 ° C dans un évaporateur rotatif et sous vide partiel . Arrivé à un volume de 60 mL, il est entreposé au réfrigérateur. C'est la fraction dite humique.

On se retrouve donc avec 200 mL de la fraction fulvique et 60 mL de la fraction humique par échantillon.



- 1-Réservoir d'entrée
- 2-Tube en silicone
- 3-Pompe péristaltique
- 4-Colonne de résine XAD-8
- 5-Trappe à bulles
- 6-Orifice de remplissage (verre fritté)
- 7-Tube de type "TYGON"
- 8-Valve bidirectionnelle
- 9-Colonne de résine Dowex-50X8-100
- 10-Colonne de résine IRA-400(C1)
- 11-Réservoir de sortie
- 12-Laine de verre
- 13-Surface du liquide

Figure 10. Schéma du système de chromatographie sur résine.

2.5 Analyses préliminaires.

2.5.1 Dosage de la matière organique dissoute (DOM)

Afin d'extraire et de quantifier la matière organique dissoute, quelques étapes de préparation ont été nécessaires. Premièrement, une portion de 1 L d'eau a été recueillie et filtrée à 0,4 μm . Une telle filtration est nécessaire afin d'enlever les mico-organismes et les particules en suspension dans l'eau. En deçà de 0,4 μm , on considère la matière comme dissoute. Les filtres utilisés sont des filtres Costar de Nucléopore en polycarbonate avec des pores de 0,4 μm (nominal).

Un litre de filtrat est placé dans un évaporateur rotatif. L'eau est concentrée environ 35 fois à 35 ° C sous vide partiel pour obtenir environ 30 mL de substance concentrée. Celle-ci est ensuite congelée pendant au moins 24 heures. Cet échantillon congelé est placé ensuite sur un lyophilisateur (freezedryer) afin d'en retirer le reste d'eau. La technique de lyophilisation est très douce et permet de garder la matière organique "intacte" lors de la déshydratation. Le solide sec recueilli est pesé et gardé dans un dessiccateur.

2.5.2 Test des lignines

Comme il a été mentionné plus haut , la lignine est un constituant majeur

du bois et contient beaucoup de groupements hydroxyles et des fonctions aromatiques . Il serait donc préférable de vérifier la présence de ces composés dans les échantillons à étudier. Ce test a déjà été pratiqué dans une étude antérieure (Simard, 1992) et a révélé la non existence , du moins en quantités détectables de ces derniers composés dans les échantillons filtrés . Ceci est en accord avec les considérations théoriques car les lignines ne sont solubles que dans les milieux basiques , alors que les échantillons en question ont tous un pH acide.

2.5.3 Test des tannins

Le test pour les phénols de Folin est un test colorimétrique qui permet de quantifier les groupes hydroxyles sur des cycles aromatiques. Ce test quantifie les tannins autant que les lignines, mais il a été vérifié précédemment que les échantillons entiers avaient des quantités non-détectables de lignines.

Pour procéder au test, il faut acidifier l'échantillon à un pH inférieur à 2 afin de précipiter la matière humique, car celle-ci interfère dans le test de Folin.

Après avoir acidifié l'échantillon à $\text{pH} = 2$, le filtrer à $0,4 \mu\text{m}$ afin d'enlever la matière précipitée. On doit prélever 50,00 mL d'échantillon , y ajouter

successivement 10,00 mL d'une solution carbonate / tartrate et 1,00 mL de réactif de Folin & Coicalteu. La solution de carbonate / tartrate est composée de 200 g de $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans suffisamment d'eau pour produire 1 L de solution. Le réactif de Folin & Coicalteu est préparé par le fournisseur et on doit le diluer avec de l'eau dans un rapport 1 : 2 (réactif : eau).

On laisse développer la couleur durant 30 minutes et on mesure l'absorbance à la longueur d'onde de 700 nm.

on établit ensuite une courbe d'étalonnage pour des solutions contenant: 0 , 25 , 50 , 75 , 100 , 150 , 175 , 200 et 250 mg d'acide tannique par 50 mL. On détermine alors les concentrations en équivalent d'acide tannique selon la loi de Beer.

2.5.4 Dosage du carbone organique total (TOC)

La teneur en carbone organique total (TOC) est établie par l'absorbance de CO_2 en infrarouge, après combustion complète d'une aliquote. L'appareil utilisé est un Analyseur de Carbone Organique Total, BECKMAN MODEL 915-B. Le carbone inorganique est d'abord éliminé de la solution par acidification suivie d'une purge à l'air pur. L'échantillon est homogénéisé et dilué si nécessaire et une micro-portion (50 μL) est injectée dans la chambre à

réaction qui est à une température d'environ 950 ° C , contenant un catalyseur oxydant (en général l'oxyde de cobalt). L'eau est vaporisée et le carbone organique est alors oxydé en CO₂ et H₂O . La quantité de CO₂ dégagée est mesurée au moyen d'un analyseur infrarouge non dispersif.

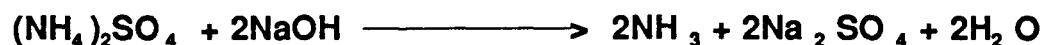
2.5.5 Dosage de l'azote organique total (TON)

L'azote organique rencontré dans l'eau est principalement constitué par les composés tels que des protéines , des polypeptides , des substances humiques et des acides aminés. L'azote organique est évalué par la différence entre l'azote dit total et l'azote ammoniacal(principalement inorganique). L'azote ammoniacal peut être dosé séparément ou éliminé avant la minéralisation par distillation en milieu alcalin en présence de l'alliage Devarda (45 % Al , 50 % Cu , 5 % Zn).

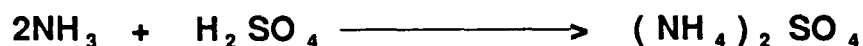
La méthode Kjeldhal (Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater 1989) combinée avec le dosage de l'ammoniac par potentiométrie est utilisée, la limite de détermination étant de 1,0 ppb d'azote.

L'azote organique contenu dans l'échantillon est transformé en ammonium (NH₄⁺) au moyen de l'acide sulfurique. En milieu basique

l'ammonium est converti en ammoniac et celui-ci peut être facilement dosé au moyen d'une électrode spécifique. Pour éliminer l'influence des autres substances dans la solution de soude ($\text{NaOH-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) où l'ammonium est converti en ammoniac tel que :



L'ammoniac dans la solution de digestion est transféré dans une fiole jaugée contenant de l'acide sulfurique où il est converti en ammonium suivant:



Cependant les autres substances se trouvant dans la solution de digestion ne sont pas transférées dans la fiole jaugée collectrice.

La présence des catalyseurs K_2SO_4 et CuSO_4 peut faciliter la décomposition des composés azotés stables.

2.5.6 Spectroscopie ultraviolet-visible

Les spectres en ultraviolet-visible et les mesures d'absorbance effectuées

à différentes longueurs d'onde on été pris avec un appareil spectronic 2000 (X-Y recorder) de Bausch & Lomb. La région spectrale balayée fut de 200 à 800 nm.

2.5.7 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge des échantillons étudiés, furent mesurés avec un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de Midac Corporation à l'aide du logiciel Lab Calc de Galactic Industries Corporation. Les spectres furent prélevés par "ATR" (Attenued Total Reflectence) à 2 cm^{-1} de résolution et à 256 balayages.

2.5.8 Spectroscopie en fluorescence

Les balayages en fluorescence ont été réalisés à l'aide d'un détecteur Perkin-Elmer, modèle 650 , couplé à un multimètre Keithley, modèle 169 , et à une lampe au xénon Perkin-Elmer, modèle 150.

Trois (3) types de spectres furent pris, soient :

- Emission à la longueur d'onde d'excitation de 360 nm.
- Excitation à la longueur d'onde d'émission de 480 nm.

- Balayage synchronisé à 20 nm différence entre les longueurs d'ondes d'émission et d'excitation.

2.5.9 Procédure d'irradiation

Pour réaliser la photodégradation nous avons procédé comme suit : Un petit volume d'environ 2 à 3 mL est prélevé de chaque échantillon et est transféré dans une cellule en quartz, celle-ci est exposée à un faisceau d'une longueur d'onde de 300 nm (à 10 nm près) émis par une lampe au xénon Perkin-Elmer, modèle 150. La longueur d'onde de 300 nm a été choisie parce qu'elle représente la plus petite longueur d'onde dans le spectre solaire, dont la densité varie selon les saisons , afin de bien simuler les phénomènes de la photochimie en milieu aquatique naturel.

Une tige en plastique munie d'ailettes au bout et montée sur l'axe d'un petit moteur électrique (200 à 300 tr/min) sert d'agitateur. Les échantillons dont nous avons déjà pris les spectres (UV-Vis ; infrarouge et fluorescence), sont alors exposés à l'irradiation pendant 20 à 24 h. L'absorption des gaz de l'air, notamment le CO₂, n'a pas été prise en considération.

CHAPITRE III

RESULTATS

3.1 Données physico-chimiques

Le tableau 1 fournit les données concernant les échantillons recueillis.

3.1.1 La température

La température de l'eau des rivières échantillonnées lors de la cueillette varie entre 11,4 ° C (Péribonca) et 18,0 °C (Belle-Rivière). La rivière Péribonca a été échantillonnée tôt le matin , alors que l'échantillonnage de la Belle-Rivière eut lieu au milieu de la journée , dans un endroit où celle-ci est peu profonde (30 cm à 1 m environ) ce qui pourrait expliquer ces deux températures extrêmes.

3.1.2 Le pH

Le pH des sept (7) rivières échantillonnées est pratiquement stable . L'eau de la Belle-Rivière a la plus faible acidité avec 6,2 unités de pH , cette rivière draine plusieurs terres agricoles , donc la présence de sels et de produits dérivés d'engrais dans ses eaux est fort probable.

Echantillon Rivière et #	Temp. (°C) ±0,6	pH ±0,2	O2 diss. (mg/L) ±0,2	Cond. (µS) ±0,5	Pot.élec. (mV) ±5
1-Péribonca	11,5	5,9	9,8	17,1	207
2-Mistassini	14,5	5,7	9,6	18,1	220
3-Ashuapmushuan	16,7	5,7	9,1	27,1	225
4-Métabechouane	15,9	5,7	9,0	32,0	258
5-Belle-Rivière	18,0	6,2	8,9	145	239
6-Grande-Décharge	14,3	5,7	8,8	26,2	232
7-Petite-Décharge	14,1	5,7	8,3	131	230

Note : Les échantillons ont été pris à une profondeur d'environ un mètre (sauf l'échantillon #5 Belle-Rivière qui a été prélevé à 50 cm de profondeur environ) .

Tableau 1. Observations faites lors de la cueillette le 4 juin 1992.

3.1.3 L'oxygène dissous

La teneur en oxygène dissous a sensiblement le même ordre de grandeur pour les sept (7) rivières échantillonnées, elle varie entre 8,3 mg/L (Petite-Décharge) et 9,8 mg/L (Péribonca). Pour les cinq premiers échantillons , on remarque que la teneur en oxygène dissous est inversement proportionnelle à la température, et ce, conformément aux lois thermodynamiques qui régissent les équilibres des solutions aqueuses. Les cinq rivières en question sont toutes situées en amont du lac St-Jean. Les deux rivières qui sont situées en aval du lac ont les teneurs en oxygène les plus faibles avec 8,8 (Grande-Décharge) et 8,3 mg/L (Petite-Décharge).

3.1.4 La conductivité

Pour cinq (5) des sept (7) rivières échantillonnées , la conductivité ne présente pas une grande variation. Ces valeurs se situent entre 17,1 μ S (Péribonca) et 32,0 μ S (Métabetchouane) , avec une moyenne d'environ 24 μ S. Les deux (2) autres rivières ont des conductivités très élevées par rapport à l'ensemble , soit 131 μ S (Petite-Décharge) et 145 μ S (Belle-Rivière).

3.1.5 Le potentiel électrique

Tout comme le pH , le potentiel électrique demeure pratiquement stable pour les sept (7) rivières . Les valeurs mesurées se situent entre 207 mV (Péribonca) et 258 mV (Métabetchouane) .

3.1.6 L'absorbance à 280 nm et le rapport E4 / E6

Le tableau 2 donne les valeurs de l'absorbance à 280 nm pour les sept (7) rivières échantillonnées et les trois échantillons de référence , ainsi que le coefficient E4 / E6 qui est défini comme étant le rapport de la valeur de l'absorbance à 465 nm sur la valeur de l'absorbance à 665 nm. L'absorbance à 280 nm varie entre 0,18 (unité d'absorbance) pour la Belle-Rivière et 0,24 pour la rivière Péribonca , avec une moyenne de 0,21 unités. Les échantillons de référence présentent une absorbance beaucoup plus importante due peut-être à une plus grande concentration de matière organique dissoute.

Les valeurs du rapport E4 / E6 varient entre 4,9 (Belle-Rivière) et 7,8 (Petite-Décharge) , avec une moyenne de 6,33 . Ces valeurs restent dans les limites déjà observées pour les matières humiques par Bourbonnière (1978) et Summers (1987).

Echantillon Rivière	Absorbance à 280 nm	Rapport E4 / E6
1-Pérignon	0,31	5,0
2-Mistassini	0,21	7,0
3-Ashuapmushuan	0,26	7,0
4-Métabetchouan	0,23	5,7
5-Belle-Rivière	0,24	4,9
6-Grande-Décharge	0,28	6,9
7-Petite-Décharge	0,29	7,8
Ac.Hum.Laurentien	1,01	5,1
Ac.Hum.Aldrich	0,71	7,4
Ac.Ful.Laurentien	0,41	13,4

Ac.Hum.Laurentien : Solution d'acide Humique Laurentien à 25 mg / L.

Ac.Hum.Aldrich : Solution d'acide Humique d'Aldrich à 25 mg/L.

Ac.Ful.Laurentien : Solution d'acide fulvique Laurentien à 25 mg / L.

Tableau 2. Valeurs de l'absorbance et du rapport E4/E6.

3.2 Résultats d'analyses préliminaires

3.2.1 Carbone organique total (TOC)

Le tableau 3 donne les teneurs en ppm (mg/L) du carbone organique total (TOC) pour les échantillons globaux , ainsi que pour les fractions humique et non-humique.

3.2.1.1 Echantillons globaux

Les teneurs en TOC des échantillons globaux se situent entre 5,2 ppm (Mistassini) et 9,9 ppm (Péribonca) . Cet important écart entre ces valeurs extrêmes et la variation globale entre les sept (7) rivières ne fait que souligner les grandes différences existant entre ces cours d'eau . Les teneurs les plus élevées sont observées dans les eaux de la rivière Péribonca (9,9 ppm) et celles de la rivière Petite-Décharge (9,6 ppm) . Ces deux rivières sont très utilisées pour le flottage du bois.

Ces valeurs mesurées du TOC , restent bien dans les limites déjà

T.O.C. (ppm)

Source	Entier	Frct. Humique	Frct. Non-Humique
Péribonca	9,9	64	1,5
Mistassini	5,2	40	0,87
Ashuapmushuan	7,7	75	< 0,15
Métabetchouane	5,4	45	< 0,15
Belle-Rivière	5,8	74	1,2
Grande-Décharge	7,3	79	< 0,15
Petite-Décharge	9,6	85	< 0,15
Ac.H.Laurentien		13	
Ac.F.Laurentien			3,6

Tableau 3 . Teneur en carbone organique total (TOC).

observées sur certains de ces mêmes cours d'eau (Levert, 1991 ; MENVIQ, 1985) ainsi que sur des cours d'eau ailleurs dans le monde (Webert, 1978 ; Sigg, 1992).

3.2.1.2 Fractions humiques

Pour ces fractions , nous n'avons pas tenu compte du facteur de concentration , car la méthode de fractionnement sur résine est un procédé plus qualitatif que quantitatif , surtout si l'on considère les dimensions des colonnes utilisées par rapport aux volumes d'eau traités (cl. 2.4). Par conséquent , nous ne pouvons établir une relation directe entre le TOC des échantillons globaux et celui des fractions humique et non humique .

Pour la fraction humique , les deux cours d'eau en aval du Lac St-Jean ont les teneurs en TOC les plus élevées soit : 85 ppm pour la Petite-Décharge, et 79 ppm pour la Grande-Décharge .

3.2.1.3 Fractions non-humiques

Pour quatre (4) des sept (7) cours d'eau échantillonnés, les valeurs du TOC trouvées dans la fraction non-humique sont inférieures à la limite de détection, qui est pourtant très basse (0,15 ppm) , alors que pour les 3 autres , même si

les teneurs sont bien détectables , elles restent quand même très faibles par rapport à celles des fractions humiques et des échantillons globaux .

3.2.1.4 Echantillons de référence

Pour les échantillons de référence qui sont respectivement l'acide humique Laurentien et l'acide fulvique Laurentien (Ac.H.Laur. et Ac.F.Laur), qui sont des échantillons fournis par la compagnie ECOLINC INC. et proviennent d'un sol des Laurentides . Pour une concentration équivalente de 25 mg/L en matière organique totale dissoute , le T.O.C. est évalué à 13 ppm , soit 52 % du total de la matière organique dissoute. Ceci en fait un échantillon relativement plus riche en carbone organique total que les échantillons d'eau des sept rivières, pour lesquels le TOC ne représente pas plus de 28 % du total de la matière organique dissoute.

3.2.2 Matière organique dissoute (DOM)

Les résultats de l'analyse du DOM sont données dans le tableau 4 . Les valeurs trouvées restent sensiblement voisines pour six (6) cours d'eau , pour lesquels le DOM varie entre 31,9 mg/L (Pérignon) et 37,1 mg/L (Métabetchouane) . Pour la Belle-Rivière , la valeur de 97,4 mg/L reste très élevée.

Rivière Echantillon	D.O.M. (mg / L)	Tannin (mg / L)	T.O.C. (mg / L)
Péribonca	31,9	6,8	9,9
Mistassini	32,6	6,5	5,2
Ashuapmushuan	33,9	6,6	7,7
Métabetchouane	37,1	6,0	5,4
Belle-Rivière	97,4	5,3	5,8
Grande-Décharge	36,0	7,5	7,3
Petite-Décharge	35,3	7,6	9,6
Ac.H.Laurentien	25,0 (équiv.)		13,0
Ac.F.Laurentien	8,0 (équiv.)		3,6

Tableau 4 . Teneur en matière organique dissoute (DOM), en carbone organique total (TOC) et en tannins.

3.2.3 Tannins et lignine

Les quantités de tannins et lignine détectées par le test de Folin (clf.2.5.3), sont présentées dans le tableau 4 . Les valeurs trouvées sont relativement semblables pour les différents cours d'eau , elle se situent entre: 5,3 mg/L pour la Belle-Rivière , et 7,6 mg/L pour la Petite-Décharge . On remarque que les cours d'eau qui sont situés en amont du lac St-Jean , contiennent moins de tannin et lignine que les cours d'eau qui sont en aval. Parmi les rivières qui sont en amont , la Péribonca a la valeur la plus élevée, ce qui est parfaitement normal vu le flottage de bois qui s'y effectue encore. Or , on sait très bien (clf. 1.5) que la dégradation du bois est la source principale des tannins et lignine . La Belle-Rivière a la plus faible teneur , cette rivière n'est pas soumise aux activités de flottage de bois. La Grande-Décharge (7,5 mg/L) et la Petite-Décharge (7,6 mg/L) qui sont situées en aval du lac , ont les concentrations en tannins et lignine les plus élevées. A noter que la Petite-Décharge sert aussi au flottage de bois.

3.2.4 Azote organique total (TON , KJELDHAL).

Les résultats du dosage de l'azote organique total selon la méthode de Kjeldahl , sont donnés dans le tableau 5.

T.O.N. (ppb)			
Source	Entier	Frct. Humique	Frct. Non-Hum.
Péribonca	131	1628	277
Mistassini	132	1290	244
Ashuapmushuan	125	1833	278
Métabetchouane	173	1557	222
Belle-Rivière	184	1945	330
Grande-Décharge	84	2736	200
Petite-Décharge	100	4419	207
Ac.H.Laurentien	---	575	---
Ac.F.Laurentien	---	---	88

Tableau 5 Teneur en azote organique total (TON).

3.2.4.1 Échantillons globaux

Pour les échantillons globaux , le TON varie entre 84 ppb (Petite-Décharge) et 184 ppb (Belle-Rivière) . On remarque que les rivières situées en aval du lac St-Jean ont les teneurs en TON les plus faibles : 84 ppb et 100 ppb , respectivement pour la Petite-Décharge et la Grande-Décharge.

3.2.4.2 Fractions humiques

Les teneurs en azote des fractions humiques varient considérablement , de 1290 ppb (Mistassini) à 4419 ppb (Petite-Décharge) . Les deux rivières situées en aval du lac St-Jean ont les teneurs les plus fortes , 2735 ppb (Grande-Décharge) et 4419 ppb (Petite-Décharge).

3.2.4.3 Fractions non-humiques

Contrairement aux fractions humiques , les teneurs en azote des fractions non-humiques sont plutôt stables pour les sept (7) rivières . Le TON varie entre 200 ppb (Grande-Décharge) et 330 ppb (Belle-Rivière) . Comme pour les échantillons globaux , et à l'opposée des fractions humiques ce sont les rivières situées en aval du lac St-Jean qui ont les teneurs en azote organique les plus faibles 200,5 ppb (Grande-Décharge) et 206,5 ppb (Petite-Décharge).

3.2.5 Rapport C:N : [(TOC) / (TON)]

Le tableau 6 donne les rapport C:N . On remarque que ces rapports sont nettement plus élevés dans les échantillons globaux que dans les fractions humiques , qui à leur tour ont des rapports plus élevés que ceux des fraction non-humiques. Pour les échantillons globaux , ces rapports sont de l'ordre de 60:1 , alors qu'ils sont de l'ordre de 32:1 pour les fractions humiques .

Rapports C / N

Source	Entier	Frct. Humique	Frct. Non-Humique
Péribonca	75	39	1,5
Mistassini	39	31	0,87
Ashuapmushuan	62	41	< 0,15
Métabetchouane	31	29	< 0,15
Belle-Rivière	32	38	1,2
Grande-Décharge	87	29	< 0,15
Petite-Décharge	96	85	< 0,15
Ac.H.Laurentien	--	13	
Ac.F.Laurentien	--	--	3,6

Tableau 6. Rapports C / N : [(TOC) / (TON)] .

3.3 Spectroscopie d'absorbance dans la région UV-Visible

Les mesures d'absorbance dans le domaine situé entre 500 et 200 nm ont été prises selon (Clf.2.5.6), et les spectres obtenus sont illustrées dans les figures 11 à 14 , et les valeurs maximales d'absorbance sont données dans le tableau 7.

3.3.1 Echantillons globaux

Les spectres d'absorbance dans la région 500 - 200 nm correspondant sont illustrés dans la figure 11. Ceux-ci présentent tous une forme hyperbolique dans la bande 400 - 280 nm dont les valeurs maximales d'absorbance se situent entre 0,23 pour la rivière Mistassini et 0,31 pour la rivière Péribonca (unité d'absorbance) avec une moyenne de 0,27 pour l'ensemble.

3.3.2 Fractions humiques

Les spectres d'absorbance dans la région située entre 500 et 200 nm correspondant aux fractions humiques sont illustrés dans les figures 12 et 13. Les spectres des sept (7) échantillons se superposent et présentent tous une

Echantillon	Global		Frction Hum.		Frction N-Hum.	
	Y (nm)	Abs.	Y (nm)	Abs.	Y (nm)	Abs.
Péribonca	280	0,25	224,6	3,29	227,3	2,87
Mistassini	280	0,23	214,3	3,03	226,5	2,75
Ashuapmushuan	280	0,27	239,3	3,32	202,0	1,71
Métabetchouane	280	0,28	215,7	3,13	222,5	2,52
Belle-Rivière	280	0,31	248,5	3,34	210,9	2,64
Grande-Décharge	280	0,26	232,1	3,34	200,0	0,78
Petite-Décharge	280	0,29	238,2	3,36	200,0	0,344
Ac.H.Laurentien	---	----	226,4	3,33	-----	-----
Ac.H.Aldrich	---	----	213,3	3,412	-----	-----
Ac.F.Laurentien	-----	-----	-----	-----	225,5	0,56

Tableau 7 . Valeurs maximales d'absorbance en UV-Vis .

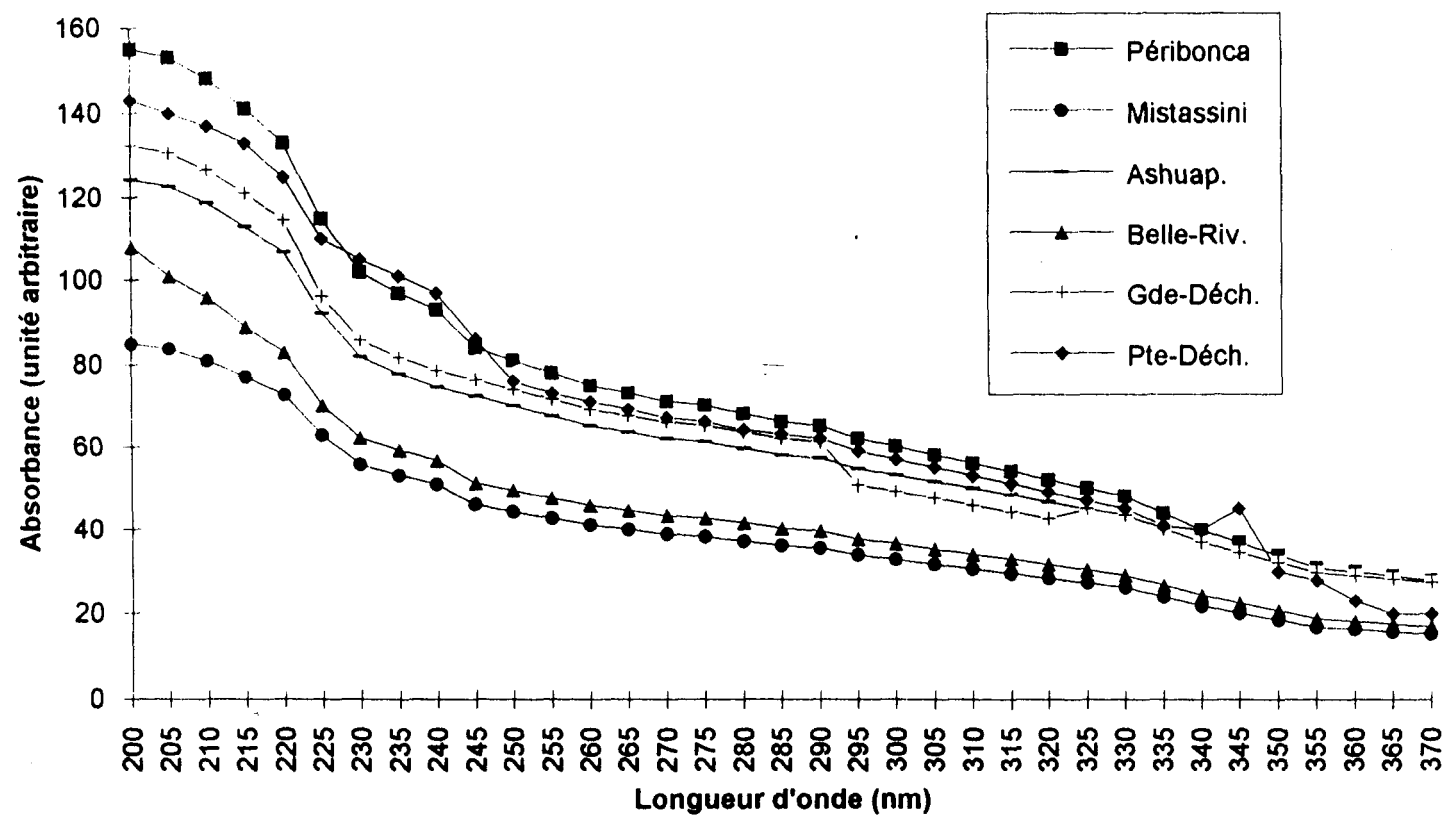


Figure 11. Spectres UV-Vis des échantillons globaux.

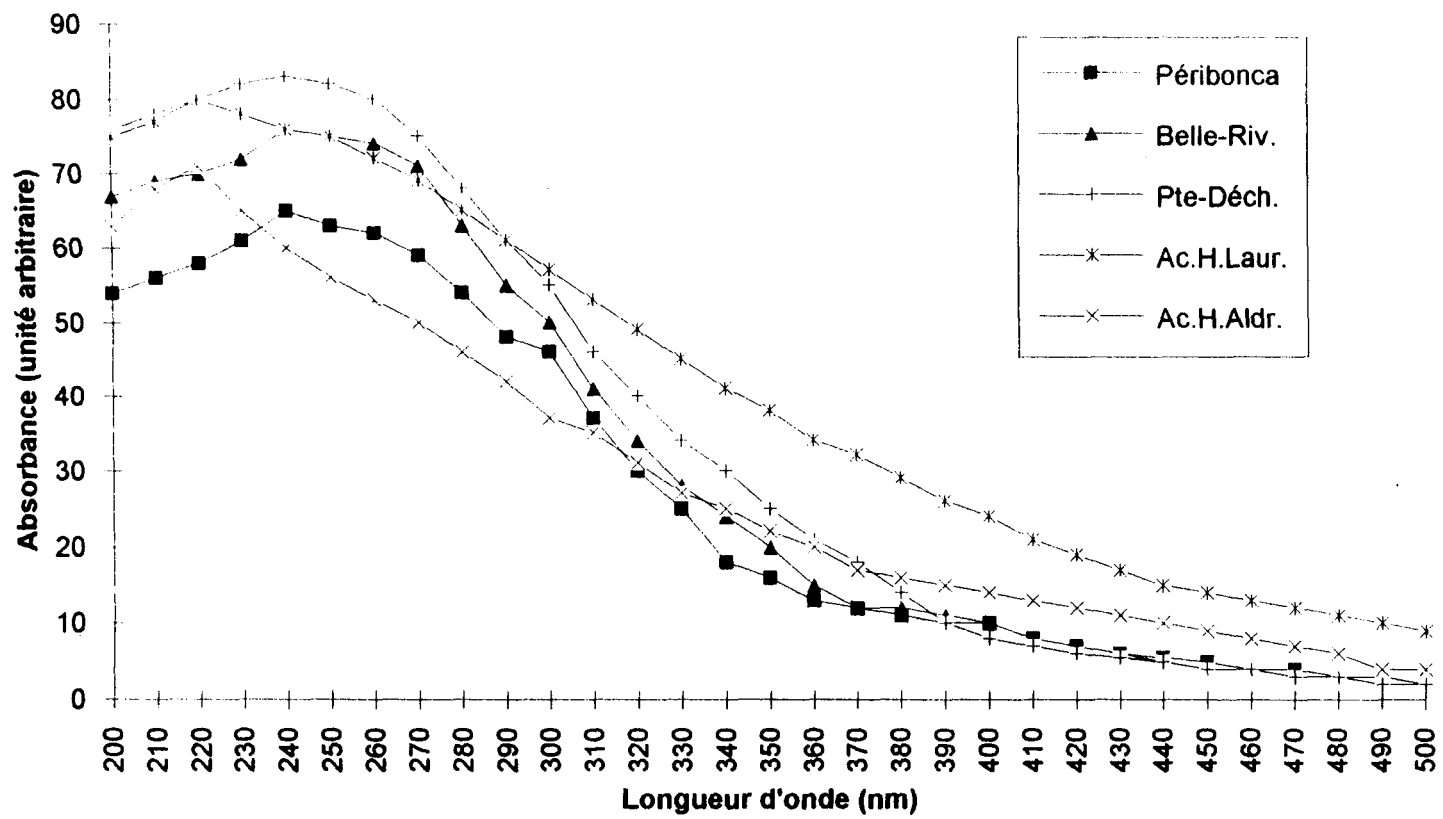


Figure 12. Spectres UV-Vis des fractions humiques.

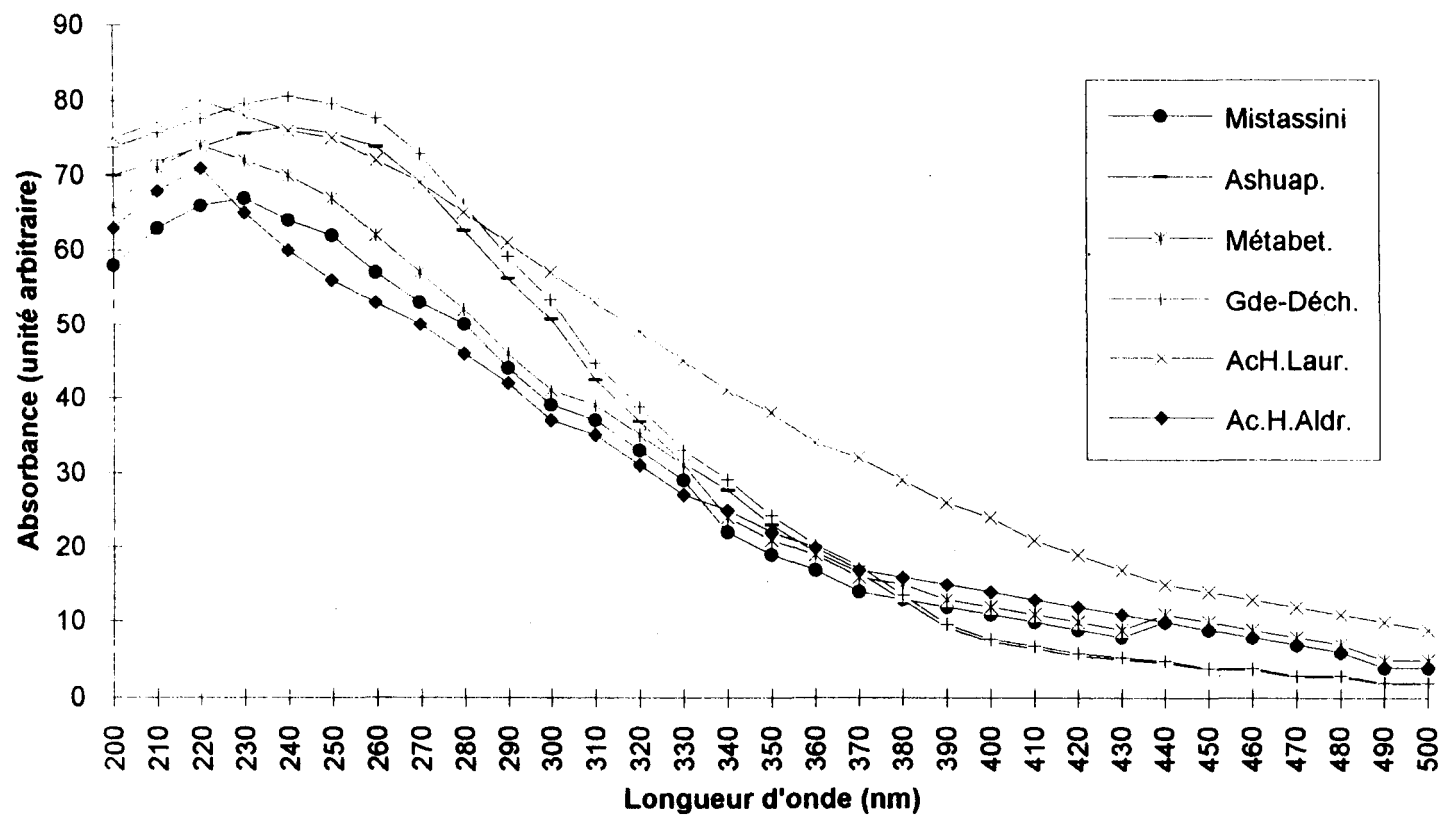


Figure 13. Spectres UV-Vis des fractions humiques.

forme hyperbolique dans la bande comprise entre 400 et 260 nm suivie d'une forme en cloche plus au moins prononcée : (260 - 200 nm) dont le maximum se situe aux alentours de 230 nm . La Petite-Décharge a la plus haute absorbance relative avec 3,37 unité à 238 nm et la rivière Mistassini a la plus basse absorbance relative avec 3,04 unités à 214 nm , la moyenne de l'ensemble est de 3,29 unité .

