

**VARIATION SPATIALE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE
EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE
DANS LES EAUX DE LA RIVIÈRE SAGUENAY**

**MÉMOIRE
DE MAITRISE EN RESSOURCES RENOUVELABLES**

PAR

FENGHAI WANG

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

1991



Mise en garde/Advice

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

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

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

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

RÉSUMÉ

Cinq échantillons d'eau de surface ont été prélevés entre Alma et Chicoutimi le 6 juillet 1989. Les distributions de la matière organique dissoute en fonction de la masse moléculaire nominale ont été obtenues selon la méthode de Means et al. (1976) par la filtration séquentielle sur les gels Séphadex G-10, G-15, G-25 et G-50. Les limites d'exclusion, exprimées en masse moléculaire nominale, pour ces quatre gels sont respectivement d'environ 700, 1 500, 5 000 et 20 000. En général, les distributions obtenues ne sont pas uniformes; elles varient peu d'amont en aval, indiquant une origine principalement allochtone située en amont de la rivière. On observe peu de matière organique de masse moléculaire nominale inférieure à 100 et supérieure à 20 000.

Des métaux lourds en trace (Pb^{++} , Cd^{++} et Cu^{++}) complexés par la matière organique dissoute ont été dosés par polarographie. Les teneurs dans les fractions étaient trop faibles pour être mesurées. Par contre, le dosage de ces métaux dans les échantillons originaux sous forme complexée et libre a montré que les teneurs en cuivre étaient entre 0,7 et 3,8 ppb, que les teneurs en plomb variaient entre 0,4 et

2,1 ppb d'une station à l'autre et que le cadmium présentait une teneur de 0,3 ppb à la station #1.

Le carbone organique et l'azote organique dans les fractions ont été mesurés. Les teneurs les plus élevées ont normalement été observées dans les fractions de masse moléculaire nominale supérieure à 5 000.

Le rapport entre la teneur en carbone organique et en azote organique (C/N) dans les fractions a été évalué. Il était d'environ 40 dans les fractions de masse moléculaire nominale faible (inférieure à 680) et environ 20 dans les fractions de masse moléculaire nominale élevée (supérieure à 680). Ces rapports C/N correspondent aux valeurs observées par Buffle (1977) pour l'acide fulvique et l'acide humique.

La corrélation entre la teneur en carbone organique (C) et la surface des pics (S) sous les chromatogrammes a été établie comme

$$C = 531,311 + 31,620 S \text{ avec un coefficient de corrélation } r = 0,61.$$

REMERCIEMENTS

Je désire remercier sincèrement monsieur le professeur André Leclerc pour sa direction et son soutien indispensable. J'aimerais également remercier monsieur le professeur Denis Bussières, monsieur André Barrette, technicien de laboratoire, pour leurs nombreux conseils, et tout ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé dans ce travail.

TABLE DES MATIERES

	Page
RÉSUMÉ	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIERES	v
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi

CHAPITRE I - INTRODUCTION

1-1. DESCRIPTION SOMMAIRE DU BASIN HYDROGRAPHIQUE	2
1-2. EFFLUENTS CONTENANT DE LA MATIERE ORGANIQUE DÉVERSÉS DANS LE BASSIN	4
1-3. ÉTUDES EFFECTUÉES SUR LA RIVIERE SAGUENAY ET LE LAC ST-JEAN	6
1-4. IMPORTANCE DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES ÉCOSYSTEMES AQUATIQUES	11
1-5. CLASSIFICATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE	19
1-6. OBJECTIF DU PRÉSENT TRAVAIL	25

CHAPITRE II - MATÉRIEL ET MÉTHODE

2-1. ÉCHANTILLONNAGE	28
2-2. FILTRATION	29
2-3. CONCENTRATION	30
2-4. CHROMATOGRAPHIE PAR FILTRATION SUR GEL	31

2-4-1. PRINCIPE	31
2-4-2. APPAREILLAGE ET STANDARD	33
2-4-3. PRÉPARATION ET PROTECTION DE LA COLONNE	36
2-4-4. FILTRATION DE L'ÉCHANTILLON	37
2-5. DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE	41
2-5-1. PRINCIPE	41
2-5-2. RÉACTIF	42
2-5-3. MANIPULATIONS	44
2-5-4. CALCUL	44
2-6. DOSAGE DE L'AZOTE ORGANIQUE	45
2-6-1. PRINCIPE	45
2-6-2. RÉACTIF	47
2-6-3. TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS.....	49
2-6-4. MESURE POTENTIOMÉTRIQUE	50
2-6-5. CALCUL	51
2-7. DOSAGE DES MÉTAUX TOXIQUES EN TRACE (Pb ⁺⁺ , Cd ⁺⁺ , Cu ⁺⁺) DANS LES FRACTIONS	52
2-7-1. PRINCIPE	52
2-7-2. RÉACTIF ET APPAREILLAGE	54
2-7-3. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	55
2-7-4. DOSAGE POLAROGRAPHIQUE	56
2-7-5. CALCUL	57

CHAPITRE III - RÉSULTATS

3-1. CHROMATOGRAMMES OBTENUS	59
3-1-1. COURBES D'ÉTALONNAGE DES COLONNES	59
3-1-2. CHROMATOGRAMMES OBTENUS	63
3-1-2-1. Gel G-10	64
3-1-2-2. Gel G-15	67
3-1-2-3. Gel G-25	69
3-1-2-4. Gel G-50	72
3-1-3. INTERVALLES DES FRACTIONS EN MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE	74
3-1-4. DISTRIBUTIONS GLOBALES DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE	75
3-2. TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE	78
3-2-1. VARIATION EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE	80
3-2-2. VARIATION EN FONCTION DES STATIONS	82
3-3. TENEUR EN AZOTE ORGANIQUE	84
3-4. TENEURS EN MÉTAUX LOURDS EN TRACE (Pb^{++} , Cd^{++} et Cu^{++}) DANS LES FRACTIONS	89

CHAPITRE IV - DISCUSSION

4-1. VARIATION SPATIALE DES RAPPORTS C/N	92
4-1-1. VARIATION EN FONCTION DES STATIONS	92
4-1-2. VARIATION EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE	95
4-1-3. MOYENNE DES RAPPORTS C/N	97

4-2. TENEURS RELATIVES EN CARBONE ORGANIQUE EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE	99
4-3. TENEURS RELATIVES EN AZOTE ORGANIQUE EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE	104
4-4. CORRÉLATION ENTRE LA SURFACE DES PICS ET LA TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE DANS LES FRACTIONS	108
4-5. VARIATION SPATIALE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE	113
4-5-1. ANALYSE DES SURFACES CHROMATOGRAPHIQUES	113
4-5-2. ANALYSE DES TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE	116
4-6. ANALYSE DU DOSAGE DU CUIVRE	119
CHAPITRE V - CONCLUSION	122
BIBLIOGRAPHIE	126

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1-1. Rivière Saguenay et fjord Saguenay	3
1-2. Principaux processus et interactions entre les espèces métalliques dissoutes et les matières organiques	13
1-3. Rétention du Cu par la matière organique	16
1-4. Schéma résumant la classification des substances humiques selon leurs solubilité	21
2-1. Schéma des procédures expérimentales	27
2-2. Schéma du système chromatographique	35
3-1. Courbes obtenues par étalonnage des colonnes	61
3-2. Chromatogrammes obtenus par filtration sur gel G-10	65
3-3. Chromatogrammes obtenus par filtration sur gel G-15	68
3-4. Chromatogrammes obtenus par filtration sur gel G-25	70
3-5. Chromatogrammes obtenus par filtration sur gel G-50	73
4-1. Teneurs relatives en carbone organique dans les fractions	100
4-2. Moyenne des teneurs relatives en carbone organique en fonction de la masse moléculaire nominale	103
4-3. Teneurs relatives en azote organique dans les fractions	105
4-4. Moyenne des teneurs relatives en azote organique en fonction de la masse moléculaire nominale	108
4-5. Corrélation entre la teneur en carbone organique et la surface des pics des chromatogrammes	110

4-6. Proportion de surface des premiers et des deuxièmes pics des chromatogrammes de G-25	115
4-7. Moyenne des teneurs en Cu^{++} mesurée dans les fractions 1 et 2	121

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1-1. Nature et quantité relative de la matière organique dissoute dans les eaux de surface	4
3-1. Surface des pics des chromatogrammes de G-10	66
3-2. Surface des premiers et des deuxièmes pics des chromatogrammes de G-15	69
3-3. Surface des premiers et des deuxièmes pics des chromatogrammes de G-25	72
3-4. Intervalles de masse moléculaire nominale retrouvés dans les fractions	75
3-5. Masse moléculaire nominale des pics ajustés aux chromatogrammes	77
3-6. Teneurs en carbone organique dans les fractions	79
3-7. Teneurs en azote organique dans les fractions	85
3-8. Teneur en métaux lourds en trace (Cd^{++} , Pb^{++} et Cu^{++}) dans les fractions	90
4-1. Rapports C/N dans les fractions	93
4-2. Surfaces en mm^2 des pics inclus dans les fractions	109

CHAPITRE I

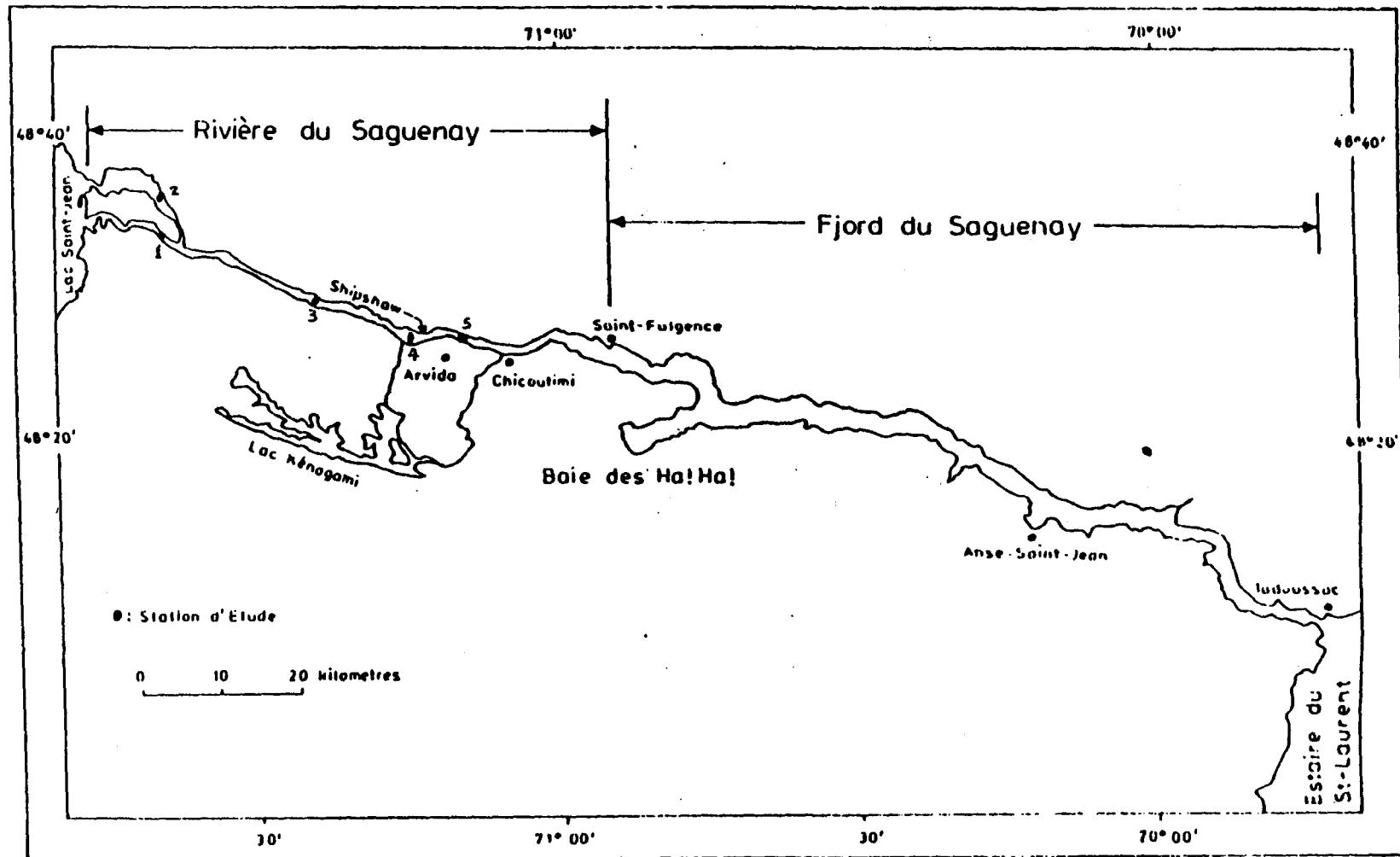
INTRODUCTION

1-1. DESCRIPTION SOMMAIRE DU BASSIN HYDROGRAPHIQUE

Le bassin hydrographique du Saguenay-Lac Saint-Jean occupe le centre sud du Québec (Figure 1-1) et possède une superficie de 85 000 km². Il couvre les territoires situés approximativement entre les latitudes nord de 47°30' à 52°15' et les longitudes ouest de 69°40' à 74°30' (Ouellet, 1979). Son débit moyen annuel, extrapolé à la station de jaugeage d'Isle-Maligne, est de 1698 m³/s. Ouellet (1979) rapporte un débit maximal de 5752 m³/s en mai et un débit minimal de 808 m³/s pendant la période hivernale. La population totale de la région était d'environ 285 111 habitants en 1986 et celle-ci est fortement localisée sur les basses-terres du lac Saint-Jean et du Haut-Saguenay (Savard, 1989).