3.3.3 Fractions non-humiques

Les spectres d'absorbance de quatre des sept fractions non-humiques (Péribonca, Mistassini, Métabetchouane , Belle-Rivière) pris dans la région comprise entre 350 nm et 200 nm ont une forme hyperbolique dans la bande 350 nm - 260 nm suivie d'une partie en forme de cloche très prononcée et dont le maximum se situe aux alentours de 225 nm (figure 14). La valeur maximale d'absorbance est enregistrée pour la rivière Péribonca avec 2,87 unités à 227,3 nm et la valeur minimale est enregistrée pour la rivière Métabetchouane avec 2,52 unité à 222,5 nm. Les maxima pour ces quatre (4) fractions restent très proches l'un de l'autre avec une moyenne d'ensemble de 2,68. Pour les trois (3) autres fractions non-humiques (Ashuapmushuan , Grande-Déchagre et Petite-Décharge) on n'observe pas de forme en cloche , les spectres correspondant ont la forme hyperbolique simple et les valeurs maximales d'absorbance à 200 nm sont relativement très basses par rapport

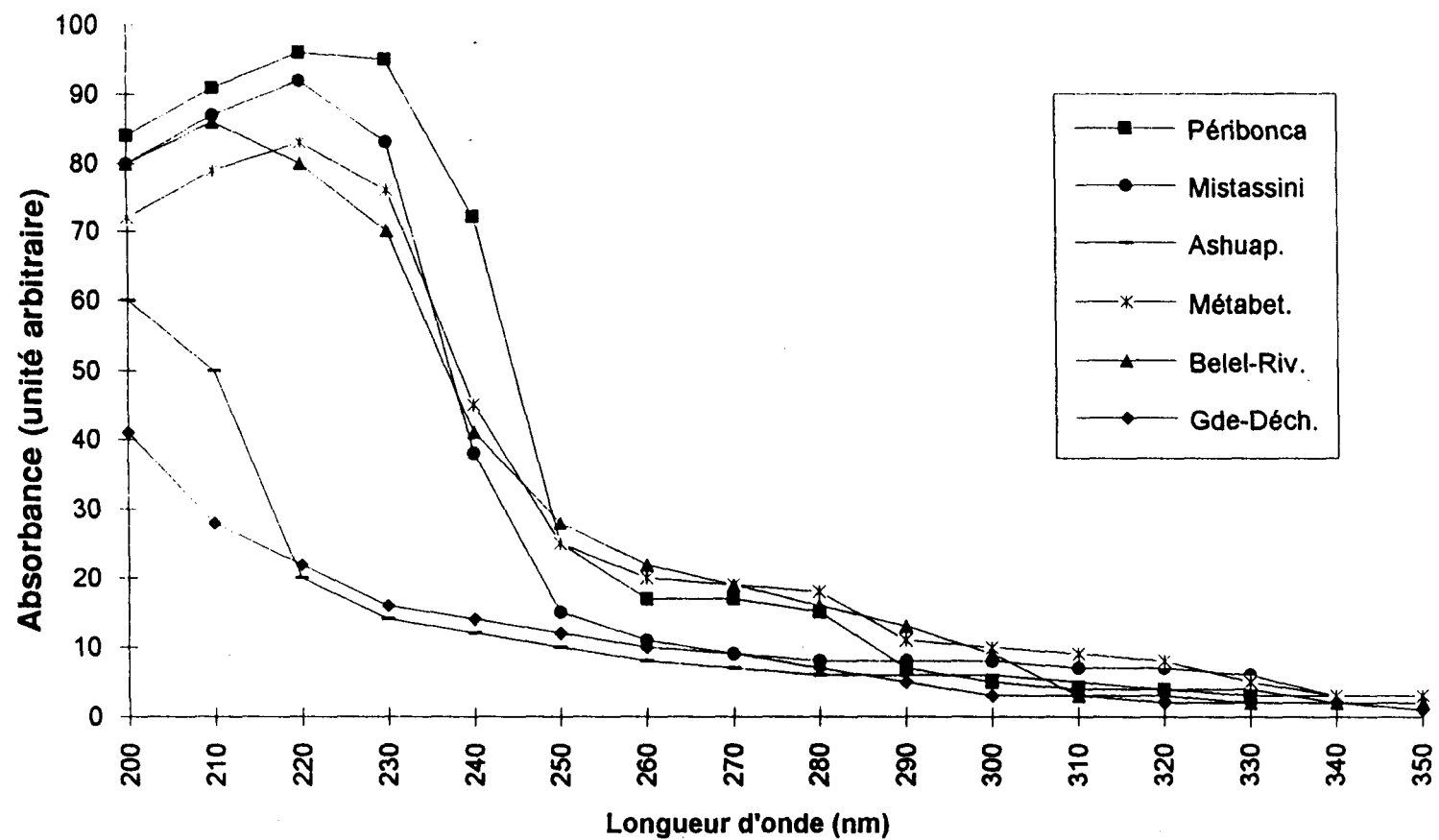


Figure 14. Spectres UV-Vis des fractions non-humiques.

aux quatre fractions citées plus haut. La rivière Péribonca a la plus forte absorbance avec 1,71 unité et la rivière Petite-Décharge a la plus faible valeur avec 0,34 unité seulement.

3.3.4 Les échantillons de référence

Les spectres correspondant aux échantillons de référence sont assez similaires à ceux des échantillons recueillis, que ce soit dans l'allure générale ou pour les valeurs d'absorbance. Les solutions d'acide humique et d'acide fulvique Laurentien ainsi que celle de l'acide humique d'Aldrich sont à une concentration de 100 mg/L, ce qui correspond à un TOC de 52 mg/L pour les deux (2) premiers, la teneur en carbone du troisième étant inconnue.

3.3.5 Remarques

Les valeurs de l'absorbance vont dans le même sens que celles du TOC, et même s'il n'y a pas de corrélation générale entre les différentes valeurs d'absorbance et teneurs en TOC et DOM, on remarque quand même plusieurs particularités :

- 1) L'échantillon global de la rivière Péribonca a la plus forte teneur en TOC (9,9 ppm) et la plus haute absorbance (0,31 unités à 280 nm).
- 2) L'échantillon global de la Mistassini a la plus faible teneur en TOC (5,2ppm)

et la plus basse absorbance (0,21 unités à 280 nm).

- 3) La fraction humique de l'échantillon de la Petite-Décharge a la plus forte teneur en TOC (85 ppm) et la plus haute absorbance(3,36 unités à 238,2 nm).
- 4) La fraction humique de l'échantillon de la rivière Mistassini a la plus faible teneur en TOC (40 ppm) et la plus basse absorbance (1,7 unités à 214,4 nm).
- 5) La fraction non-humique de l'échantillon de la rivière Péribonca a la plus forte teneur en TOC (1,5 ppm) et la plus haute absorbance (2,87 unités qui est enregistrée à 227,3 nm) .
- 6) Trois (3) des quatres (4) rivières dont les fractions non-humiques ont une teneur en TOC inférieure à la limite de détection qui est de 0,15 ppm, soit les rivières: Ashuapmushuan , Petite-Décharge et Grande-Décharge qui ont un spectre d'absorbance sans la partie en cloche.

3.4 Spectroscopie ultraviolet-visible après l'irradiation

L'absorbance des matières humiques aquatiques diminue lorsque celles-ci sont exposées à des radiations monochromatiques ou à une source polychromatique émettant dans le domaine de l'UV-Visible. Cette diminution de l'absorbance est interprétée comme due à la photolyse que subissent ces composés humiques, donc à un changement de leur composition élémentaire en carbone et en hydrogène. Ainsi, Peschel et al (1986) ont établi une relation linéaire empirique entre le coefficient d'extinction à 280 nm (E^{280}), et le rapport H / C telle que :

$$1 / E^{280} = A (H / C) + B$$

avec un coefficient de corrélation: $r = 0,951$.

Où : A et B sont des constantes.

Plusieurs auteurs ont aussi constaté (Valentine et al, 1993) le dégagement de gaz lors de l'irradiation, notamment le monoxyde de carbone ce qui a un impact considérable sur la qualité des eaux lors de la

chlorination (Moriss et al , 1983). Finalement plusieurs autres auteurs ont essayé d'évaluer le rendement quantique d'une telle réaction de photodégradation dont l'approche de Zika, cité par Plane et al (1987) , Kouassi et al (1990), reste le modèle le plus utilisé dans ce domaine.

Dans le présent travail , sans se préoccuper des mécanismes régissant cette phototransformation on a procédé à l'évaluation de cette diminution d'absorbance en adoptant le procédé expérimental décrit plus haut (Cif.2.5.9).

Les spectres obtenus sont illustrés dans les figures 15 à 19 , les coefficients d'extinction d'absorbance E à 280 nm et à 360 nm sont donnés dans le tableau 8.

$$E = [(A_o - A_i) / A_o]$$

Où : A_o et A_i sont les valeurs d'absorbance respectivement avant et après l'irradiation aux longueurs d'onde données.

Echantillon	Ech. Globaux		Fract. Humiques	
	E (280)	E (360)	E (280)	E (360)
Péribonca	0,24	0,19	0,21	0,23
Mistassini	0,22	0,27	0,41	0,14
Ashuapmushuan	0,19	0,12	0,14	0,13
Métabetchouane	0,14	0,03	0,12	0,10
Belle-Rivière	0,29	0,13	0,29	0,26
Grande-Décharge	0,19	0,17	0,25	0,10
Petite-Décharge	0,14	0,10	0,25	0,11
Ac.H.Laur.	----	----	0,15	0,17
Ac.H.Aldr.	----	----	0,13	0,16
Ac.F.Laur	----	----	Fract. Non-humique 0,16 0,22	

Tableau 8 . Coefficients d'extinction d'absorbance aux longueurs d'onde 280 nm et 360 nm.

3.4.1 Echantillons globaux

La diminution d'absorbance suite à l'exposition aux radiations UV est évidente au sein des sept (7) échantillons recueillis. Les spectres d'absorbance avant et après l'irradiation ont la même allure, soit hyperbolique et sont donc presque superposables. Le coefficient d'extinction de l'absorbance qui est le rapport de la diminution de l'absorbance sur l'absorbance avant l'irradiation, soit: $E_{280} = [(A_o - A_i) / A_o]$ à la longueur d'onde 280 nm varie entre 0,14 pour Petite-Décharge et 0,29 pour Belle-Rivière avec une moyenne d'ensemble de 0,21. Pour le coefficient d'extinction à 360 nm la moyenne est de 0,14.

On constate que les rivières situées en aval du lac St-Jean ont les plus bas coefficients d'extinction. Pour les rivières situées en amont du lac St-Jean c'est Belle-Rivière qui a le plus haut coefficient d'extinction E_{280} avec 0,29. Malgré que l'irradiation soit effectuée à la longueur d'onde 300 nm, l'extinction d'absorbance est constatée sur toute la plage de la longueur d'onde observée, puisque les deux (2) courbes sont décalées sur toute la région du spectre utilisé. Pour les rivières Péribonca, Belle-Rivière et Petite-Décharge c'est surtout aux alentours de 280 nm qu'on note une forte extinction d'absorbance.

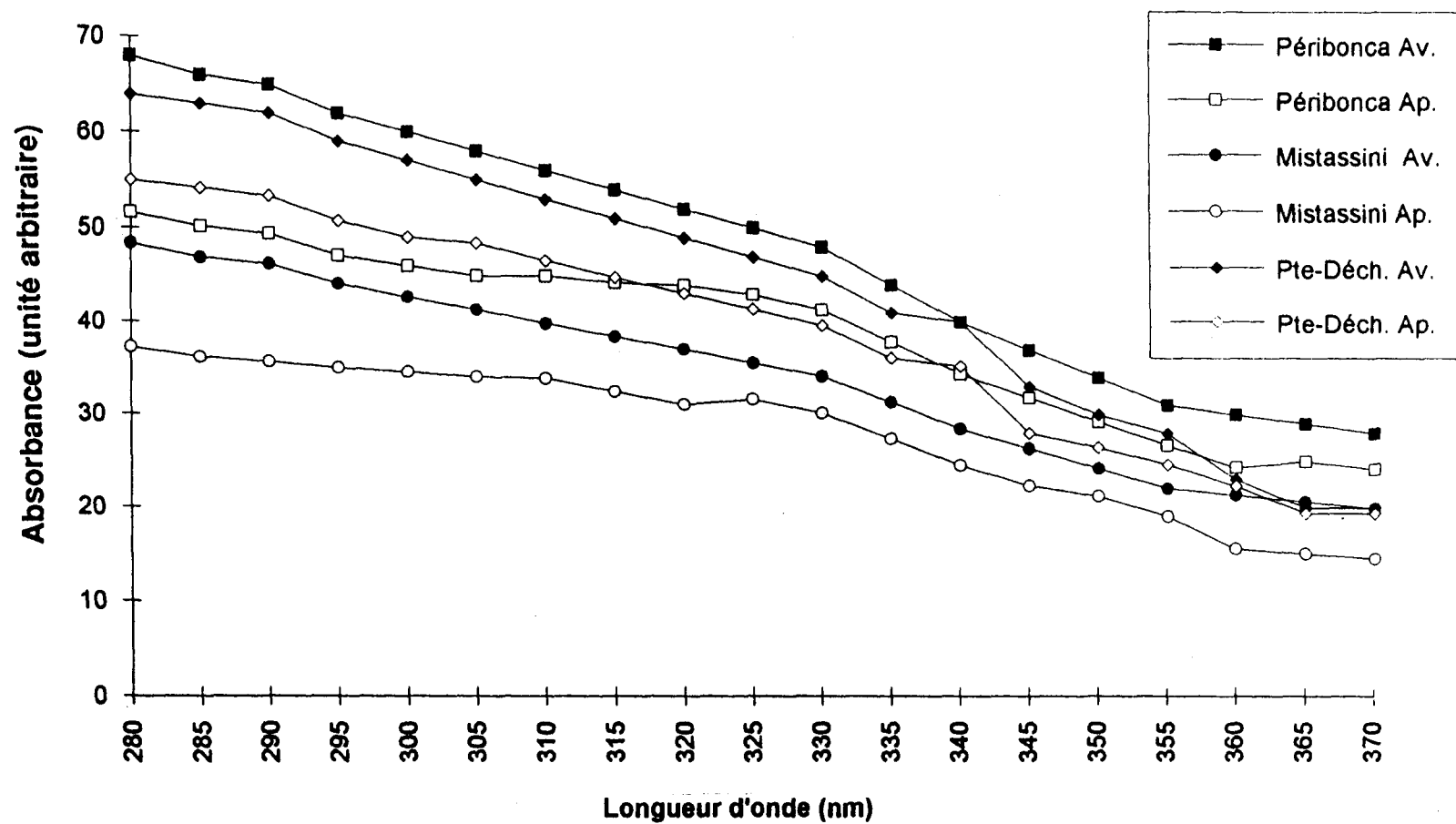


Figure 15. Spectres UV-Vis des échantillons globaux après exposition aux radiations UV (300 nm).

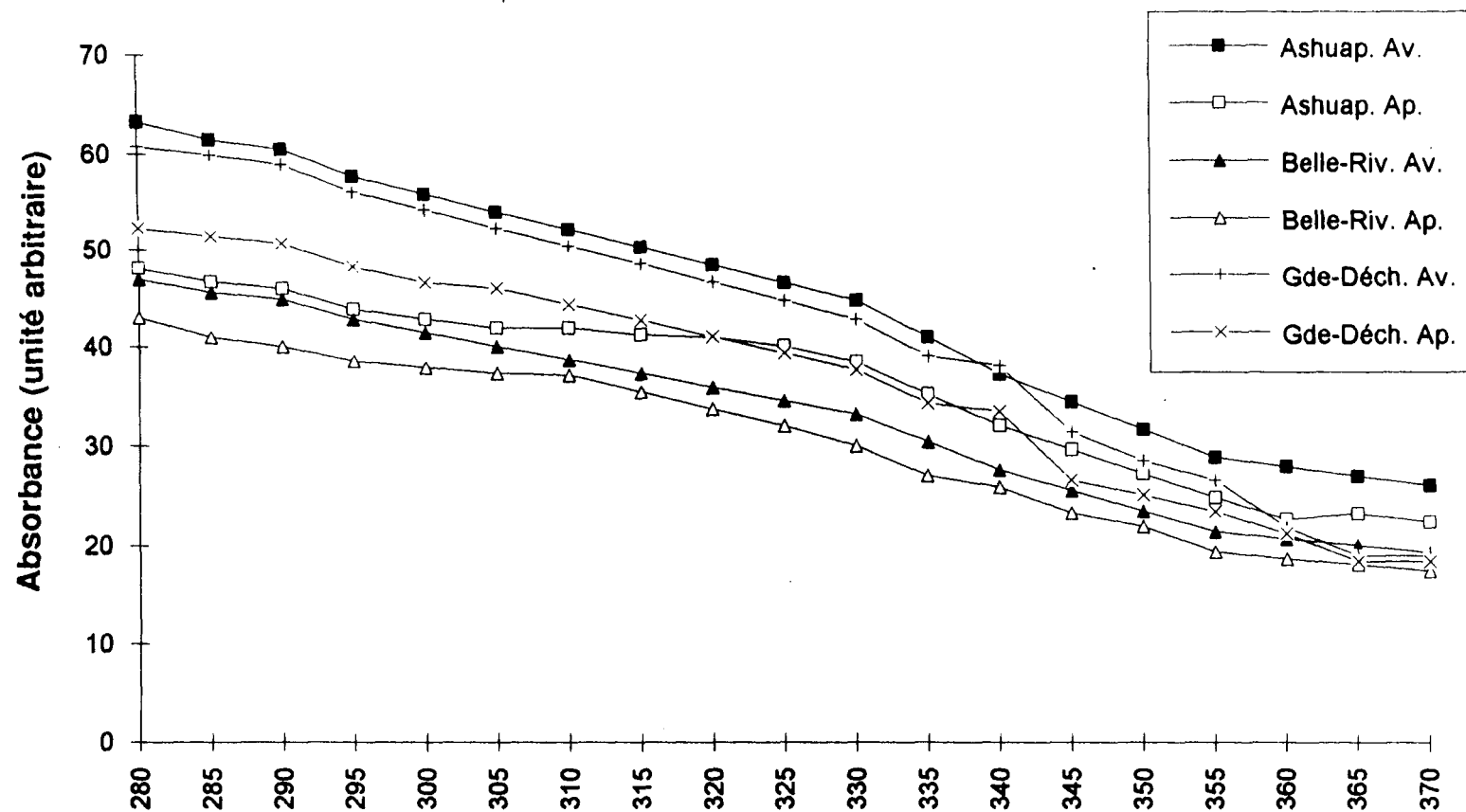


Figure 16. Spectres UV-Vis des échantillons globaux après exposition aux radiations UV (300 nm).

3.4.2 Fractions humiques

L'extinction d'absorbance a été enregistrée pour les sept (7) fractions et les deux échantillons de référence (figures 17 et 18). Les coefficients d'extinction d'absorbance varient sensiblement et semblent être indépendants de la longueur d'onde d'absorbance pour quatre des sept fractions humiques et surtout pour les deux échantillons de référence à savoir l'acide humique Laurentien et l'acide humique d'Aldrich. Le coefficient d'extinction d'absorbance à 280 nm varie entre 0,12 pour la rivière Métabetchouane et 0,29 pour Belle-Rivière .

L'irradiation prolongée au delà d'une vingtaine d'heures ne semble pas faire augmenter le coefficient d'extinction d'absorbance . Pour des durées inférieures , la cinétique du processus de la photodégradation n'a pas été vérifié pour tous les échantillons , néanmoins pour les fractions humiques des rivières Mistassini et Métabetchouane , on voit bien que le temps de l'exposition aux radiations cesse d'affecter l'absorbance après 20 heures environ.

On constate que les rivières situées en aval du lac St-Jean ont des coefficients d'extinction à 280 nm plus hauts que ceux des rivières situées en amont du lac (Belle-Rivière mise à part) .

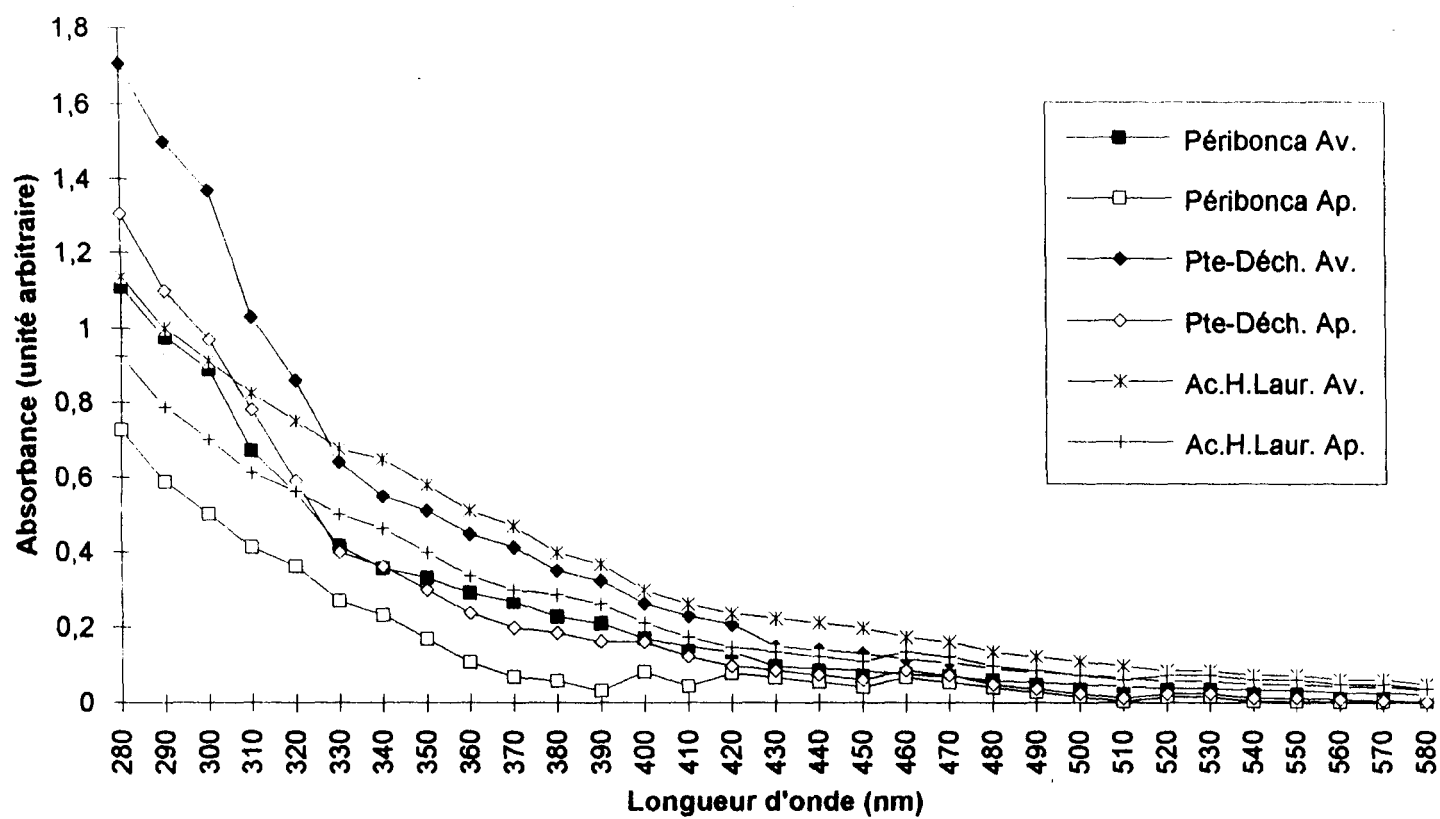


Figure 17. Spectres UV-Vis des fractions humiques après exposition aux radiations UV (300 nm).

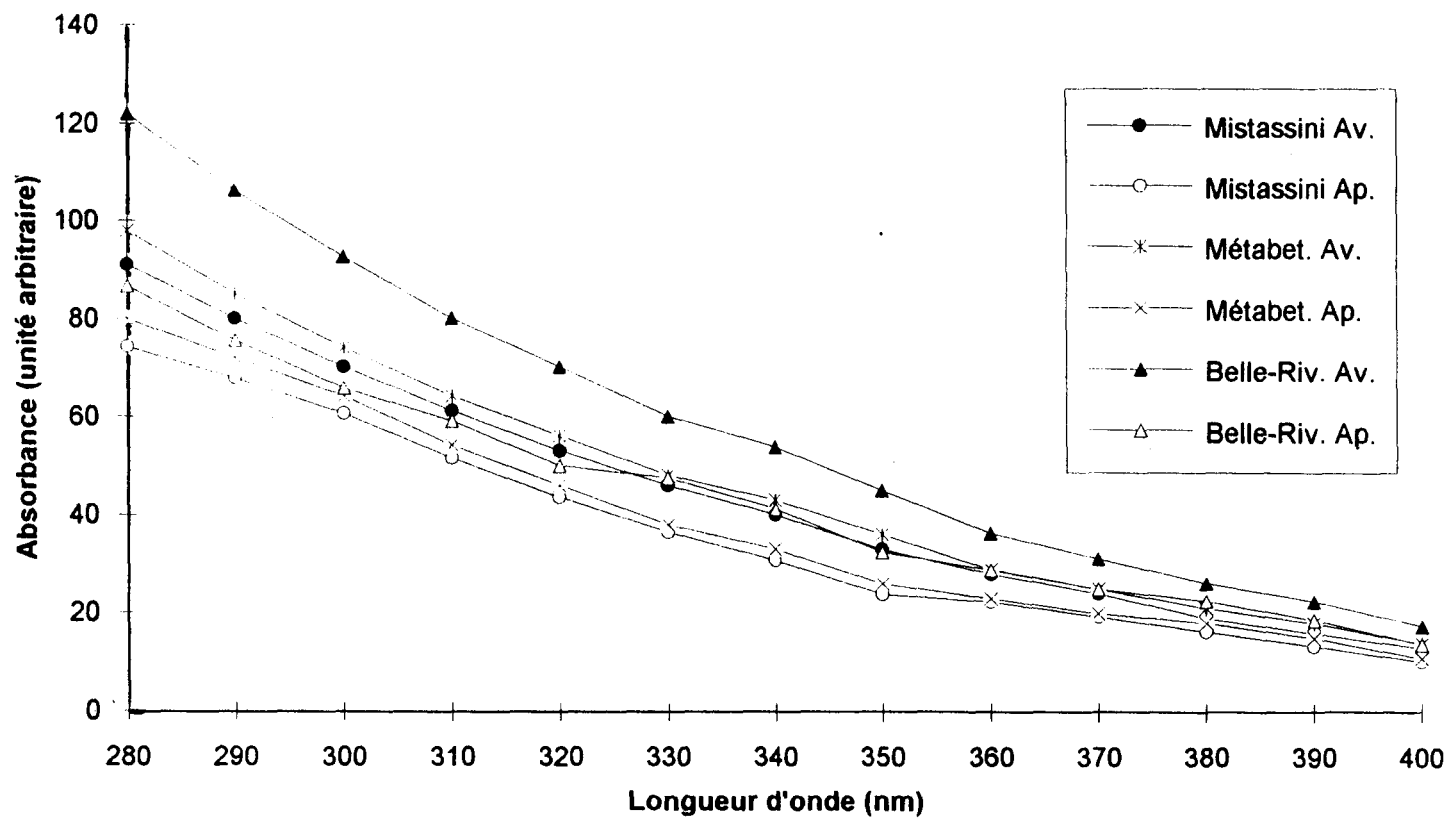


Figure 18. Spectres UV-Vis des fractions humiques après exposition aux radiations UV (300 nm).

3.4.3 Fractions non-humiques

L'effet de l'irradiation UV n'a pas été réellement senti , moins encore sur les quatres (4) fractions non-humiques dont le TOC est inférieur à la limite de détection, et ce malgré un prolongement du temps d'exposition. Sur les spectres d'absorbance de la fraction non-humique des rivières Péribonca , Belle-Rivière et Mistassini , on note une légère extinction d'absorbance (figure 19) , surtout dans la région 280 - 300 nm du spectre.

Pour l'acide fulvique Laurentien , l'extinction est évidente après une exposition de 24 heures. Le coefficient d'extinction d'absorbance est de l'ordre de 0,45 et de 0,22 dans les bandes spectrales : 280 - 320 nm et 360 - 400 nm respectivement (Tableau 8).

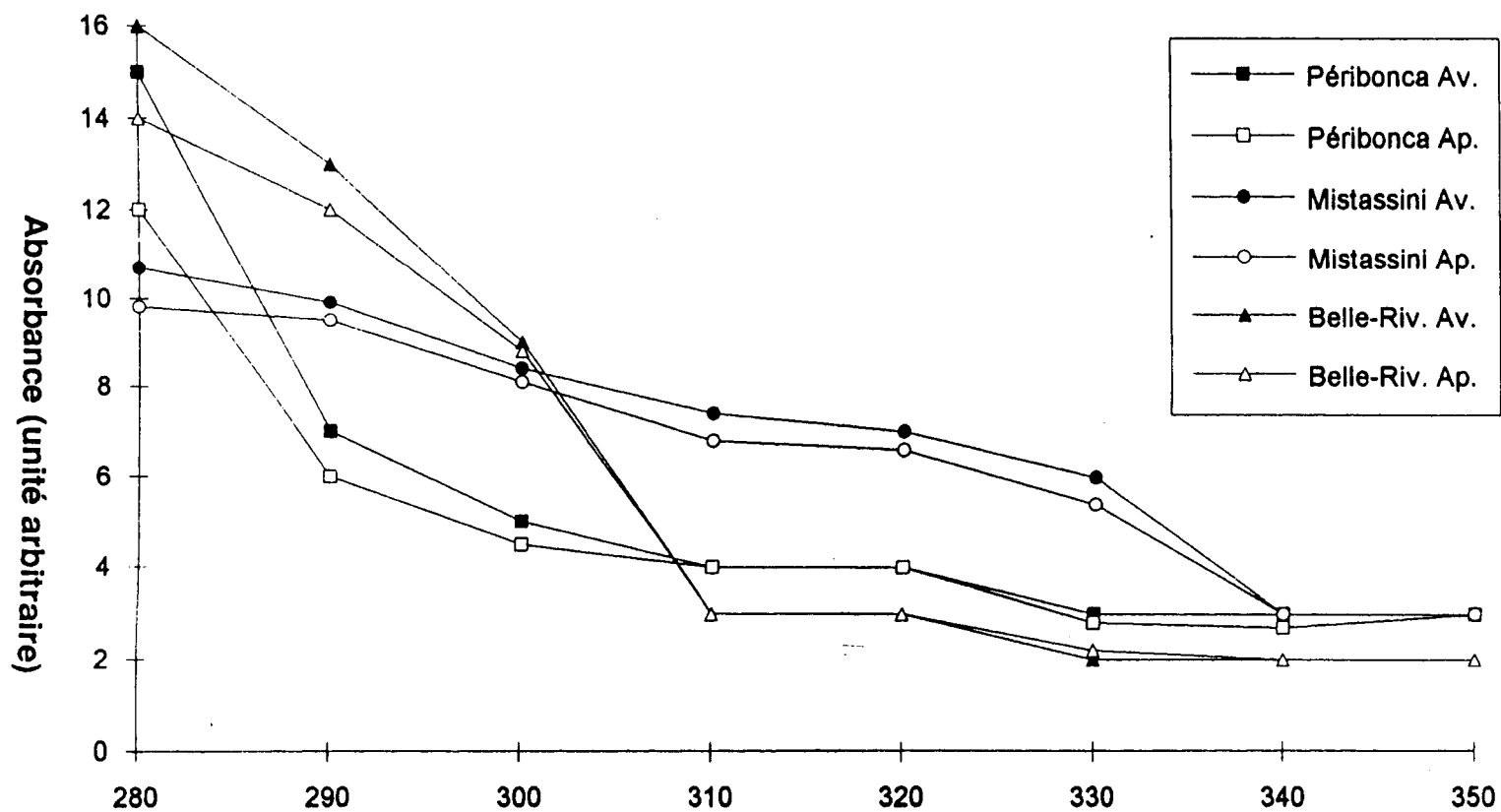


Figure 19. Spectres UV-Vis des fractions non-humiques après exposition aux radiations UV (300 nm).

3.5 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge des échantillons globaux , fractions humique et non-humique ainsi que celui de l'échantillon de référence qui est l'acide humique Laurentien, ont été acquis selon la méthode ATR (clf.2.5.7). Ces spectres ont été enregistrés en mode "simple faisceau" , puis ont été transformés en absorbance en utilisant la cellule ATR vide et l'air comme référence. Les spectres obtenus sont présentés dans les figures 20 à 34. Les tableaux 9 , 10 et 11 résument les fréquences des pics principaux d'absorbance, leur amplitude et interprétation.

Les spectres infrarouge permettent d'identifier des groupements caractéristiques. Pour des échantillons de matière humique il est très difficile de conclure rapidement que les spectres obtenus sont identiques les uns par rapport aux autres. Le fait que ces spectres soient similaires ne signifie pas forcément qu'ils sont identiques , une grande minutie est requise dans l'interprétation des spectres obtenus.

3.5.1 Echantillons globaux

Les spectres obtenus pour les échantillons entiers présentent de grandes

	Bandes (cm-1)			
	3700-2600	1660-1540	1500-1300	1200-900
Rivières	Pk1	Pk2	Pk3	Pk4
Pérignon	3395 [76]	1582 [76]	1410 [47]	1088 [88]
Mistassini	3371[144]	1590[110]	1404 [82]	1081[136]
Ashuapmushuan	3370[184]	1592 [95]	1409 [79]	1081[144]
Métabetchouane	3358[143]	1597 [71]	1410[103]	1088[128]
Belle-Rivière	3355[290]	1599 [87]	1411[362]	1089[275]
Grande-Décharge	3370[215]	1694 [67]	1409[182]	1087[175]
Petite-Décharge	3358[146]	1586 [55]	1408[151]	1086[115]

[] = absorbance en unités arbitraires

Tableau 9 . Fréquence et absorbance réelle des pics principaux pour les échantillons entiers.

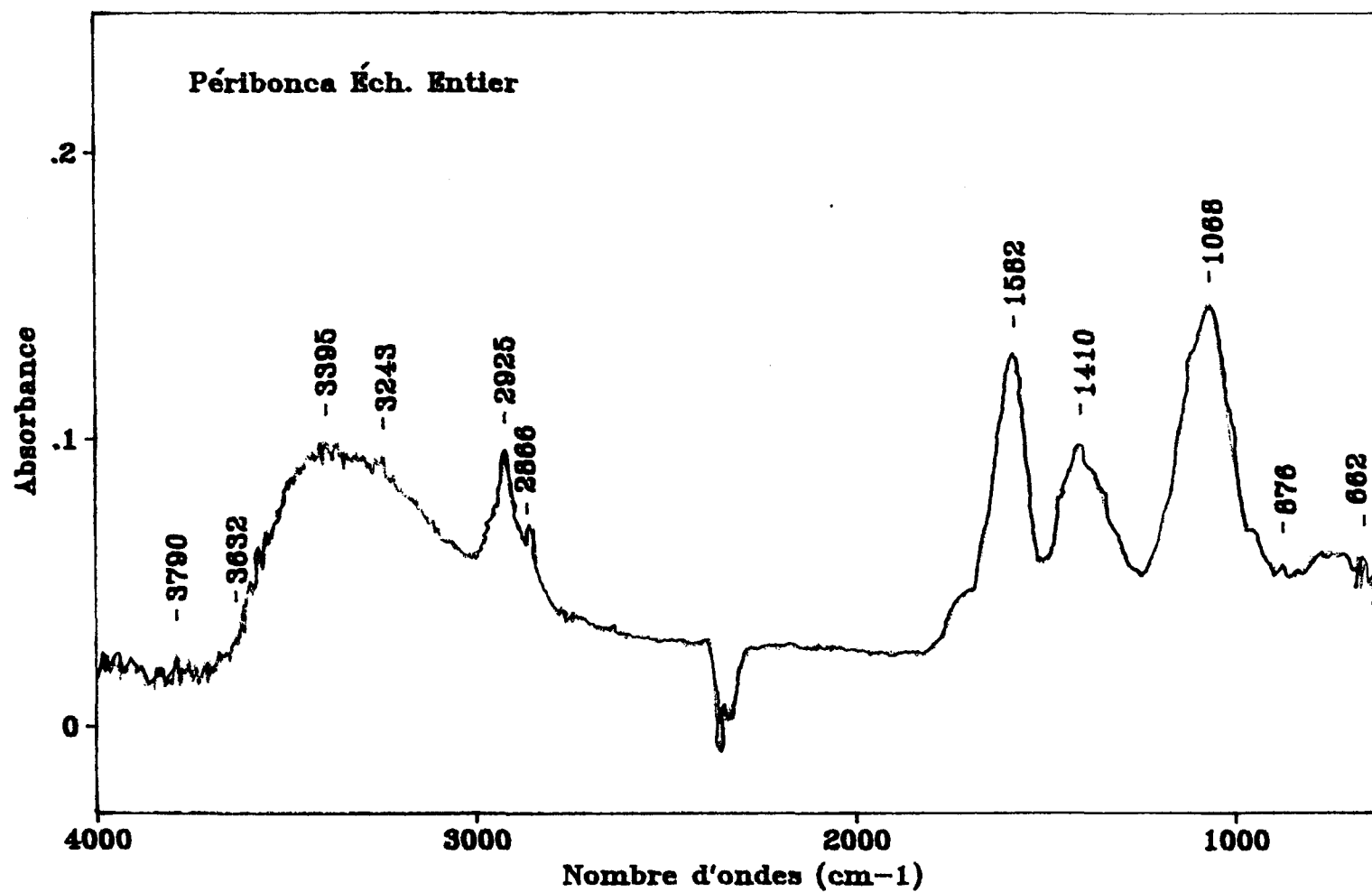


Figure 20 . Spectre infrarouge de l'échantillon global de la Péribonca.