La rivière Saguenay est considérée comme le plus important tributaire du Saint-Laurent (Drainville, 1968) et draine les eaux de deux importants systèmes: le lac Saint-Jean et le lac Kénogami. La rivière peut être divisée en deux grandes parties: la rivière Saguenay d'une longueur de 65 km entre le lac Saint-Jean et Saint-Fulgence et le fjord du Saguenay d'une longueur de 100 km entre Saint-Fulgence et l'Estuaire du Saint-Laurent près de Tadoussac. En amont, les

Figure 1-1. Rivière Saguenay et jord Saguenay
(d'après Côté, 1985)



premiers 40 km de la rivière sont relativement peu profonds (maximum 10-12 m); cependant en aval, les derniers 25 km sont plus profonds, atteignent même dans le canal de navigation une profondeur maximale d'environ 60 m. Cette dernière section de la rivière se caractérise aussi par des marées semi-diurnes de 4 à 6 m d'amplitude. L'eau y est douce, sauf pour les quelques derniers kilomètres où l'eau du fjord commence à refluer (Drainville, 1968).

1-2. EFFLUENTS CONTENANT DE LA MATIERE ORGANIQUE DÉVERSÉS DANS LE BASSIN

Les rejets des activités humaines dans les cours d'eau comptent de plus en plus pour une proportion importante de la matière organique aquatique (Ehrhardt, 1978).

Le bassin hydrographique du Saguenay-Lac Saint-Jean supporte des activités humaines et industrielles qui n'ont cessé de s'accroître depuis un siècle (Ouellet, 1979). L'industrie forestière y est très active (Savard, 1989). Le lac St-Jean est, depuis environ huit décennies, l'un des grands réservoirs artificiels québécois utilisé pour fins de production d'énergie hydro-électrique et pour le flottage du bois (Savard, 1989).

La rivière Saguenay est située au cœur d'une région industrialisée. Elle subit des perturbations tant par la régularisation artificielle des débits d'eau que par l'introduction de substances contaminantes provenant d'industries diverses comme des usines de pâte et papier et d'aluminium (Savard, 1989). Elle reçoit aussi des tributaires des déchets domestiques. Bombard (1979) a confirmé qu'en 1977, dans le bassin qu'est la rivière Saguenay, il se déversait quotidiennement 6 500 000 livres de déchets de toutes sortes répartis de la façon suivante:

- déchets urbains 20%
- déchets industriels 70%
- déchets de loisirs: huile à moteur 8%
- déchets naturels: décomposition de matières biologiquement vivantes 2%.

Plus récemment, Ouellet a rapporté que, dans la rivière Saguenay, l'industrie des pâtes et papiers contribue à augmenter la teneur en matière organique (Ouellet, 1989). Côté (1989) a rapporté une quantité de 29 000 tonnes/année d'effluent des eaux usées provenant de 4 papeteries dans la rivière. Il faut souligner que certains secteurs du bassin, tel que la Petite Décharge, quelques parties du lac St-Jean et certains affluents du lac et du Saguenay, supportent un flottage de bois intensif. Ceci pourrait augmenter la teneur en lignine, en résine, en acide tannique et en fibres de cellulose, etc..

Les perturbations écologiques de la rivière Saguenay et du lac St-Jean pouvant être causées par ces rejets sont d'autant plus importantes que la qualité des eaux de cet écosystème a des répercussions directes sur celle de l'estuaire et du golfe Saint-Laurent (Thompson, 1984). Aussi, la teneur élevée en matière organique dissoute et en fibre de cellulose des eaux de la rivière du Saguenay semble être un facteur important contrôlant la toxicité du cuivre pour le phytoplancton de ce milieu côtier (Thompson et Côté, 1985).

1-3. ÉTUDES EFFECTUÉES SUR LA RIVIERE SAGUENAY ET LE LAC ST-JEAN

Comme le système du Saguenay-Lac Saint-Jean joue un rôle important, par sa grandeur et son potentiel d'utilisation, il est le sujet d'étude depuis de nombreuses années. Des chercheurs de plusieurs organismes gouvernementaux, universitaires ou privés ont étudié divers aspects de cette importante masse d'eau. Parmi ceux-ci, l'Institut National de la Recherche Scientifique-eau (INRS-eau) et l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC) ont effectué de nombreuses études dans les domaines de la qualité des eaux et des sédiments, de la géochimie, des effluents, de la biologie, etc.. Voici quelques exemples des études publiées.

Au cours de l'été 1977, plus de 400 échantillons de sédiments de fond ont été prélevés dans le lac Saint-Jean ainsi que dans la rivière Saguenay jusqu'à la baie des Ha! Ha! par l'INRS-eau. Une vingtaine de paramètres géochimiques (H_2O , C_t, Co, Ci, N_t, Ca, Mg, Fe, Mn, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) et granulométriques (médiane, moyenne, écart type, asymétrie, aplatissement) ont été étudiés par ces chercheurs. Ils ont observé que les teneurs géochimiques des sédiments de fond du lac Saint-Jean augmentaient généralement vers la partie profonde de la cuvette. Ils ont constaté que cette distribution spatiale de la composition géochimique des sédiments est une fonction de la composition géochimique du matériel générant les sédiments, de l'aspect morphologique de la cuvette à l'intérieur de laquelle l'énergie hydrodynamique produite par les vents et les courants exerce un rôle dominant sur le transport des sédiments, des aspects granulométriques des sédiments et finalement des caractéristiques benthiques de ce système, lesquelles favorisent la rétention des éléments à l'intérieur de celui-ci (Ouellet, 1979). Cette étude montre que le niveau d'enrichissement anthropique des métaux lourds dans les sédiments du lac Saint-Jean n'était pas significatif en 1977 (Ouellet, 1979). Par contre, pour la rivière Saguenay, l'industrie des pâtes et papiers contribuait à augmenter la teneur des sédiments en matière organique tandis que les alumineries contribuaient fortement à augmenter leur teneur en Mn, As, Cd, Cu, Hg, Ag et Zn (Ouellet, 1979).

L'étude du tassement et le mouvement de l'eau interstitielle au fond des sédiments du Fjord du Saguenay a été réalisée en 1986 par Leclerc et al.. Les profils du contenu hydrique de huit carottes de sédiment prélevées dans le Fjord du Saguenay et la baie des Ha! Ha! ont été déterminés par cet auteur. Les porosité calculées à partir des contenus hydriques ont été expliquées en fonction de l'épaisseur des sédiments au moyen d'une relation exponentielle modifiée pour inclure la variation de la granulométrie et du contenu en carbone organique des sédiments (Leclerc et al., 1986). L'analyse indique que la porosité dépend surtout du contenu organique des sédiments. Le triage des sédiments semble avoir plus d'importance sur la porosité que leur taille. La variation granulométrique spatiale des sédiments supporte un modèle de sédimentation où la plupart de la charge en suspension dans le Fjord provient de la rivière Saguenay et est déposée d'amont en aval. Les grandes particules se retrouvent en amont, et les petites particules en aval (Leclerc et al., 1986).

Des études sur la qualité des eaux de la rivière Saguenay et du lac Saint-Jean ont été effectuées par l'INRS-eau pendant plusieurs années. Les impacts des apports en substances nutritives provenant du bassin hydrographique du Saguenay-Lac St-Jean sur la qualité des eaux de ce lac et de ses tributaires ont été évalués par Sylvain en 1979. Les données montrent que, malgré une bonne qualité des eaux en 1979, les rivières présentaient des signes assez marqués d'eutrophisation: soit la présence de fortes teneurs en chlorophylle, en

azote et en phosphore. Ces conditions se retrouvaient en particulier à proximité de l'embouchure des rivières drainant des terres agricoles, telles la Ticouapé, la Couche paganiche et la Belle Rivière, qui étaient les tributaires dont la qualité est la plus dégradée (Sylvin, 1979).

Le rapport final "Examen des eaux de la rivière Saguenay" (Bombard et al., 1979) montre que, à différents endroits de la rivière, la couleur des eaux était normalement supérieure à 70 unités, et qu'il y avait une odeur de papier, de pâte, de bois, d'égouts et d'huile.

Les variations à court terme des taux de production primaire du Fjord du Saguenay ont été étudiées en août 1974 par Côté. Ses études montrent que même si la couche photique du Fjord était relativement mince, la température, la salinité, les sels nutritifs et la chlorophylle *a* montraient une stratification verticale très accentuée et une forte variabilité durant un cycle de marée. Les valeurs maximales des taux de production primaire et des concentrations en chlorophylle *a* étaient alors respectivement de $25 \text{ mg C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ et de $12,5 \text{ mg m}^{-2}$. Les coefficients de variation des taux de production étaient aussi élevés que 55-127% durant un cycle de marée et cette variabilité était liée à la circulation amont-aval; les eaux douces entraînaient rapidement les cellules phytoplanctoniques des eaux peu salées de l'amont vers les eaux plus salées de l'aval, créant ainsi certains problèmes osmotiques. Ces effets journaliers, superposés à ceux de nature saisonnière, font du

Fjord du Saguenay un milieu peu typique quant au déroulement des processus productifs (Côté, 1979).

En 1985, Thompson et Côté ont étudié l'influence de la spéciation du cuivre sur les populations phytoplanctoniques naturelles de la rivière Saguenay. Ils ont observé par des cultures en continu les effets du cuivre ionique, complexé à de l'acide humique et adsorbé à des fibres de cellulose sur la composition spécifique, sur les teneurs en chlorophylle *a* et sur les taux de production primaire des populations de phytoplancton. Leurs études démontrent que la présence d'acide humique et à un degré moindre de fibres de cellulose réduit significativement la toxicité du cuivre pour la biomasse et pour la photosynthèse du phytoplancton (Thompson et Côté, 1985).

Des mesures de capacité de complexation des eaux de la rivière Saguenay ont été effectuées par Bussières (1990) dans notre laboratoire. Cet auteur a observé que la capacité de complexation diminue et la constante de complexation augmente en descendant la rivière.

Bien que beaucoup d'études ont été effectuées sur le bassin du lac Saint-Jean et de la rivière Saguenay, peu d'études de caractérisation de la matière organique dissoute ont été publiées.

1-4. IMPORTANCE DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES ÉCOSYSTEMES AQUATIQUES

La matière organique qui se présente aussi bien en suspension (particules solides) qu'en solution dans l'eau joue un rôle majeur dans le sort des polluants, soit en agissant elle même comme polluant lorsqu'elle est déversée en quantité massive ou de façon répétée dans des espaces limités, soit en inter-agissant avec d'autres type de polluants (Buffle et Mallevialle, 1974).

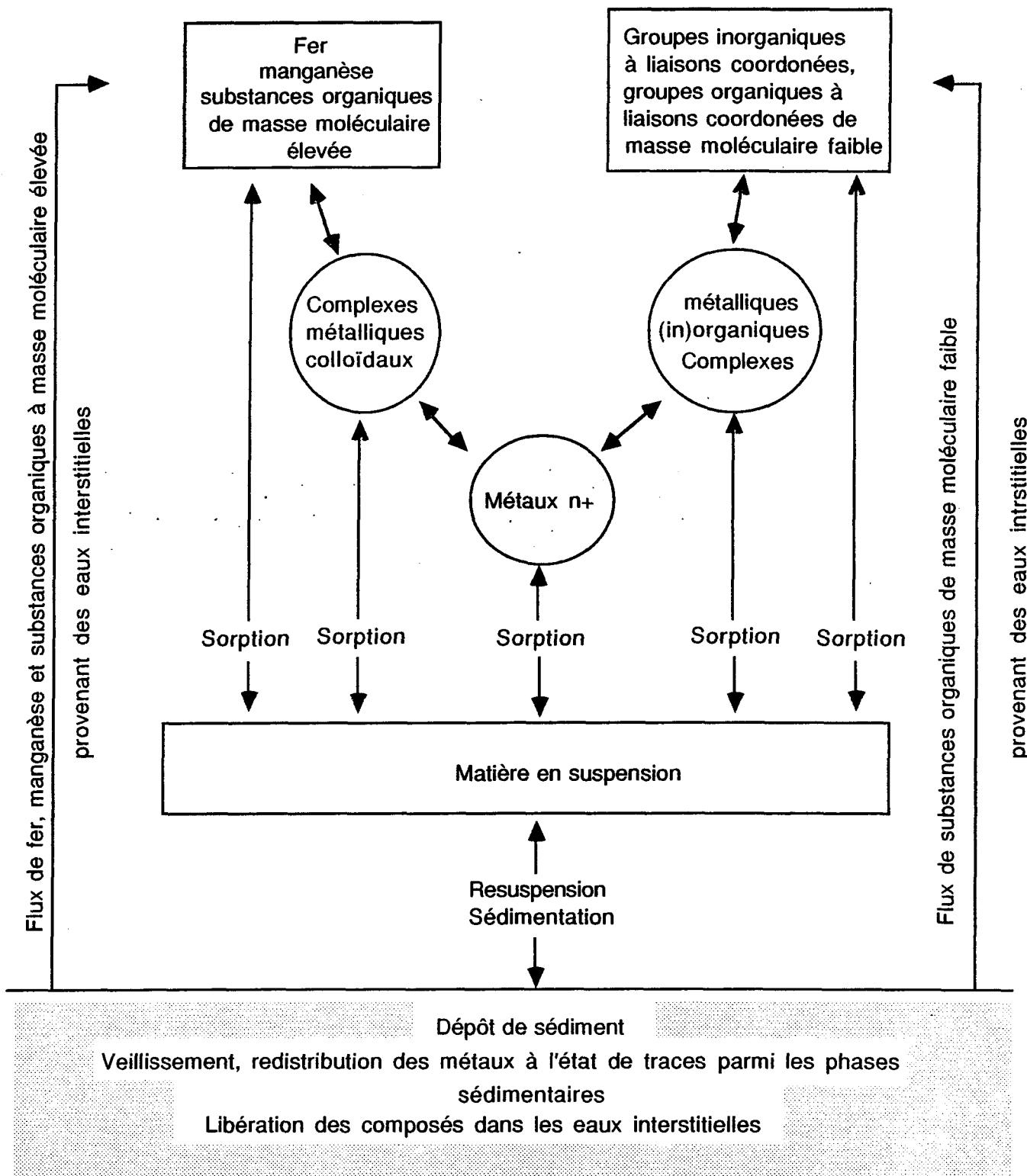
L'influence de la matière organique sur l'impact des contaminants dans les écosystèmes aquatiques est maintenant considérée comme un facteur important, parce qu'elle intervient dans la mobilité, la spéciation chimique, la toxicité et la disponibilité biologique des métaux toxiques et des contaminants organiques. L'eau et les sédiments sont les milieux intervenant dans le transport fluvial des polluants, l'eau étant en général le plus important. Toutefois, les métaux toxiques et la plupart des substances chimiques organiques toxiques couramment détectés sont souvent étroitement associés à la matière organique, en suspension ou en solution, et aux sédiments de fond (Allan, 1985).

Les sédiments constituent un substrat pour les transformations biogéochimiques entraînant la formation de composés méthylés de certains métaux à l'état de trace. Les composés méthylés sont

recyclés dans les eaux interstitielles et dans la colonne d'eau où ils peuvent influencer la spéciation des métaux dissous. Les changements diagénétiques dans les sédiments de fond peuvent aussi enrichir en substances organiques dissoutes les eaux interstitielles et y influencer la spéciation des métaux à l'état de trace. Les processus physiques, chimiques ou biologiques peuvent libérer ces métaux dans les eaux recouvrant les sédiments. Cette injection peut à nouveau influencer la spéciation métallique globale dans les eaux du fond (Allan, 1985). À cause de la concurrence entre les phases organiques et inorganiques dans les parties <<solubles>> et <<particulaires>>, il est difficile de prévoir la spéciation ultime d'un métal dans un écosystème aquatique (Allan, 1985). Cette situation concurrentielle complexe peut être représentée sous une forme schématique (Figure 1-2).

La présence de la matière organique dans le système aquatique peut être dangereuse en bouleversant l'équilibre naturel. À la suite de contamination par de la matière organique dans le milieu aquatique, des cas d'eutrophisation aux conséquences désastreuses ont été s'observés (Ehrhardt, 1978). La fermentation dans les eaux d'une rivière où sont déversés des déchets organiques non traités - comme c'est trop souvent le cas des effluents de laiterie et d'abattoir - lui confère une odeur nauséabonde. Lors du réchauffement estival, cette fermentation absorbe de l'oxygène au détriment du plancton et des poissons qui voient leur population diminuer (Ehrhardt, 1978).

Figure 1-2. Principaux processus et interactions entre les espèces métalliques dissoutes et les matières organiques (d'après Allan, 1985)



La quantité relative de la matière organique dissoute est normalement beaucoup plus élevée que celle qui est en suspension dans les eaux naturelles (Wu, 1980). Le rôle de la phase dissoute est donc important pour l'équilibre des métaux et des éléments nutritifs dans l'écosystème aquatique. Le tableau 1-1 reprend des résultats de Wu (1980) concernant la quantité relative et la nature des matières organiques des eaux de surface d'une rivière. Si on prend la quantité de la matière organique dissoute pour 100, la quantité de la matière organique particulaire est de 10, le phytoplancton est de 2, le zooplancton et le bactérie est respectivement de 0,2 et le poisson est seulement de 0,02.

Tableau 1-1. Nature et quantité relative
de la matière organique dissoute dans les eaux de surface
(d'après Wu, 1980)

Nature	Quantité relative
Matière organique dissoute	100
Matière organiques particulaire	10
Phytoplancton	2
Zooplancton	0,2
Poisson	0,02
Microorganismes hétérotrophes (Bactéries surtout)	0,2

En plus de sa quantité importante, de ses provenances et de son recyclage compliqués, la phase dissoute est normalement considérée comme la plus toxique pour les organismes à cause de sa capacité de rétention des métaux toxiques en trace par la chélation ou la complexation (Spear et Pierce, 1980). Par contre, Wang (1987) a confirmé que la présence des substances organiques dans l'eau peut diminuer la toxicité des métaux comme Cu^{++} , Cd^{++} et Zn^{++} à différents degrés.

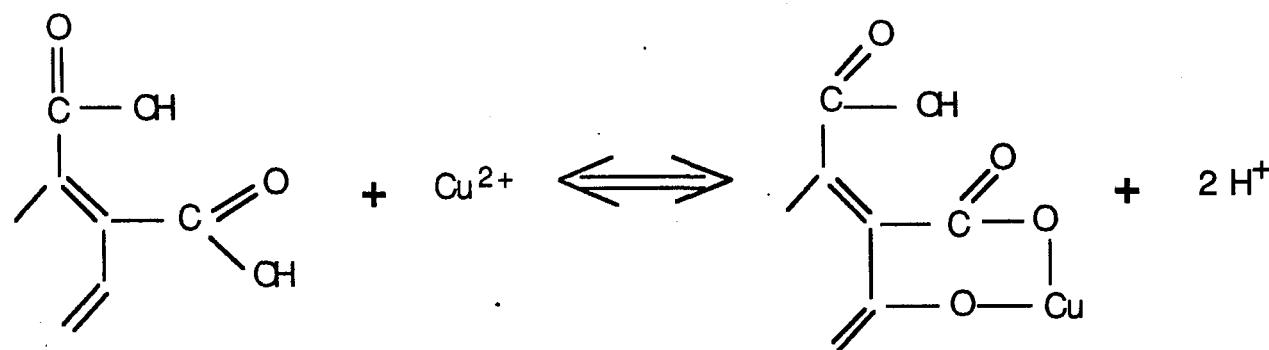
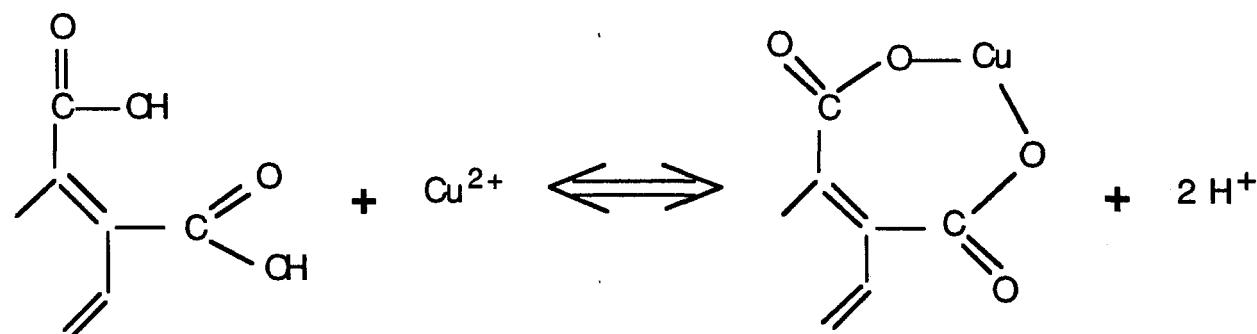
La différence essentielle entre le composé complexé et le composé chélaté réside dans le type de liaison des agents complexants. Dans le composé chélaté, le donneur d'électron n'est pas seulement lié au métal mais également à d'autres molécules ou groupes de molécules donneuses d'électrons. Les composés chélatés sont normalement formés par des groupes fonctionnels tels que COOH , CO , le cycle benzétique. Deux exemples de chélation du cuivre par différents groupes fonctionnels sont représentés sur la figure 1-3.

La constante de stabilité de la complexation peut être exprimée par l'équation suivante, où D (donneur) est un agent complexant et M un cation métallique.

$$K_{MD} = \frac{[M][D]^x}{[MD^x]}$$

(d'après Buffle et Mallevialle, 1974)

Figure 1-3. Rétention du cuivre par la matière organique
(d'après Wu, 1980)



Voici quelques constantes de stabilité de complexation entre les acides fulviques et quelques bivalents et trivalents.

	Log K à pH 3	Log K à pH 5
Cu ++ -----	3,3	4,0
Pb ++ -----	2,6	4,1
Ca ++ -----	2,6	3,4
Fe+++ -----	6,1	—
Al+++ -----	3,7	—

(d'après Buffle et Mallevialle, 1974)

Des mesures de la complexation organique des métaux toxiques en trace, surtout du cuivre, dû à sa chimie aqueuse bien connue, ont été effectuées depuis une trentaine d'années, et de nombreux résultats sont disponibles dans la littérature. Les données de Spear et Pierce(1980) montrent que le cuivre se lie avec des ligands organiques à champ faible ou à champ fort. Irving et Williams (1953) ont établi que, parmi les ions bivalents de la première série de transition, le cuivre formait les complexes organiques les plus stables. De plus, des chercheurs (Stumm et Morgan, 1970) ont constaté que les complexes organiques du cuivre étaient très stables, quel que soit le type ou la concentration du ligand. Ce phénomène s'explique par la valeur de l'énergie de stabilisation du champ cristallin, qui est maximale pour le cuivre, puisque celui-ci possède un nombre maximum d'électrons

participants (Stumm et Morgan, 1970). Les complexes organo-cuivriques représentent une partie notable du cuivre total présent dans certaines eaux naturelles. Par exemple dans le cas d'une solution aqueuse contenant 2 μM (128 $\mu\text{g/l}$) de cuivre total à un pH compris entre 7 et 9, tout le cuivre disponible peut être complexé par 2 μM de NTA ou par 0,1 μM de citrate (Spear et Pierce, 1980). Des études ont démontré que 58 à 98% du cuivre en eau douce peut être lié à de la matière organique (Stiff, 1971). Mills et Quinn (1984) ont observé que 40% du cuivre sont dans un état complexé à la matière organique dans les eaux de l'estuaire de Narragansett. Williams (1969) a constaté que 5 à 28% du cuivre des échantillons d'eau de mer était présent à l'état de complexes organiques ayant une constante de stabilité ($\log k$) supérieure à 18.

On accorde généralement une grande importance aux acides fulviques (de faible masse moléculaire) en raison de leur activité et de leur résistance aux traitements dépuration des eaux potables. La capacité de complexation des métaux par les acides fulviques est environ cinq fois supérieure à celle des acides humiques (L'Hopital et Pommery, 1982). Les acides fulviques sont donc une substance importante à considérer dans les traitements d'épuration des eaux.

En conclusion, la matière organique dissoute joue un rôle important dans les écosystèmes aquatiques (Amador et al., 1990). Il

est donc important de bien caractériser l'état de la distribution globale de cette composante dans les écosystèmes aquatiques.