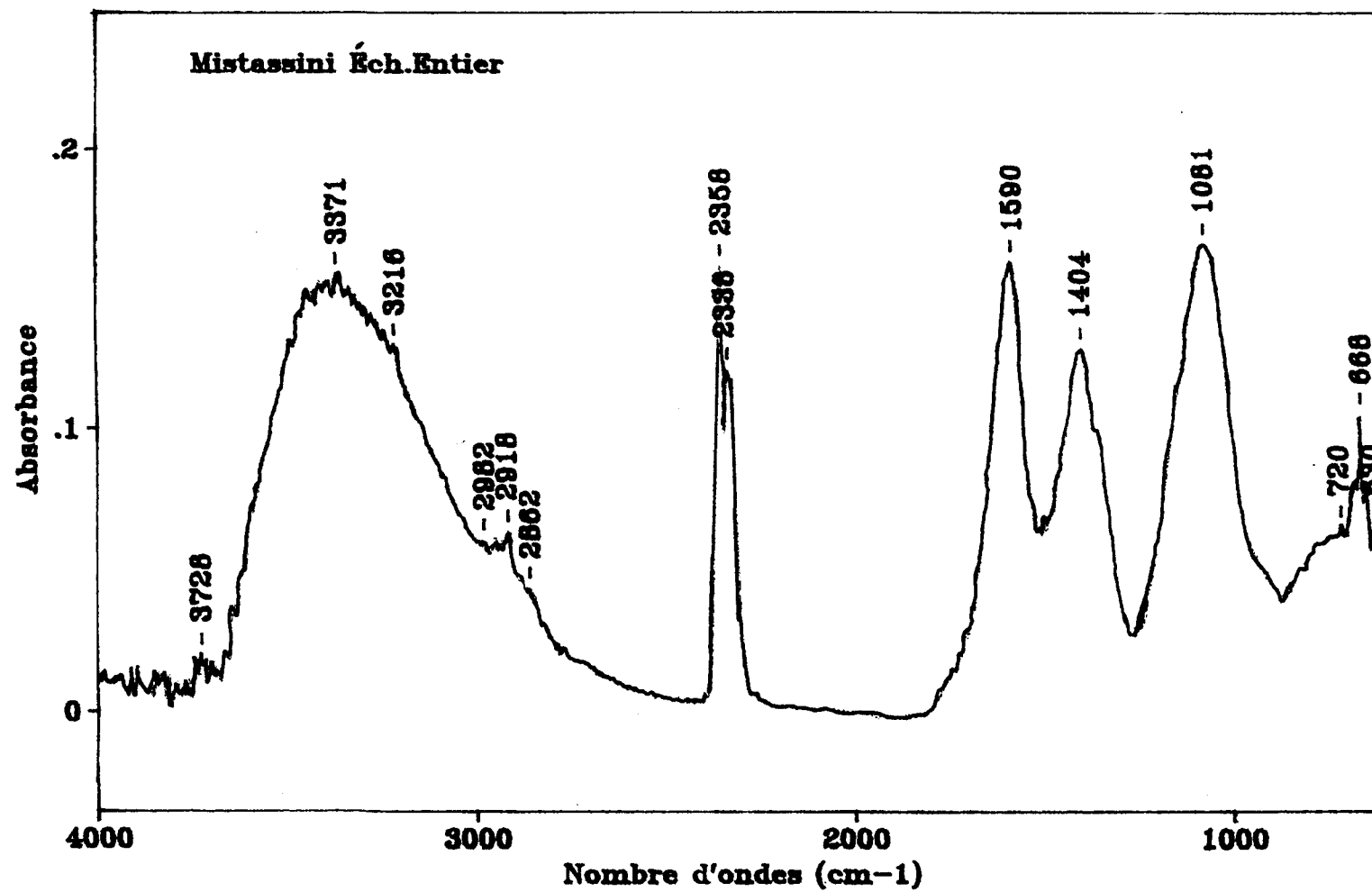


Figure 21. Spectre infrarouge de l'échantillon global de la Mistassini.

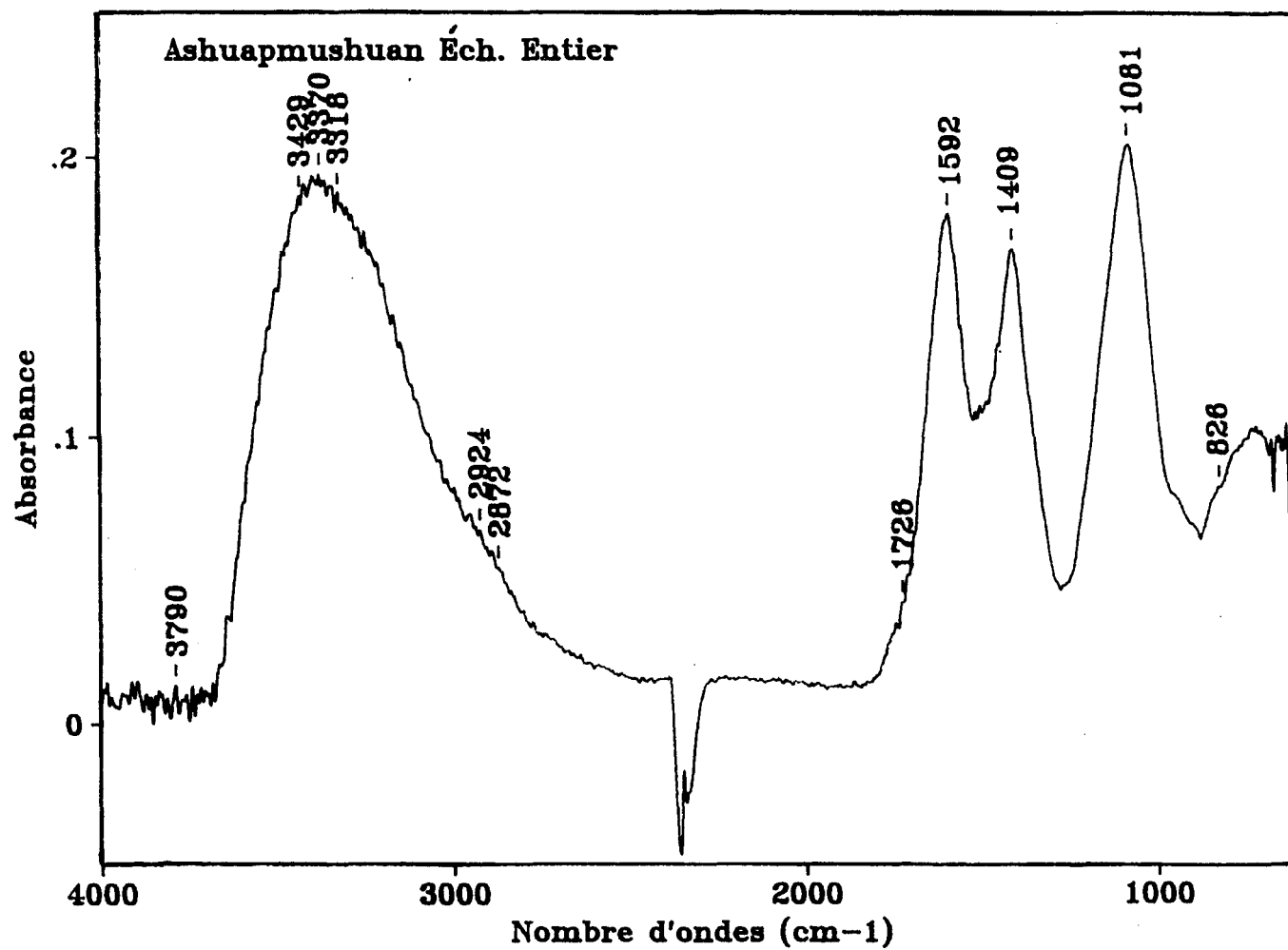


Figure 22. Spectre infrarouge de l'échantillon global de l'Ashuapmushuan.

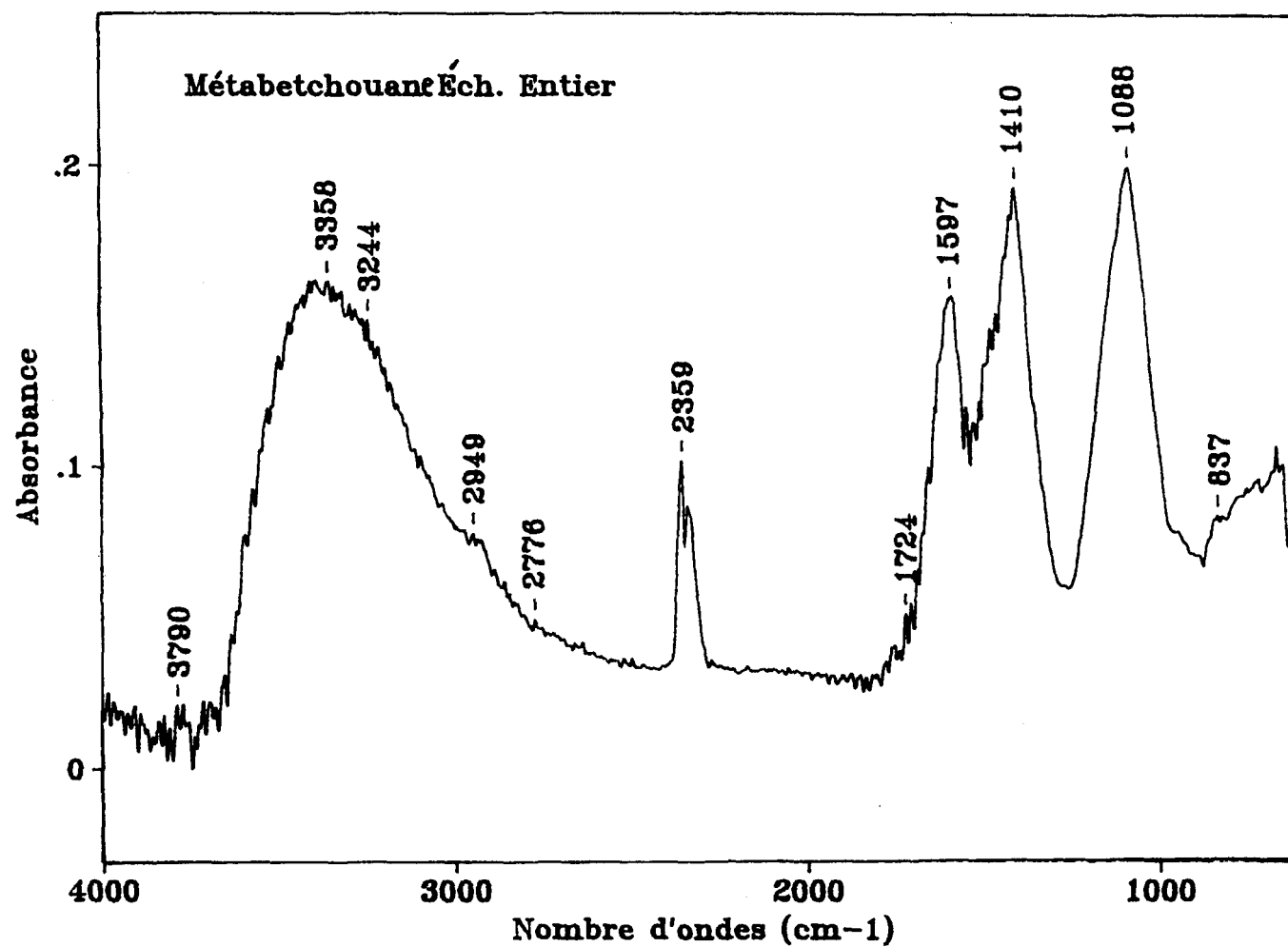


Figure 23. Spectre infrarouge de l'échantillon global de la Métabetchouane.

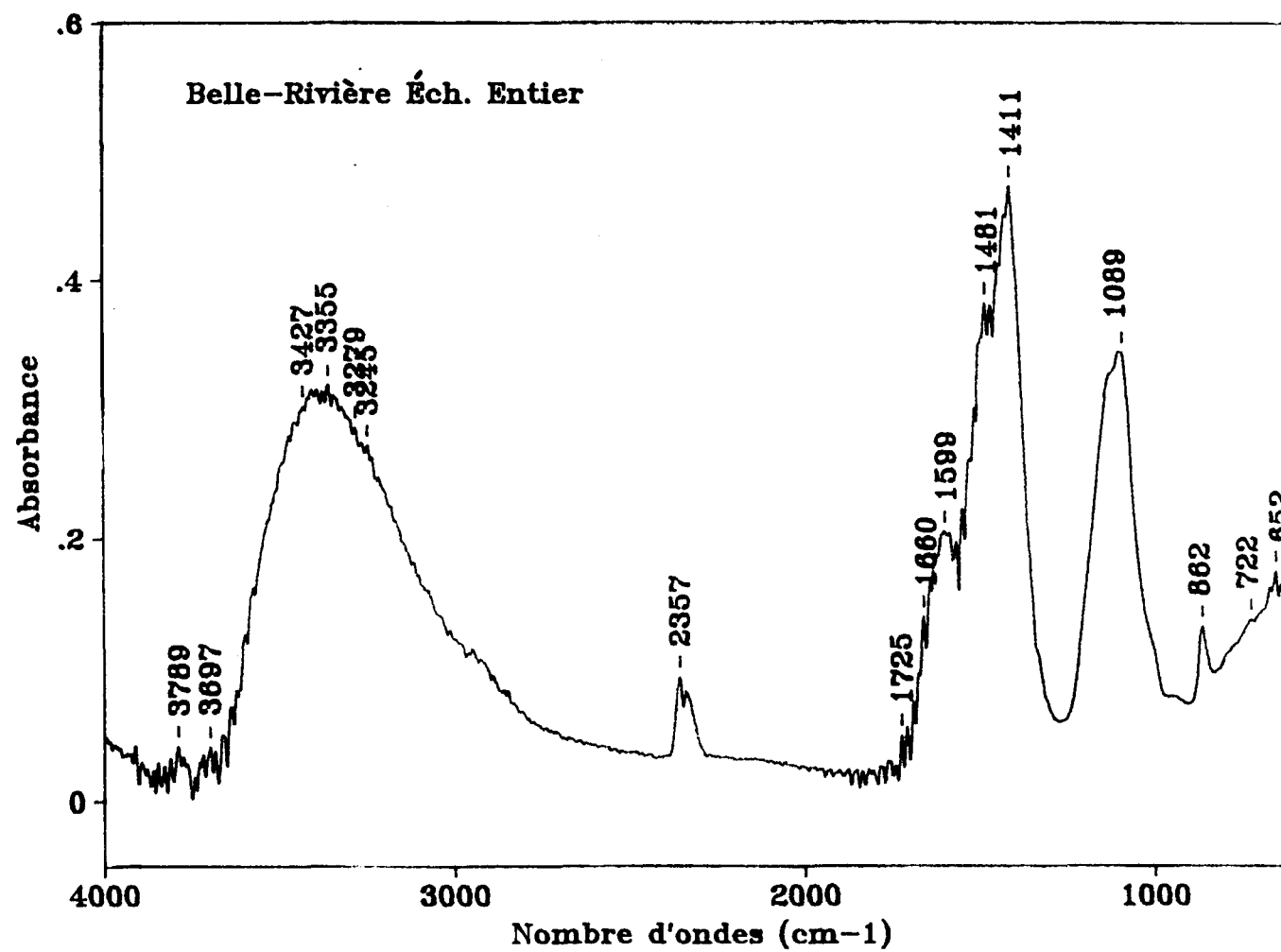


Figure 24. Spectre infrarouge de l'échantillon global de la Belle-Rivière.

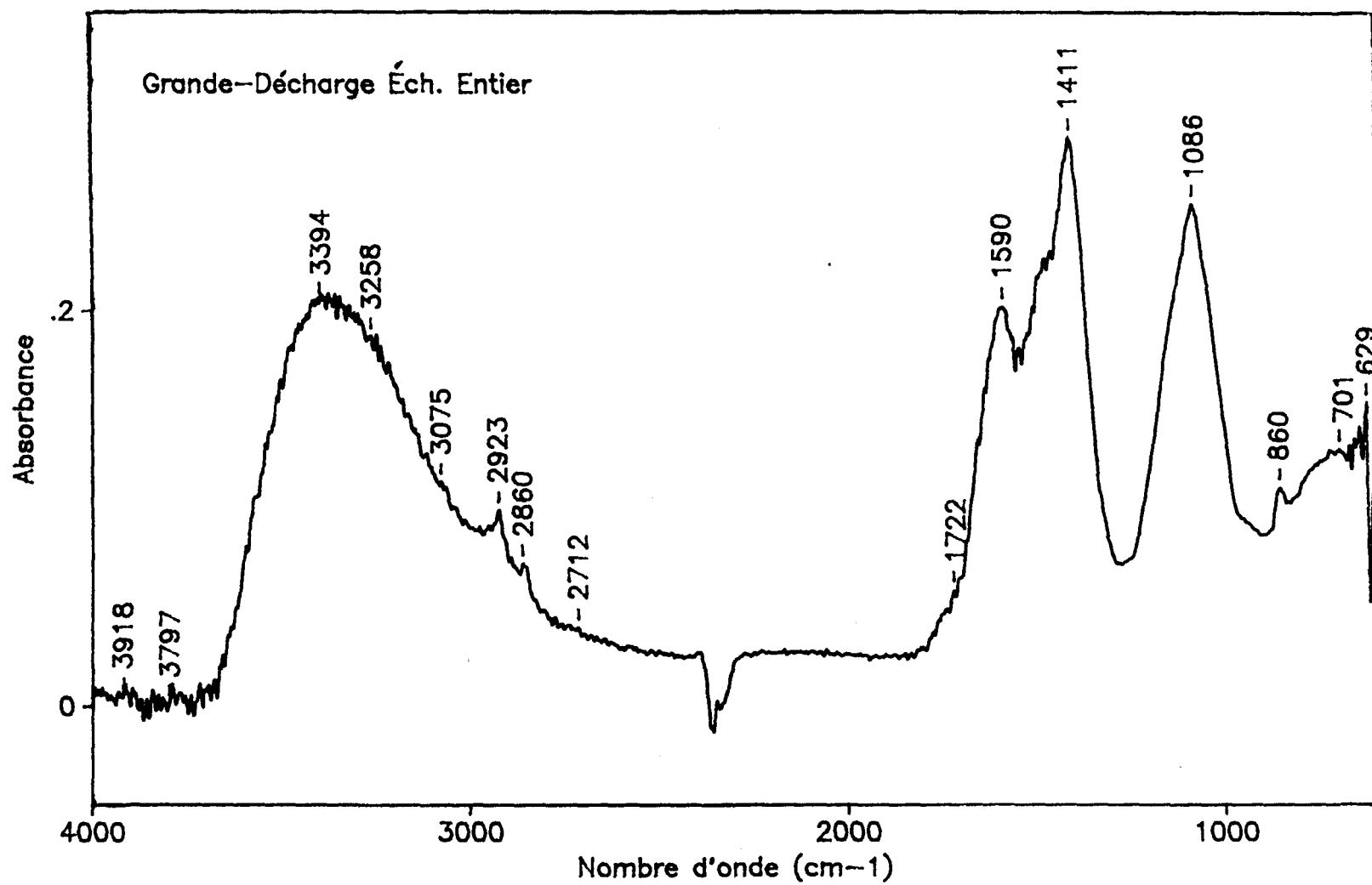


Figure 25. Spectre infrarouge de l'échantillon global de la Grande-Décharge.

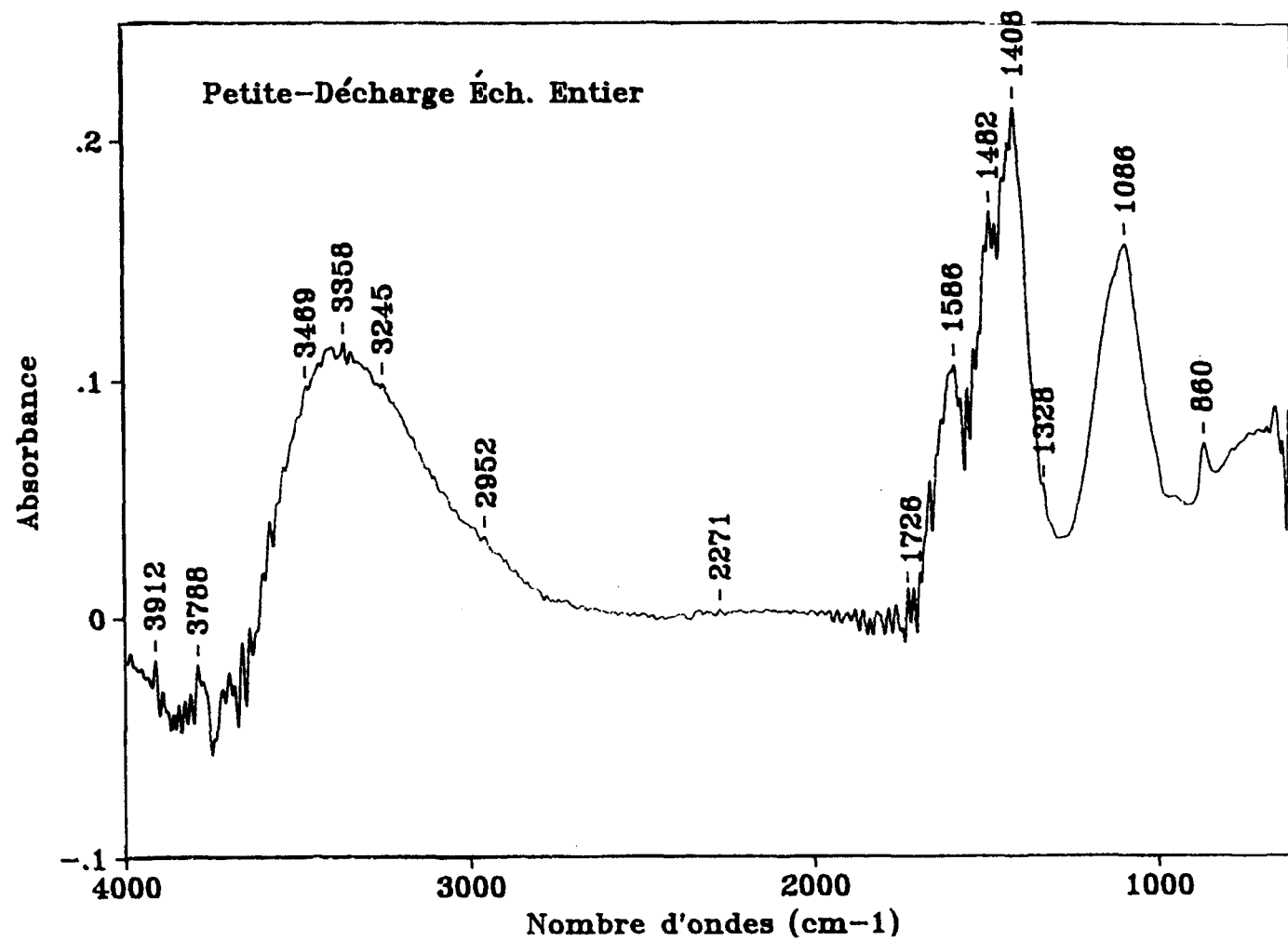


Figure 26. Spectre infrarouge de l'échantillon global de la Petite-Décharge.

Pic observé	Absorbance	Interprétation
<u>Bandes (cm-1)</u>		
395 - 3355	0,08-0,29	Vib.val.O-H;N-H;pont.H-intramol.
2950 - 2920	-----	Déf.sym.assym.dans CH ₂ ou CH ₃ .
1730 - 1720	-----	Vib.val.C=O non-conjugées.
1600 - 1580	0,05-0,11	Vib.val.conj.noyaux aromatiques.
1410 - 1400	0,04-0,36	Vib.val. C-H struct.aliphatique.
1090 - 1080	0,09-0,27	Déf.C-O et C-H (polysaccharide).
880 - 820	-----	Déf.C-H noyau aromatique.

Tableau 10. Pics principaux et scondaires d'absorbance dans le spectre infrarouge et leur interprétation.

similitudes en ce qui concerne l'allure générale , la position des quatre pics principaux est comme suit: Pk1 (3355 - 3395 cm^{-1}), Pk2 (1580 - 1600 cm^{-1}), Pk3 (1400 - 1410 cm^{-1}) et Pk4 (1080 - 1090 cm^{-1}) avec une résolution de 2 cm^{-1} . Ces pics sont bien marqués pour les échantillons entiers des sept (7) rivières et sont généralement observés pour les matières humiques (Stevenson et Goh, 1970 ; MacCarthy, 1991 et Niemeyer et al. , 1992). L'absorbance de ces pics varie d'un échantillon à l'autre tout en restant relativement constante au sein de chaque bande de fréquence , mis à part Belle-Rivière dont les intensités d'absorbance aux pics : Pk1 , Pk3 et Pk4 sont beaucoup plus élevées que celles des autres échantillons . Ceci est peut-être dû à la haute teneur en matière organique dissoute enregistrée pour cette rivière.

Le premier pic principal Pk1 est très caractéristique des substances humiques , il couvre la large bande 3500 - 2800 cm^{-1} dans le spectre infrarouge , et est relativement intense . Pour les sept (7) échantillons entiers le pic Pk1 se situe entre 3395 cm^{-1} pour la rivière Péribonca et 3355 cm^{-1} pour Belle-Rivière, soit un décalage maximal de 40 cm^{-1} . La présence de pic dans cette région du spectre est attribuée principalement à l'absorbance des groupements O-H et aussi celle des N-H (MacCarthy et Rio, 1985 ; Piccolo et al., 1992) due aux vibrations de valence de l'atome d'hydrogène dans les liaisons O-H et N-H ainsi que dans les ponts H-intramoléculaires. Cette

interprétation est en parfait accord avec l'extinction d'absorbance observée dans cette région pour les matières humiques ayant subi au préalable une méthylation et \ ou une acétylation (Wagner et Stevenson, 1965).

Le deuxième pic principal Pk2 est très bien défini , il se situe entre 1599 cm^{-1} pour Belle-Rivière et 1582 cm^{-1} pour la rivière Péribonca. L'absorbance de ce pic est plus forte pour les rivières situées en amont du lac St-Jean que pour celles situées en aval de celui-ci , Belle-Rivière mise à part. L'absorbance dans cette région serait principalement due aux vibrations de doubles liaisons C=C dans les systèmes aromatiques conjuguées avec des groupements carboxyles ou carbonyles (Harrington, 1964) . Notons que les vibrations angulaires des liaisons O-H dans la molécule d'eau absorbent dans une bande centrée à 1640 cm^{-1} , ces vibrations pourraient donc contribuer à l'absorbance vers 1600 cm^{-1} pour les échantillons qui ne seraient pas tout à fait secs , ce qui est peut-être le cas pour tous les échantillons vue la technique ATR utilisée .

Un troisième pic très net et très bien marqué est observé pour les sept échantillons globaux entre 1411 cm^{-1} pour Belle-Rivière et 1404 cm^{-1} pour la rivière Mistassini. Il est relativement plus intense pour certaines rivières et moins intense pour d'autres par rapport aux deux pics principaux précédents (Tableau 9), Belle-Rivière mise à part pour laquelle l'absorbance est très

élevée à cette fréquence. On aurait tendance à dire que les rivières situées en aval du lac St-Jean ont une absorbance à cette fréquence plus importante que celles situées en amont du lac.

L'absorbance dans cette région du spectre est imputée à la présence des structures aliphatiques , étant donné que cette bande correspondrait aux absorptions des vibrations de valence des liaisons C-H dans une structure aliphatique (Niemeyer et al. , 1992).

Le quatrième pic principal qui comme le précédent, est très bien marqué et localisé dans une mince bande . Ainsi pour les sept (7) échantillons entiers , les spectres d'absorbance présentent tous un pic situé entre 1089 cm^{-1} pour Belle-Rivière et 1081 cm^{-1} pour la rivière Ashuapmushuan. Cette bande d'absorbance est reliée aux déformations des liaisons C-O et C-H dans des structures ressemblant aux polysaccharides telles que la cellulose et l'hémicellulose résiduelle provenant de la dégradation de matière organique végétale (Niemeyer et al., 1992).

Les spectres des sept (7) échantillons entiers présentent aussi plusieurs pics plus ou moins importants , appelés dans les circonstances pics secondaires, dont le plus marqué est celui situé aux alentours de 2930 cm^{-1} qui serait plutôt un chevauchement du premier pic principal.

3.5.2 Fractions humiques

Les spectres infrarouge obtenus pour les fractions humiques des sept rivières ressemblent beaucoup à ceux des échantillons entiers . De plus ils présentent de grandes similitudes en ce qui concerne l'allure générale et les positions des pics principaux , caractéristiques des matières humiques (Frund et al., 1989 ; Stevenson, 1970 ; Niemeyer et al. , 1992). Certes il y a des différences au niveau de l'intensité d'absorbance entre deux groupes de rivières , mais cela est inhérent à la fois à la méthode même de fractionnement et notre utilisation de la technique ATR. Ainsi l'intensité des pics principaux (Tableau 11) varie sensiblement d'une rivière à l'autre au sein de chaque groupe. Dans le premier groupe on trouve les rivières Péribonca , Mistassini, Métabetchouane et Grande-Décharge . Dans le deuxième groupe on trouve les rivières Ashuapmushuan Belle-Rivière et Petite-Décharge où l'intensité d'absorbance est plus élevée que dans le premier.

Le premier pic principal Pk1 se situe entre 3402 cm^{-1} pour la rivière Mistassini avec une intensité réelle d'absorbance de 0,11 unité et 3419 cm^{-1} pour la rivière Métabetchouane avec une intensité réelle d'absorbance de 0,17 unités . Comme pour les échantillons globaux , ce pic caractéristique des matières humiques est relativement large et couvre une région d'environ 500 à 600 cm^{-1} , dont le sommet est bien localisé , soit 17 cm^{-1} de décalage

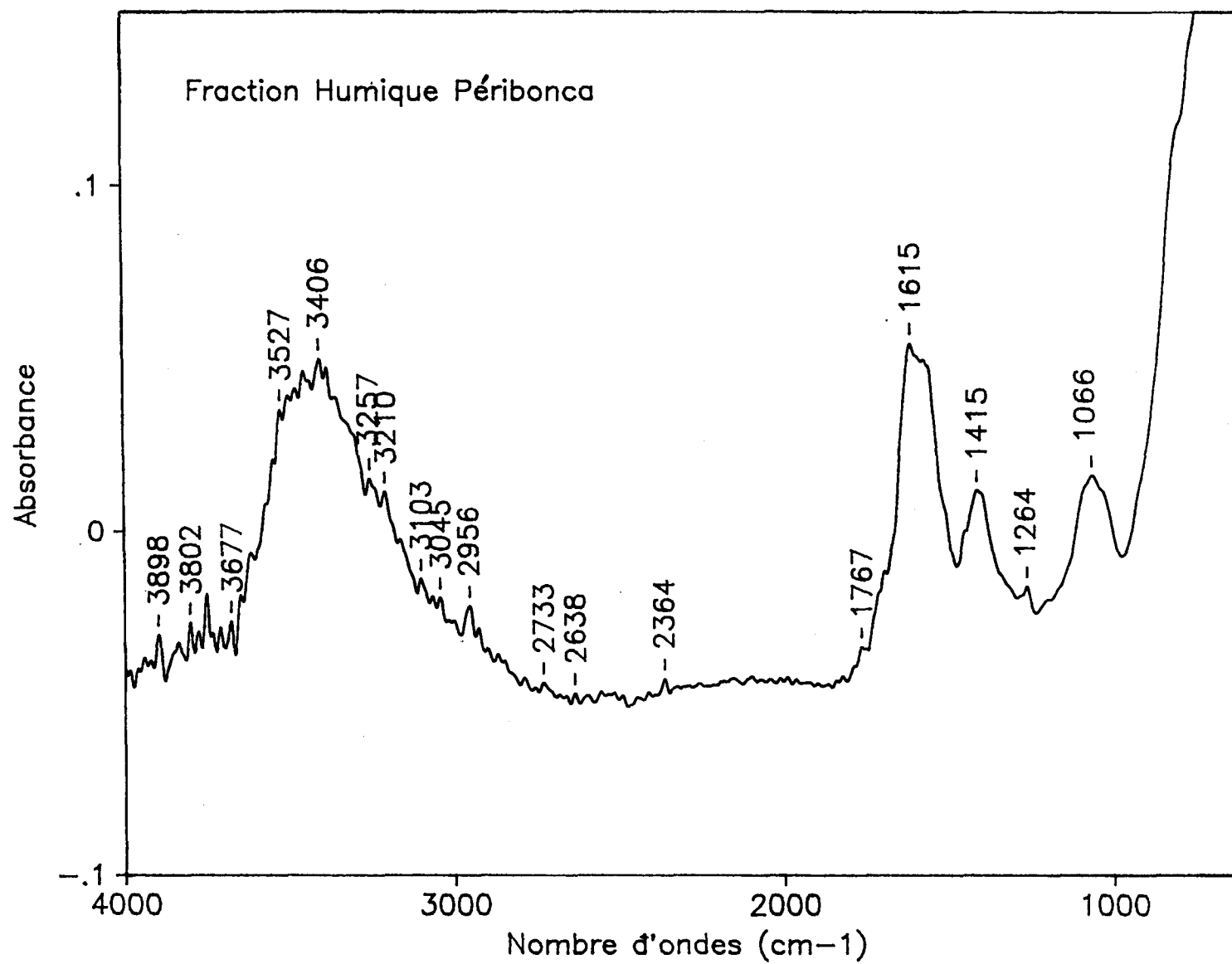


Figure 27. Spectre infrarouge de la fraction humique de la Pérignon.

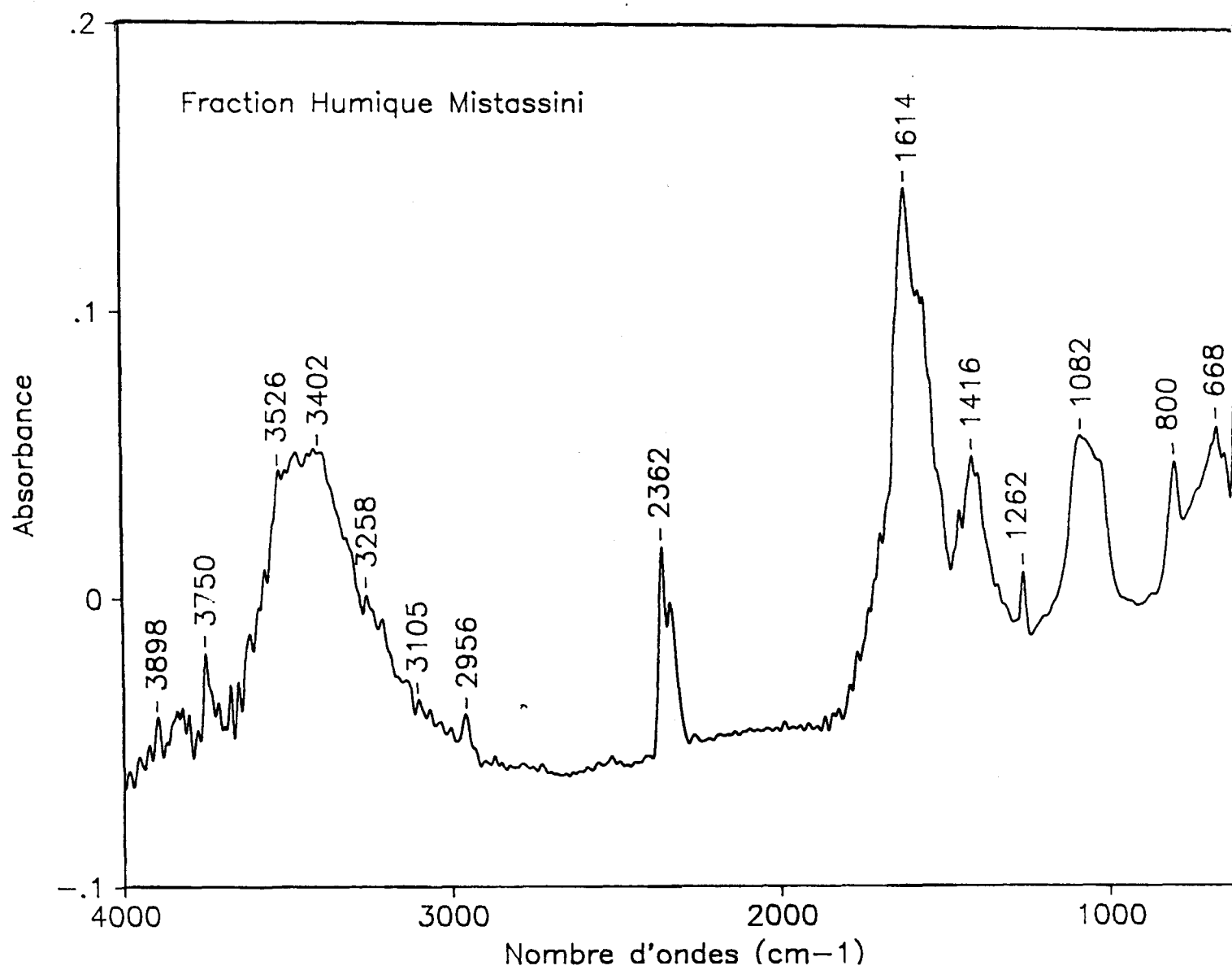


Figure 28. Spectre infrarouge de la fraction humique de la Mistassini.