1-5. CLASSIFICATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE

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

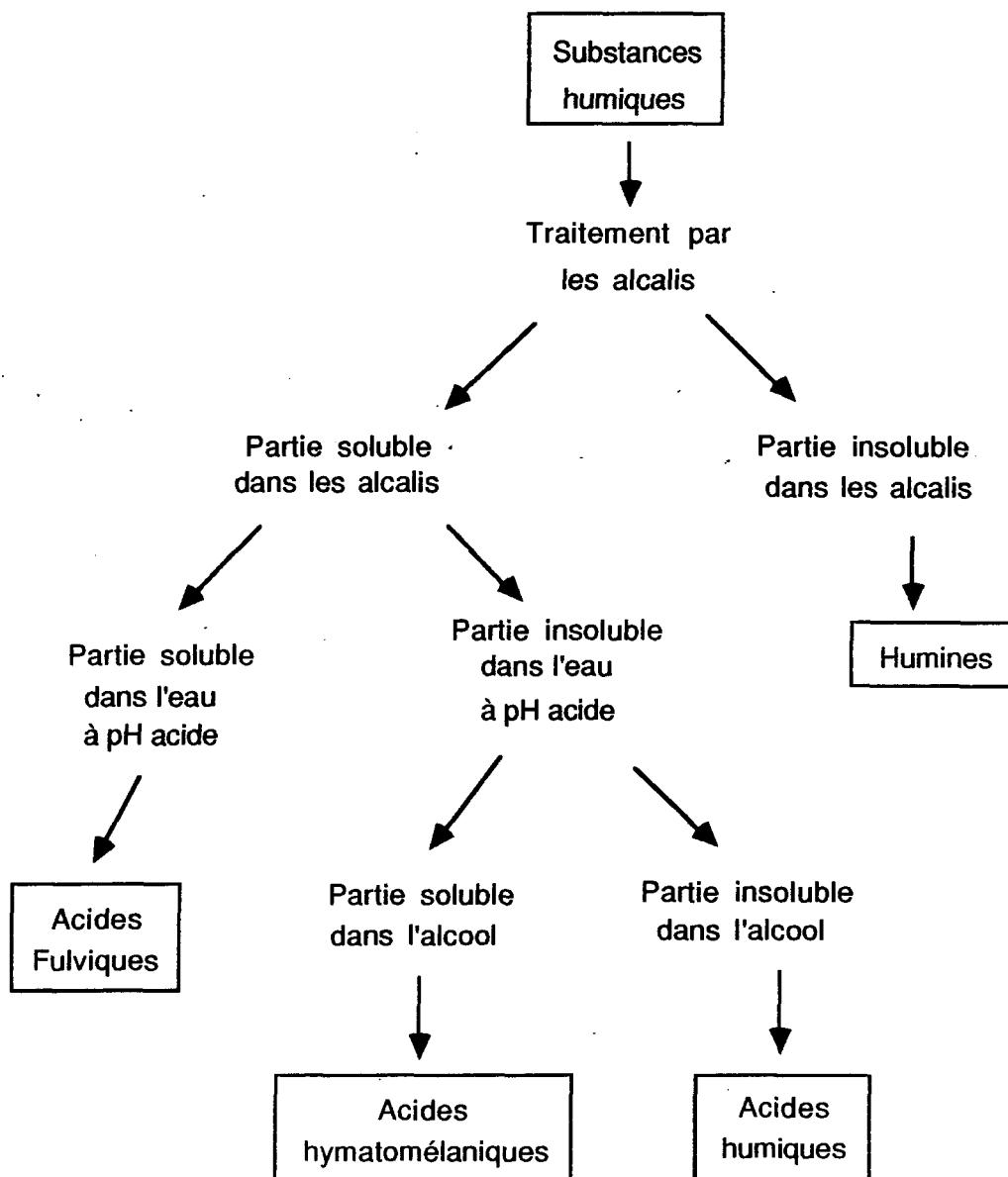
Selon Buffle et Mallevialle (1974), la matière organique naturelle se trouvant dans les eaux peut être divisée en deux grands groupes relativement bien caractérisés du point de vue chimique: les substances non-humiques et les substances humiques. Les substances non-humiques renferment des corps organiques de compositions extrêmement diverses 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 toutes plus ou moins aisément attaquées par les micro-organismes. Elles sont biodégradables. D'autre part, les substances humiques dérivent de certaines classes des substances non-humiques. Elles sont produites par l'action de toute une série de micro-organismes terrestres ou aquatiques (Buffle et Mallevialle, 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 le sont moins, et surtout moins rapidement, que les substances non-humiques. Les substances humiques sont normalement très colorées. La couleur, plus ou moins intense, allant du vert jaunâtre au brun foncé de beaucoup d'eaux naturelles, provient en grande partie du lessivage des sols.

Les substances humiques sont subdivisées selon leur solubilité (Buffle et Mallevialle, 1974). Les acides solubles à la fois dans les solvants acides et les alcalins sont parfois appelées acides créniques et apocréniques. Seuls les acides humiques, hymatomélaniques et fulviques sont à prendre en considération ici puisqu'eux seuls peuvent se trouver dans les eaux (Buffle et Mallevialle, 1974). La figure 1-4 résume cette classification.

Les substances humiques sont principalement générées par les mécanismes suivants: la dégradation microbienne des végétaux,

Figure 1-4. Schéma résumant la classification des substances humiques selon leur solubilité
(d'après Buffle, 1974)



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'intérieur des cellules végétales. La dégradation microbienne des tissus végétaux conduit à des états de dégradation plus ou moins complets, l'humification pouvant s'arrêter à l'humine, mais pouvant aller jusqu'aux acides humiques, fulviques et se terminer même par la minéralisation complète. De plus, ces produits de dégradation peuvent ensuite d'être utilisés par d'autres micro-organismes qui en retirent l'énergie nécessaire à leur métabolisme en laissant des phénols et des acides aminés comme produits résiduaires. 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 résulteraient de la condensation et de la polymérisation des produits cataboliques de l'activité cellulaire (sucres, aminoacides, phénols). Finalement, les tissus végétaux attaqués par les micro-organismes donnent lieu à la formation et à la libération de produits de dégradation emmagasinés dans ces micro-organismes et après leur mort. Ces produits, de masses moléculaires élevées, constituerait les humines soumises ensuite à des actions microbiennes ou fongiques aboutissant à des corps de masse moléculaire inférieure (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 tanins, les lignines et les acides humiques et fulviques, est plus lente, et une partie de ces substances n'est jamais entièrement minéralisée. La présence de substances nutritives, comme les nitrates d'origine agricole, 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. Il semble que les acides fulviques soient les composés les plus réfractaires et que l'apport de grandes quantités d'acide glutamique dans les cours d'eau stimule une production d'acide glutamique supérieure à la quantité ajoutée ainsi que celle d'autres composés organiques non identifiés et, pour l'instant, réunis sous le nom de "carbone organique dissous résiduel". Ce mécanisme peut être à l'origine d'une pollution organique <<secondaire>> significative aboutissant à une instabilité et à des changements au sein des populations benthiques (Wallis, 1979).

La matière organique dissoute couvre un grand domaine de masse moléculaire nominale (Wetzel, 1982), et celui-ci peut servir de critères de classification (Buffle, 1977). Ainsi Means et al. (1977), Tomikawa et Oba (1991) et Levert (1991) ont réussi à partitionner par filtration sur gel la matière organique dissoute ou les substances humiques dans des eaux naturelles en fonction de la masse moléculaire nominale. Dans le travail de Levert, la distribution de la matière organique dissoute en fonction de la masse moléculaire

nominale a été obtenue pour trois types d'eau du fjord Saguenay et la limite supérieure de la masse moléculaire nominale de ces distributions se situe autour de 5 000.

1-6. OBJECTIF DU PRÉSENT TRAVAIL

La distribution de la matière organique dissoute en fonction de la masse moléculaire nominale a déjà été mesurée en 1986 par Leclerc et Levert dans le Fjord du Saguenay. Ces auteurs ont observé que les concentrations de matière organique dissoute dans le Fjord étaient plus élevées dans l'eau douce que dans l'eau salée (Leclerc et al., 1989, Levert, 1991). Puisque 90% des apports d'eau douce du Fjord proviennent de la rivière Saguenay, il devient primordial d'établir cette distribution pour la rivière.

Le présent travail vise donc, dans un premier temps, à obtenir la variation spatiale de la distribution de la matière organique dissoute en fonction de la masse moléculaire nominale dans la rivière Saguenay afin de vérifier si cette distribution est constante. Dans un deuxième temps, on désire vérifier si les métaux complexés à celle-ci sont répartie uniformément au sein de cette distribution.

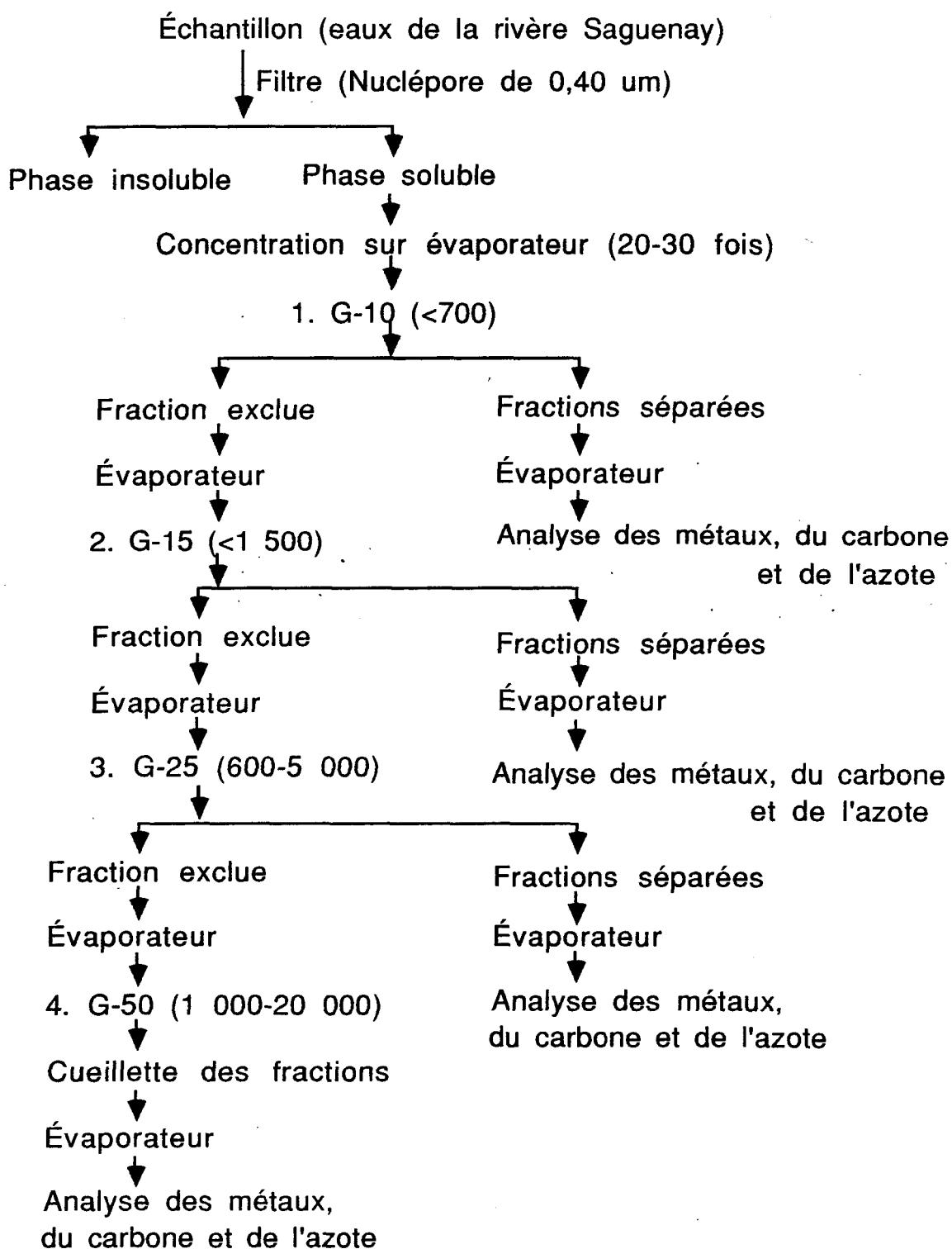
CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Les échantillons prélevés ont d'abord été filtrés sur des membranes Nuclépore de 0,40 um. Les filtrats sont ensuite concentrés au moyen d'un évaporateur rotatif puis injectés dans une colonne de filtration contenant du gel Séphadex G-10. Les fractions exclues sont recueillies, réévaporées et injectées séquentiellement dans des colonnes ayant des zones du fractionnement de masse moléculaire nominale de plus en plus élevées. Les fractions recueillies sont dosées par leur teneur en carbone organique, en azote Kjeldhal, en cuivre, en plomb et en cadmium. Le carbone organique est dosé par oxydation suivi d'un titrage de l'excès d'oxydant. L'azote organique est converti en ammoniaque puis dosé au moyen d'une électrode spécifique à ce gaz. Les métaux en trace (Cu^{++} , Pb^{++} et Cd^{++}) complexés à la matière organique dissoute sont d'abord libérés par digestion à l'acide nitrique et ensuite dosés par polarographie. Toutes ces procédures sont schématisées à la figure 2-1.

Comme ces procédures expérimentales sont longues et multiples, une certaine contamination est inévitable. Afin d'évaluer le degré de contamination, un blanc est traité de la même façon que les échantillons.

Figure 2-1. Schéma des procédures expérimentales



2-1. ÉCHANTILLONNAGE

Cinq échantillons d'eau de surface de la rivière Saguenay ont été prélevés le 6 juillet 1989 entre Alma et Chicoutimi. Les cinq stations d'échantillonnage sont représentées par des nombres arabes sur la figure 1-1. La station # 1 se situe au niveau de la Petite Décharge. Cette station se caractérise par la proximité d'une papeterie et la présence des billes de bois flottantes. La station # 2 se situe sur la Grande Décharge en amont de la Dam-en-terre, un secteur touristique. Les stations #3, #4 et #5 se situent respectivement en face de St-Charles, de Shipshaw et d'Arvida. Les échantillons d'eau sont prélevés à une profondeur d'environ 1,5 m à l'aide d'une bouteille Niskin de 10 litres. Chaque échantillon d'environ 8 litres est subdivisé en 2 portions aliquotes d'environ 4 litres. Les bouteilles utilisées pour conserver les portions aliquotes ont été préalablement lavées à l'acide nitrique 1% et ensuite rincées avec de l'eau déminéralisée. Sur le site même, les bouteilles ont encore été rincées quelques fois avec de l'eau de la rivière, puis un échantillon a été prélevé pour conservation. Les échantillons ont été rapidement transportés au laboratoire où ils ont été entreposés entre 0°C et 4°C afin de minimiser les activités microbiennes.

2-2. FILTRATION

Dans cette expérience, des membranes Nuclépore de 0,40 um ont été utilisées pour la filtration des échantillons. Les filtres utilisés ont été trempés dans de l'acide nitrique ARISTAR 1% pendant 24 heures avec agitation douce. Puis ils ont été trempés dans de l'eau distillée et déminéralisée pendant une autre journée et ensuite rincés 5 fois avec de l'eau déminéralisée. Les filtres ont été finalement séchés dans un étuve à la température de 100°C jusqu'à ce que le poids des filtres soit stable. Les filtres sont ensuite conservés dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation.

Les manipulations de la filtration sont comme suivantes: Mesurer 1 000 ml d'échantillon avec une fiole jaugée de classe A à la température de la pièce. Transférer l'échantillon dans le réservoir du système de filtration. Démarrer la pompe sous vide et recueillir le filtrat. Rincer la fiole jaugée, le réservoir et le filtre avec de l'eau déminéralisée tout en pompant. Transférer le filtrat dans le ballon d'évaporation pour concentration au moyen de l'évaporateur rotatif.

2-3. CONCENTRATION

Pour obtenir une séparation aussi bonne que possible, le volume injecté dans les colonnes doit être petit. Ceci s'obtient en utilisant un petit volume d'échantillon compris entre 1 à 5% du volume de gel (Pharmacia, <manuel>, 1979). Les dimensions des colonnes chromatographiques utilisées dans le présent travail ne permettent que des injections inférieures ou égales à 2,0 ml. Afin de réduire le nombre d'injection, les échantillons sont concentrés au moyen d'un évaporateur rotatif (Fisher, modèle RE 120).

Les manipulations de la filtration sont les suivantes. Transférer l'échantillon filtré dans le ballon à évaporation. Rincer la bouteille ayant contenue l'échantillon avec de l'eau déminéralisée. Régler la température de l'eau du chauffage à inférieure à 35°C pour conserver la fraction. Le vide obtenu par une trompe à eau est d'environ 30 mm Hg. L'évaporation est terminée juste avant l'apparition d'un précipité, le facteur de concentration est normalement situé entre 20 et 30. L'échantillon concentré est ensuite transféré dans un cylindre gradué. Rincer trois fois le ballon avec de l'eau déminéralisée d'un volume d'environ 5 ml, transférer aussi l'eau de rinçage dans le cylindre, noter le volume recueilli pour calculer le facteur de concentration.

2-4. CHROMATOGRAPHIE PAR FILTRATION SUR GEL

2-4-1. PRINCIPE

La chromatographie par filtration sur gel est une méthode fréquente pour séparer, purifier et analyser des mélanges des substances organiques. Le principe de la filtration sur gel est basé sur les capacités différentes des molécules à pénétrer la phase stationnaire qui est le gel. Les molécules plus grosses que les pores ne peuvent pénétrer le gel et sont rapidement éluées de la colonne chromatographique. Les molécules plus petites que les pores pénètrent le gel et sont éluées plus lentement de la colonne chromatographique. Plus les molécules sont petites, plus le temps d'élution est long. La séparation est donc effectuée en fonction de la taille et de la géométrie des molécules.

Comme la masse d'une molécule est la somme des masses des atomes qui la constituent et que la taille d'une molécule dépend du nombre d'atomes qui la constituent, la taille moléculaire est en partie proportionnelle à la masse moléculaire. On peut donc assigner à une molécule une masse moléculaire en fonction du temps d'élution de celle-ci. Cette masse moléculaire chromatographique, qui peut différer de la masse moléculaire réelle, est appelée masse moléculaire

nominale. La masse moléculaire nominale qui correspond aux plus grosses molécules qui peuvent pénétrer le gel s'appelle la limite d'exclusion. Les pores du gel ont aussi une dimension minimale. Toutes les molécules plus petites que la dimension minimale des pores pénètrent aussi profondément le gel et sont éluées simultanément. La masse moléculaire nominale qui correspond aux plus grosses molécules qui peuvent pénétrer complètement le gel s'appelle la limite de perméation. La plage des masses moléculaires située entre la limite de perméation et la limite d'exclusion s'appelle la zone de perméation ou la zone de fractionnement. Les molécules dont la masse moléculaire nominale est comprise dans cette plage sont séparées les unes des autres. La distribution des molécules dépend donc de leur taille, de la dimension des pores et de la densité du gel. Un diagramme représentant la quantité de molécules en fonction du volume ou du temps d'élution s'appelle un chromatogramme (Determann, 1969).

Dans cette expérience, les méthodes de Means et al. (1977) et de Tomikawa et Oba (1990) ont été prises comme références et quatre colonnes remplies de gel différent sont utilisées consécutivement. 1). La première colonne utilisée contient un gel de type Séphadex G-10. Le but de ce gel est surtout de dessaler l'échantillon et éluer la matière organique dissoute ayant une masse moléculaire très faible. La limite supérieure de la zone de fractionnement de cette colonne, exprimée en masse moléculaire nominale, est d'environ 700 Daltons (afin d'alléger la suite du texte, les unités Daltons ne seront plus mentionnées). Les

molécules ayant une masse moléculaire nominale supérieure à 700 se retrouvent dans le pic d'exclusion (le premier pic sur le chromatogramme). La fraction contenant l'éluat du pic d'exclusion est recueillie et réévaporée (figure 2-1). 2). Cette fraction est ensuite injectée dans une colonne contenant un gel de type Séphadex G-15. La limite supérieure de la zone de fractionnement de cette colonne est d'environ 1 500. 3). La fraction exclue de la colonne G-15 est injectée, après réévaporation, dans une colonne contenant un gel de type Séphadex G-25. Ce gel a une zone moyenne de fractionnement située entre 600 et 5 000. La fraction exclue recueillie est aussi réévaporée pour injection dans la colonne suivante. 4). La dernière colonne utilisée contient du gel de type Séphadex G-50. Elle sépare les molécules de masses moléculaires nominales moyennes comprises entre 1 000 et 20 000.

2-4-2. APPAREILLAGE ET STANDARD

Gels: Séphadex, Pharmacia, superfin, de types G-10, G-15, G-25 et G-50.

Éluant: Eau distillée et déminéralisée.

Précolonne: Pharmacia, K 9/15, remplie du gel Séphadex G-10 servant à la purification de l'éluant.

Colonnes: Pharmacia, K 16/40.

Pompe péristaltique: LKB, modèle 2132.

Capillaire: Pharmacia, tuyau en polyéthylène, diamètre interne 1,3 mm.

Collecteur de fraction: CSA, modèle 820.

Détecteur UV : ISCO, modèle UA-4, longueur d'onde est entre 254 et 280 nm.

Table traçante (Enregistreur): BBC, SE 120.

Réservoir de l'éluant: Pharmacia, R 25, capacité de 500 ml.

Seringue: Volume de 5 ml, Gastight.

Bleu Dextran 2 000: Pharmacia, solution de 2 mg/ml.

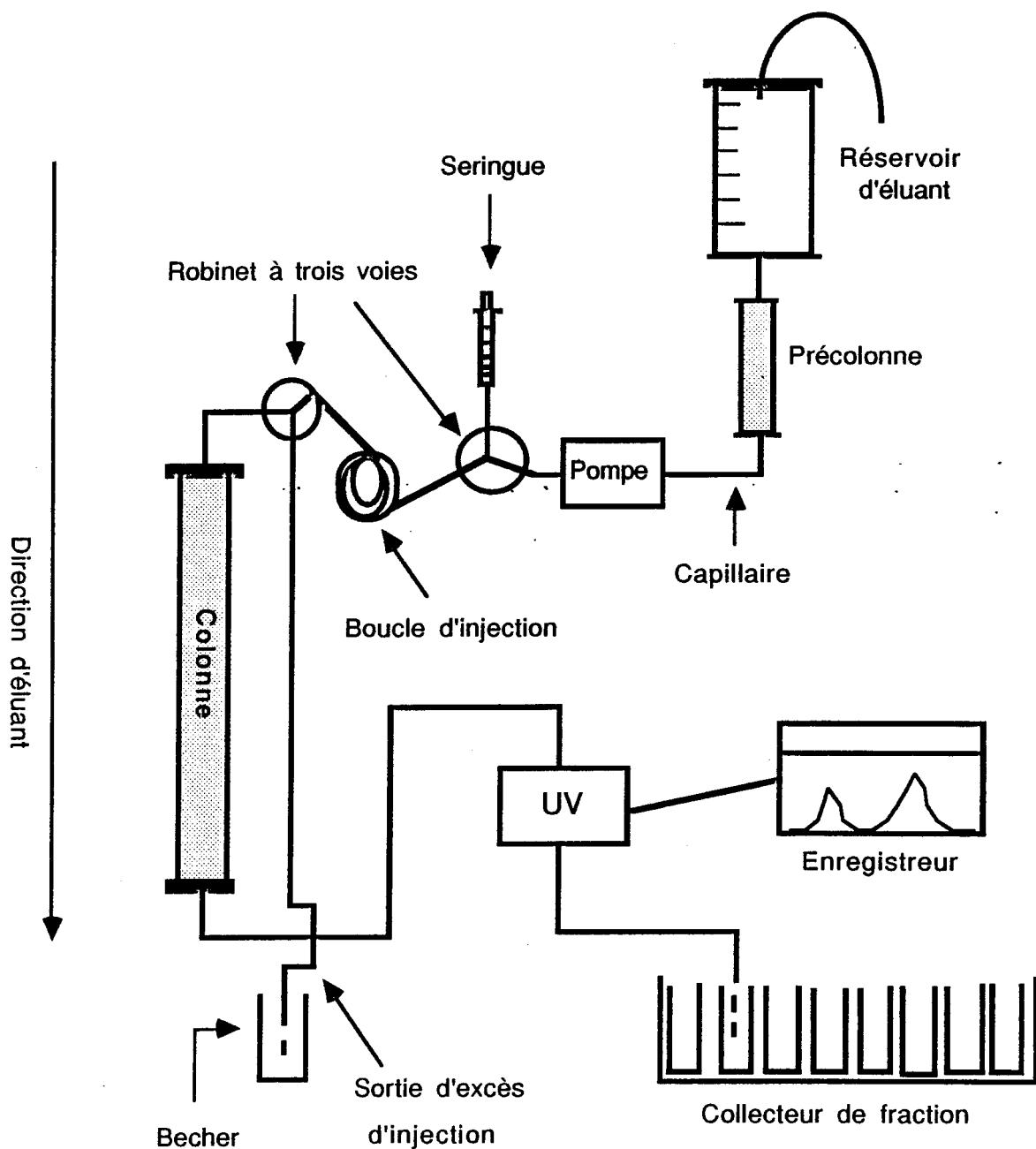
Série de standard S.P.S. (Sodium Polystyrene Sulfonate Standard): Pharmacia, masses moléculaires sont respectivement de 1800, 4 400, 8000 et 18 000.

Solution de sodium dodecylbenzene sulfonate (m. 350): Fisher, solution de 2 mg/ml.

Solution de D-glucose (m. 180,16): Fisher, solution de 2 mg/ml.

Le montage expérimental de la filtration sur gel est représenté sur la figure 2-2. L'alimentation et le débit en éluant qui est contenu dans le réservoir sont assurés par une pompe péristaltique. Le fractionnement de l'échantillon s'effectue dans la colonne. L'éluat passe par le détecteur U.V., où l'absorption par la matière organique est mesurée à 280 nm. Le signal provenant du détecteur U.V. est tracé par l'enregistreur nous donnait le chromatogramme. L'éluat est finalement acheminé au collecteur de fraction par des capillaires.