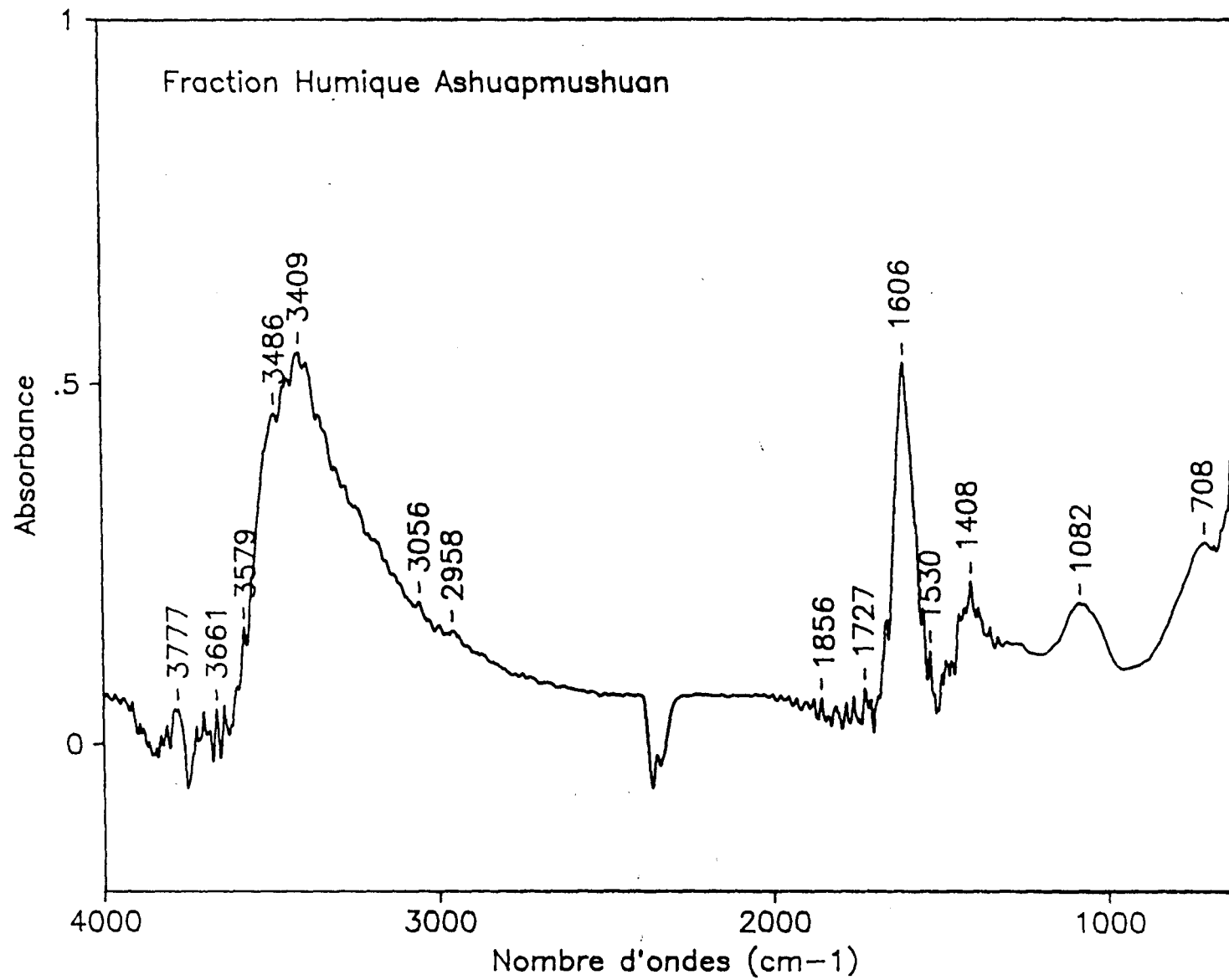


Figure 29. Spectre Infrarouge de la fraction humique de l'Ashuapmushuan.

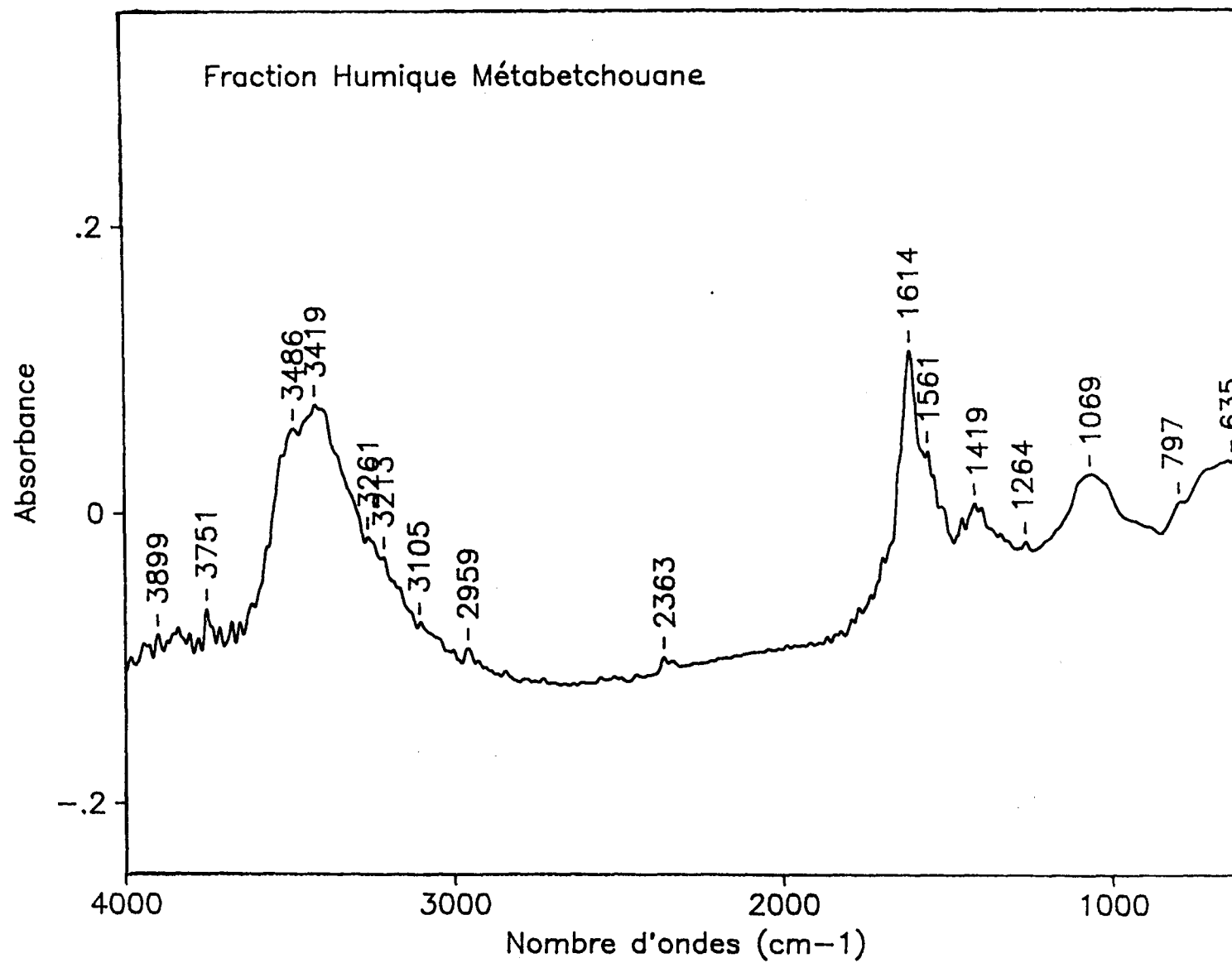


Figure 30. Spectre infrarouge de la fraction humique de la Métabetchouane.

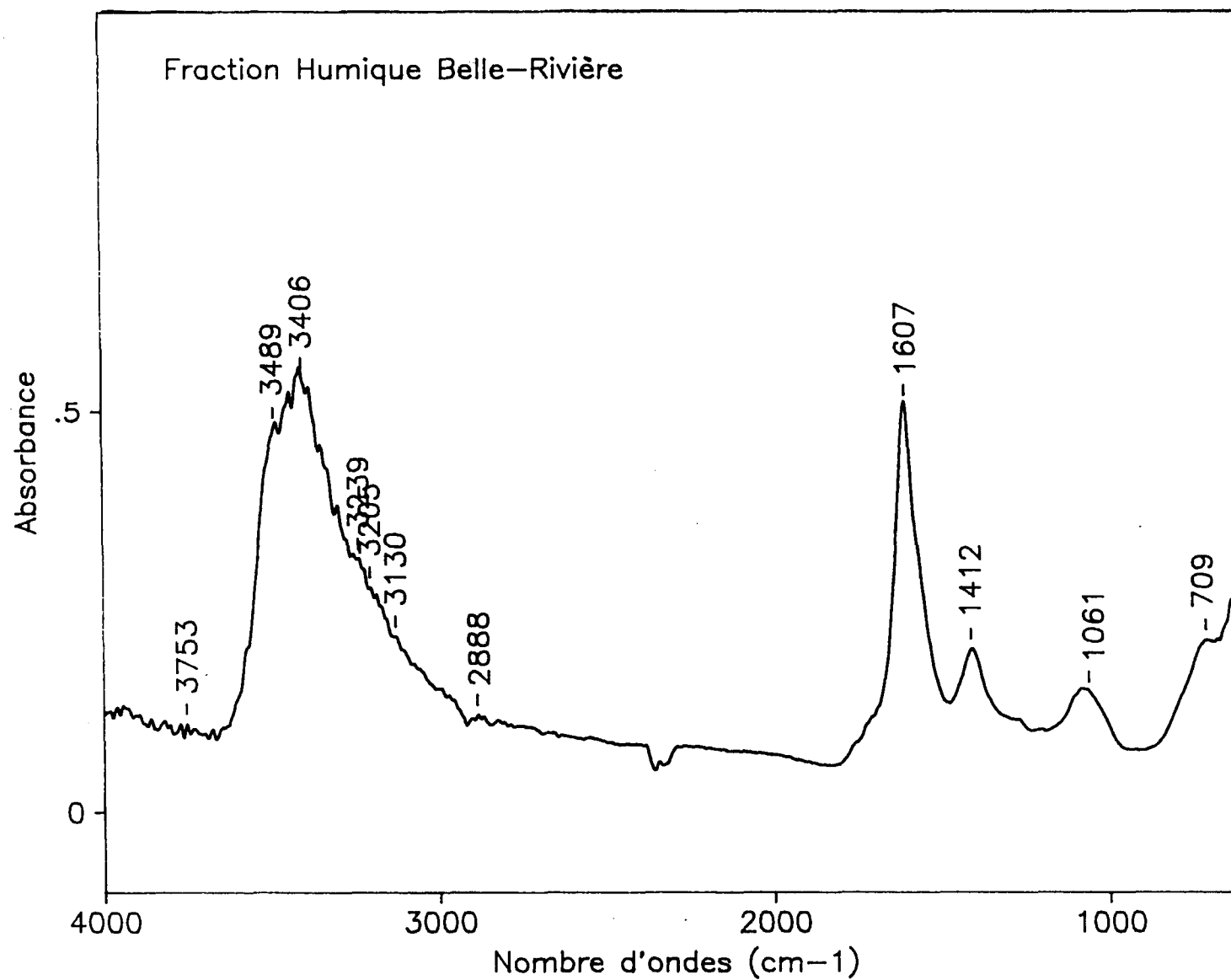


Figure 31. Spectre infrarouge de la fraction humique de la Bele-Rivière.

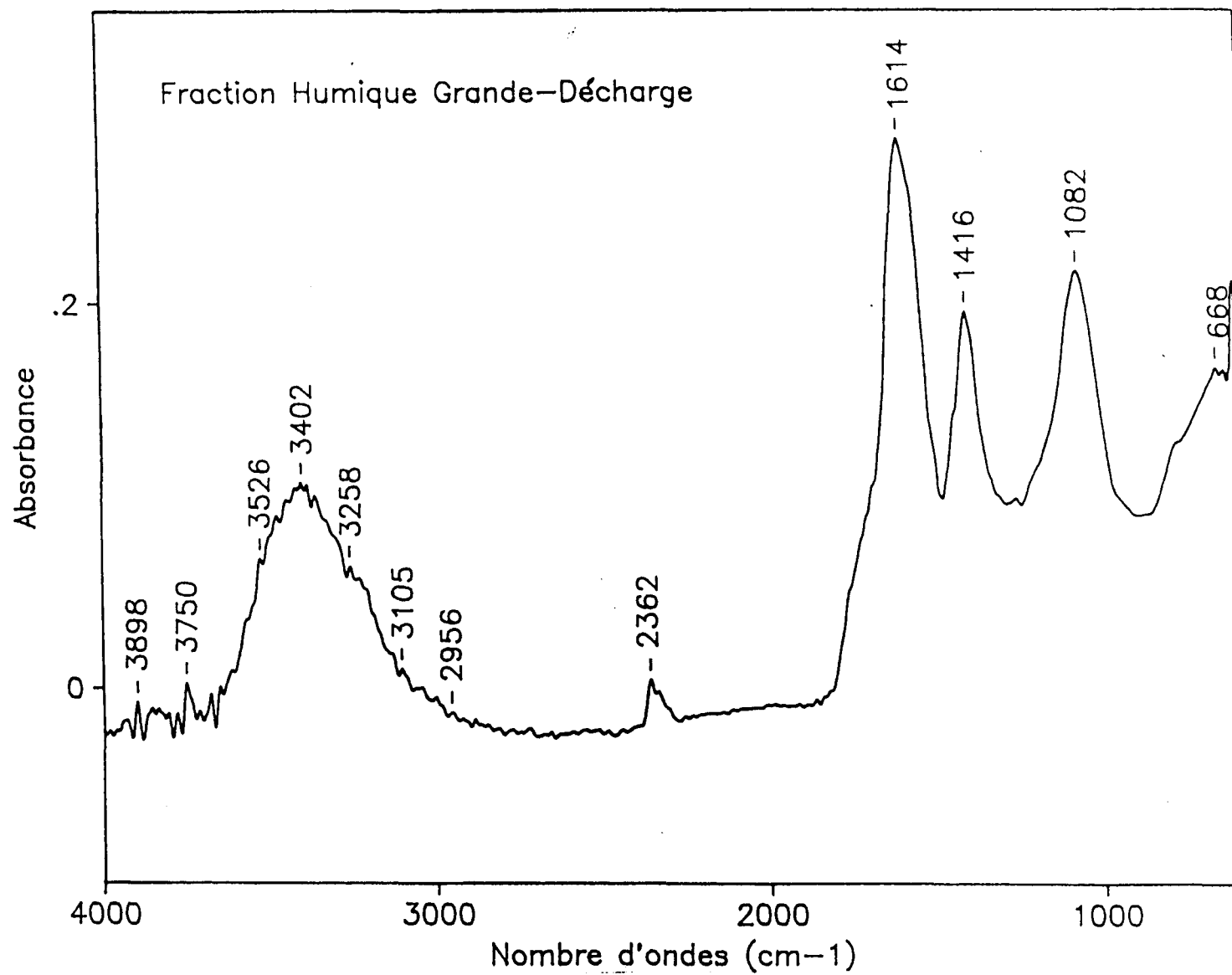


Figure 32. Spectre infrarouge de la fraction humique de la Grande-Décharge.

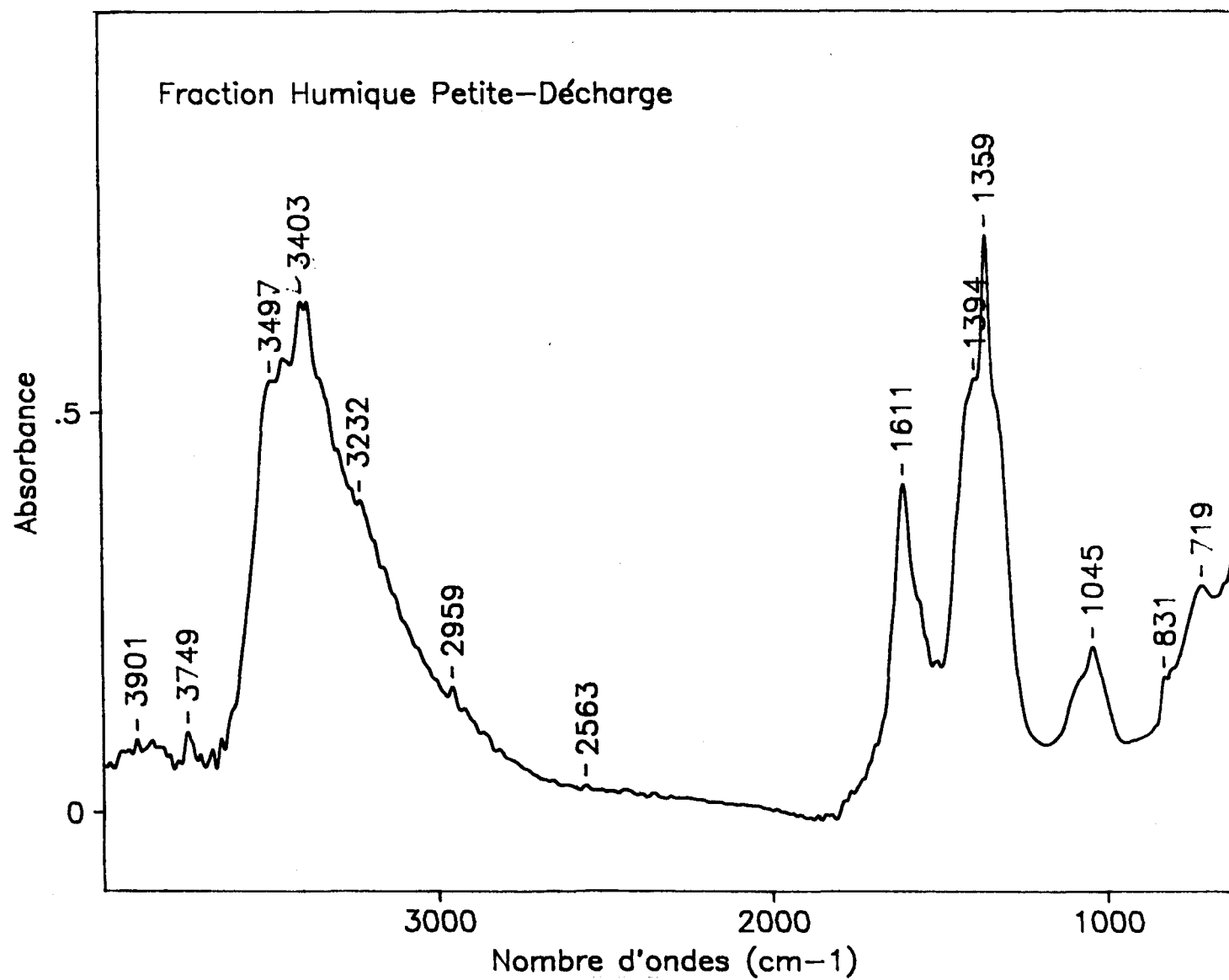


Figure 33. Spectre Infrarouge de la fraction humique de la Petite-Décharge.

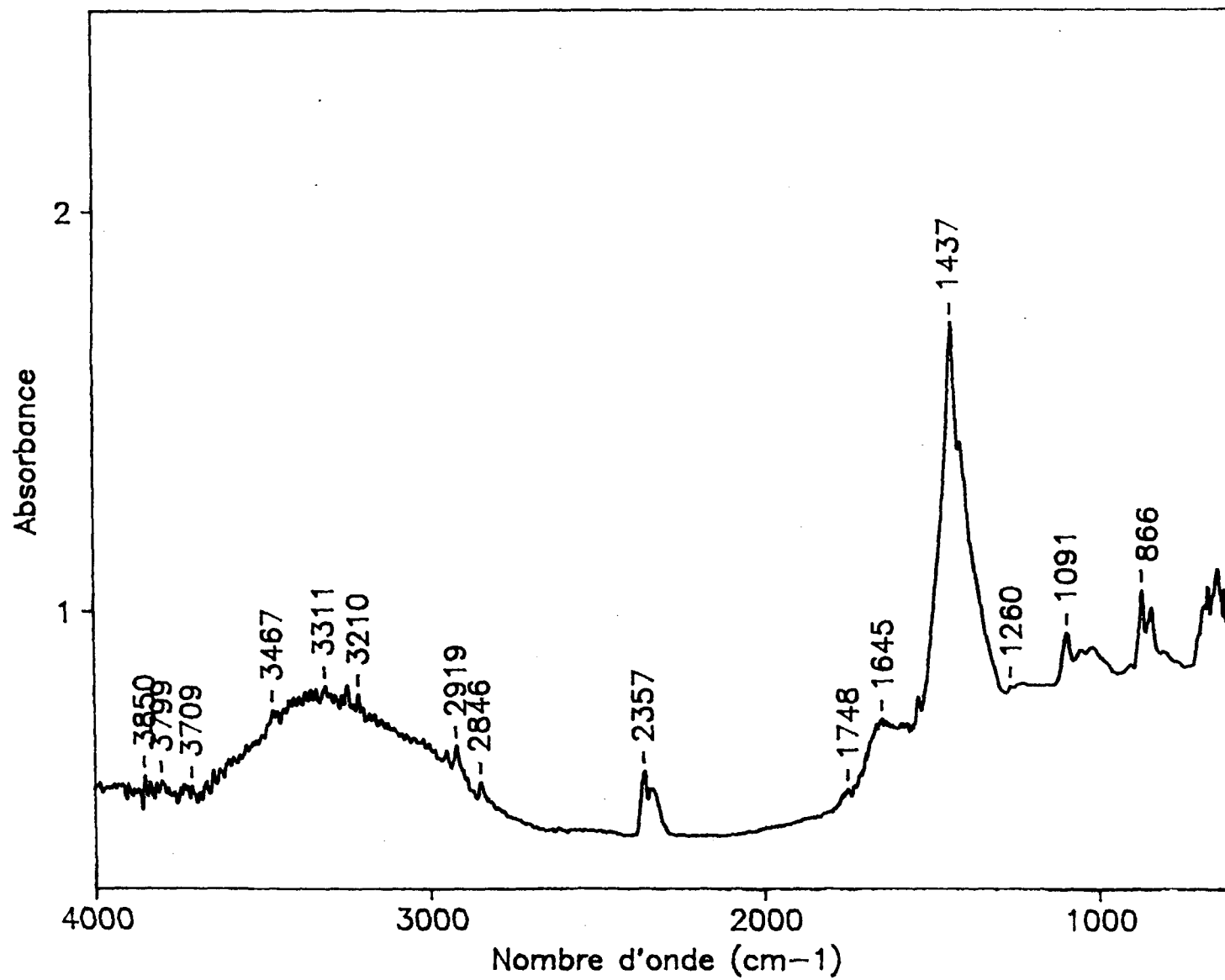


Figure 34. Spectre infrarouge de l'acide humique Laurentien.

Bandes (cm-1)	B1	B2	B3	B4
Rivières	3700-2600	1660-1540	1500-1300	1200-900
Péribonca	3406[.09]	1615[.08]	1415[.03]	1066[.03]
Mistassini	3402[.11]	1614[.16]	1416[.05]	1082[.06]
Ashuapmushuan	3409[.47]	1607[.52]	1408[.11]	1085[.07]
Métabetchouane	3419[.17]	1614[.15]	1419[.03]	1069[.04]
Belle-Rivière	3406[.46]	1607[.41]	1412[.08]	1082[.13]
Grande-Décharge	3402[.13]	1614[.25]	1416[.11]	1082[.13]
Petite-Décharge	3403[.58]	1611[.32]	1359[.61]	1045[.12]

[] = absorbance en unités arbitraires .

Tableau 11. Fréquence et absorbance réelle des pics principaux pour les fractions humiques.

maximal entre les sept fractions , ce qui est relativement précis . Ce pic d'absorbance correspondrait aux vibrations de valence de l'atome d'hydrogène dans les liaisons O-H, y compris celles des groupements COOH, des groupements N-H ainsi que dans les ponts H-intramoléculaires (Stevenson, 1970 ; Miano et al. , 1992 ; Niemeyer et al. , 1992). Ceci est en parfait accord avec les modèles macromoléculaires (figures 4 et 5) proposés pour les matières humiques notamment par Schulten (1992 et 1993) , où on suppose une abondance de groupements hydroxyles et des possibilités d'enroulement favorisant l'établissement de liaisons hydrogène intramoléculaires , ce qui explique la largeur du pic et son intensité .

Un deuxième pic Pk2 bien marqué est observé pour les fractions humiques des (7) sept rivières . Celui-ci se situe entre 1615 cm^{-1} pour la rivière Péribonca (absorbance 0,08 unité) et 1607 cm^{-1} pour Belle-Rivière(absorbance 0,41 unité). Ce pic étant en général de même hauteur que Pk1, comme c'est le cas pour les rivières Péribonca , Ashuapmushuan , Métabetchouane et Belle-Rivière , et beaucoup plus petit pour la fraction humique de la rivière Petite-Décharge (0,32 unité contre 0,58 pour le premier pic) , et est beaucoup plus grand pour les rivières Mistassini et Grande-Décharge , où il atteint respectivement 0,16 et 0,25 unité contre 0,11 et 0,13 unités pour Pk1. Cette bande d'absorbance est interprétée par différents auteurs comme indicatrice de l'existence de doubles liaisons C=C conjuguées

avec des groupements C=O dans des noyaux aromatiques , ainsi que des quinones et des structures bêta-énolique-dicétone ($-\text{CH}_2\text{-CO-CH=COH-}$) (Stevenson 1970).

Le troisième pic principal Pk3 est observé aux alentours de 1410 cm^{-1} , soit à 1408 cm^{-1} pour la fraction humique de la rivière Ashuapmushuan (0,11 unité d'absorbance) et 1419 cm^{-1} pour celle de la rivière Métabetchouane (0,11 unité) , sauf pour la fraction humique de la rivière Petite-Décharge pour laquelle on observe un important décalage vers les basses fréquences à 1359 cm^{-1} avec un épaulement vers 1395 cm^{-1} . On pourrait supposer d'après la position du pic ainsi que son intensité relativement élevée 0,61 unité , c'est aussi le pic le plus intense parmi tous les pics toutes les fractions comprises, ce dernier serait différent des six autres observés pour les autres fractions humiques et que peut-être le pic correspondant au troisième pic principal serait l'épaulement enregistré à 1395 cm^{-1} . Il peut donc être dû à l'existence d'une substance étrangère dans les eaux de la rivière Petite-Décharge , surtout que celle-ci est utilisée pour diverses activités humaines.

Le quatrième et dernier pic principal Pk4 tout comme les trois précédents est bien localisé . Cependant , comme pour le troisième pic principal Pk3 , celui-ci est légèrement décalé vers les basses fréquences du spectre pour la rivière Petite-Décharge, relativement aux six autres fractions humiques. Ainsi,

ce pic qui se situe entre 1061 cm^{-1} pour la fraction humique de Belle-Rivière et 1085 cm^{-1} pour la rivière Ashuapmushuan avec 0,13 et 0,07 unités d'absorbance respectivement. Le pic Pk4 est plutôt localisé à 1045 cm^{-1} pour la fraction humique de la rivière Petite-Décharge avec une intensité de 0,12 unité. Ce pic serait dû selon Neimeyer (1992), à l'absorbance correspondant aux déformations des liaisons C-O et C-H dans des structures ressemblant aux polysaccharides.

3.6 Spectroscopie infrarouge après l'irradiation

Les fractions humiques des sept (7) échantillons de rivière dont les spectres infrarouge ont été enregistrés au préalable, sont ensuite exposées à un rayonnement ultra-violet. Après quoi, on a enregistré de nouveau leurs spectres dans la bande 600 - 4000 cm^{-1} . Ces spectres sont présentés dans les figures 35 à 41. Les fréquences des principaux pics d'absorbance ainsi que leurs intensités réelles sont données dans le tableau 12.

Les fractions humiques qui ont subi l'irradiation, tout comme les échantillons entiers et les fractions humiques originales, présentent quatre pics principaux d'absorbance. De plus, leurs spectres se ressemblent par leur allure générale et par la position de ces pics principaux.

En comparant les spectres infrarouge des fractions humiques qui ont subi l'irradiation avec celles qui ne l'ont pas subi , on constate qu'il y a un changement apparent et ce pour les sept échantillons de rivière. Ce changement inhérent à l'effet de la photodégradation , réside dans le déplacement des fréquences des pics principaux (Tableau 13) , ainsi que dans l'augmentation de leur absorbance .

Si la majorité des valeurs des rapports d'intensités de pics d'absorbance d'après et d'avant l'irradiation montrent une augmentation de celles-ci (Tableau 14), les déplacements des fréquences de pics ne semblent avoir une explication que pour les deux premiers pics principaux. En effet , pour Pk1 et Pk2 , le déplacement est dans le même sens pour les sept fractions humiques. Pour Pk1 le déplacement vers des fréquences plus basses est observé avec un décalage moyen de 42 cm^{-1} ce qui est quand même relativement important. Les déplacements des fréquences de Pk2 d'absorbance sont moins importants que pour Pk1 , mais sont toutefois enregistrés dans le même sens pour six fractions , soit vers des fréquences plus élevées avec un décalage moyen de 8,3 cm^{-1} . La seule fraction humique pour laquelle un déplacement vers des fréquences plus basse est observé est celle de l'échantillon de la rivière Grande-Décharge (3 cm^{-1}).

Bandes (cm-1)	Pk1	Pk2	Pk3	Pk4
Rivières	3700-2600	1660-1540	1500-1300	1200-900
Péribonca	3344[.98]	1624[.46]	1419[.19]	1097[.14]
Mistassini	3369[.88]	1617[.35]	1418[.18]	1085[.11]
Ashuapmushuan	3369[.53]	1617[.29]	1418[.09]	1085[.12]
Métabetchouan	3355[1.2]	1634[.32]	1418[.18]	1069[.07]
Belle-Rivière	3370[1.6]	1611[.64]	1355[1.3]	1046[.12]
Grande-Décharge	3394[.26]	1611[.17]	1411[.08]	1074[.09]
Petite-Décharge	3351[1.1]	1626[.36]	1356[.96]	1044[.14]

Tableau 12 . Fréquence et absorbance des pics principaux pour les fractions humiques après l'irradiation.

Bandes (cm-1)	Pk1	Pk2	Pk3	Pk4
Rivières	3700-2600	1660-1540	1500-1300	1200-900
Péribonca	-62 cm-1	+3 cm-1	+2 cm-1	+31 cm-1
Mistassini	-33 cm-1	3 cm-1	+2 cm-1	+3 cm-1
Ashuapmushuan	-40 cm-1	+11 cm-1	+10 cm-1	+3 cm-1
Métabetchouane	-64 cm-1	+20 cm-1	-1 cm-1	0 cm-1
Belle-Rivière	-36 cm-1	+4 cm-1	-57 cm-1	-15 cm-1
Grande-Décharge	-8 cm-1	-3 cm-1	-5 cm-1	-8 cm-1
Petite-Décharge	-52 cm-1	+15 cm-1	-3 cm-1	-1 cm-1

B: Les valeurs négatives correspondent à un déplacement vers les fréquences les plus basses des pics d'absorbance des fractions humiques irradiées par rapport à leur position initiale avant l'irradiation.

Tableau 13 . Déplacement de Fréquence des pics principaux pour les fractions humiques après irradiation .

Rivières	Pk1 3700-2600	Pk2 1660-1540	Pk3 1500-1300	Pk4 1200-900
Péribonca	11,06	5,75	6,32	4,31
Mistassini	8,35	2,22	3,51	1,80
Ashuapmushuan	1,12	0,58	0,84	1,69
Métabetchouane	5,71	2,05	6,28	1,67
Belle-Rivière	3,54	1,55	16,8	1,71
Grande-Décharge	1,98	0,69	0,87	0,72
Petite-Décharge	1,77	1,13	1,58	1,18

Tableau 14 . Rapport des intensités des pics principaux pour les fractions humiques d'avant et d'après l'irradiation .

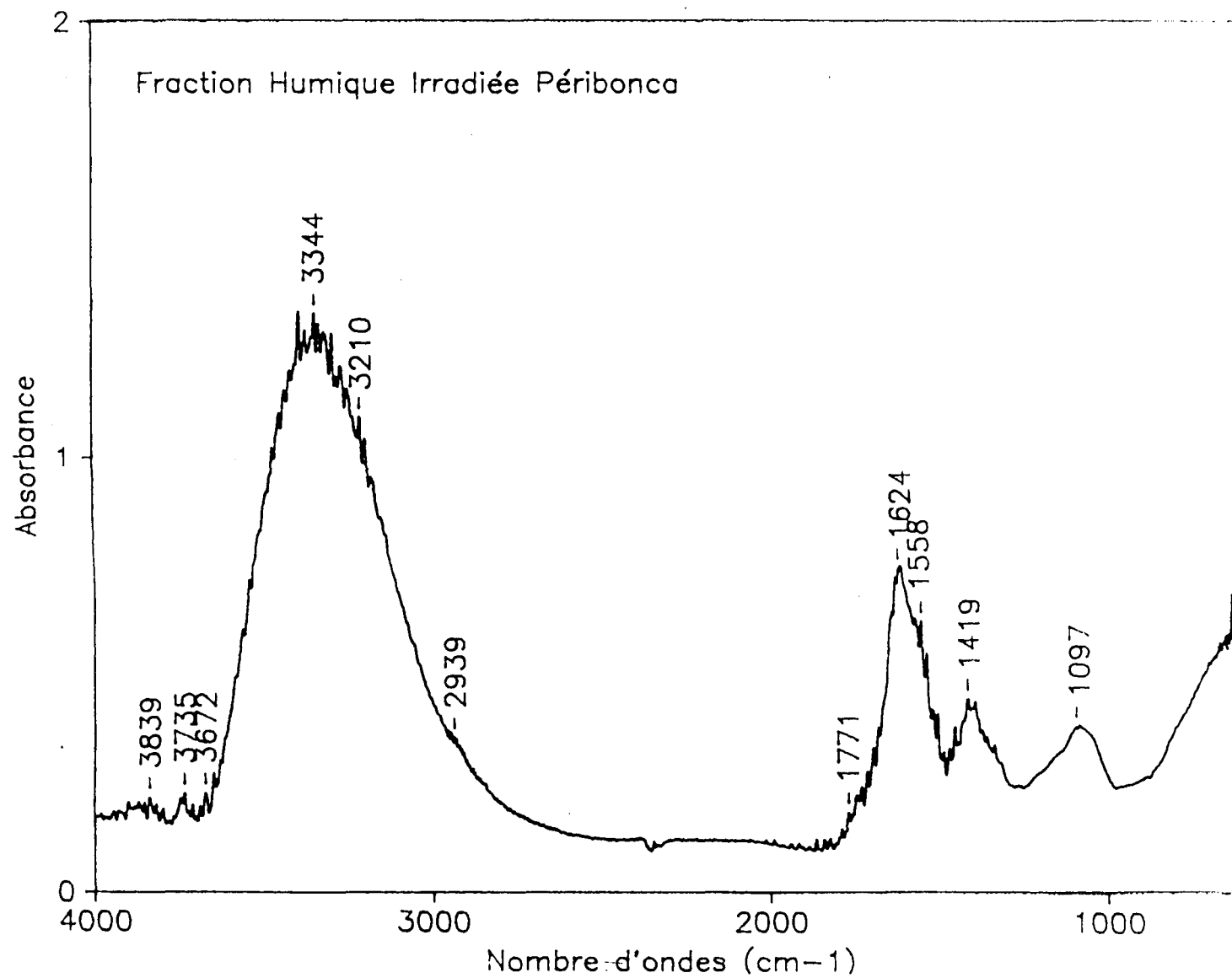


Figure 35. Spectre infrarouge de la fraction humique de la Péribonca après l'exposition aux radiations UV (300 nm).