Figure 2-2. Schéma du système chromatographique



2-4-3. PRÉPARATION ET PROTECTION DE LA COLONNE

Le gel Séphadex est fourni sous forme déshydratée et il est nécessaire, avant l'emploi, de l'hydrater dans de l'éluant. Le gel hydraté est ensuite dégazé sous un vide partiel pendant 10 minutes sans agitation excessive.

Les procédures du remplissage de la colonne sont les suivantes:

- Fixer verticalement la colonne à un support de laboratoire.
- Brancher la colonne à la pompe en utilisant un capillaire.
- Remplir la colonne à la moitié avec de l'éluant (l'eau déminéralisée).
- Ajuster le débit de la pompe à 30 ml/h.
- Introduire le gel lentement et régulièrement avec une pipette, laisser sédimenter tranquillement le gel et aspirer le surplus d'eau, frapper légèrement la colonne sur son pourtour avec un marteau en caoutchouc pendant la sédimentation. Remplir complètement la colonne.

L'homogénéité du gel est testée par l'injection de 2 ml d'une solution contenant du Bleu Dextran 2 000 à la concentration de 2 mg/ml. La qualité du tassemement du lit du gel est vérifiée par l'observation de la progression de la zone colorée à travers le gel. L'examen visuel du lit par lumière transmise peut révéler une

hétérogénéité ou des bulles d'air. Dans le cas où la colonne serait non-homogène ou contiendrait des bulles d'air, la colonne est vidée et remplie à nouveau.

Une fois que le lit du gel est jugé satisfaisant, la colonne est rincée abondamment avec de l'éluant. Cette élution de rinçage est effectuée dans les mêmes conditions que les élutions de fractionnement.

Les élutions sont normalement effectuées le plus vite possible. Lorsque les opérations de filtration sont arrêtées, un papier en aluminium est enroulé autour de la colonne et l'injection de 2 ml de l'azide de sodium (NaN_3) de 0,02% comme agent antimicrobien protège le gel. Aussi avant et après l'utilisation de la colonne, l'injection de NaN_3 est faite selon les recommandations du manuel de Pharmacia (1979).

2-4-4. FILTRATION DES ÉCHANTILLONS

La filtration des échantillons sur gel a été effectuée en utilisant les paramètres suivantes:

Courant de la lampe U.V.	290 mA
Volume de détecteur	3,7 ul
Longueur d'onde du détecteur	280 nm
Atténuation	2 X

Débit de la pompe	30 ml/h
Échelle de la table traçante	1,0 volt
Vitesse du papier de la table traçante	1,0 mm/min.

Les procédures de la filtration sont les suivantes.

-- Sélectionner à l'aide des robinets à trois voies (Pharmacia, SRV-3) le trajet d'éluant suivant: seringue --> boucle d'injection --> sortie d'excès d'injection --> becher (figure 2-2).

-- Injecter environ 2,1 ml d'échantillon concentré bien mélangé avec la seringue dans la boucle d'injection d'une capacité de 2 ml, l'excès d'échantillon étant déversé dans le becher.

-- Sélectionner à l'aide des robinets à trois voies le trajet d'éluant suivant: pompe --> boucle d'injection --> colonne --> détecteur U.V. --> collecteur de fraction.

-- Démarrer la pompe, la table traçante et recueillir les fractions.

Chaque échantillon est injecté 10 fois. Le volume total injecté dans chaque colonne est de $10 * 2$ ml, soit 20 ml.

Des travaux publiés (Determann, 1969) montrent que, avec un débit de $2 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 3 heures ont suffit pour séparer un mélange de matière organique de différentes masses moléculaires par élution à travers la colonne G-25. Dans la présente étude, l'élution a été effectuée séquentiellement par quatre colonnes, la zone de fractionnement des colonnes subséquentes est donc réduite et le temps

d'élution nécessaire est plus court. L'injection des standards et des échantillons dans les colonnes correspondantes montre que toutes les molécules organiques peuvent être éluées dans un volume d'une cinquantaine de millilitres. Pour assurer une élution complète, les volumes d'élution sont supérieurs à cette valeur de 50 ml et l'élution continue pendant au moins 30 ml après l'apparition du dernier pic sur le chromatogramme. De plus, le volume de la première élution est doublé afin de vérifier la position du dernier pic. Dû à la faible dimension des pores du gel Séphadex G-10, l'élution sur cette colonne est susceptible de connaître certaines difficultés causées par des phénomènes indésirables d'adsorption. Des temps d'élution relativement longs de 175 minutes (un volume de 87,5 ml) sont utilisées avec la colonne G-10. Ce genre de phénomène est moins important avec les gels Séphadex G-15 et G-25. Dans ces cas, des temps d'élution de 150 minutes (un volume d'élution de 74,4 ml) sont utilisées. Le temps d'élution de la colonne G-50 est aussi de 175 minutes en raison de sa grande zone de fractionnement (de 1 000 à 20000 de masse moléculaire nominale). Chacune des fractions a été recueillies pendant 25 minutes à l'aide du collecteur de fraction. Ce temps de cueillette permet d'obtenir entièrement le pic d'exclusion dans la troisième fraction. Le nombre de fractions est donc 7 pour G-10 et G-50, 6 pour G-15 et G-25. Les fractions sont recueillies dans des éprouvettes en verre, dont la première est graduée, facilitant ainsi la vérification de la stabilité du débit. Le volume recueilli est de 12,5

ml par fraction pour chaque élution de G-10 et G-50, et de 12,9 ml pour G-15 et G-25.

Afin de faciliter le dosage des métaux en trace, du carbone organique et de l'azote organique, les fractions recueillies totalisant chacunes des volumes de 125 ml et 129 ml sont réévaporées au moyen d'un évaporateur rotatif (figure 2-1). Ainsi, le volume final de chaque fraction se situe entre 35 à 40 ml. Les fractions sont conservées dans des bouteilles de plastique de 125 ml et acidifiées avec de l'acide sulfurique à un pH inférieur à 2. Les bouteilles utilisées ont été préalablement lavées avec de l'acide nitrique 1%, rincées avec de l'eau déminéralisée et séchées à température ambiante.

Les fractions exclues (correspondant aux pics d'exclusion) provenant des colonnes G-10, G-15 et G-25 sont aussi conservées dans des bouteilles de plastique à une température située entre 0°C à 4°C. Les fractions ne doivent pas être concentrées avant d'être rangées au réfrigérateur afin d'éviter la précipitation due à la baisse de la solubilité associée au refroidissement. Le volume final après concentration est d'environ 25 ml, permettant dix injections de 2 ml. Le volume initial introduit dans l'évaporateur est toujours le volume total des fractions exclues provenant de dix injections. Le volume final est mesuré au moyen d'un cylindre gradué. Le facteur de concentration est donné par le quotient de ces volumes.

2-5. DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE

2-5-1. PRINCIPE

La teneur en carbone organique dans l'eau est souvent exprimée par la demande chimique en oxygène (DCO). La demande chimique en oxygène est la quantité d'oxygène équivalente consommée pendant l'oxydation des substances existant dans l'eau dans des conditions définies.

Dans le présent travail, la méthode, titrage de l'excès de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), provenant de <<Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater>> (1989) a été utilisée et le domaine d'application est de 1,0 mg C/litre.

Le carbone provenant de la matière organique dans les échantillons est oxydé par un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique. L'oxydation de la matière organique peut être schématisée par l'équation suivante:



L'excès de dichromate de potassium est titré par un sel ferreux $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ selon l'équation suivante:



L'oxygène équivalent consommé par cette réaction est accepté comme étant proportionnel au carbone organique que l'on veut doser.

La présence de HgSO_4 peut éliminer l'influence de chlorure pendant la mesure en formant des précipitations de chlorure de mercure. Le rôle du catalyseur Ag_2SO_4 est de faciliter l'oxydation des composés aliphatiques linéaires et le ferroin sert d'indicateur.

2-5-2. RÉACTIF

Solution standard de dichromate de potassium de 0,0417 M (soit 0,250 N): Dissoudre 12,2590 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, préalablement séché à 100°C pendant deux heures, dans une fiole jaugée de 1 litre contenant 500 ml d'eau déminéralisée. Ajouter 167 ml de H_2SO_4 concentré (18 M) et 33,3 g de HgSO_4 ; laisser refroidir à la température de la pièce et compléter à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée.

Solution d'acide sulfurique : Dissoudre 5 g de Ag_2SO_4 par 500 ml H_2SO_4 concentré. Prévoir un à deux jours pour la dissolution de Ag_2SO_4 .

Indicateur ferroin : Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 1,485 g de 1,10-phénanthroline monohydrate et 0,695 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau déminéralisée; compléter à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

Solution de standard de sulfate d'ammonium ferreux (SAF) de 0,040 M (soit 0,040 N): Dissoudre 15,68 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une fiole jaugée de 1 litre contenant 600 ml d'eau déminéralisée, ajouter 20 ml de H_2SO_4 concentré; refroidir à la température de la pièce et compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée.

Pour vérifier l'exactitude de la solution de standard de sulfate d'ammonium ferreux, l'étalonnage a été effectué selon la procédure suivante: pipetter 1,5 ml de standard de dichromate de potassium, 3,5 ml de la solution d'acide sulfurique et 2,5 ml d'eau déminéralisée dans un tube à essai. Ajouter une goutte d'indicateur en prenant bien soin de ne pas l'ajouter sur les parois mais dans la solution. Titrer avec le standard SAF. Le point de virage est atteint lorsque la coloration change du bleu-vert au rouge-brun.

$$\text{Molarité du SAF} = \frac{1,5 \text{ (Volume de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) * 0,25}{\text{Volume de SAF consommé}}$$

2-5-3. MANIPULATIONS

Dans un tube à essai de 1,6 cm par 10 cm de long avec bouchon de polyéthylène tétraflour (PTFE), pipetter 1,0 ml de la solution de dichromate de potassium, 3,5 ml de la solution d'acide sulfurique et 2,5 ml d'échantillon. Préparer également un blanc en substituant le volume d'échantillon requis par de l'eau déminéralisée. Agiter le tube et faire chauffer dans un bloc en aluminium à $150 \pm 3^\circ\text{C}$ pendant 2 heures. Laisser refroidir. Ajouter une goutte d'indicateur et titrer directement dans le tube à essai avec le standard SAF; si nécessaire, la solution peut être transférée complètement dans un becher. Le point de virage est atteint lorsque la coloration change du bleu-vert au rouge-brun.

2-5-4. CALCUL

$$\text{DCO en mg C/L} = \frac{(V_b - V_e) * M_s * 3\,000}{\text{Volume d'échantillon}}$$

V_b : Volume de SAF consommé par le blanc (ml)

V_e : Volume de SAF consommé par l'échantillon (ml)

M_s : Molarité du SAF.

Les fractions 1 et 2 recueillies avant l'apparition des pics d'exclusion ne devraient contenir que de l'éluant. Pour estimer l'ampleur de la contamination introduite pendant les manipulations, les fractions 1 et 2 sont prises comme blancs.

2-6. DOSAGE DE L'AZOTE ORGANIQUE

2-6-1. PRINCIPE

L'azote organique rencontré dans l'eau est principalement constitué par des composés tels que des protéines, des polypeptides, des substances humiques et des acides aminés. L'azote organique est calculé par la différence entre l'azote dit total et l'azote ammoniacal. L'azote ammoniacal peut être dosé séparément ou éliminé avant la minéralisation par distillation en milieu alcalin en présence de l'alliage Devarda (Al : 45%; Cu : 50%; Zn : 5%). Dans cette étude, l'azote ammoniacal est éliminé des différentes fractions d'intérêt par l'élution sur la colonne G-10.

Dans le présent travail, la méthode Kjeldhal, provenant de <<Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater>> (1989), combinée avec le dosage de l'ammoniaque par potentiométrie a été utilisée et les concentrations à doser doivent être supérieures à 1,0 ppb d'azote.

L'azote organique dans les échantillons a été transformé en ammonium (NH_4^+) au moyen de l'acide sulfurique. En milieu basique l'ammonium est convertit 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 digestion, celle-ci est distillée en présence d'une solution de soude ($\text{NaOH-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) où l'ammonium est convertit en ammoniaque:



L'ammoniaque dans la solution de digestion est transférée dans une fiole jaugée contenant de l'acide sulfurique où il est reconvertis en ammonium:



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.

2-6-2. RÉACTIF

Solution de digestion: Dans une fiole jaugée de 1 litre, dissoudre 134 g de K_2SO_4 dans 650 ml d'eau déminéralisée, ajouter 200 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré (18 M); laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée.

Solution de $NaOH-Na_2S_2O_3$: Dans une fiole jaugée de 1 litre, dissoudre 500 g de $NaOH$ et 25 g de $Na_2S_2O_3$ dans 700 ml d'eau déminéralisée; laisser refroidir et jauger à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée.