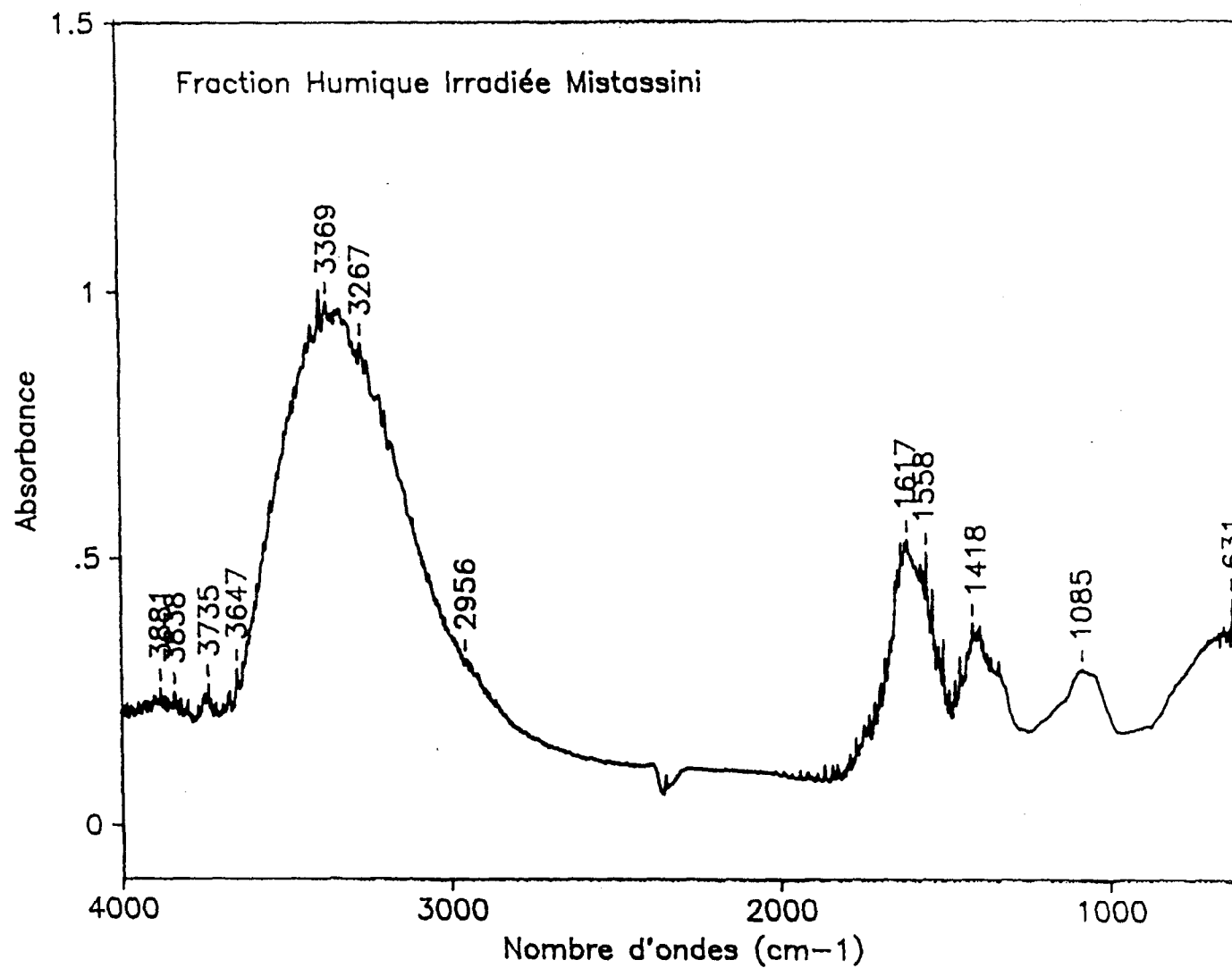


Figure 36. Spectre Infrarouge de la fraction humique de la Mistassini après l'exposition aux radiations UV (300 nm).

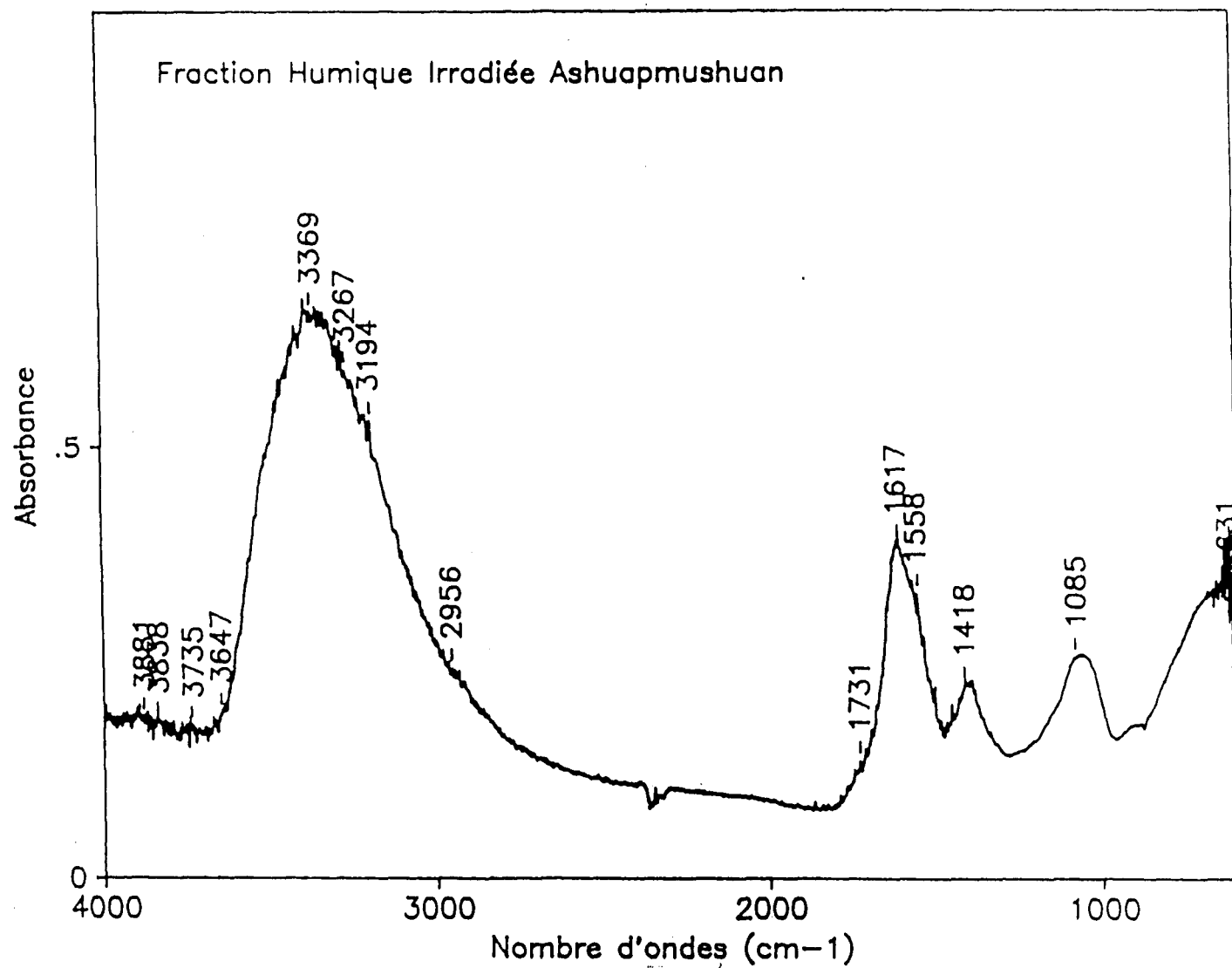


Figure 37. Spectre Infrarouge de la fraction humique de l'Ashuapmushuan après l'exposition aux radiations UV (300 nm).

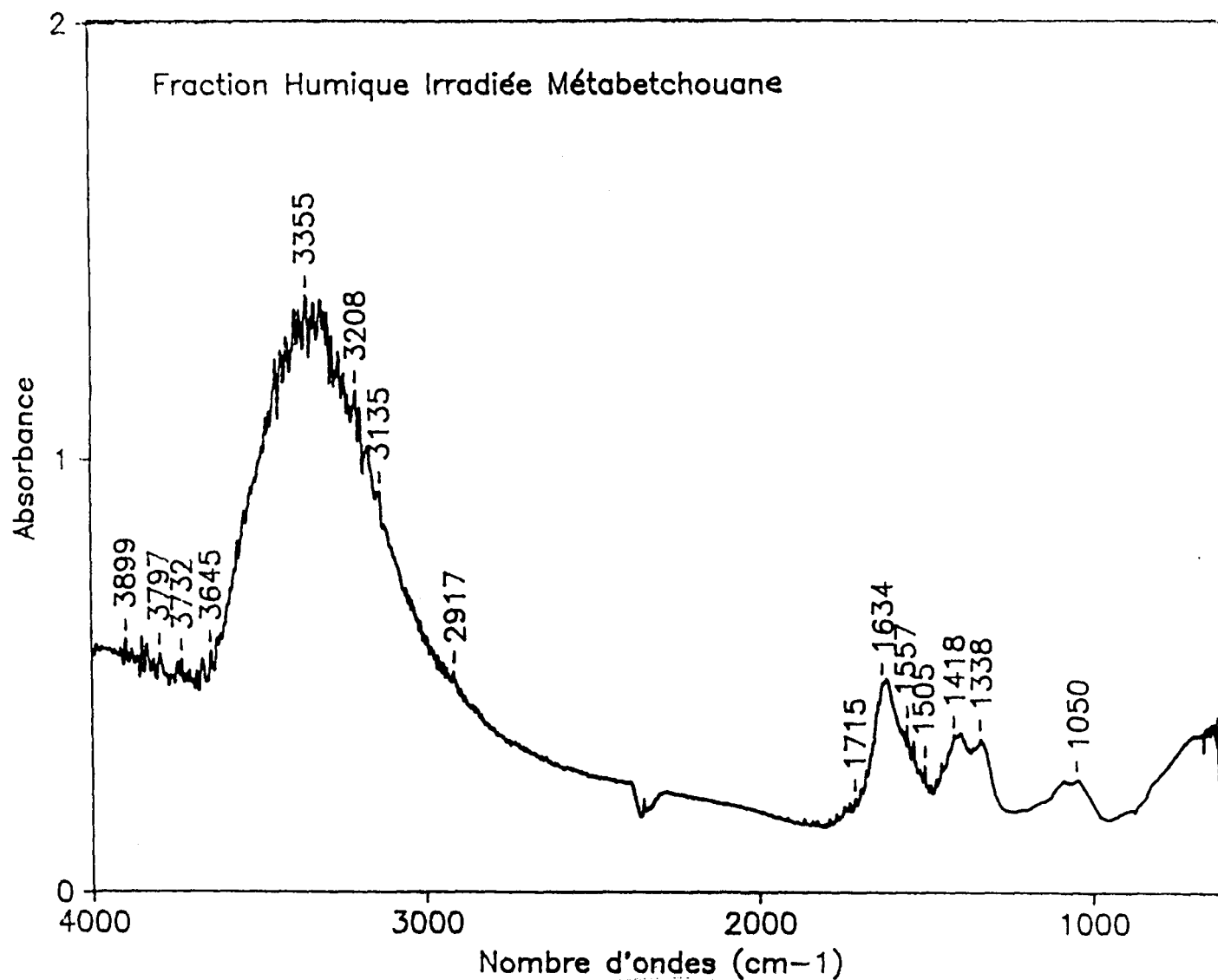


Figure 38. Spectre Infrarouge de la fraction humique de la Métabetchouane après l'exposition aux radiations UV (300 nm).

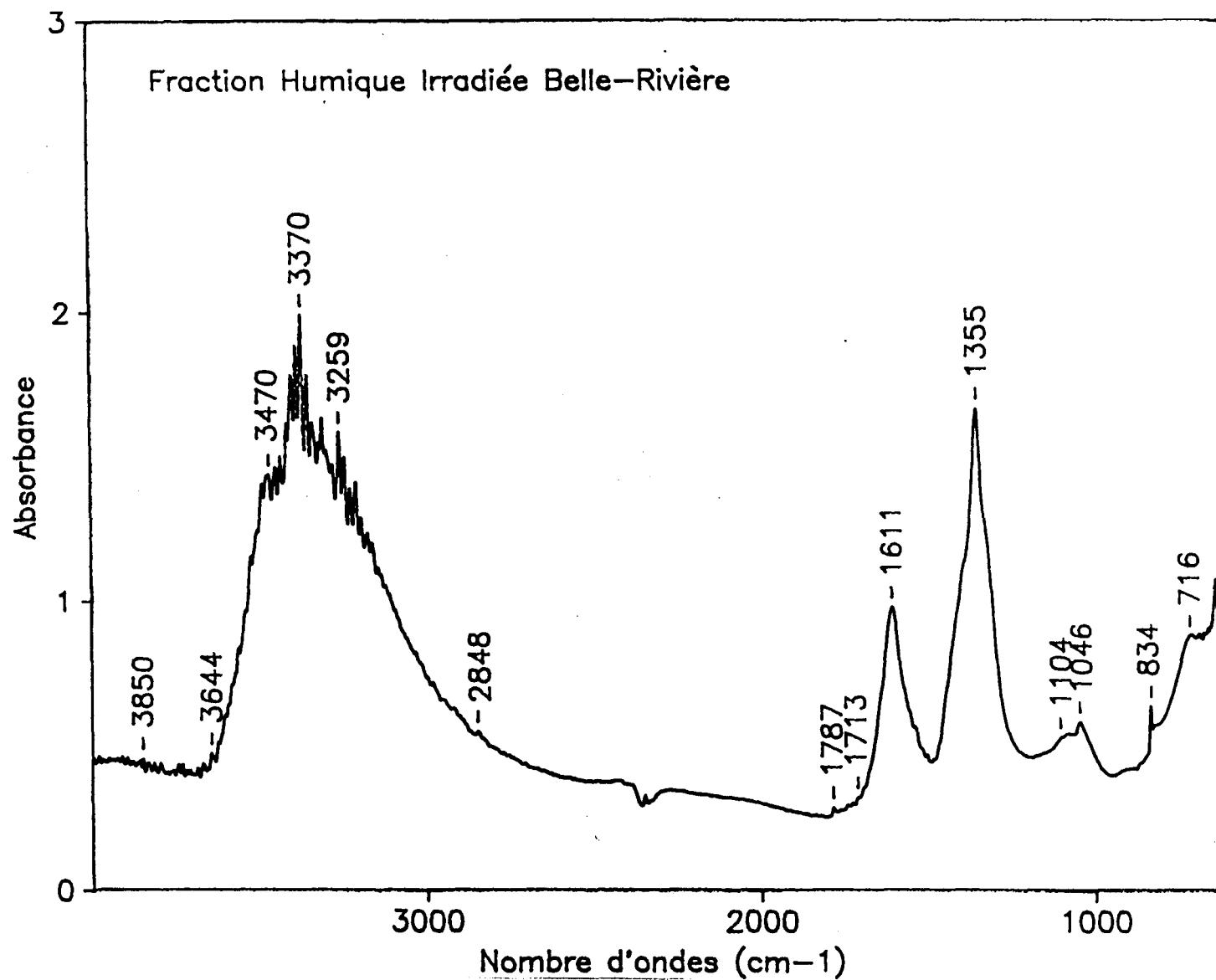


Figure 39. Spectre Infrarouge de la fraction humique de la Belle-Rivière après l'exposition aux radiations UV (300 nm).

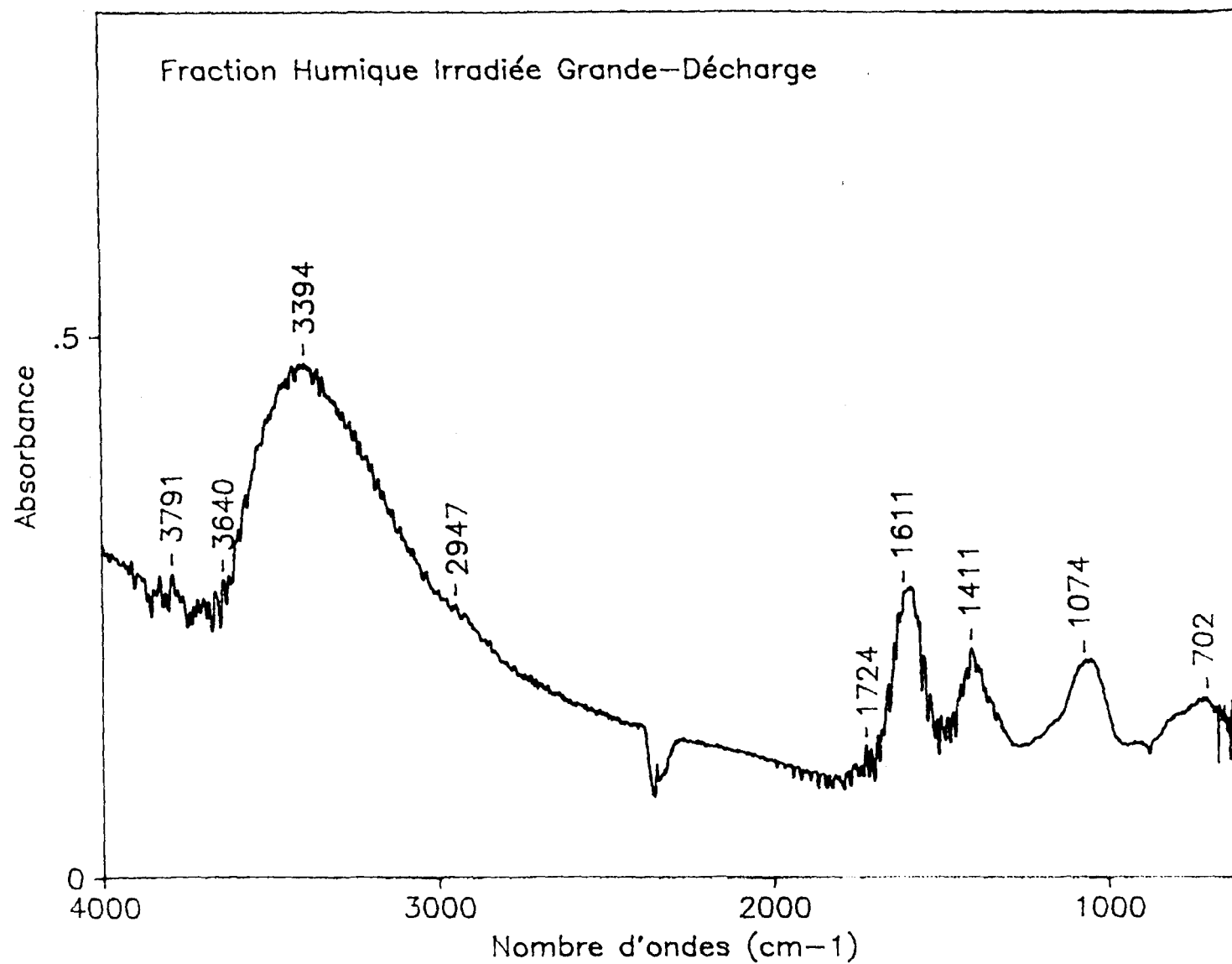


Figure 40. Spectre infrarouge de la fraction humique de la Grande-Décharge après l'exposition aux radiations UV (300 nm).

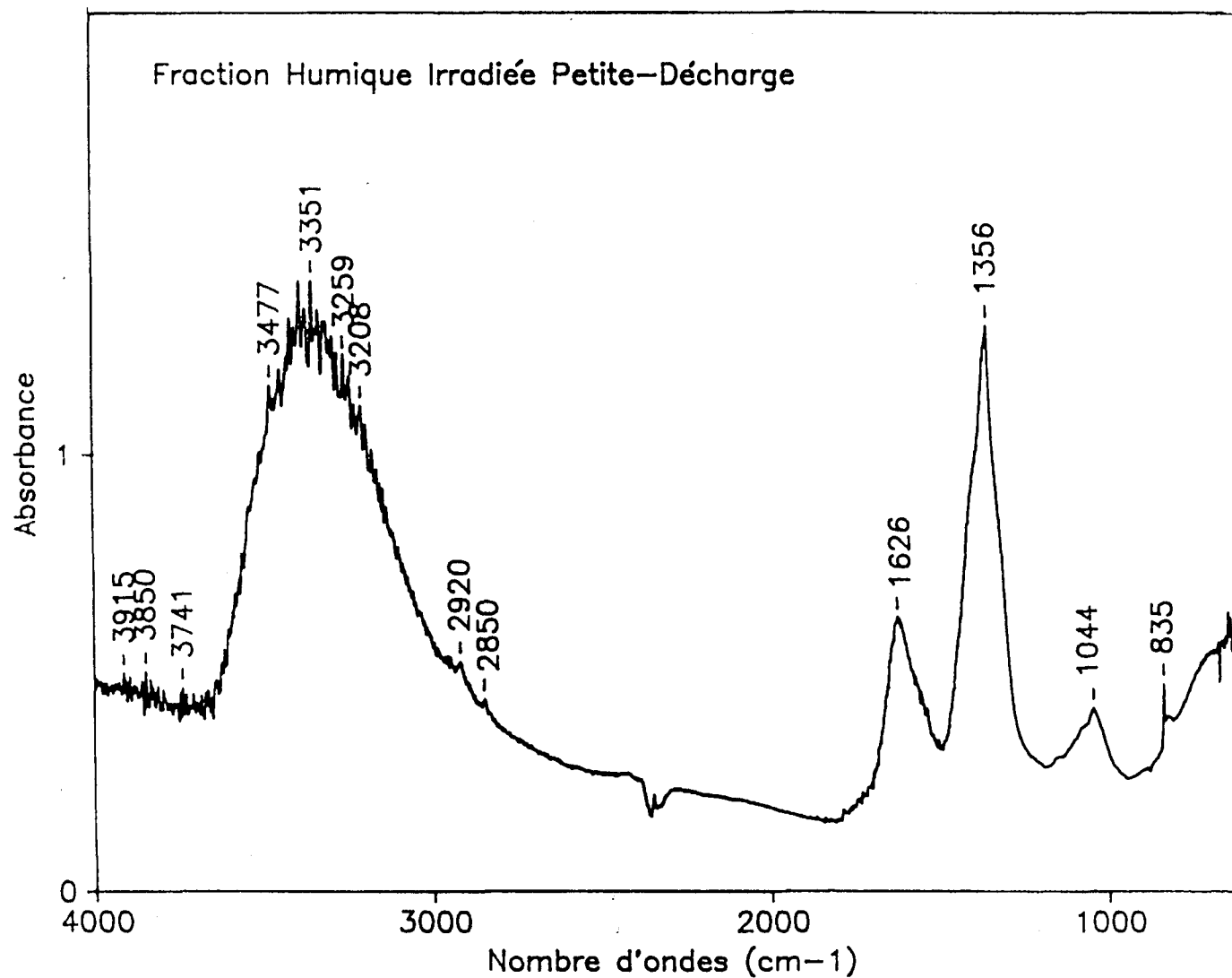


Figure 41. Spectre Infrarouge de la fraction humique de la Petite-Décharge après l'exposition aux radiations UV (300 nm).

Pour les pics Pk3 et Pk4 , les déplacements observés sont aussi bien positifs que négatifs dans les deux sens . Pour les rivières Péribonca , Mistassini et Ashuapmushuan , on constate un léger déplacement vers des fréquences plus élevées , alors que pour Belle-Rivière , Grande-Décharge et Petite-Décharge les déplacements enregistrés sont vers des fréquences plus basses avec des décalages relativement plus importants par rapport aux rivières citées ci-dessus. La fraction humique de l'échantillon de la rivière Métabetchouane ne semble pas être affectée par l'effet de l'irradiation quant à ces deux pics principaux.

Les rapports d'absorbance pour les quatres pics principaux des sept (7) fractions humiques , d'après et d'avant l'irradiation, sont en majorité supérieurs à un , à quelques exceptions près . Ainsi on constate une augmentation de l'absorbance qui pourrait être interprétée comme résultat de l'établissement de nouvelles liaisons, de nouveaux groupements fonctionnels et de nouvelles configurations suite à la fragmentation des entités de départ sous l'effet photodégradant.

3.7 Spectroscopie de fluorescence

Le pouvoir fluorescent de nombreuses substances organiques est bien connu (Guilbault , 1967), mais comparativement peu de travaux ont été publiés concernant le pouvoir fluorescent des substances humiques.

Les travaux de Datta , Ghosh et Mukherjee (1971) , Levesque (1977) ou encore Ghosh et Schnitzer (1979) sont toutefois à citer. Ces auteurs , en mettant en évidence l'effet de facteurs physico-chimiques sur l'intensité de la fluorescence des substances humiques , ont aussi montré qu'il existait de notables différences dans les spectres de fluorescence de ces différentes substances: acides humiques , acides fulviques et acides hymatomélaniques.

Il nous paraît aléatoire de vouloir utiliser la spectro-fluorescence pour quantifier les substances humiques et il est peut-être hasardeux de vouloir l'utiliser à des fins analytiques , si ce n'est en liaison avec la spectroscopie infra-rouge ,mais il n'en demeure pas moins intéressant de rechercher ce que cette technique peut apporter à l'étude des matières organiques en général et des substances humiques en particulier.

Dans cette perspective nous avons donc procédé à l'enregistrement des spectres de fluorescence des différents échantillons . Les spectres ont été

pris selon trois (3) modes les plus courants et les plus utilisés : les spectres d'émission à la longueur d'onde d'excitation de 360 nm , les spectres d'excitation à la longueur d'onde d'émission de 480 nm et les spectres à balayage synchronisé. Ces derniers ont été pris en faisant varier à la fois les longueurs d'onde d'excitation et d'émission tout en gardant un écart constant de 20 nm entre celles-ci (Clf.2.5.8). Les spectres obtenus pour différents échantillons et différentes fractions ainsi que pour les échantillons de référence sont illustrés dans les figures 42 à 56.

3.7.1 Spectrofluorescence d'émission

3.7.1.1 Echantillons globaux

La figure 42 représente les spectres d'émission en fluorescence pour les échantillons globaux des rivières Péribonca, Mistassini, Belle-Rivière, Grande-Décharge et Petite-Décharge. Ces spectres sont très similaires en ce qui concerne l'allure générale et la position des sommets d'émission. Ceux-ci se situent entre 440 nm et 460 nm , ce qui est quand même relativement précis par rapport à la largeur des fenêtres de résolution qui sont de 5 nm. Ces spectres présentent toutefois une légère mais notable différence au niveau de l'intensité de fluorescence, celle-ci semble évoluer dans le même sens que la teneur en TOC.

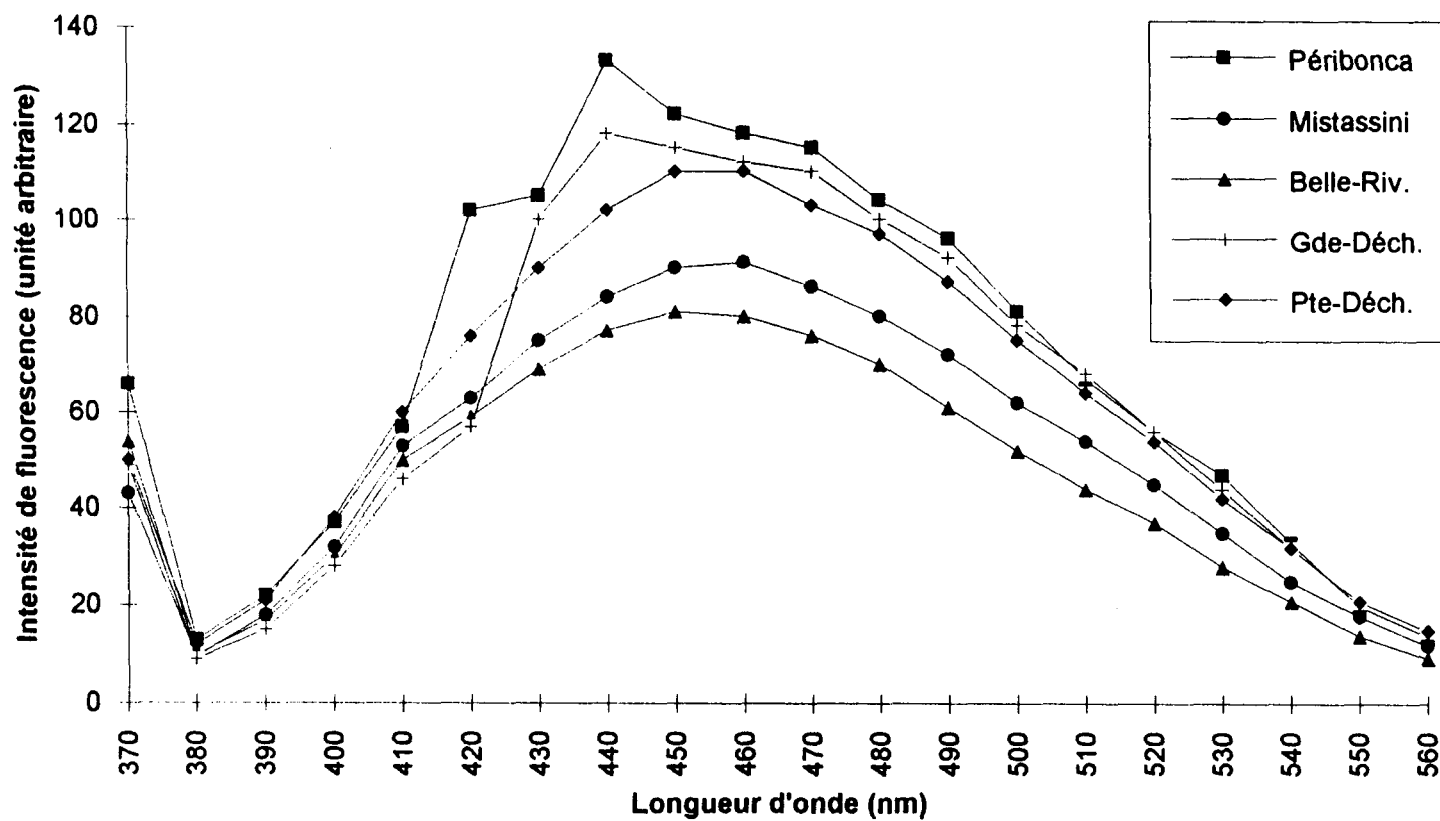


Figure 42. Spectres d'émission en fluorescence des échantillons globaux.

3.7.1.2 Fractions humiques

Les spectres d'émission en fluorescence à la longueur d'onde d'excitation de 360 nm enregistrés pour les fractions humiques des rivières: Péribonca, Mistassini, Ashuapmushuan, Belle-Rivière et Petite-Décharge, ainsi que celui de l'échantillon de référence qui est l'acide humique d'Aldrich sont illustrés dans la figure 43. Ces spectres tout comme ceux des échantillons entiers sont très similaires puisqu'ils se superposent presque parfaitement. La bosse principale (380 nm - 560 nm) a son sommet d'émission vers 460-480 nm pour les cinq (5) fractions humiques et l'acide humique d'Aldrich, ce dernier ayant toutefois une intensité d'émission en fluorescence nettement inférieure à celle des fractions humiques. Ceci est peut-être inhérent à son origine terrestre. On constate aussi que l'intensité d'émission en fluorescence va dans le même sens que la teneur en TOC recueillie pour ces fractions humiques .

3.7.1.3 Fractions non-humiques

Pour les fractions non-humiques , les spectres d'émission en fluorescence à la longueur d'onde d'excitation de 360 nm obtenus pour les

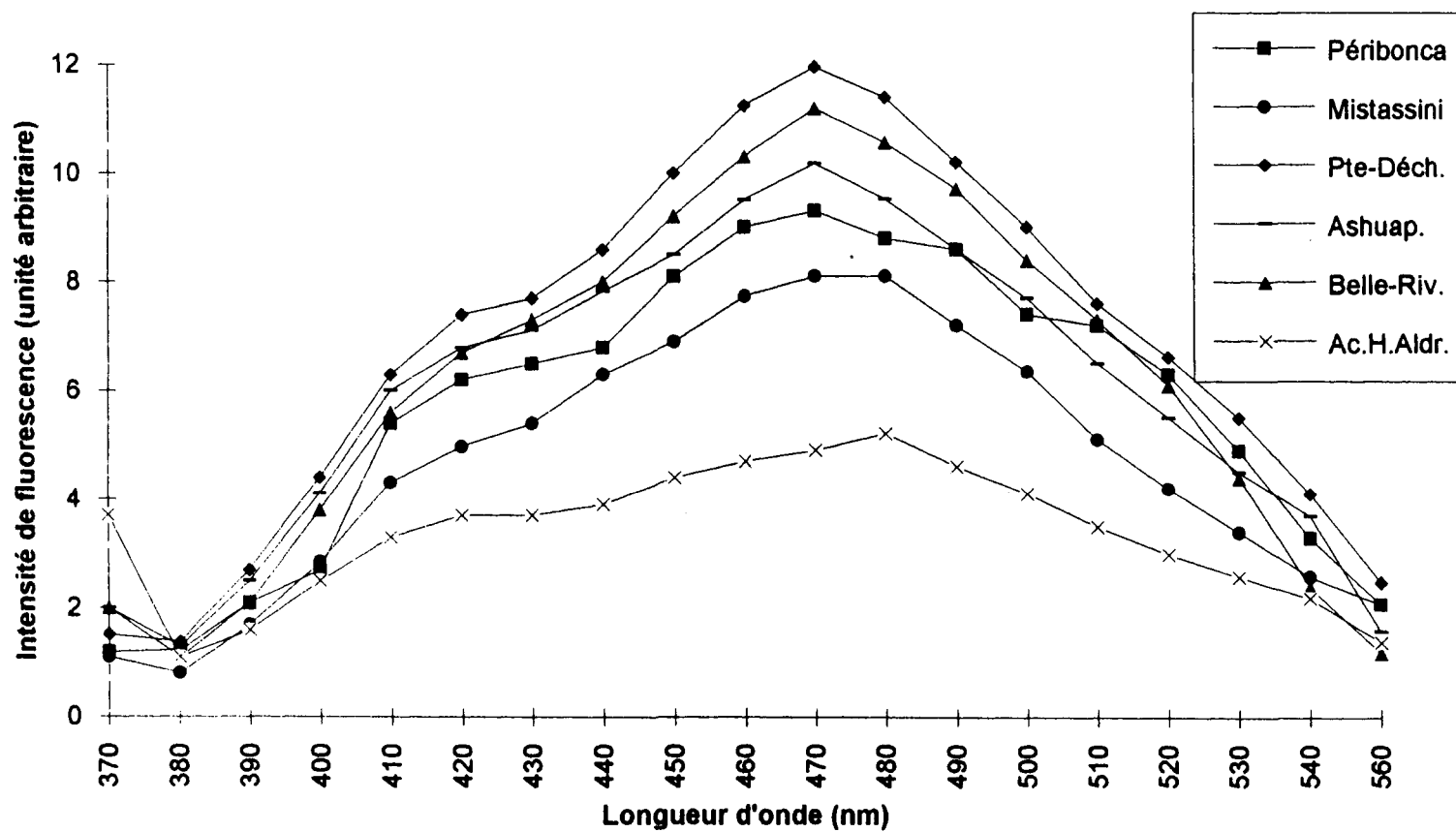


Figure 43. Spectres d'émission en fluorescence des fractions humiques.

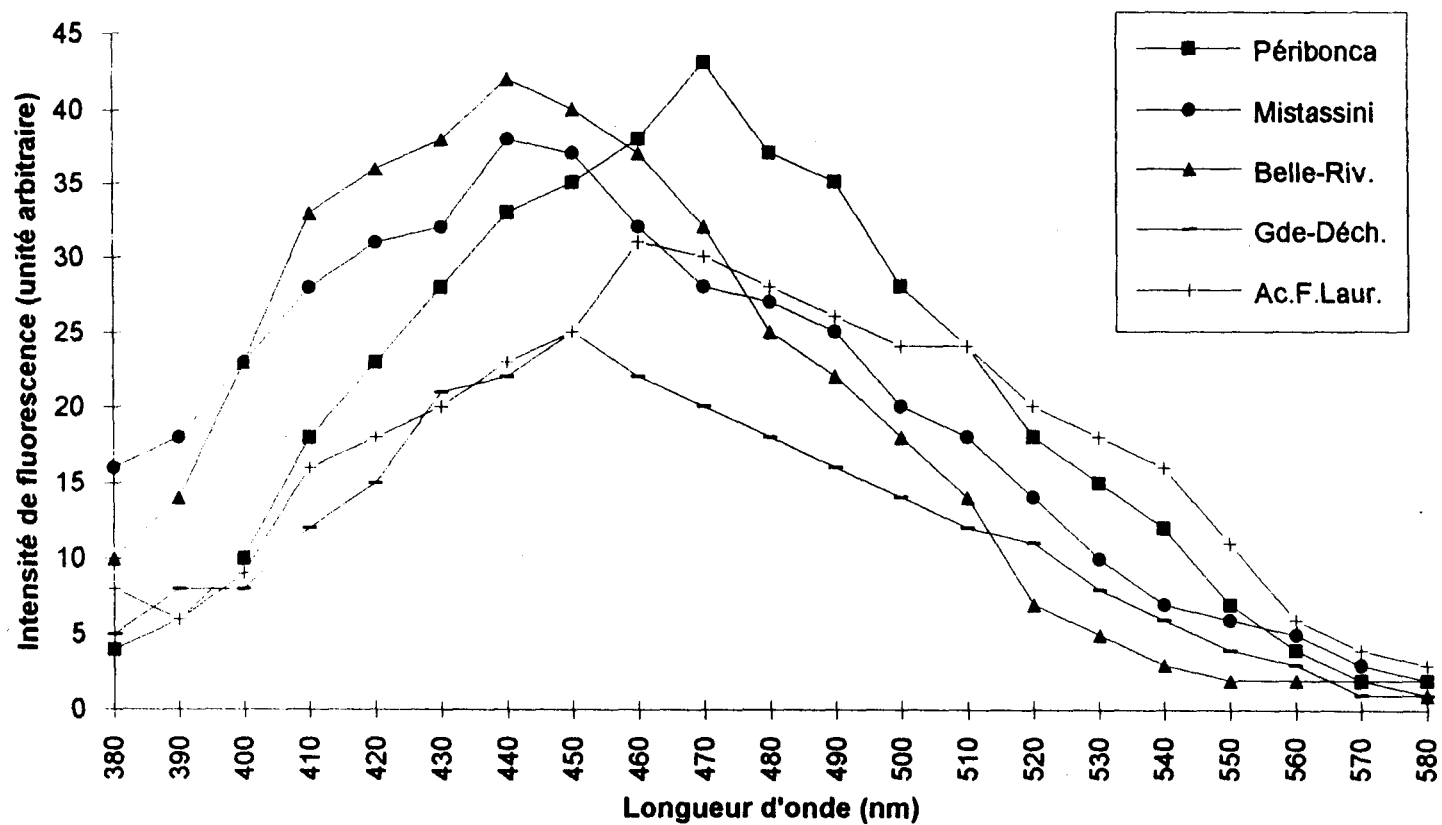


Figure 44. Spectres d'émission en fluorescence des fractions non-humiques.

rivières Péribonca, Mistassini, Belle-Rivière et Grande-Décharge, ainsi que celui pour l'acide fulvique Laurentien (figure 44), montrent des différences notables , au niveau des positions des sommets d'émission et de l'intensité de fluorescence. Le sommet de la bosse principale de ces spectres est beaucoup moins localisé que pour les fractions humiques , celui-ci se situe entre 440 nm (Belle-Rivière) et 470 nm (Péribonca). L'intensité de fluorescence ne semble pas être en corrélation ni avec la valeur du TOC ni du TON au sein de ces fractions. Elle varie de 20 à 43 unités arbitraires .

3.7.2 Spectrofluorescence d'excitation

3.7.2.1 Echantillons globaux

Les spectres d'excitation (220 nm - 470 nm) à la longueur d'onde d'émission de 480 nm pour les échantillons globaux des rivières Péribonca, Mistassini, Belle-Rivière, Grande-Décharge et Petite-Décharge sont illustrés à la figure 45 . On constate la grande similitude entre ces cinq (5) échantillons. Ces spectres , en plus d'avoir le même profil, se superposent presque parfaitement . Le sommet d'excitation de la bosse comprise entre 220 nm et 450 nm est très bien localisé , il se situe entre 345 nm et 355 nm. L'intensité de fluorescence est relativement stable pour ces échantillons et varie très peu, soit entre 70 et 95 unités arbitraires et semble évoluer dans le même sens que

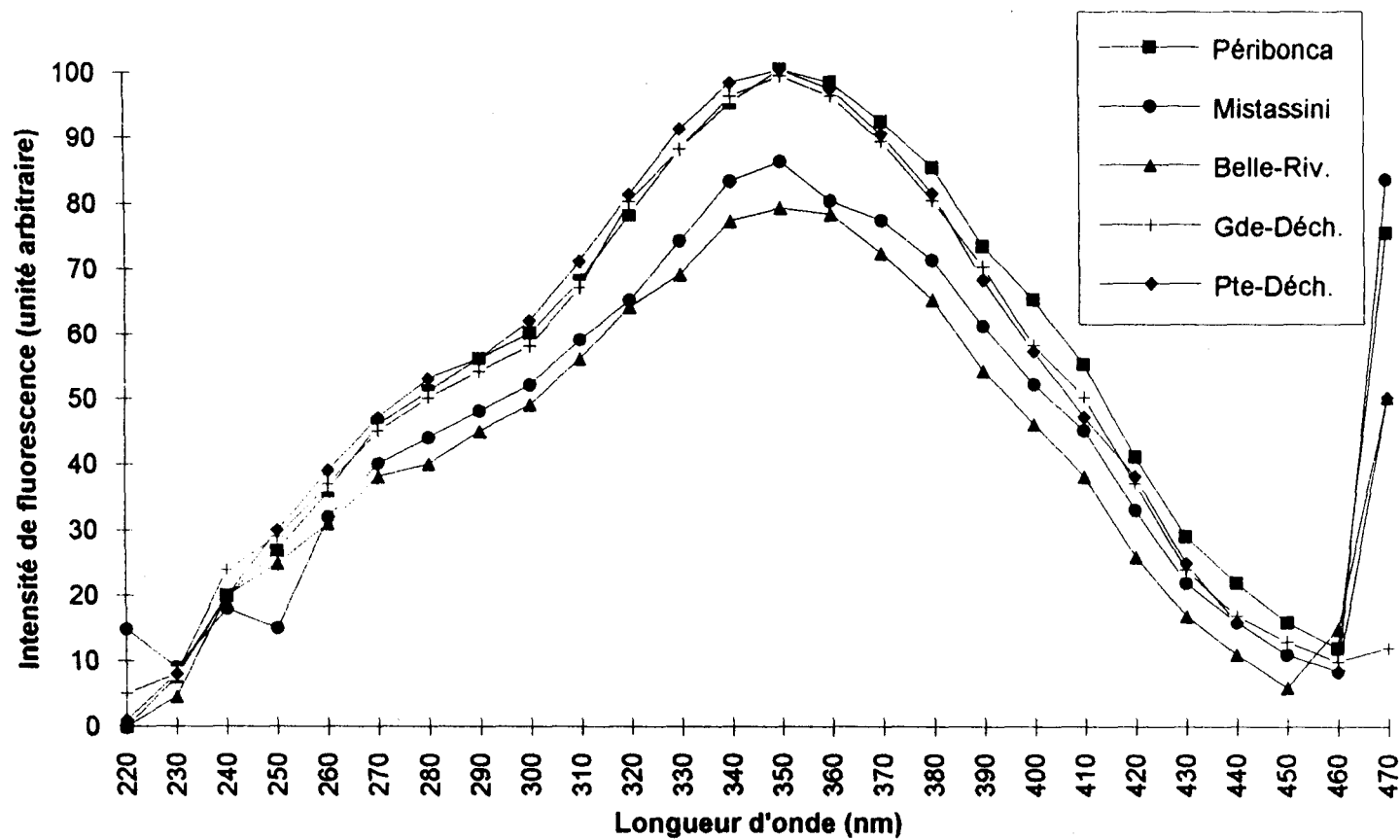


Figure 45. Spectres d'excitation en fluorescence des échantillons globaux.

la teneur en TOC au sein de ces échantillons.

3.7.2.2 Fractions humiques

Les spectres enregistrés pour les fractions humiques des rivières citées plus haut , ainsi que celui de l'acide humique Laurentien sont illustrés dans la figure 46. Ceux-ci ont un même profil, soit une courbe en cloche très aplatie , dont le sommet se situe aux alentours de 360-370 nm , et dont l'intensité reste relativement constante pour les quatres fractions d'origine aquatique , soit entre 95 et 110 unités arbitraires mis à part l'acide humique Laurentien qui est d'origine terrestre et dont la teneur en TOC est beaucoup plus faible, pour lequel l'intensité de fluorescence est beaucoup moins importante (40 unités) à 360 nm.

3.7.2.3 Fractions non-humiques

Tout comme les spectres d'émission pour les mêmes fractions, les spectres d'excitation à la longueur d'onde d'émission de 480 nm obtenus pour les rivières citées plus haut, ainsi que pour l'acide fulvique Laurentien (figure 47), présentent des différences notables et assez importantes par rapport à celles observées dans les spectres d'excitation des échantillons entiers et des fractions humiques. En effet , à part les spectres des fractions non-humiques

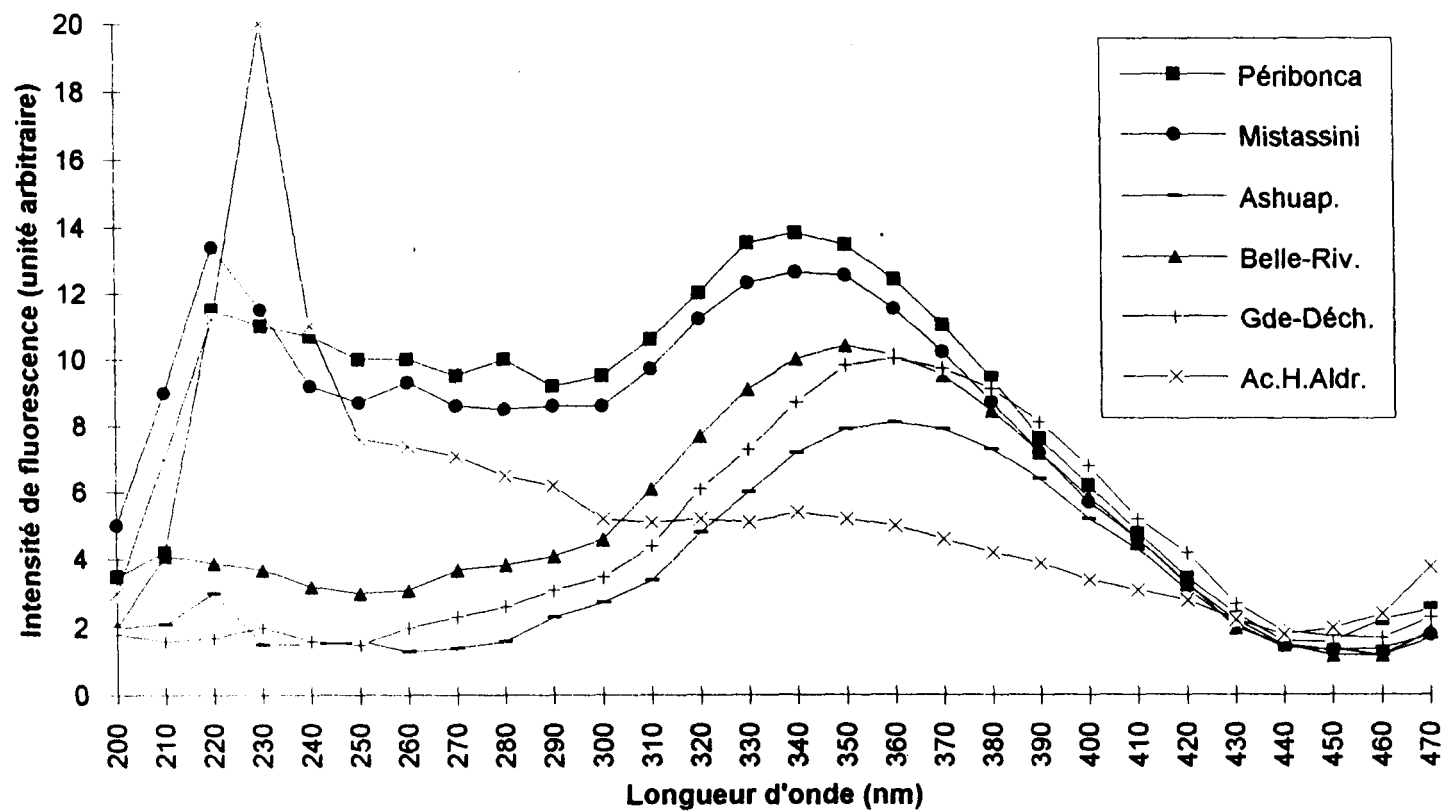


Figure 46. Spectres d'excitation en fluorescence des fractions humiques.

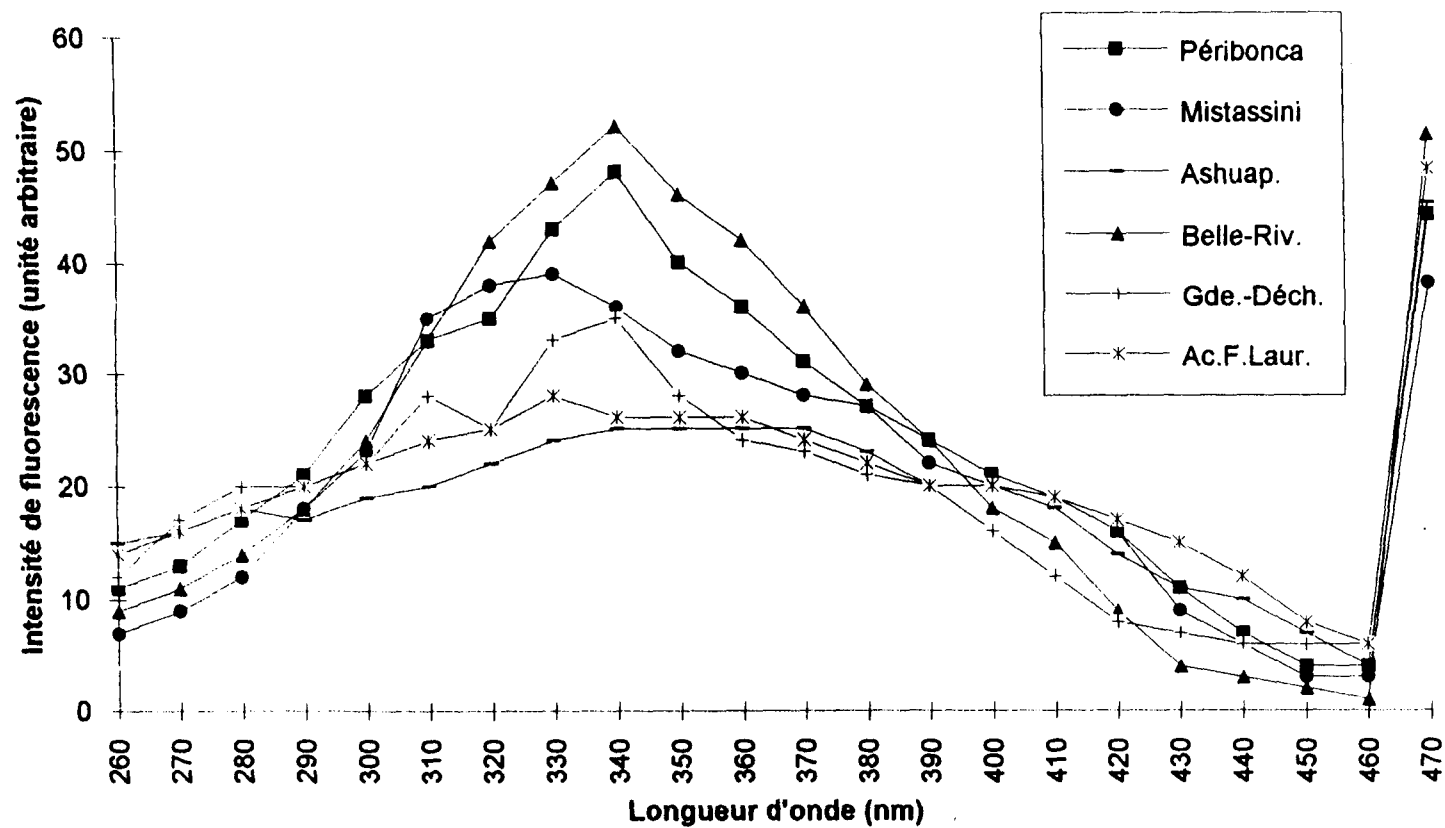


Figure 47. Spectres d'excitation en fluorescence des fractions non-humiques.

des rivières Péribonca, Mistassini et Belle-Rivière qui ont le même profil et des intensités de fluorescence comparables (40 à 53 unités), les autres spectres à savoir ceux des rivières Ashuapmushuan et Grande-Décharge , ainsi que l'acide fulvique Laurentien sont beaucoup plus aplatis et ont des intensités de fluorescence moins importantes(22 à 33 unités). Toutefois les sommets de fluorescence pour les fractions non-humiques sont assez localisés et sont légèrement déplacés vers les fréquences plus hautes , soit vers 340 nm au lieu de 350 nm pour les échantillons entiers et 360 pour les fractions humiques. A noter que les teneur en TOC pour les fractions non-humiques des rivières Ashuapmushuan et Grande-Décharge sont inférieures à la limite de détection ($\text{TOC} < 0,15 \text{ ppm}$).

3.7.3 Spectrofluorescence en mode balayage synchronisé

Ce mode de spectroscopie semble être beaucoup plus intéressant que les deux premiers modes précédents. C'est une technique que plusieurs auteurs (Bachelier, 1981 ; Senesiet al. , 1991 ; Miano et al. , 1992 ; Patterson et al. , 1992) ont adopté pour avoir trouvé des résultats plus satisfaisants que ceux recueillis par les modes simples d'émission ou d'excitation . Les spectres obtenus par cette technique permettent de différencier nettement entre la fraction humique et la fraction non-humique. Les spectres de la fraction

humique montrent en général un (1) seul sommet située vers 450 nm et au delà qui correspondrait à la fluorescence de chromophores de masse moléculaire relativement élevée (Senesi et al. , 1991) , alors que ceux de la fraction non-humique exhibent deux (2) ou plusieurs sommets , dont le premier caractéristique des chromophores de petites masses moléculaires se situerait vers des fréquences plus basses , soit vers 380-390 nm.

Les spectres obtenus pour les échantillons entiers , les fractions humique et non-humique, ainsi que pour les deux (2) échantillons de référence qui sont l'acide humique Laurentien et l'acide fulvique Laurentien, sont illustrés dans les figures 48 à 51. Ceux-ci se comparent assez remarquablement à ceux enregistrés par différents auteurs, dont notamment Senesi (1991).

3.7.3.1 Echantillons globaux

Les spectres de fluorescence obtenus par balayage synchronisé pour les échantillons globaux de cinq (5) rivières , Péribonca, Mistassini, Ashuapmushuan, Belle-Rivière et Grande-Décharge, sont illustrés dans la figure 48. A part le spectre de la Grande-Décharge qui ne présente q'un seul sommet de fluorescence, les quatre (4) autres spectres se superposent parfaitement et exhibent tous deux sommets de fluorescence. Le premier

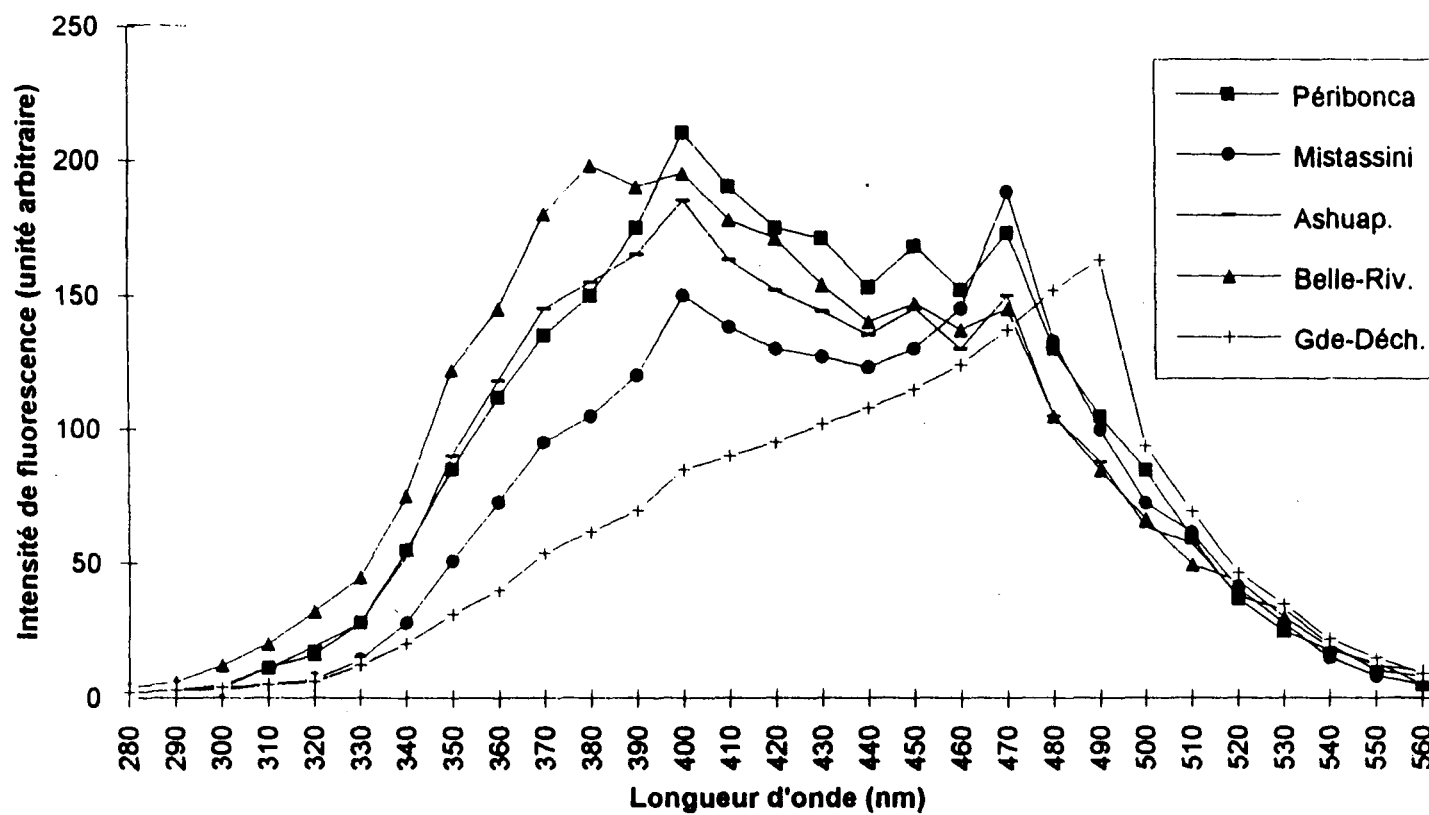


Figure 48. Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des échantillons globaux.

sommet S1 caractéristique des acides fulviques (Miano, 1992) se situe entre 370 nm (Belle-Rivière) et 390 nm (Péribonca), le deuxième sommet S2 commun aux acides humiques et acides fulviques (Miano, 1992) se situe entre 470 nm (quatre (4) échantillons) et 490 nm (Grande-Décharge).

L'intensité de S1 (370 - 390 nm) est assez variable d'un échantillon à l'autre (150 unités pour Mistassini et 215 unités pour Péribonca), par contre celle-ci est plutôt stable pour S2 (470 - 490 nm) avec une fluctuation maximale de 30 unités (155 pour Belle-Rivière et 185 pour Mistassini).

Rappelons que trois de ces cinq échantillons ont donné des fractions non-humiques riches en TOC, alors que celles issues des deux (2) autres (Ashuapmushuan et Grande-Décharge) sont plutôt pauvres en TOC et en TON.

3.7.3.2 Fractions humiques

Les spectres illustrés à la figure 49, et qui représentent la fluorescence à balayage synchronisé des fractions humiques des rivières Péribonca, Ashuapmushuan, Belle-Rivière, Grande-Décharge et Petite-Décharge, ainsi que pour l'acide humique Laurentien, quoi qu'ils présentent quelques différences notables dans la première portion du spectre, montrent une grande ressemblance dans la deuxième partie de celui-ci, plus précisément au niveau

du deuxième sommet commun aux acides humiques et acides fulviques. Ce sommet S2 est situé vers 470 - 490 nm pour ces cinq (5) fractions. Son intensité est assez variable (60 - 100 unités). Le premier sommet S1 (390 - 400 nm) qui n'est apparent que pour la fraction humique de la rivière Petite-Décharge et un peu moins pour les rivières Ashuapmushuan et Grande-Décharge, est en réalité attribuable à la fraction non-humique. On peut expliquer sa présence dans le spectre de cette fraction par une imprécision de manipulation lors du fractionnement (Clf.2.4.). En effet, la faible teneur en COT dans la fraction non-humique de cette rivière ainsi que celle des rivières Ashuapmushuan, Métabetchouan et Grande-Décharge où celle-ci est inférieure à la limite de détection ($\text{TOC} < 0,15 \text{ ppm}$) laisse supposer que la fraction dite humique pour ces rivières peut contenir aussi la fraction non-humique, d'où l'apparition du premier pic dans le spectre de cette fraction.

3.7.3.3 Fractions non-humiques

Les spectres en fluorescence obtenus par balayage synchronisé pour les fractions non-humiques de cinq (5) rivières, Péribonca, Mistassini, Belle-Rivière, Grande-Décharge et Petite-Décharge, ainsi que celui de l'échantillon de référence qui est l'acide fulvique Laurentien, sont illustrés à la figure 50. Les spectres des trois (3) premières rivières citées plus haut ainsi que celui de l'acide fulvique Laurentien se superposent et exhibent les deux sommets

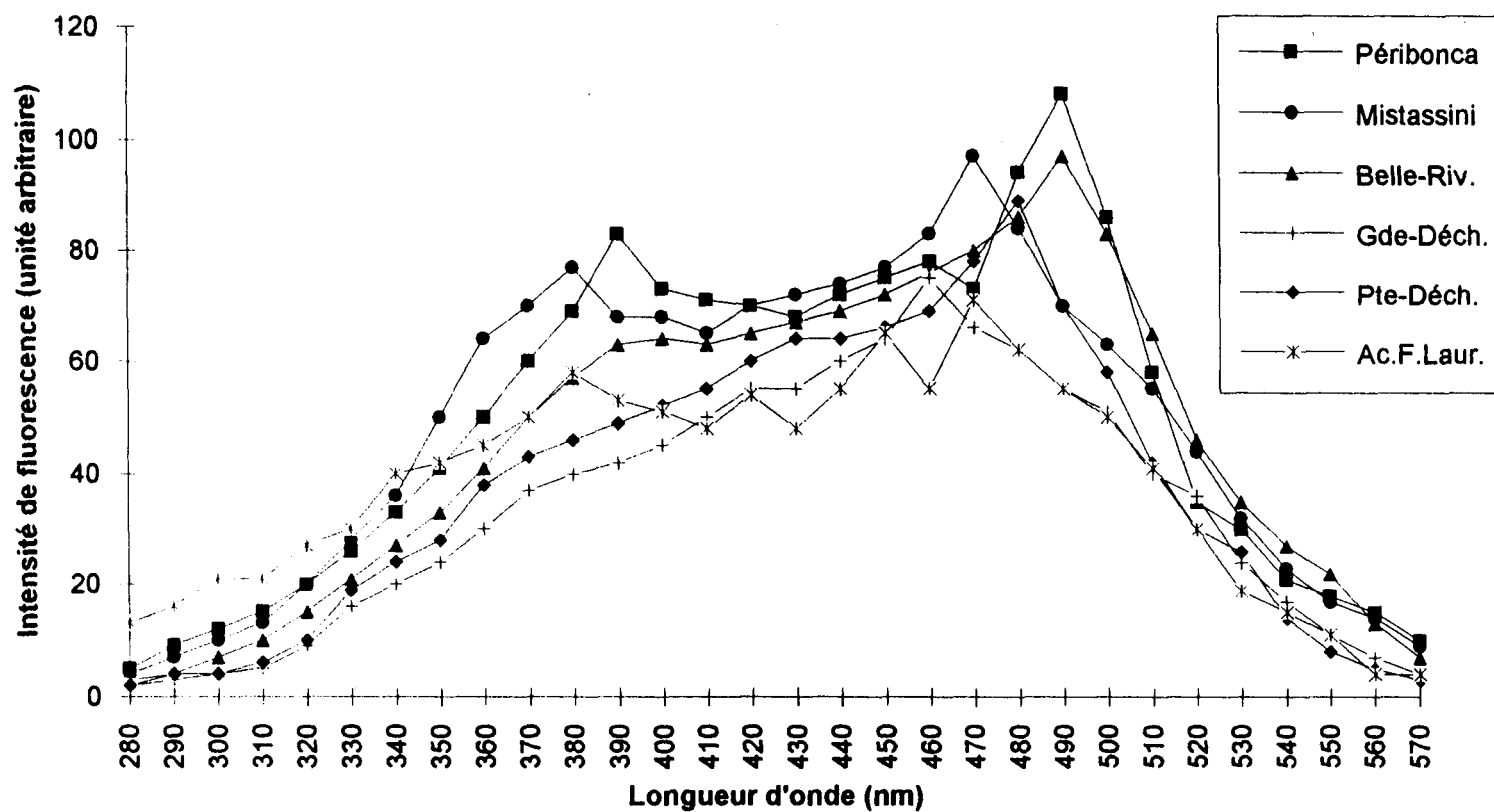


Figure 50. Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des fractions non-humiques.

de fluorescence S1 et S2. Ceux des rivières Grande-Décharge et Petite-Décharge ne présentent que le sommet S2 commun aux acides humiques et acides fulviques. Les fractions non-humiques de ces deux (2) dernières rivières ont des teneurs en TOC sous la limite de détection ($\text{TOC} < 0,15 \text{ ppm}$).

Le sommet S1 qui se situe entre 380 nm (Mistassini et l'acide fulvique Laurentien) et 390 nm (Péribonca) a une intensité de fluorescence qui varie de 58 unités pour l'acide fulvique Laurentien à 82 unité pour Péribonca, alors que le sommet S2 qui se situe entre 460 nm (Grande-Décharge) et 480 nm (Belle-Rivière) a une intensité de fluorescence qui varie de 75 unités (Grande-Décharge et l'acide fulvique Laurentien) à 115 unités (Péribonca) .

3.7.4 Spectrofluorescence après l'irradiation

La spectrofluorescence à ce niveau a été utilisée dans ce travail comme outil pour souligner l'effet de l'irradiation ultra-violet sur les substances humiques en milieu aquatique. Ainsi les échantillons entiers , fractions humique et non-humique ont fait l'objet d'enregistrement de spectres en fluorescence, après exposition aux UV d'une durée de 24 h et plus (Clf. 2.5.9).

Les spectres obtenus en mode balayage synchronisé après l'irradiation, dont quelques-uns sont illustrés dans les figures 51 à 56 montrent tous une

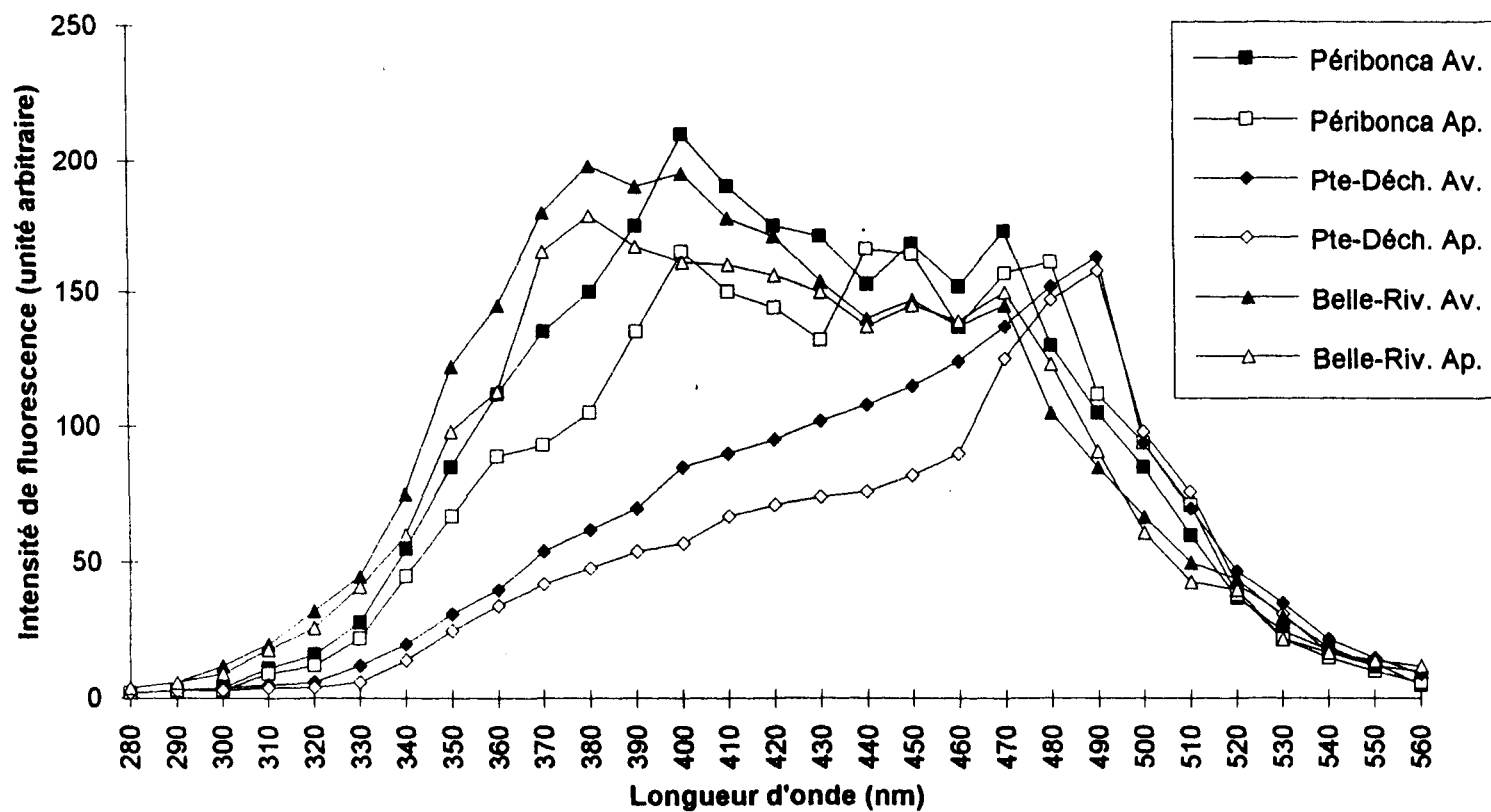


Figure 51. Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des échantillons globaux avant et après l'exposition aux radiations.

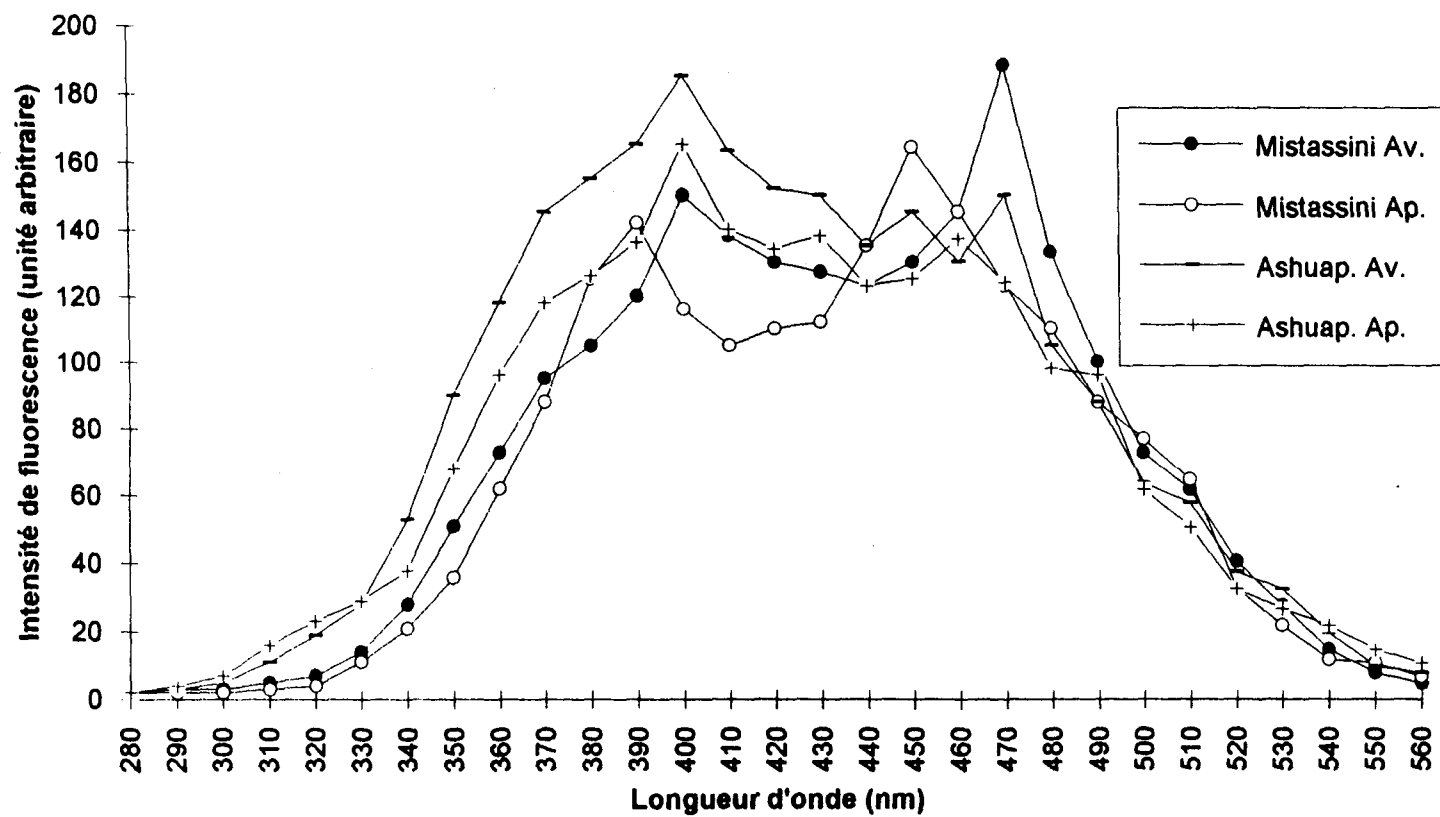


Figure 52. Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des échantillons globaux avant et après l'exposition aux radiations.