Solution de $CuSO_4$: Dans une fiole jaugée de 1 litre, dissoudre 25,115 g de $CuSO_4$ dans 750 ml d'eau déminéralisée; jauger à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée.

Solution d'acide sulfurique, H_2SO_4 de 0,5 M: Dans une fiole jaugée de 1 litre, diluer 27,8 ml de H_2SO_4 concentré dans 800 ml d'eau déminéralisée; laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée.

Solutions-étalons de NH₄Cl:

Solution-mère de 1 000 ppm: Dans une fiole jaugée de 500 ml, dissoudre 1,9095 g de NH₄Cl préalablement séché à 100°C pendant deux heures dans 400 ml d'eau; compléter à la marque avec de l'eau déminéralisée.

Solution-étalon de 10 ppm: Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer 10 ml de la solution-mère jusqu'à la marque avec de l'eau déminéralisée.

Standards servant à étalonner l'électrode spécifique à l'ammoniac, refaire une nouvelle solution chaque jour:

-- 1 ppm: Diluer 10 ml de la solution de 10 ppm jusqu'à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

-- 100 ppb: Diluer 10 ml de la solution standard de 1 ppm jusqu'à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

-- 80 ppb: Diluer 8 ml de la solution standard de 1 ppm jusqu'à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

-- 40 ppb: Diluer 4 ml de la solution standard de 1 ppm jusqu'à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

-- 20 ppb: Diluer 2 ml de la solution de 1 ppm jusqu'à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

-- 10 ppb: Diluer 1 ml de la solution standard de 1 ppm jusqu'à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

-- 1 ppb: Diluer 10 ml de standard de 10 ppb jusqu'à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

Support électrolytique: I.S.A. (Ionic Strength Ajustor), Fisher, 951211.

2-6-3. TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

1). Dans un becher de 250 ml,

-- Pipetter 20 ml d'échantillon.

-- Diluer à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

-- Préparer un blanc avec 100 ml d'eau déminéralisée.

-- Ajuster le pH à $6,8 \pm 0,2$ sans dépasser 7,0 avec du NaOH.

-- Transférer la solution dans un matras Kjeldahl à 500 ml.

-- Ajouter 30 ml de la solution de digestion avec un cylindre gradué.

-- Ajouter 10 ml de CuSO₄ et 4 billes en verre.

-- Placer le matras sur une plaque chauffante dans la hotte.

-- Chauffer à une température située entre 365 et 370°C; dès l'apparition de fumées blanches, obturer le matras avec un entonnoir en verre. Poursuivre l'attaque jusqu'à limpidité absolue de la solution. Laisser refroidir.

-- Diluer à environ 40 ml avec de l'eau déminéralisée dans le matras.

- 2). Dans un ballon à digestion de 500 ml,
 - Transférer les 40 ml de la solution digérée.
 - Ajouter 100 ml d'eau déminéralisée tout en rinçant le matras.
 - Ajouter 25 ml de NaOH-Na₂S₂O₃ juste avant le début de la distillation avec un cylindre gradué.

- Dans une fiole jaugée de 100 ml,
- Placer 25 ml de H₂SO₄ de 0,5 M.
 - Immerger l'extrémité du tube de transfert de NH₃ dans la solution acide.

Chauffer le ballon à digestion avec une flamme. Quand le volume total recueilli atteint environ 95 ml, retirer de la solution l'extrémité du tube de transfert en le maintenant vis-à-vis le goulot de la fiole jaugée, laisser distiller encore 30 secondes, puis débrancher complètement le tube de transfert. Jauger le volume de la distillation à 100 ml avec de l'eau déminéralisée et transférer dans une bouteille de plastique de 125 ml.

2-6-4. MESURE POTENTIOMÉTRIQUE

- Dans une bouteille de plastique d'environ 40 ml,
- Placer un agitateur magnétique.

- Transférer 20 ml de la solution distillée avec une pipette.
- Ajouter 2 ml du support électrolytique.
- Placer la bouteille sur une plaque magnétique.
- Agiter la solution.
- Immerger l'extrémité de l'électrode spécifique à ammoniaque (Orion, modèle 95-2) dans la solution. Mesurer le voltage avec le potentiomètre tout en agitant la solution.

2-6-5. CALCUL

Mesurer les standards de la même façon que les échantillons. Tracer la courbe d'étalonnage du logarithme de la concentration des standards en fonction du potentiel.

La teneur en azote est obtenue au moyen de la courbe d'étalonnage. Le dosage des fractions 1 et 2 est utilisé comme blanc pour calculer les concentrations nettes des autres fractions.

2-7. DOSAGE DES MÉTAUX TOXIQUES EN TRACE (Pb⁺⁺, Cd⁺⁺, Cu⁺⁺) DANS LES FRACTIONS

2-7-1. PRINCIPE

La polarographie classique est basée sur la mesure d'un courant électrique proportionnel à la concentration de l'espèce à doser qui est produit par la réduction ou l'oxydation de cette espèce à la surface d'une micro-électrode lorsque la tension appliquée favorise cette réaction d'oxydo-réduction. Le courant qui est proportionnel à la concentration de l'espèce à doser s'appelle courant de diffusion. Le potentiel où le courant mesuré atteint la moitié de la valeur du courant de diffusion s'appelle le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$). Le potentiel de demi-vague est caractéristique de la substance à doser et des conditions expérimentales. Le potentiel de demi-vague peut donc être utilisé pour identifier les différentes substances qui produisent un courant polarographique. Seules les espèces ioniques sont normalement dosées par cette méthode. En polarographie différentielle, le taux de variation du courant est mesuré en fonction du balayage de la tension appliquée à la micro-électrode. La concentration de l'espèce à doser est alors proportionnelle au taux de variation maximal du courant. La courbe tracée à partir du taux de

variation du courant en fonction de la tension appliquée s'appelle un "polarogramme". La polarographie différentielle est normalement plus sensible à la polarographie classique. En polarographie par redissolution anodique l'espèce à doser est réduite à la surface de la micro-électrode pendant un temps prédéterminer et ensuite rapidement remise en solution par oxydation. En augmentant le temps de réduction, l'espèce à doser est concentrée à la micro-électrode. Cette façon de procéder permet d'abaisser la limite de détection.

Dans cette étude, les métaux libres dans les échantillons ont été éliminés des différentes fractions d'intérêt d'élution sur la colonne G-10. Les métaux contenus dans les autres fractions obtenues par la filtration sur gel sont complexés à la matière organique de différente masse moléculaire. Pour les doser par polarographie, ils doivent d'abord être libérés. C'est pourquoi les fractions sont préalablement digérés à l'acide nitrique dans un réacteur, une bombe en PTFE à haute pression.

La méthode de polarographie différentielle pulsée par redissolution anodique, provenant de <<Manuel des analyses chimiques en milieu marin>> (Aminot A. et al., 1982) a été utilisée. Cette méthode s'applique aux échantillons contenant plus de 1,0 ppb de cuivre, de cadmium et de plomb.

2-7-2. RÉACTIF ET APPAREILLAGE

Solution standard contenant 100 ppm de Pb^{++} , Cd^{++} et Cu^{++} : Dans une fiole jaugée de 10 ml contenant 2 ml d'eau déminéralisée, pipetter 1 ml de chaque solution standard de 1 000 ppm de Pb^{++} , Cd^{++} et Cu^{++} , compléter à la marque en rinçant les parois de la fiole jaugée avec de l'eau déminéralisée.

Solution standard de 1 ppm: Dans une fiole jaugée de 10 ml, pipetter 100 μl ml de la solution standard de 100 ppm avec une micro-pipette. Compléter à la marque. Ce standard doit être préparé le jour même, afin de minimiser l'absorption sur les parois de la fiole jaugée.

Tampon $\text{HNO}_3 - \text{KNO}_3$: Dans la solution à mesurer, la concentration de HNO_3 est 0,16 N, celle de KNO_3 est 0,01 M. Le HNO_3 utilisé est de type ARISTAR (Fisher 70%), KNO_3 est le type superpure (Merck, 5065). HNO_3 est ajouté dans les échantillon au cours de la digestion et KNO_3 est ajouté après la digestion.

Polarographe: EG & G Princeton Applied Research, Modèle 264-A.

Support et les électrodes: EG & G Parc, Modèle 303 A.

Enregistreur: EG & G Princeton Applied Research, Modèle RE 0089.

Azote (exempt d'oxygène): Liquid Carbonic Inc., 045-6005.

2-7-3. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

-- Dans une bombe en PTFE, placer 5 ml d'échantillon, ajouter 0,1 ml de HNO_3 .

-- Fermer la bombe et la faire chauffer dans un four à micro-onde à 199 F pendant 15 minutes.

-- Refroidir la bombe à la température de la pièce. Cette opération nécessite au moins une heure. Pour écourter la période de refroidissement, la base de la bombe peut être placée dans de la glace pendant 5 minutes puis dans de l'eau pendant 5 minutes. Le niveau d'eau ou de glace ne doit jamais atteindre la base de bouchon, afin d'éviter l'aspiration d'eau dans la bombe au cours du refroidissement. Cette aspiration peut être causée par la chute de pression interne de la bombe provoquée par le refroidissement isométrique.

-- Transférer la solution dans une fiole jaugée de 10 ml. Ajouter 100 ul de la solution de KNO_3 (équivalent à 0,01 g de KNO_3 pour que la concentration finale soit 0,01 M) avec une micro-pipette. Jauger à 10 ml tout en rinçant la bombe avec de l'eau déminéralisée.

-- Préparer un blanc de la même façon en remplaçant l'échantillon par de l'eau déminéralisée.

2-7-4. DOSAGE POLAROGRAPHIQUE

1). Ajustement du système

Type de goutte de mercure:	SMDE
Temps de vie de goutte	0,5 seconde
Temps de barbotage	2 minutes
Potentiel initial	- 1,20 volt
Potentiel final	+ 0,25 volt
Sensibilité	1 uA
Temps de déposition	30 secondes.
Temps d'équilibre	15 secondes
Redissolution	Différentielle pulsée
Agitateur magnétique	Automatique, vitesse lente
Enregistreur	100 mV X; 1,0 V Y
Vitesse de balayage	5 mV/sec.

2). Manipulations

-- Transférer la solution à doser dans une cellule polarographique en PTFE ou en plastique et ajouter un agitateur magnétique. Installer la cellule sur son support. Tracer le polarogramme en triplicat.

- Ajouter 50 ul de standard de 10 ppm avec une micro-pipette.
- Retracer le polarogramme en triplicat.
- Doser également un blanc de la même façon.

2-7-5. CALCUL

$$C_e = (C_s * H_e) / H_s$$

C_e : Concentration d'échantillon en ppb.

C_s : Concentration de standard ajouté, soit ajouter 0,05 ml de standard de 1000 ppb dans 10 ml d'échantillon.

$$C_s = 1000 * 0,05 / 10,05 = 4,975 \text{ ppb.}$$

H_e : Hauteur du pic d'échantillon (moyenne des trois mesures).

H_s : Hauteur du pic correspondant à l'ajout de standard seul.

$H_s = H_t - (H_e * (10/10,05)) = H_t - 0,995 H_e$. $10/10,05$ est la dilution de l'échantillon dû à l'ajout de standard.

H_t : Hauteur totale du pic (moyenne des trois mesures) dû à l'échantillon et l'ajout de standard.

$$\text{Alors, } C_e = (((1000 * 0,05) / 10,05) * H_e) / (H_t - (H_e * (10/10,05))) = 4,975 * H_e / (H_t - 0,995 H_e)$$

Note: Les fractions 1 et 2 sont prises comme blancs de la méthode dans le calcul final.

CHAPITRE III

RESULTATS

3-1. CHROMATOGRAMMES OBTENUS

Les chromatogrammes de la matière organique dissoute en fonction de la masse moléculaire nominale ont été obtenues au moyen de la filtration séquentielle sur les gels Séphadex G-10, G-15, G-25 et G-50.

3-1-1. COURBES D'ÉTALONNAGE DES COLONNES

Determann (1969) a démontré que le volume d'élution d'une substance donnée est très reproductible. Il est donc habituel d'utiliser le volume d'élution pour déterminer la masse moléculaire nominale d'une substance inconnue. Pour cela, il faut d'abord étalonner les colonnes au moyen d'étalons de masse moléculaire connue. La structure des étalons doit être la plus semblable possible à celle des substances étudiées. Dans le présent travail, les standards disponibles de sodium polystyrene sulfonate (S.P.S.) M. 1 800, 4 400, 8 000, 18 000 Daltons ont été utilisés pour étalonner les colonnes G-25 et G-50, et sodium dodecylbenzene sulfonate (S.D.S., M. 358) et D-glucose (M. 180,16) ont été utilisés pour étalonner les colonnes G-10 et G-15. De plus, afin d'obtenir un pic d'exclusion, le standard Bleu Dextran 2 000

(M. 2 000 000) est élué à travers toutes les colonnes. Le volume d'exclusion est ainsi mesuré avec précision pour chaque colonne. Le volume d'élution et la masse moléculaire nominale correspondante sont reliés de façon logarithmique avec des variances de 10 à 16%:

$$V_e = K + \log(M)$$

où V_e est volume d'élution en millilitre et M est la masse moléculaire. Ceci correspond aux résultats de Determann (1969).