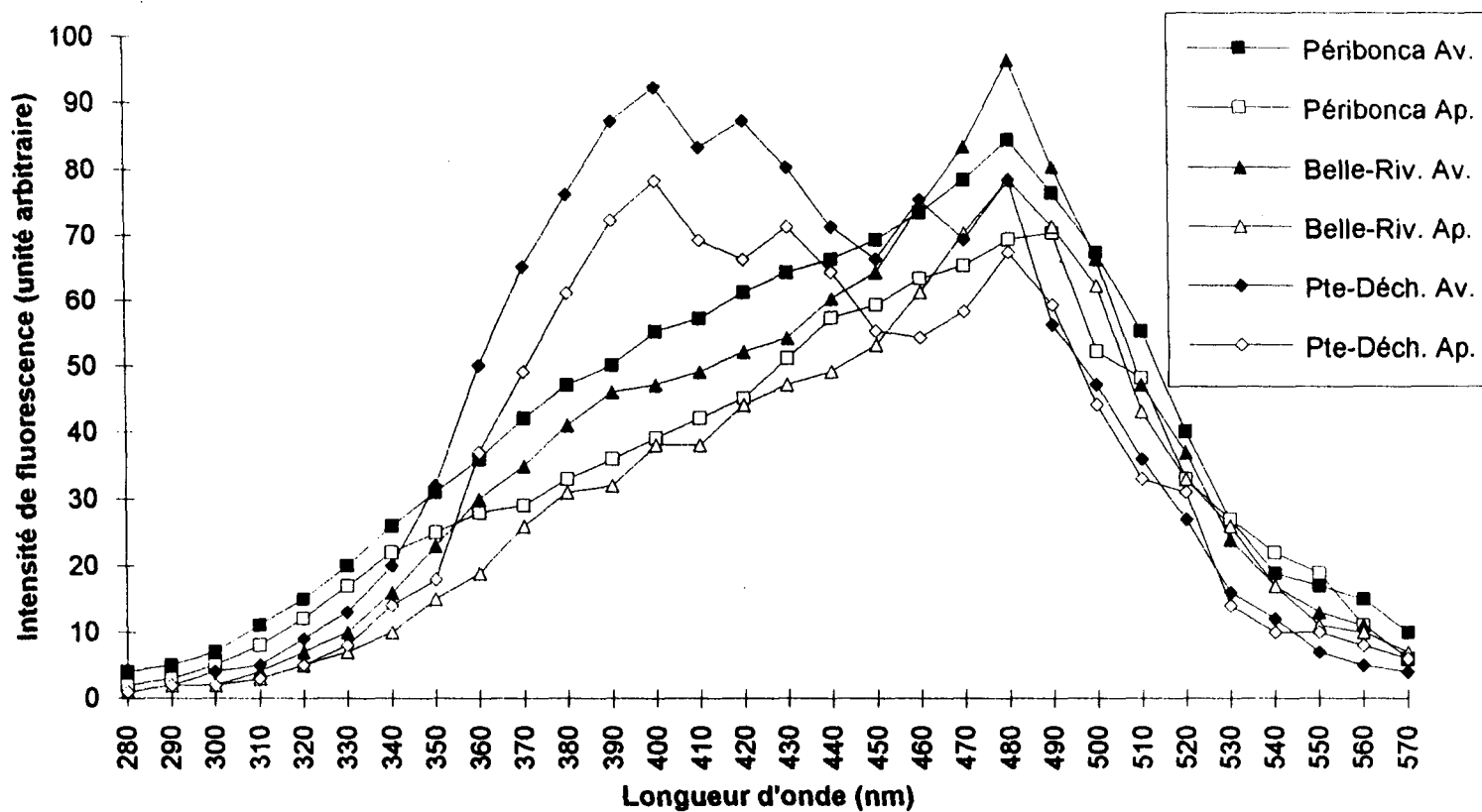


Figure 53. Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des fractions humiques avant et après l'exposition aux radiations.

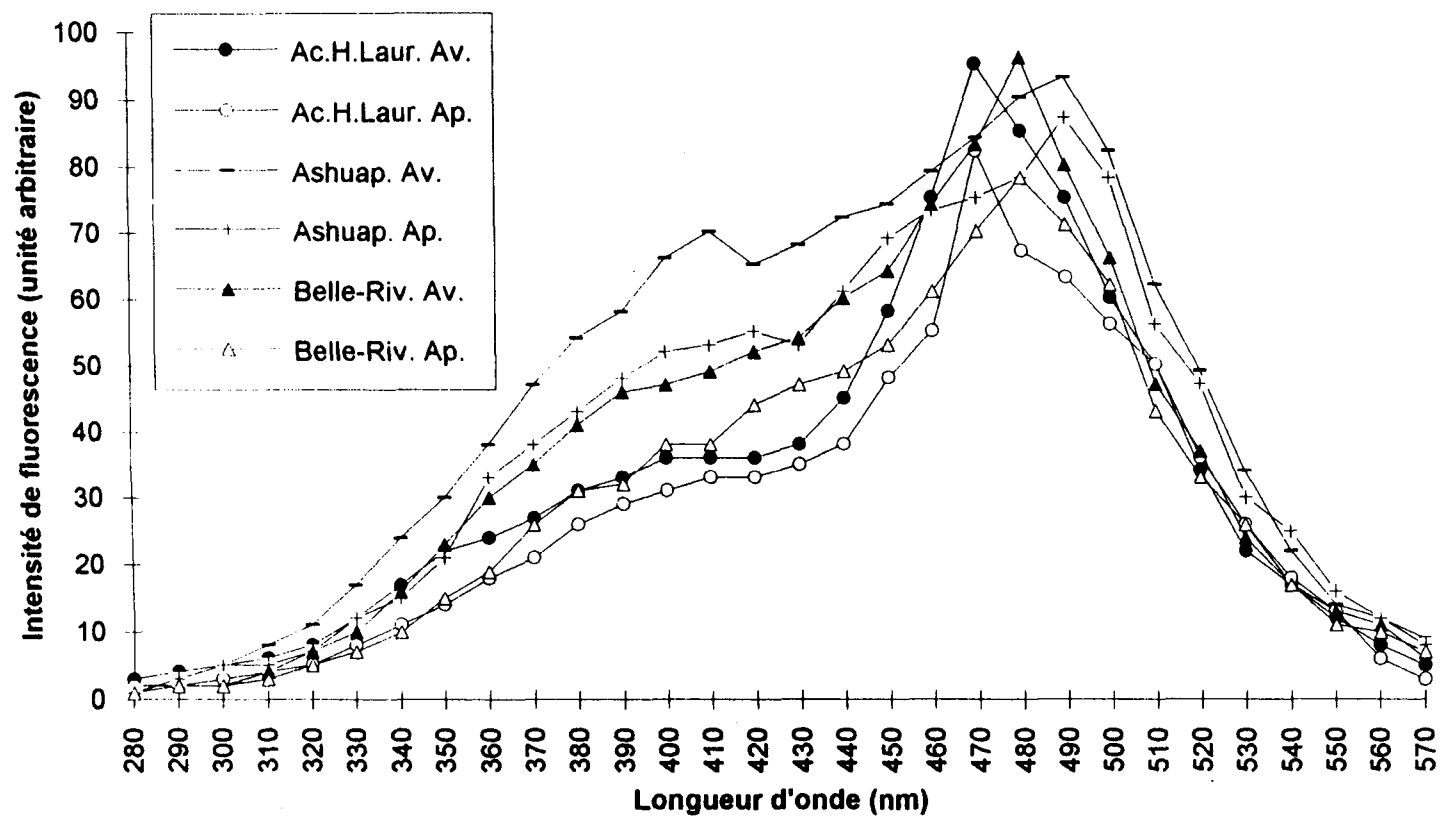


Figure 54. Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des fractions humiques avant et après l'exposition aux radiations.

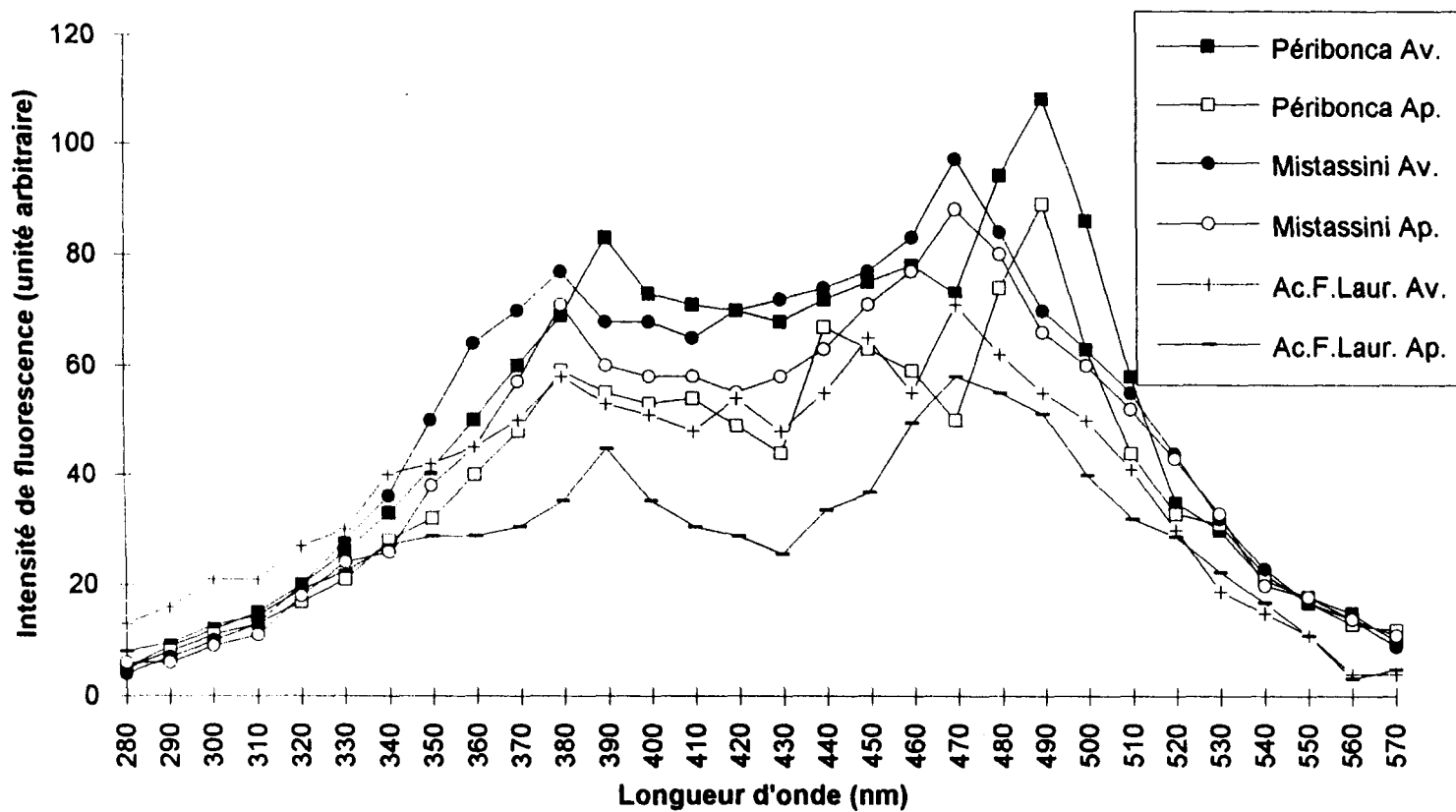


Figure 55. Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des fractions non-humiques avant et après l'exposition aux radiations.



Figure 56. Spectres de fluorescence par balayage synchronisé des échantillons de référence avant et après l'exposition aux radiations.

nette diminution de la fluorescence après exposition aux radiations. Ceci est en parfait accord avec les observations antécédentes faites par d'autres auteurs , notamment Chen et Bada (1992). Cependant cette diminution de fluorescence après irradiation n'a pas été très ressentie au niveau du deuxième sommet S2 commun aux acides humiques et acides fulviques, situé aux alentours de 470 - 490 nm comme le montre la figure 51 . L'effet de la photodégradation s'est fait plus sentir au niveau du premier sommet S1 caractéristique des acides fulviques qui est situé vers 380 - 390 nm, où la diminution de l'intensité de fluorescenc est plus apparente. Le profil des spectres après l'irradiation ne semble pas être affecté, même si la position des sommets de fluorescence est un peu déplacée vers des fréquences plus basses.

On conclut que le pouvoir fluorescent de la fraction non-humique constituée principalement d'acides fulviques , est très affecté par l'effet de la photodégradation . Cette fraction étant constituée d'entités de faible masses moléculaires , celles-ci peuvent facilement perdre partiellement ou totalement leurs groupements fluorophores suite aux photolyses provoquées par l'irradiation. La fraction humique qui est plutôt constituée d'entités à masses moléculaires plus élevées qui peuvent se dégrader et se réarranger sans que les fluorophores ne soient trop altérés.

CHAPITRE IV

DISCUSSION

4.1 Données physico-chimiques

Les données physico-chimiques recueillies lors de l'échantillonnage ne présentent pas de grandes variations et restent dans les limites déjà observées par divers auteurs , que ce soit pour les mêmes rivières (Levert, 1990 ; Simard, 1992) , ou pour des cours d'eau semblables ailleurs dans le monde (Webert , 1978 ; Sigg , 1992). Cependant , ces données ont été prises de façon ponctuelle dans le temps et dans l'espace (un (1) seul prélèvement par rivière), elles ne peuvent donc pas constituer le critère principal de comparaison entre ces sept rivières . Mais néanmoins , les différences qu'elles ont tendance à dégager sont interprétables et peuvent être imputées aux conditions géomorphologiques des zones de drainage et aux activités humaines que supportent ces bassins hydrographiques.

En examinant ces données physico-chimiques , nous ne trouvons pas de règle générale ou de conclusion apparente pour classer ces rivières dans un ordre donné . Cependant certaines tendances déduites de ces valeurs nous incitent à répartir ces sept (7) rivières en trois catégories distinctes relativement à l'importance des grandeurs de certains paramètres , ainsi qu'aux situations hydrographique et d'exploitation industrielle.

Dans une première catégorie nous trouvons les deux rivières dont les eaux présentent des grandeurs physico-chimiques à la fois très différentes l'une de l'autre et extrêmes par rapport aux autres. Ces deux rivières sont la Péribonca et la Belle-Rivière. De plus celles-ci drainent des bassins hydrographiques différents (Clf. 2.2) et supportent des activités humaines différentes.

Ainsi la Péribonca a les plus basses valeurs de température ($11,5^{\circ}\text{C}$), de conductivité ($17,1\ \mu\text{S}$) et de potentiel électronique ($207\ \text{mV}$), alors qu'elle possède la plus haute teneur en oxygène dissous ($9,8\ \text{mg/L}$) et la plus grande absorbance à $280\ \text{nm}$ ($0,24$). Aussi, cette rivière a le deuxième pH le moins acide ($5,9$). A son opposé, la Belle-Rivière a les plus hautes valeurs de température (18°C) et de conductivité ($145\ \mu\text{S}$), la plus faible teneur en oxygène dissous ($8,9\ \text{mg/L}$) et la plus basse absorbance à $280\ \text{nm}$ ($0,18$). Cette rivière possède aussi le pH le moins acide ($6,2$) et le deuxième plus haut potentiel électronique ($239\ \text{mV}$). Les teneurs en oxygène dissous peuvent être reliées aux températures enregistrées, en accord avec les lois thermodynamiques appliquées aux solutions aqueuses, sont inversement proportionnelles.

Les situations géohydrographiques de ces deux rivières peuvent servir de justification à ces différences, à celles-ci s'ajoutent les activités humaines

que supportent ces deux cours d'eau. D'un côté la rivière Péribonca est très utilisée pour des fins de flottage de bois et ce depuis longtemps (clf. 1.6) alors que la Belle-Rivière draine d'importantes zones agricoles.

La deuxième catégorie ainsi déduite comprendrait les rivières Mistassini, Ashuapmushuan et Métabetchouane . Ces trois rivières, quoique présentant de légères différences entre elles, ne semblent pas constituer des extrêmes par rapport à l'ensemble. En effet, les valeurs des données recueillies pour ces rivières , à l'exception du potentiel électronique pour lequel la rivière Métabetchouane a la plus haute valeur (258 mV), sont en générales moyennes relativement à l'ensemble. De plus , ces trois rivières ont un même pH (5,7) et sensiblement la même teneur en oxygène dissout (de 9,0 mg/L à 9,6 mg/L). Elles ont une conductivité dans la moyenne (de 18,1 μ S à 32,0 μ S). Ces trois rivières ont aussi la particularité de ne pas être sujettes à de grandes perturbations inhérentes à l'exploitation industrielle ou du moins depuis quelques années (clf. 2.2).

La troisième et dernière catégorie réunit les deux rivières situées en aval du lac St-Jean , qui sont les rivières Grande-Décharge et Petite-Décharge. Il est donc légitime de vouloir lier les particularités apparaissant dans leurs données physico-chimiques à leur situation hydrographique. Ces deux rivières ont sensiblement les mêmes paramètres. Ainsi , on leur trouve le même pH

(5,7), les plus faibles teneurs en oxygène dissous (8,8 mg/L et 8,3 mg/L) et des valeurs moyennes de température (14,3 et 14,1 ° C) , de potentiel électronique (232 mV et 230 mV) et d'absorbance à 280 nm (0,20 et 0,21) . Cependant une importante différence entre ces deux rivières est notée pour la conductivité 131 µS pour la Petite-Décharge contre 26 µS seulement pour la Grande-Décharge. Il est à noter que la rivière Petite-Décharge est très utilisée pour des fins de flottage de bois. La faible teneur en oxygène dissous observée dans les eaux de ces deux rivières peut être due au temps de résidence de ces eaux dans le lac St-Jean, où les matières organiques dissoutes et en suspension ainsi que les organismes vivants (biota) ont pu puiser une partie de l'oxygène disponible .

Finalement les grandeurs moyennes observées pour les autres paramètres de ces deux rivières décrivent bien leur réalité d'être un mélange des eaux des cinq rivières précédentes ainsi que d'autres petits affluents , ceci sans considérer l'effet de stagnation des eaux , occasionné lors de leur courte résidence (environ trois (3) mois dans le lac St-Jean).

4.2 Résultats d'analyses préliminaires

Tout ce qui s'est dit à propos des données physico-chimiques , reste valable pour les résultats d'analyses préliminaires. Celle-ci font ressortir certaines ressemblances entre des rivières qui sont déjà regroupées en trois catégories , comme elles permettent de dégager aussi certaines différences légères et considérables entre les rivières d'une même catégorie. Les rivières Péribonca et Belle-Rivière s'écartent encore de l'ensemble pour les paramètres mesurés . Quelques exceptions sont aussi notées pour d'autres paramètres au sein de certaines rivières , Ashuapmushuan particulièrement.

4.2.1 Carbone organique total (TOC)

Un écart assez important est observé pour les teneurs en TOC, que ce soit pour les échantillons entiers, fractions humique ou non-humique . Cette variation ne fait que souligner les grandes différences existantes entre ces cours d'eau . Ces différences résident à la fois dans leurs origines ainsi que dans le bassin hydrographique qu'ils drainent. Les teneurs les plus élevées sont observées dans les eaux de la rivière Péribonca (9,9 ppm) et celles de la rivière Petite-Décharge (9,6 ppm) . Or , ces deux cours d'eau sont bien sujets au flottage du bois et ce depuis longtemps (cf. 2.2) , nous pouvons donc à

priori relier cette abondance de TOC à cette activité , et se permettre d'en déduire que les matières solides qui sont perdues par percolation , sont ensuite dissoutes en partie à court et à long terme dans ces eaux , et finissent donc par entrer dans le bilan du carbone dosé.

Pour les fractions humiques et non-humiques , même si on n'a pas tenu compte du facteur de concentration lors du fractionnement , ce qui ne permet donc pas de relier la teneur en TOC des échantillons entiers à celle des fractions humiques et non-humiques les particularités observées pour les échantillons entiers au sein de chaque catégorie se retrouvent à un autre ordre d'importance , surtout dans les fractions humiques. Ainsi les rivières situées en aval du lac St-Jean ont les fractions humiques les plus riches en TOC (79 ppm pour Grande-Décharge et 85 ppm pour Petite-Décharge) ceci est peut-être dû au temps de résidence des eaux dans le lac qui a pour effet d'augmenter la solubilisation des matières organiques qui étaient en suspension en amont de celui-ci.

Pour la fraction non-humique, nous considérons les teneurs en TOC des différentes rivières, pour lesquelles quatre rivières ont des teneurs en TOC inférieures à la limite de détection, qui est pourtant basse (0,15 ppm), alors que pour les trois (3) autres , même si les teneurs sont bien détectables, elles restent quand même très faibles par rapport à celles des fractions humiques

et des échantillons globaux. Nous sommes vite portés à remettre en cause la méthode de fractionnement et dire que ce mode d'opération sur résine (XAD-8 à pH = 2 (clf. 2.4)) adsorbe la majeure partie ou la totalité même de la matière organique dissoute, ne serait pas à priori une fausse hypothèse. Sauf que, d'une part les données de l'analyse de l'azote organique total (TON), (voir plus bas) viennent contredire cette supposition. D'autre part, si l'on considère juste les cours d'eau dont les fractions non-humiques ont une teneur en COT supérieure à la limite de détection Permise (Appareillage et méthode de mesure utilisées), à savoir les rivières # 1, # 2 et # 5, nous douterions moins de l'efficacité du fractionnement.

Prenons les rapports suivants :

$$R1 = [\text{TOC (échant. global)}] / [\text{TOC (fract. humique)}]$$

et

$$R2 = [\text{TOC (fract. humique)}] / [\text{TOC (fract. non-humique)}]$$

Ces deux (2) rapports R1 et R2 sont sensiblement différents pour les trois rivières Péribonca, Mistassini et Belle-Rivière (Tableau 15). Ce qui laisserait supposer que la répartition du carbone organique total entre les fractions humique et non-humique ne dépend pas seulement du mode de fractionnement, mais aussi de la concentration initiale en TOC de l'échantillon entier. C'est à dire que cette répartition est en rapport plutôt avec l'origine de l'eau en question.

Rivière	R1	R2
Péribonca	0,16	43
Mistassini	0,13	46
Ashuapmushuan	0,1	---
Métabetchouane	0,12	---
Belle-Rivière	0,78	62
Grande-Décharge	0,09	---
Petite-Décharge	0,11	---

Tableau 15. Rapport R1 : $(\text{TOC}_{\text{écht.glob.}} / \text{TOC}_{\text{fract.hum.}})$

Ainsi , la rivière Péribonca a le plus haut rapport R1 (0,15) et le plus bas rapport R2 (43) , alors que la rivière Ashuapmushuan a le plus bas rapport R1 (0,08) et le plus haut rapport R2 (62).

Il est de penser que le flottage de bois a peut-être une influence sur la répartition du carbone entre l'échantillon global et les fractions humique et non-humique ou tout simplement, que notre cheminement analytique n'est pas en mesure d'établir une telle différence.

4.2.2 Tannins et lignine

Les concentrations en tannins et lignine trouvées sont sensiblement voisines et correspondent bien aux valeurs déjà trouvées pour le même bassin hydrographique (Simard, 1992). La répartition de ces valeurs respecte aussi la classification déjà établie à partir des données physico-chimiques et des résultats d'analyses préliminaires pour le TOC. la Belle-Rivière a la plus faible concentration 5,3 mg/L. Les rivières situées en aval du lac St-Jean ont les plus fortes concentrations (7,5 mg/L pour Grande-Décharge et 7,6 mg/L pour Petite-Décharge). Les rivières dites semblables (Mistassini , Ashuapmushuan et Métabetchouane) renferment des teneurs moyennes de 6,0 à 6,6 mg/L. La rivière Péribonca possède la plus forte concentration parmi les rivières situées en amont du lac avec 6,8 mg/L. Nous pouvons penser qu'il y a une apparente

liaison entre le flottage du bois et la concentration en tannins et lignine . Ceci est d'autant plus justifié lorsqu'on se rappelle (Clf. 1.5) que la dégradation du bois est la principale source de ces composés. La valeur élevée mesurée dans les eaux de la Grande-Décharge peut s'expliquer en tenant compte de deux faits. D'abord , cette dernière contient entre autres les eaux de rivières subissant le flottage de bois (Péribonca notamment). Ensuite , la résidence des eaux dans le lac a peut-être pour effet de laisser le temps à une partie de la matière organique qui était en suspension en amont de se solubiliser. Pour la Péribonca , cette même matière faisait toujours partie des particules en suspension et a été éliminée lors du la filtration.

4.2.3 Matière organique dissoute (DOM)

Les valeurs trouvées restent sensiblement voisines pour six des sept rivières . Pour Belle-Rivière , la valeur de 97,4 mg/L est très élevée et souligne le caractère extrême déjà attribué à cette rivière. Curieusement comme l'a déjà observé Simard (1992) , la Péribonca a la plus faible valeur du DOM, et a pourtant la plus haute concentration en TOC (9,9 ppm). Cette rivière est pourtant très utilisée pour des fins de flottage de bois depuis longtemps (clf. 2.2). Nous remarquons aussi une certaine proportionnalité entre le DOM et la conductivité , la Petite-Décharge mise à part. A noter que ces prélèvements sont ponctuels dans le temps et dans l'espace , et ne peuvent donc pas être

considérés comme une caractérisation des rivières en question. De plus , rien n'empêche la présence de composés non-organiques dans ces résidus , appelés dans les circonstances : matière organique dissoute. Ce qui nous amène à dire que la grande valeur du DOM observée dans l'échantillon global de la Belle-Rivière peut toujours s'expliquer par la présence de produits dérivés d'engrais , puisque cette rivière draine plusieurs terres agricoles (clf. 2.2). Il est donc très possible que des produits comme des sels minéraux ou même des métaux lourds soient emprisonnés dans Ces substrats, et forment une bonne partie du DOM mesuré. D'ailleurs , la valeur très élevée de la conductivité (0,145 mS) de l'eau de cette rivière , est en parfait accord avec cette supposition. La température élevée de cette rivière ayant pour effet d'augmenter la solubilisation peut être également un facteur non-négligeable.

Nous n'avons malheureusement pas pu établir une relation directe entre le D.O.M et le T.O.C , ceci en dépit de la précision des mesures de ces deux (2) paramètres. D'une part pour la mesure du T.O.C., l'appareil a été testé par des échantillons standards qui ont servi à l'étalonnage . D'autre part , la quantité de matière organique dissoute récupérée , reste similaire les six (6) cours d'eau , dont quelques-uns ont déjà fait l'objet de telles mesures , qui ont donné sensiblement les mêmes valeurs Simard, (1992).

4.2.4 Azote organique total (T.O.N.)

Les teneurs en azote mesurées sur les échantillons globaux , fractions humique et non-humique, quoiqu'elles soient assez variées , restent sensiblement voisines entre certaines rivières , notamment dans les catégories pré-établies. La rivière Péribonca a la plus basse teneur (131 ppb) parmi les rivières situées en amont du lac. La Belle-Rivière a la plus haute teneur (184 ppb) sur l'ensemble des sept rivières. Les rivières situées en aval du lac ont les teneurs les plus faibles (83 ppb pour Grande-Décharge et 100 ppb pour Petite-Décharge). Les rivières dites semblables ont encore, comme pour les autres paramètres , des teneurs moyennes sur l'ensemble (132 pour Mistassini et 125 pour Ashuapmushuan) , avec cette fois un écart considérable pour la Métabetchouane (173 ppb). La valeur élevée du TON observée dans les eaux de la Belle-Rivière est probablement un indice de la présence de produits d'engrais qui y sont amenés par le lessivage des terres. Les faibles valeurs constatées pour les rivières situées en aval du lac par rapport à celles situées en amont sont probablement dues aux transformations chimiques et peut-être bactériochimiques subites par les substances humiques et les matières organiques en général , lors du séjour des eaux dans le lac.

Pour les fractions humiques, les teneurs en TON sont très variées , mais ne semblent pas bouleverser la classification déjà établie. La Belle-Rivière

possède la plus haute teneur parmi les rivières situées en amont du lac (1945 ppb). Les rivières situées en aval du lac ont des teneurs largement plus hautes que le reste de l'ensemble (2736 pour Grande-Décharge et 4419 pour Petite-Décharge).

Pour les fractions non-humiques les valeurs mesurées sont plutôt voisines. Les variations observées ne font que ressortir les différences déjà mentionnées et appuient encore notre classification en trois catégories. Ainsi, la Belle-Rivière a la plus haute teneur en TON (330 ppb). Les teneurs en TON des deux rivières situées en aval du lac, sont nettement plus faibles que le reste (200 ppb pour Grande-Décharge et 206 ppb pour Petite-Décharge), alors que pour ces mêmes rivières nous avons constaté l'inverse pour les fractions humiques. Ce renversement de situation serait-il dû au mode de fractionnement, ou bien à un phénomène lié à la résidence des eaux dans le lac ?

Il faut souligner que les mesures du TON par la méthode de Kjeldahl sont peu précises. Cette méthode de mesure est un ensemble de manipulations qui demandent beaucoup de transferts de volumes quantitatifs, ce qui induit des erreurs de manipulation. L'électrode spécifique à l'ammoniaque est peu stable et peu précise également : des temps de 10 à 15 minutes sont parfois

nécessaires avant d'avoir un potentiel stable . De plus les coefficients de régression linéaire au carré des courbes étalons ne dépassent pas 0,981 , ce qui fait que l'erreur initiale de l'étalonnage se propage aux résultats selon leur concentration. Ceci peut servir de justification quant aux grandes variations.

4.2.5 Rapport C / N : [(TOC) / (TON)]

Nous remarquons que ces rapport sont nettement plus élevés dans les échantillons globaux que dans les fractions humiques , qui à leur tour ont des rapports plus élevés que ceux des fraction non-humiques.

Pour les échantillons globaux ces rapports sont de l'ordre de 60:1 , alors qu'ils sont de l'ordre de 32:1 pour les fractions humiques . Ces rapports qui que assez élevés, sont de l'ordre des valeurs déjà mesurées par Wetzel (1986) ($45 \leq C / N \leq 50$, pour des substances humiques d'origine terrestre). Ceci laisse supposer que les substances humiques des échantillons entiers et de leurs fractions humiques , sont en grande partie d'origine terrestres.

Pour les fractions non-humiques les rapport C / N sont de l'ordre (4:1) et sont donc assez faibles par rapport à ceux cités plus haut. Ceci laisse supposer que la fraction non-humique est constituée principalement de petites molécules aliphatiques très azotées et faible en carbone organique.

4-3 Spectroscopie en ultraviolet-visible

En règle générale et d'après plusieurs auteurs (Summers , 1987 ; Frimmel, 1987 ; MacCarthy ,1985) , cette technique simple ne peut donner des résultats très précis quand elle est appliquée pour des composés assez complexes comme le cas des substances humiques . Cependant , l'utilisation de la spectroscopie ultraviolet-visible en parallèle avec d'autres mesures , ou chercher à établir des corrélations avec différents paramètres prédéterminés par d'autres outils expérimentaux , a souvent été d'une grande utilité (Summers,1987).

L'utilisation de la spectroscopie UV-Vis comme indicateur auxiliaire a été très utile et déterminante dans notre investigation . D'une part , nous l'avons utilisé comme moyen pour vérifier la ressemblance ou la diversité existante chez les sept (7) rivières étudiées , qui se dégage de leurs spectres couvrant la bande 680 nm - 200 nm . Ceux-ci , tout en se ressemblant en général , se différentient aussi légèrement au niveau de l'intensité d'absorbance. D'autre part , cette technique nous a servi pour vérifier l'effet de l'irradiation UV sur les propriétés optiques des substances humiques en solution aqueuse. Finalement , la spectroscopie UV-Vis nous a permis de trouver une relation entre l'absorbance et la teneur en carbone organique total (TOC).

L'absorbance à 280 nm a été prise comme référence pour vérifier l'effet de la photodégradation sur les propriétés optiques des substances humiques. D'autres auteurs (Kouassi, 1992 ; Zika, 1984) l'utilisent à ces fins, car certains composés organiques (peptidiques) ont une absorbance maximale au voisinage de cette longueur d'onde et l'effet de l'irradiation y est donc optimal.

Les mesures directes à cette longueur d'onde sur les échantillons entiers donnent des résultats qui respectent la classification préétablie par catégorie. Les principaux aspects se résument à ce qui suit : les rivières Péribonca et Belle-Rivière ont la plus forte et la plus faible absorbance (respectivement 0,24 et 0,18). Ceci souligne et confirme encore une fois leur caractère extrême, relativement à l'ensemble des rivières étudiées. Les cinq autres échantillons ont des absorbances comparables (0,20 à 0,22).

Stewart (1980) a pu corréler l'absorbance dans le spectre Uv-Vis à la teneur en carbone organique dissous (DOC) ainsi qu'à la matière organique dissoute (DOM) en général . Plus récemment , Summers et al. (1987) ont choisi l'absorbance à 254 nm comme référence et a pu la corréler fort intéressement avec la teneur en carbone organique dissous (DOC). Par analogie nous avons constaté une certaine relation entre la teneur en carbone organique total (TOC)

et l'absorbance à la longueur d'onde de 254 nm , aussi bien pour les échantillons entiers que pour les fractions humiques. Ce fait constitue l'un des aspects quantitatifs de notre approche expérimentale.

Le rapport (E4 / E6) des absorbances à 465 nm et à 665 nm est souvent utilisé dans la spectroscopie UV-Vis pour caractériser tailles et poids des macromolécules . Ainsi Summers et al. (1987) ont constaté une certaine linéarité entre ce rapport et le poids moléculaire de certaines matières organiques. Egalement il a été observé aussi que les acides humiques avaient des rapports E4/E6 plus élevés que ceux des acides fulviques. Nous avons alors utilisé cette constatation comme principe pour interpréter les résultats du fractionnement sur résine .

Chez les deux rivières dont les échantillons entiers ont les rapport E4 / E6 les plus faibles, soit la Péribonca (5,0) et la Belle-Rivière (4,9), nous avons mesuré les plus fortes teneurs en carbone organique total (TOC) et en azote organique total (TON) dans leurs fractions non-humiques (respectivement : 1,5 ppm et 277 ppb , 1,2 ppm et 330 ppb). Ceci revient à dire que c'est l'abondance d'une fraction au détriment de l'autre (humique , non-humique) présentes toutes les deux dans l'échantillon entier qui est responsable de la majeure partie du rapport E4 / E6. Donc les échantillons entiers qui ont ce rapport élevé doivent, conformément au principe tiré de l'observation de

Summers et Al.(1987), être plus riches en fraction humique et vice versa pour la fraction non-humique. C'est d'ailleurs ce qui a été constaté après fractionnement en général , aussi bien pour les échantillons dont les rapports E4/E6 sont bas et qui ont donné des fraction non-humiques riches en TOC et en TON (Péribonca, Belle-Rivière), et des fractions humiques pauvres à la fois en TOC et en TON tel que: Péribonca (64 ppm et 1628 ppb) et Métabetchouane (45 ppm et 1557 ppb), que pour ceux qui ont les rapports E4 / E6 plus élevés et qui ont donné des fractions humiques riches en TOC et TON tel que : Petite-Décharge (85 ppm et 4419 ppb) , Grande-Décharge (79 ppm et 2736 ppb) et Ashuapmushuan (75 ppm et 1833 ppb) , et des fractions non-humiques pauvres en carbone organique total (TOC < 0,15 ppm) et en TON (200 ppb pour Grande-Décharge et 207 ppb pour Petite-Décharge).

4.4 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge s'est avérée un outil très intéressant dans l'étude des composés organiques complexes. Dans le cas des substances humiques , elle a servi à l'amélioration et à l'évolution des connaissances , en repérant des bandes d'absorbance , donc des groupements fonctionnels caractéristiques de ces substances (Stevenson, 1970 ; MacCatrthy et Rio , 1985). Cependant , les spectres fournis par différentes techniques dans le

domaine infrarouge sont souvent difficiles à interpréter , d'abord par la grande ressemblance existant entre des substances humiques provenant de différents milieux . Ensuite , par ce que les spectres infrarouge sont très peu ou pas quantifiables (Niemeyer , 1992). L'enregistrement des spectres infrarouge par ATR est une technique relativement récente pour sa simplicité et est de plus en plus utilisée dans l'étude des matières humiques , surtout celles d'origine aquatique (Niemeyer 1992 ; Lynch 1992 ; Patterson 1992).

Les spectres que nous avons obtenus par cette méthode sont d'une grande précision surtout au niveau de la localisation des pics d'absorbance. Les bandes repérées ainsi que la position de quatres pics principaux caractéristiques des substances humiques correspondent tout à fait aux résultats de plusieurs auteurs (Stevenson et Gosh, 1970 ; Frund et al., 1989 ; Piccolo , 1989 ; Niemeyer et al., 1992). Toutefois , une légère différence subsiste au niveau de la position du deuxième pic d'absorbance pour les fractions humiques , qui se trouve localisé dans nos spectres aux alentours de 1610 cm^{-1} , celui-ci étant en général situé vers des fréquences plus hautes, soit aux alentours de 1720 cm^{-1} . Or , ce décalage est inhérent au pH de la désorption lors du fractionnement. En effet , MacCarthey et Peterson, 1979 ont constaté que la position de ce pic dépend directement de la valeur du pH de l'élution , et qu'il est plus décalé vers des fréquences basses pour des pH plus élevés. Il peut même partiellement ou totalement disparaître pour des pH

supérieurs à 11 . Ceci corrobore parfaitement notre résultat, sachant que lors du fractionnement nous avons opéré à $\text{pH} = 13$ pour éluer la fraction humique.

Pour ce qui est de la comparaison entre les différentes rivières échantillonnées , les spectres obtenus démontrent une fois de plus leur grande ressemblance et font ressortir aussi les petites différences déjà ressenties dans les autres mesures qui ont servi à l'établissement de la classification en trois catégories. Cette répartition reste très valable en général et est surtout en rapport avec le caractère extrême déjà dégagé pour les eaux des rivières Péribonca et Belle-Rivière. Elle s'applique légèrement aussi aux rivières dites semblables et appuie leur position intermédiaire.

Le caractère extrême des rivières Péribonca et Belle-Rivière apparaît à plusieurs niveaux et est surtout présent à chacun des quatre (4) pics principaux.

Pour le premier pic qui semble être lié à la quantité de matière organique dissoute (DOM) pour les échantillons entiers ces deux rivières ont respectivement la plus haute fréquence et la plus faible intensité d'absorbance (3395 cm^{-1} , 0,08 unités) , la plus basse fréquence et la plus forte intensité (3355 cm^{-1} , 0,29 unités). Pour les rivières dites semblables (Mistassini , Ashaupmushuan et Métabetchouane), ce pic étant situé au milieu de la zone

(3358 cm^{-1} - 3371 cm^{-1}) à une intensité relativement moyenne (0,14 - 0,18 unités). Cela confirme donc à la fois les caractères extrême et intermédiaire déjà constatés pour l'ensemble des rivières.

Au niveau du deuxième pic principal , quoique celui-ci est relativement bien précis avec 17 cm^{-1} de décalage maximal , il permet quand même de souligner la différence existante entre les rivières Péribonca pour laquelle ce pic est situé à la plus basse fréquence 1582 cm^{-1} et Belle-Rivière qui a la plus haute fréquence 1599 cm^{-1} dans l'ensemble.

Le troisième pic principal tout comme le premier, montre une intensité qui semble légèrement évoluer dans le même sens que la teneur en DOM pour cinq des sept échantillons . Ce pic se situe à 1400 cm^{-1} pour les deux rivières Péribonca et Belles-Rivière , lesquelles ont les teneurs extrêmes en DOM (31 et 97,4 mg/L) et présentent la plus faible et la plus forte intensité , respectivement 0,05 et 0,36 unité.

Les intensités aux pics Pk1 , Pk2 et Pk3 sont relativement élevées pour Belle-Rivière pour laquelle on a enregistré aussi le plus grand écart d'intensité entre les quatre pics , soit une différence de 0,27 unités. La forte absorbance au niveau des trois premiers pics est probablement due à la forte teneur en DOM recueillie , puisque deux de ces trois pics semblent être liés à ce dernier

paramètre. Pour le $Pk1$ ($3355 - 3395 \text{ cm}^{-1}$), la forte intensité enregistrée pour l'échantillon global de cette rivière peut être due à la contribution des groupements N-H des produits azotés provenant d'engrais et soupçonnés d'être fortement présents dans ces eaux. Pour la rivière Péribonca, on observe le plus petit écart d'intensité entre les quatre pics principaux, soit 0,05 unité, la plus forte intensité enregistrée est celle du quatrième pic principal. Ce pic ($1080 - 1090 \text{ cm}^{-1}$) étant en général très intense pour des produits provenant du bois (Niemeyer, 1992), il correspond d'ailleurs aux déformations des liaisons C-O et C-H dans des structures ressemblant aux chaînes de polysaccharides présentes dans les composés tels que la cellulose et l'hémicellulose. Ceci nous permet de supposer que cette forte absorbance est due à la présence d'une quantité considérable de tels composés, entre autres les tannins pour lesquels cette rivière a la troisième teneur malgré la plus faible teneur en TOC, sans oublier que cette rivière est encore utilisée pour le flottage du bois.

Pour les fractions humiques, les spectres obtenus sont à la fois comparables à ceux des échantillons entiers et des acides humiques de référence. Cependant la variation de l'absorbance entre fractions de différentes rivières est plus accentuée et la classification en catégories est moins évidente que pour les échantillons entiers. On se retrouve avec deux (2) groupes apparents au lieu de trois (3). Ceci est probablement dû au

fractionnement , puisque trois (3) des quatres (4) rivières qui constituent le premier groupe (lesquelles ont des fractions humiques qui présentent des spectres dont les intensités d'absorbance sont très faibles) ont des teneurs en TOC et en TON les plus faibles soient les rivières : Péribonca , Mistassini et Métabetchouane. Par contre que deux (2) des trois (3) rivières constituant le deuxième groupe , où les fractions humiques correspondantes présentent des spectres aux intensités d'absorbance relativement élevées , ont les teneurs en TOC et en TON les plus fortes (Belle-Rivière et Petite-Décharge).

Des singularités sont aussi observées sur le spectre de la fraction humique de la Petite-Décharge , où les troisième et quatrième pics principaux Pk3 et Pk4 , sont assez décalés relativement au reste des autres fractions. Le pic Pk3 ayant curieusement l'intensité très élevée de 0,61 unités , se situe à 1359 cm⁻¹ alors que pour les autres fractions celui-ci est localisé précisément aux alentours de 1413 ± 6 cm⁻¹. Le quatrième pic principal, même si son intensité reste dans la moyenne de l'ensemble , il se retrouve à 1045 cm⁻¹ comparé aux autres dans l'intervalle 1061 - 1085 cm⁻¹.

Les catégories pré-établies ne sont pas pour autant absentes , nous les retrouvons donc au niveau de certains pics. Ainsi , le caractère extrême est remarqué pour la fraction humique de la rivière Péribonca qui a les plus basses intensités d'absorbance en général , tout en ayant aussi les plus

faibles teneurs en TOC et en TON. Au niveau du quatrième pic principal, les fréquences enregistrées pour les rivières Péribonca et Belle-Rivière sont les plus basses soit, respectivement (1066 cm^{-1} et 1061 cm^{-1}), la Petite-Décharge à part. Cette dernière en compagnie de la Grande-Décharge en plus d'avoir les teneurs les plus élevées en tannins, ont les intensités les plus élevées au pic Pk4, soit 0,12 et 0,13 unités respectivement. Or, nous avons établi précédemment un lien entre l'intensité de ce pic et cette dernière teneur. Cette remarque appuie donc d'avantage notre position.

4.5 Spectroscopie de fluorescence

Nous avons procédé par la spectroscopie de fluorescence en considérant le grand intérêt qu'accordent plusieurs auteurs aux propriétés de fluorescence des substances humiques dont notamment: Bachelier (1981), Chen et Bada (1992), Coble et al. (1990), Frimmel et Bauer (1987), Hayase et Tsuboto (1984), Machado et Esteves da Silva (1993), Patterson et al., (1992) et Senesi (1992). Les résultats obtenus concordent avec la plupart des observations des auteurs pré-cités. Les deux modes conventionnels d'enregistrement de spectres de fluorescence, à savoir : le mode émission à la longueur d'onde d'excitation de 360 nm, et le mode excitation à la longueur d'onde d'émission de 480 nm, sont très simples et

trop généraux , et ne permettent donc pas de dégager des patrons caractéristiques. Néanmoins, les spectres obtenus par ces deux modes laissent quand même se profiler de petites différences , d'abord entre les rivières étudiées , et aussi entre les différentes fractions humique et non-humique . Ces différences se situent au niveau de l'intensité et surtout de la position des sommets de fluorescence, et confirment la classification pré-établie .

Pour les échantillons globaux, le mode émission à la longueur d'onde d'excitation de 360 nm nous a permis d'établir une corrélation intéressante entre l'intensité de fluorescence au sommet situé vers 460 nm et la teneur en TOC. Cette corrélation est cependant moins ressentie pour la fraction humique, dont le sommet de fluorescence se situe vers 465-470 nm. Pour la fraction non-humique, en plus des grandes différences que nous avons constaté entre les rivières, nous n'avons observé aucune relation entre l'intensité de fluorescence du sommet se situant aux alentours de 450 nm et les différents paramètres pré-mesurés. D'ailleurs Hayase et Tsuboto (1984) rapportent les mêmes faits pour les acides fulviques . Les acides fulviques sont supposés représenter la plus grande part de la fraction non-humique que nous avons obtenue d'après le principe de fractionnement . Ce mode de fractionnement est aussi à considérer, comme facteur contribuant en partie à certaines observations dont la figure 47 présente un

Wavelengths of fluorescence emission and excitation maxima of molecular components, potential contributor the fluorescence of fulvic acids

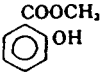


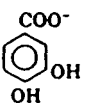
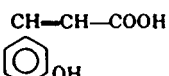
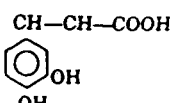
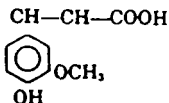
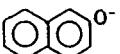
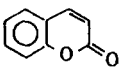

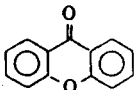
Fluorescing molecule	Structural formula	$\lambda_{\text{ex max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em max}}$ (nm)	Reference
Methyl salicylate		448	302, 366	Wolfbeis 1985
Salicylic acid		410	314	Wolfbeis 1985
3-hydroxybenzoic acid		423	314	Wolfbeis 1985
Protocatechuic acid (ionized)		455	340-370	Williams 1959
3-hydroxycinnamic acid		407	310	Wolfbeis 1985
Caffeic acid		450	365	Wolfbeis 1985
Ferulic acid		440	350	Wolfbeis 1985
β -Naphthols (ionized)		460	350	Williams 1959
Coumarins				
Unsubstituted		454	376	Guibault 1973
Hydroxy- and Methoxy-		400-475	320-343	Wolfbeis 1985
Esculetin		475	390	Wolfbeis 1985
Scopoletin		460	390	Wolfbeis 1985
others Disubstituted		430-462	350-419	Guibault 1973; Wolfbeis 1985
Chromone-derivatives		409-490	320-346	Wolfbeis 1985
Xanthone and Hydroxyxan- thones		456 465	410 343, 365	Wolfbeis 1985 Wolfbeis 1985

Tableau 16. Exemples de fluorophores et leur longueur d'onde de fluoerescence maximale.

Miano (1992).

1ère diapo:

- lire le titre
- mentionner le nom de Gilles Lemieux comme directeur de recherche

2ème diapo: La problématique

de ces cas, où nous avons des spectres d'excitation à la longueur d'onde d'émission de 480 nm pour les fractions non-humiques de quelques rivières. Si l'intensité du spectre de la rivière Ashuapmushuan demeure faible et semble en accord avec la carence de cette fraction en TOC, celui de la Grande-Décharge exhibe cependant une forte intensité en dépit de la carence de cette fraction en TOC et en TON .

A noter que les sommets de fluorescence des échantillons globaux se situent à l'intermédiaire de ceux des fractions humique et non-humique.

Pour le mode d'excitation à la longueur d'onde d'émission de 480 nm, les spectres obtenus se superposent presque parfaitement occasionnant une bonne localisation des sommets de fluorescence qui se situent vers 350 nm pour les échantillons entiers, 360 nm pour la fraction humique et 340 nm pour la fraction non-humique, conformément à ce qui a été relevé dans la littérature , principalement par Miano et al. (1992). La corrélation entre l'intensité d'excitation au sommet de la fluorescence à la longueur d'onde de 350 nm et la teneur en TOC est vérifiée pour les échantillons entiers ainsi que pour la fraction humique à 360 nm.

Le décalage des sommets de fluorescence pour la fraction non-humique observé dans les deux modes, serait du à l'abondance d'unités

phénoliques de faible condensation et à grande énergie d'activation, relativement à celles présentes dans la fraction humique. Ces unités phénoliques sont en général observées dans les structures des acides fulviques (Frimmel et Bauer, 1987 ; Miano et al., 1992 , Patterson et al., 1992 et Senesi et al. , 1991).

Les spectres obtenus par balayage synchronisé apparaissent plus structurés et montrent plus de résolution que ceux obtenus par les deux (2) modes conventionnels de fluorescence. La méthode par balayage synchronisé permet de mieux distinguer entre les fractions humique et non-humique. Cependant, à cause de la complexité moléculaire et l'hétérogénéité du matériel humique , les spectres de fluorescence à balayage synchronisé représentent la sommation des spectres de plusieurs différents fluorophores présents à la fois dans les structures d'acides fulviques et d'acides humiques. Ces acides étant en principe déjà contenus dans les échantillons entiers, peuvent aussi se retrouver dans les fractions humique et non-humique, malgré le fractionnement opéré. La structure précise responsable de la fluorescence au sein de ces composés demeure peu connue (Gosh, 1987) . Les avis sont à la fois partagés et controversés (Hayase et Tsuboto, 1984) et la question reste donc ouverte. Plusieurs exemples de fluorophores hypothétiques sont toutefois présentés au tableau 16.

Les spectres que nous avons obtenu par balayage synchronisé sont conformes à ceux d'autres auteurs. Les échantillons globaux dont les fractions non-humiques ont une teneur en TOC détectable (Péribonca, Mistassini et Belle-Rivière) , ainsi que leur fraction non-humique, ont des spectres qui exhibent deux (2) sommets de fluorescence. Le deuxième sommet S2 est situé à environ 470 nm , est commun aux acides fulviques et acides humiques, et surtout le sommet S1 à 380 nm caractéristique des acides fulviques. L'intensité au sommet S1 est plus importante pour les échantillons globaux des rivières Péribonca , Mistassini et Belle-Rivière et leurs fractions non-humiques correspondantes que pour les échantillons globaux dont la fraction non-humique obtenue est pauvre en TOC (excepté Grande-Décharge). Ceci laisserait supposer, que l'écart de 20 nm entre les longueurs d'onde d'émission et d'excitation, serait plus favorable aux structures riches en unités phénoliques à faible degré de condensation et de petites dimensions , généralement observées pour les acides fulviques (Miano, 1992 ; Patterson, 1992). Cette observation pourrait aussi expliquer la forte présence du premier sommet S1 caractéristique des acides fulviques qui se situe aux environ de 380 nm , dans les spectres des fractions humiques des rivières Grande-Décharge et Petite-Décharge, qui peuvent contenir la majorité des composés qui étaient présents dans les échantillons entiers correspondants, d'où la carence en TOC et en TON mesurée au sein de la fraction non-humiques correspondante.

4.6 Les effets de l'irradiation UV

L'effet de l'irradiation UV sur les matières humiques, et les photoréactions qu'elle induit, ont fait l'objet de plusieurs études, dont la première application industrielle fut réalisée à Marseille (France) en 1910. La spectroscopie en général, constitue un moyen rapide et pratique permettant de constater les changements produits par l'exposition de ces matières aux radiations UV. Cependant, et malgré plusieurs tentatives pour élucider ce fait (Geller, 1985 ; Kieber et Mopper, 1987 et Kieber et al., 1990; Mallevialle, 1975 et Zepp, 1981), les phénomènes et mécanismes régissant la photoréactivité, ainsi que la localisation précise de cet effet dans la structure moléculaire des matières humiques , ne sont pas très connus.

Dans le présent travail, nous avons seulement essayé de mettre en évidence l'effet des radiations UV sur les substances humiques en milieu aquatique, contenues dans les échantillons entiers, les fractions humique et non-humique, sans se préoccuper ni de la chimie ni de la cinétique du processus.

Les résultats que nous avons obtenus par les trois (3) méthodes

spectroscopiques, UV-Vis , Infra-rouge et fluorescence, démontrent tous qu'il y a eu un changement détectable , même considérable au sein de tous les échantillons entiers, de la majorité des fractions humiques et sur certaines fractions non-humiques. Cette effet est caractérisé surtout par une diminution considérable d'absorbance sur les spectres en UV-Vis, une légère diminution et un léger déplacement des sommets de fluorescence vers les hautes fréquences, et ce conformément à d'autres observations (Kieber et al., 1987 ; Dirckx et al., 1992). Sur les spectres Infra-rouge , un déplacement apparent vers les hautes fréquence est relevé pour les deux premiers pics principaux, Pk1 à 3400 nm et Pk2 à 1620 nm , et une surprenante augmentation d'absorbance est notée pour les quatres pics principaux.

La diminution d'absorbance observée sur les spectres UV-Vis dans la région 280-580 nm est plus forte pour les échantillons entiers et les différentes fractions les plus riches en TOC, ou qui avaient les absorbance les plus fortes avant l'irradiation. Ceci nous laisserait supposer que la densité de matière "photolysable" favorise la réactivité (les conditions d'irradiation sont identiques pour tous les essais (Clf. 2.5.9)), la concentration d'entités cibles et génératrices de radicaux libres, étant un facteur amplifiant dans l'expression de la section efficace ou rendement quantique, de la photoréaction . Ou encore, que les échantillons entiers qui

ont des absorbances fortes à l'égard de leur teneur en TOC et en DOM, ont peut-être subi moins d'irradiation dans leur environnement naturel. D'ailleurs à ce propos, certains auteurs (Frimmel et Bauer, 1987) préfèrent opérer des tests d'irradiation sur des matières humiques qui dans leur milieu naturel sont moins exposées à la lumière solaire. Ainsi, sur les matières humiques provenant des fonds d'océan et de lac, ou de sédiments souterrains, on a observé plus de photoréactivité que sur celles provenant des surfaces des sols et des faibles profondeurs dans les lacs et océans (Frimmel et Bauer, 1987).

Les spectres Infra-rouge montrent un changement important pour la plupart d'échantillons globaux et fractions humiques, cependant cette technique étant peu quantitative, nous sommes dans l'incapacité de conclure quant à la forte augmentation d'absorbance observée au niveau de certains pics. Certains déplacements de pic vers les hautes fréquences sont hypothétiquement interprétables, alors que d'autres restent inexpliqués. Par exemple, le pic d'absorbance Pk3 de la fraction humique de la Belle-Rivière, se retrouve à 1355 cm⁻¹ alors qu'il se situait à 1412 cm⁻¹ avant l'irradiation, surtout que le déplacement maximal suite à l'irradiation enregistré pour les fractions humiques des six (6) autres rivières n'est que de 10 cm⁻¹ (Ashuapmushuan).

L'augmentation de l'absorbance au niveau du deuxième pic principal situé vers 1620 cm⁻¹ , correspondrait à la formation de dérivés quinoniques (vibrations d'élongation de la liaison C=O dans les quinones, Dirckx (1992).

Sur les spectres obtenus par balayage synchronisé en fluorescence, le léger déplacement vers des longueurs d'ondes plus courtes, indique une augmentation d'entités phénoliques de petites dimensions et de faible degré de condensation et de polymérisation, témoignage de la photodégradation déjà rapportée par Geller (1985).

Sur le modèle proposé par Schulten (figure 5), nous pouvons localiser les sites vulnérables qui sont susceptibles de subir une photolyse. Ceux-ci concernent surtout les groupements fonctionnels à forte électronégativité et les groupements aromatiques qui se dégagent du squelette principal sous l'effet de l'encombrement, et dont le départ donnerait plus de stabilité énergétique à la structure moléculaire.

Un suivi des gaz se dégageant et d'autres entités formées lors de l'irradiation, ainsi qu'un relevé chromatographique donnerait plus de détails sur la chimie du processus (Zika, 1984).

CHAPITRE V
CONCLUSION

La caractérisation des substances humiques aquatiques a nécessité en plus de la mesure des différents paramètres physico-chimiques sur les échantillons globaux et les analyses préliminaires sur l'ensemble des échantillons et fractions, la combinaison de trois (3) techniques spectroscopiques.

Les données physico-chimiques, même si elles ne constituent pas un critère de comparaison, et les résultats d'analyses préliminaires ont permis la classification des rivières échantillonnées en trois (3) catégories. Les rivières à caractère extrême, la Péribonca et la Belle-Rivière, sont très perturbées et subissent respectivement, le flottage intense de bois et les résidus d'engrais agricoles par lessivage . La deuxième catégorie regroupe les rivières dites semblables, la Mistassini, l'Ashuapmushuan et la Métabetchouane. Finalement les deux (2) rivières situées en aval du lac St-Jean, la Grande-Décharge et la Petite-Décharge, constituent la troisième catégorie .

Les trois (3) techniques spectroscopiques ont en général confirmé cette classification. La spectroscopie infrarouge par ATR quoiqu'elle ne soit pas quantitative a permis la localisation de quatre (4) pics d'absorbance avec une

grande précision. L'absorbance en UV-Vis a été plus intéressante pour les échantillons globaux que pour les fractions humique et non-humique celles-ci étant très affectées par le mode de fractionnement sur résine XAD-8, surtout que nous n'avons pas tenu compte du facteur de concentration ce qui a induit une grande variation pour certaines mesures (TOC et TON). La spectroscopie en fluorescence en mode simple d'émission et d'excitation a permis de mettre en évidence une relation entre le TOC des échantillons entiers et l'intensité de fluorescence. La technique par balayage synchronisé a permis de différencier entre les fractions humique et non-humique, et a surtout mis en évidence l'imprécision du fractionnement sur résine qui s'est propagée à différentes fractions.

L'effet de l'exposition au rayonnement UV à 300 nm a été détecté par les trois (3) techniques spectroscopiques. La diminution de l'absorbance est évidente au sein des échantillons globaux, les fractions humiques et les échantillons de référence et peut potentiellement être reliée à la diminution en carbone organique total. Les spectres infrarouge montrent un déplacement considérable surtout pour les deux premiers pics d'absorbance, ce qui indique une modification importante de certains groupements fonctionnels où leur voisinage immédiat suite à l'irradiation. L'augmentation de l'absorbance en infrarouge pourrait indiquer l'établissement de nouveaux groupements fonctionnels tels les quinones et les phénols. Cependant cette augmentation

étant en général très prononcée, et la technique par ATR n'étant pas très quantitative, nous ne pouvons donc pas conclure à ce niveau. La diminution de l'intensité de fluorescence ainsi que le décalage des deux (2) sommets de fluorescence (S1 et S2) vers des fréquences plus basses témoignent de la fragmentation des substances humiques du départ en entités de plus petites dimensions, à faible degré de condensation et de polymérisation, riches en unités phénoliques .

BIBLIOGRAPHIE

Aiken, G. R. et al. (Eds.), 1985. Humic substances in soil, sediment and water, John Wiley and Sons, New York .pp 693.

Almendros, G., Gonzales-Vila, F. J., Martin, F., Frund, R., et Ludemann, H.-D. 1992. Solid state NMR studies of fire-induced changes in the structure of humic substances. *The Science of the Total Environment*, 117/118 : 63-74.

Arai, H., Arai, M. et Sakumoto, A. 1986. Exhaustive degradation of humic acid in water by simultaneous application of radiation and ozone. *Wat. Res. Vol. 20*, No. 7, pp. 885-891.

Bachelier, G. 1981. Etude spectrographique de la fluorescence des acides humiques et des acides fulviques de divers sols. *Cah. O.R.S.T.O.M., sév. Pédol.*, Vol. XVIII, No. 2, : 129-145.

Backlund, P. 1992. Degradation of aquatic humic materiel by ultraviolet light. *Chemosphere*, Vol. 25, No. 12, pp. 1869-1878.

Berzelius, J.L. 1839 . - *Lehbruch der Chemie*, 3 éd. t.VIII, p.11-384.

Blais, J. F., Tyagi, R. D., Auclair, J. C. 1992. Comparaison of acid and microbial leaching for metal removal from municipal sludge. *Wat. Sci. Tech. Vol. 26*, No. 1-2, pp. 197-206.

Bouchard, G., J.Pelletier, et R. Pineault 1976. *Bulletin statistique 1975. Tourisme / Québec. Ministère du tourisme de la chasse et de la pêche, Service de la recherche. Québec*, 253 p.

Bourbonnière, R. A. et Meyers, P. A. 1978. Characterization of sedimentary humic matter by elemental and spectroscopic methods. *Can.J.Spectrosc.*23:35-41.

Buffle, L.A.E., 1977. Les substances humiques et leur interrraction avec les ions minéraux. *T.S.M.-L'EAU*, 1 : 3-10.

Buffle, J. Ph. et Mallevialle, J. 1974. Le rôle des matières humiques envisagées comme agent d'accumulation et véhicule des substances toxiques dans les eaux. *T.S.M.-L'EAU*. No. 69, pp. 331-340.

Bufo, S. A., Latrofa, A. et Palma, A. 1992. Chemical and spectroscopic properties of two fractions of soil organic matter obtained by electro-ultrafiltration. *The Science of the Total Environment*, 114 : 37-45.

Chen, Robert, F. et Bada, L. Jeffrey 1992. The fluorescence of dissolved organic matter in seawater. *Marine Chemistry*, 37 : 191-221.

Coble, G. P., Green, A. S., Blough, N. V. et Gagosian B. R. 1990. Characterization of dissolved organic matter in the black sea by fluorescence spectroscopy. *Nature*, Vol. 348, Nov. pp 432-435.

Datta, C., Ghosh, K. et Murherjee, S.K., 1971. Fluorescence excitation spectra of different fractions of humus. *J.Indian Chem.Soc.*,48, 3 : 279-287.

Dirckx, O., Triboulot-Trouy, MC., Merlin, A. et Deglise, X. 1992. Modification de la couleur du bois d'Abies grandis exposé à la lumière solaire. *Ann Sci For* . 49, 425-447.

Faix , O. et Bottcher, J. H. 1993. Determination of phenolic hydroxyl group contents in milled wood lignin by FTIR spectroscopy applying partial least-squares (PLS) and principal components regression (PCR). *Holzforschung*, Vol. 47 , No. 1, pp: 45-49.

Frimmel, F. H. et Bauer, H. 1987. Influence of photochemical reaction on the optical properties of aquatic humic substances gained from fall leaves. *Sci. Total.Env.*, 62: 139-148.

Frund, R., Ludemann, H.-D., Gonzales-Vila, F. J., Almendros, G., di Rio, J. C. et Martin, F. 1989. Structural differences between humic fractions from different soil types as determined by FT-IR and ¹³C-NMR studies. *The Science of the Total Environment*, 81/82, pp. 187-194.

Gadel, F., Charriere, B., Serve, L. et Comellas, L. 1992. Caractérisation chimique des composés humiques et de leur diverses classes de poids moléculaires dans les dépôts du delta du Rhône. *Oceanologica Acta*, Vol. 15, No. 1, 61-73.

Geller, A. 1985. Light induced conversion of refractory, high molecular weight lake water constituents. *Schweiz. Z. Hydrol.* 47/1, : 21-26.

Ghosh, K. et Schnitzer, M. 1979. Fluorescence excitation spectra of humic substances. *Can. J. Soil Sci.* 60:373-379.

Gjessing, E. 1982. Humic substances. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 16, No. 1, pp. 20-25.

Glasser W. G. 1984. dans : Fengel, D. et Wegener, G. Wood chemistry,

utrastructure, reactions. New York, éditions Walter de gruter, 613 pages.

Guibault, G.C., Editeur 1967. Fluorescence. Theory, Instrumentation and Practice .Marcel Dekker, Inc. New York, 697 p.

Hayase, K. et Tsuboto, H. 1984. Sedimentary humic acid and fulvic acid as fluorescent organic materials. *Geochimica Cosmochimica Acta* Vol. 49, pp. 159-163.

Hibino, M., Mastuda, H., Sato, T., Ose, Y., Nagase, H. et Kito, H. 1992. Generation of mutagenicity by ozonation of humic substances components. *The Science of the Total Environment*, 116 : 1-13.

Ittekott, V. 1988. Global trends in the nature of organic matter in river suspensions. *Nature* Vol. 332, 31:436-438.

Kakezawa, M., Mimura, A. et Tkahara, Y. 1990. A two-step composting process for woody ressources. *Journal of Fermentation and Bioengineering* Vol. 70, No. 3, pp.173-176.

Kieber, D. J. et Mopper, K. 1987. Photochemical formation of glycoxylic and pyruvic acids in seawater. *Marine Chemistry*, 21 : 135-149.

Kieber, R. J., Zhou, X. et Mopper, K. 1990. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters : Fate of riverine carbon in the sea. *Limnol. Oceanogr.*, 35(7), pp. 1503-1515.

Kouassi, A.M. et Zika, R.G., 1992. Light induced destruction of the absorbance property of dissolved organic matter in seawater. *Toxicol. Env. Chem.*, Vol.35, pp.295-211.

Kouassi, A.M., Zika, R.G. et Plane, J.M.C. 1990. Light-induced alteration of photophysical poperties of dissolved organic matter in seawater. Part II. Estimates of the environmental rates of the natural water fluorescence. *Neth.J.Sea Res.* 27, 33-41.

Kusakabe, K., Aso, S., Hayashi J.-I., Isomura, K. et Morooka, S. 1990. Decomposition of humic acid and reduction of trialomethane formation potential in water by ozone with U.V. irradiation. *Wat. Res.* Vol. 24, No. 6, pp. 781-785.

Larouche, R. 1993. Extraction, caractérisation et biotransformation de la lignine de Klason extraite de l'épinette blanche : *Picea Glauca* (Moench) Voss.

Mémoire de Maîtrise, pp. 188.

Levert, L. 1991. Distribution par filtration sur gel de la matière organique dissoute en fonction du poids nominal dans trois types d'eau du saguenay, pp. 82.

L'Hopitault, J. Cl. et Pommery, J. 1982. Le pouvoir complexant de différentes fractions de matières humiques vis-à-vis des pesticides et des métaux. *Sciences de l'eau*, 1, No. 1. pp. 85-92.

Lynch, B. M. et Smith-Palmer, T. 1992. Interpretation of FTIR spectral features in the 1000-1200 cm⁻¹ region in humic acids : Contributions from particulate silica in different sampling media. *Can.J.Applied Spectrosc.* pp. 126-131.

MacCarthy, P. et Peterson, M. J. 1979. Separation of humic substances by pH gradient desorption from hydrophobic resin. *Anal.Chem.* Vol. 51, No. 12, Oct. pp. 2041-2043.

MacCarthy, P. et Rice, J. A. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances, in: G. R. Aiken et al. (Eds.) , *Humic substances in soil, sediment and water*, John Wiley and Sons, New York 1985, pp. 527-559.

Machado, A. S. C. et Esteves da Silva, J. G. G. 1992. Study of aqueous acidic properties of fulvic acids by evolving factor analysis of pH + FT-IR titration data. *Lab. Inf. Manage*, 17 : 249-258.

Machado, A. S. C. et Esteves da Silva, J. G. G. 1993. Factor analysis of molecular fluorescence data of marine and soil fulvic acids. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 19 : 155-167.

Mallevalle, J. 1975. Action de l'ozone dans la dégradation des composés phénoliques simples polymérisés : application aux matières humiques contenues dans les eaux. *T.S.M.-L'EAU Mars*, pp. 107-113.

Miano, T. M. et Senesi, N. 1992. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry. *The Science of the Total Environment* , 117/118 pp. 41-51.

Miano, T. M., Piccolo, A. Celano, G. et Senesi, N. 1992. Infrared and fluorescence spectroscopy of glyphosate-humic acid complexes. *The Science of the Total Environment* , 123/124 , pp. 83-92.

Michell, A. J. 1993. FTIR spectroscopic studies of the reaction of wood and of lignin model compounds with inorganic agents. *Wood Sci. Technol.* 27: 69-81.

Mikita, M. A. et Steelink, C. 1981. Carbon-13 enriched nuclear magnetic resonance method for the determination of hydroxyl functionality in humic substances. *Anal. Chem.* , 53, pp. 1715-1717.

Mopper, K. et Stahovec, E. W. L. 1986. Sources and sinks of low molecular weight organic carbonyl compounds in seawater. *Marine Chemistry*, 19 : 305-321.

Mopper, K., Zhou, X., Kieber, D. J., Kieber, R. J., Sikorski, R. J. et Jones, R. D. 1991. Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature* , Vol. 353 : 60-62.

Niemeyer, J., Chen, Y. et Bollag, J.-M. 1992. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier-Transform infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 135-140 .

Novak, J. M., Mills, G. L. et Bertsch, P. M. 1992. Estimating the percent aromatic carbon in soil and aquatic humic using ultraviolet absorbance spectrometry. *J. Environ. Qual.* 21: 144-147 .

Patterson, H. H., Cornan, C. S., Lakshman, S., Plankey, B. J. et Taylor, T. A. 1992. Comparaison of soil fulvic acids using synchronous scan fluorescence spectroscopy, FTIR, titration and metal complexation kinetics. *The Science of the Total Environment*, 113 : 179-196.

Peschel, G. et Wildt, Th. 1986. UV-Extinction of aquatic humic acids : its dependence on the elemental composition. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 325: 691-692.

Piccolo, A., Rausa, V. et Calemme, V. 1989. FT-IR spectra of humic substances extracted with dipolar aprotic solvents. *Chemosphere*, Vol. 18, Nos. 9/10, pp. 1927-1933.

Piccolo, A., Zaccheo, P. et Genevini, P. G. 1992. Chemical characterization of humic substances extracted from organic-waste-amended soils. *Bioresource Technology* , Vol. 40, pp. 275-282.

Rammunni, A., Pignatola, V. et Amalfitano, C. 1992. The lignin input in the structure of the humic acids from a farm-yard manured soil as detected by FT-IR, UV-visible and ¹³C NMR CP-Mas spectroscopy. *Agrochimica*, Vol. XXXVI-

No. 3, pp. 268-281.

Reuter, J. H. et Perdu, E. M. 1981, Calculation of molecular weight of humic substances from colligative data : application to aquatic humic substances and its molecular size fractions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 45, pp. 2017-2022 .

Schnitzer, M. et Ortiz de Serra, M. I. 1971. The chemical degradation of a humic acid. *Can. J. Chem.* Vol. 51, pp. 1554-1566.

Schulten, H.-R. et Schnitzer, M. 1992. Structural studies on soil humic acids by Curie-Point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Soil Science* , Vol. 153, No. 3 , pp. 29-30.

Schulten, H.-R. et Schnitzer, M. 1993. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* 80: 29-30.

Seckmeyer, G. et McKenzie, R. L. 1992. Increased ultraviolet radiation in New Zealand (45 ° S) relative to Germany (48 ° N). *Nature* , Vol. 359: 135-137 .

Senesi, N. Miano, T.M., Provenzano, M. R. et Brunetti, G. 1991. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, Vol. 52, No. 4: 259-271.

Sigg, L., Stumm, W., 1992. *Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Eds. Paris : Masson, 391 p.

Simard, S. 1992. Caractérisation par FTIR de la matière organique dissoute dans l'eau de rivière. Rapport de projet 1CHM606. 55 p.

Stevenson, F. J. et Goh, K. M. 1971. Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 35, pp. 471-483.

Stewart, A. J. et Wetzel, R. G. 1981. Asymmetrical relationships between absorbance, fluorescence, and dissolved organic carbon. *Limnol. Oceanogr.*, 26 (3), pp. 590-597.

Summers, R. S., Cornel, P. K. et Roberts, P. V. 1987. Molecular size distribution and spectroscopic characterization of humic substances. *The Science of the Total Environment*, 62 : 27-37.

Swift, R. S., Leonard, R. L., Newman, R.-H. et Theng, B. K. G. 1992. Changes

in humic acid composition with molecular weight as detected by ^{13}C -nuclear magnetic resonance spectroscopy. *The Science of the Total Environment*, 117/118 pp. 53-61.

Thurman, E.M. et R.L. Malcom, 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Envir.Sc,Technol.* 15 : 463-466.

Thurman, E.M. (Rapporteur), Isolation of soil and aquatic humic substances (Group Report), dans: F.H. Frimmel et R.F. Chrisman (Editeurs), Humic Substances and Their Rôle in the Environment, Wiley-Interscience, New York, 1989 pp. 31-43.

Valentine, R. L. et Zepp, R. G. 1993. Formation of carbon monoxide from the photodegradation of terrestrial dissolved organic carbon in natural waters. *Environ. Sci. Tech.* Vol. 27, No. 2, pp. 409-412.

Vance, G. F. et David, M. B. 1991. Chemical characteristics and acidity of soluble organic substances from a northern hardwood forest floor, central Maine, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 55, pp. 3611-3625.

Wagner, G.H. et Stevenson, F.J. 1965. Structural arrangement of functional groups in soil humic acid as revealed by analyses. *Soil Sci.Soc.Amer.Proc.* 29, 43-48.

Webert, J. H. et Wilson, S. A. 1975. The isolation and characterization of fulvic acid and humic acid from river water. *Water reserch*, Vol. 9, pp. 1079-1084 .

Wu, X.R. 1980. *Chimie des esaux douces*. E.A. Kuenming, 277 p.

Yamaoka, Y. 1983. Carbohydrates in humic and fulvic acids from Hiroshima bay sediments. *Marine Chemistry*, 13 : 227-237.

Zafiriou, O. C., Jussot-Dubien, J., Zepp, R. G. et Zika, R. G. 1984. Photochemistry of natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 18, No. 12 : 358-372.

Zepp, R.G., Hoigné,J. et Bader, H. 1987. *Envir.Sci.Technol.* 21 , 443-450.

Zika, R.G., 1984. Short-Lived oxidants in natural waters. dans : L.Newman (Edt.), *Liquid Chemistry of Natural Waters*. Brookhaven National Laboratory Report 51751, Upton, New York.