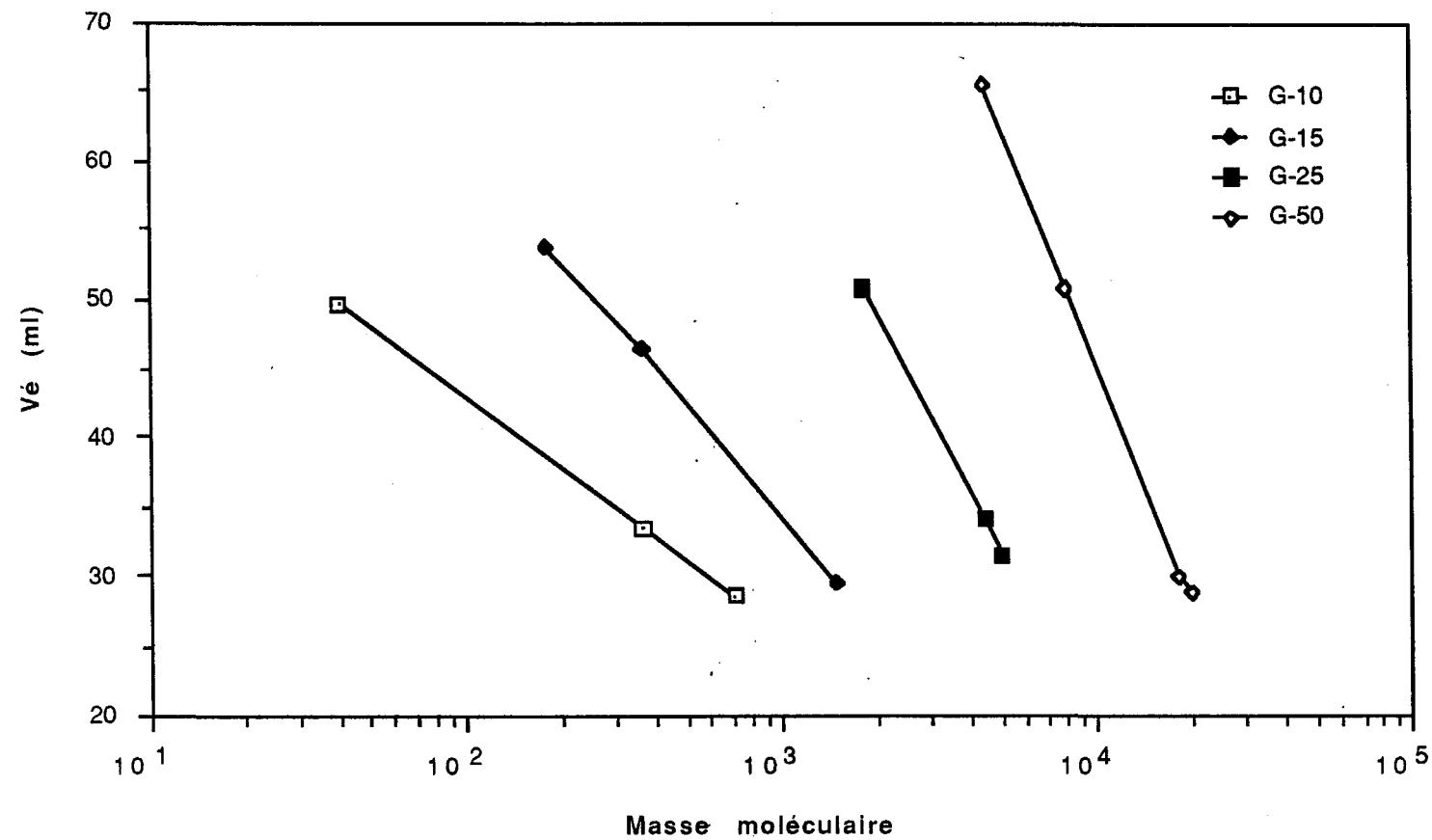
Les quatres courbes d'étalonnage obtenues sont montrées à la figure 3-1. La figure montre que les pentes de ces courbes sont similaires.

L'étalonnage de la colonne G-10 est fait avec des solutions de Bleu Dextran 2 000, S.D.S. et CaCl_2 (M. 110, CaCl_2 en solution donnera Ca^{++} et Cl^- dont les masses atomiques sont respectivement de 40,08 et 35,45). L'indisponibilité de standards organiques reconnus dans cette plage de masse moléculaire rend cet étalonnage quelque peu approximatif. La courbe d'étalonnage est la suivante:

$$V_e = 77,1884 - 17,1228 * \log (M) \quad (\text{éq. 3-1})$$

où V_e est le volume d'élution en millilitre et M est la masse moléculaire nominale.

Figure 3-1. Courbes obtenues par étalonnage des colonnes



L'étalonnage de la colonne G-15 est fait avec des solutions de Bleu Dextran 2 000, de S.D.S. et de D-glucose. La courbe d'étalonnage est la suivante:

$$V_e = 114,1854 - 26,6515 * \log(M) \quad (\text{éq. 3-2})$$

L'étalonnage de la colonne G-25 est fait avec des solutions de Bleu Dextran 2 000, de S.P.S. de 4 400 et de 1 800. La courbe de étalonnage est la suivante:

$$V_e = 192,3920 - 43,4411 * \log(M) \quad (\text{éq. 3-3})$$

L'étalonnage de la colonne G-50 est fait avec des solutions de Bleu Dextran 2 000 et de S.P.S. de 18 000, de 8 000 et de 4 400. La courbe d'étalonnage est la suivante:

$$V_e = 272,4390 - 56,8069 * \log(M) \quad (\text{éq. 3-4})$$

3-1-2. CHROMATOGRAMMES OBTENUS

Les figures 3-2, 3-3, 3-4 et 3-5 représentent les chromatogrammes de la filtration séquentielle sur gel des échantillons de chaque station tracés en fonction du volume d'élution. Les hauteurs des pics sont normalisées par rapport à l'échantillon initial.

La fraction 3 contient toujours le pic d'exclusion mais aussi quelques unes des plus grosses molécules qui sont séparées par la colonne. Lors de l'élution de ce pic d'exclusion dans la colonne suivante, il est donc normal d'obtenir des pics de masse moléculaire nominale inférieure à la limite d'exclusion de la colonne précédente (voir tableau 3-4). Ainsi un pic chromatographique peut être distribué dans plus d'une fraction.

Les calculs des surfaces des pics sur les chromatogrammes qui sont reliées aux concentrations en matière organique dissoute ont été effectués à l'aide d'un micro-ordinateur et d'un programme "Basic" conçu dans notre laboratoire.

3-1-2-1. Gel G-10

Les chromatogrammes obtenus par élution à travers la colonne G-10 sont montrés à la figure 3-2. L'examen des chromatogrammes des 5 stations et les calculs des surfaces des pics révèlent que:

- 1). L'absorption la plus intense à 280 nm correspond à un volume d'élution autour de 28 ml. Cette absorption est identifiée avec le pic d'exclusion. La surface de ces pics, en tenant compte du facteur de concentration, est similaire: le pic d'exclusion à la station #4 est le plus important, il compte pour 88,5% de la surface totale du chromatogramme (tableau 3-1). Les pics d'exclusion des stations #1, #2, #3 et #5 compte pour 85,2, 83,5, 84,2 et 88,3% de la surface totale de leur chromatogramme. Ceci indique donc que la majorité de la matière organique dissoute a une masse moléculaire nominale supérieure à 700 pour les cinq stations.
- 2). Il existe un deuxième pic ayant une masse moléculaire nominale autour de 350 (tableau 3-5) dans les chromatogrammes de chaque station. La surface relative de ce pic est d'environ 6%. Ce pic se retrouve aussi majoritairement dans la fraction excluse.

Figure 3-2. Chromatogrammes

obtenus par filtration

sur gel G-10

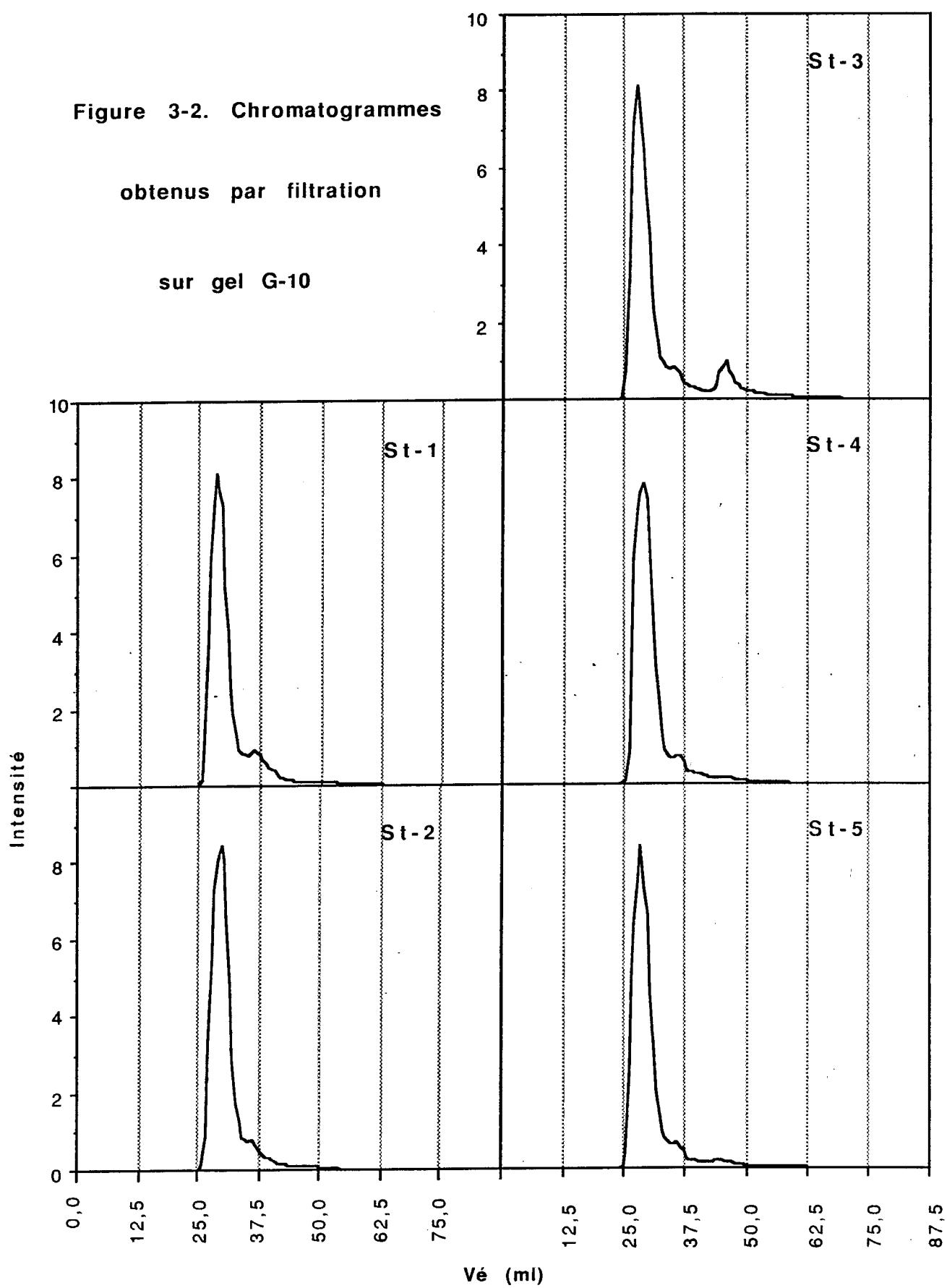


Tableau 3-1. Surface (mm²) des pics
des chromatogrammes de G-10

station Pic	st-1	st-2	st-3	st-4	st-5
D'exclusion	1 260	1 657	1 218	1 743	1 551
Séparés	218	327	227	226	205
Total	1 478	1 984	1 445	1 969	1 756

3). Les fractions 4 et 5 des chromatogrammes contiennent généralement une bande décroissante de faible intensité qui peut être décomposée en une somme de petits pics. Cette bande correspond à une distribution décroissante de la matière organique. Au moins quatre pics s'étalant entre 300 et 50 de masse moléculaire nominale sont nécessaires pour ajuster cette bande (tableau 3-5). Ces pics occupent environ 5% de la surface totale de leur chromatogramme (tableau 3-1).

4). À la station #3, on remarque la présence d'un pic important dans la fraction 4. Ce pic a une masse moléculaire nominale d'environ 200 (tableau 3-5) et il n'est pas observé dans les autres stations.

En résumé, les stations présentent des chromatogrammes très semblables; plus de 83% de la matière organique dissoute a une masse moléculaire nominale supérieure à 700.

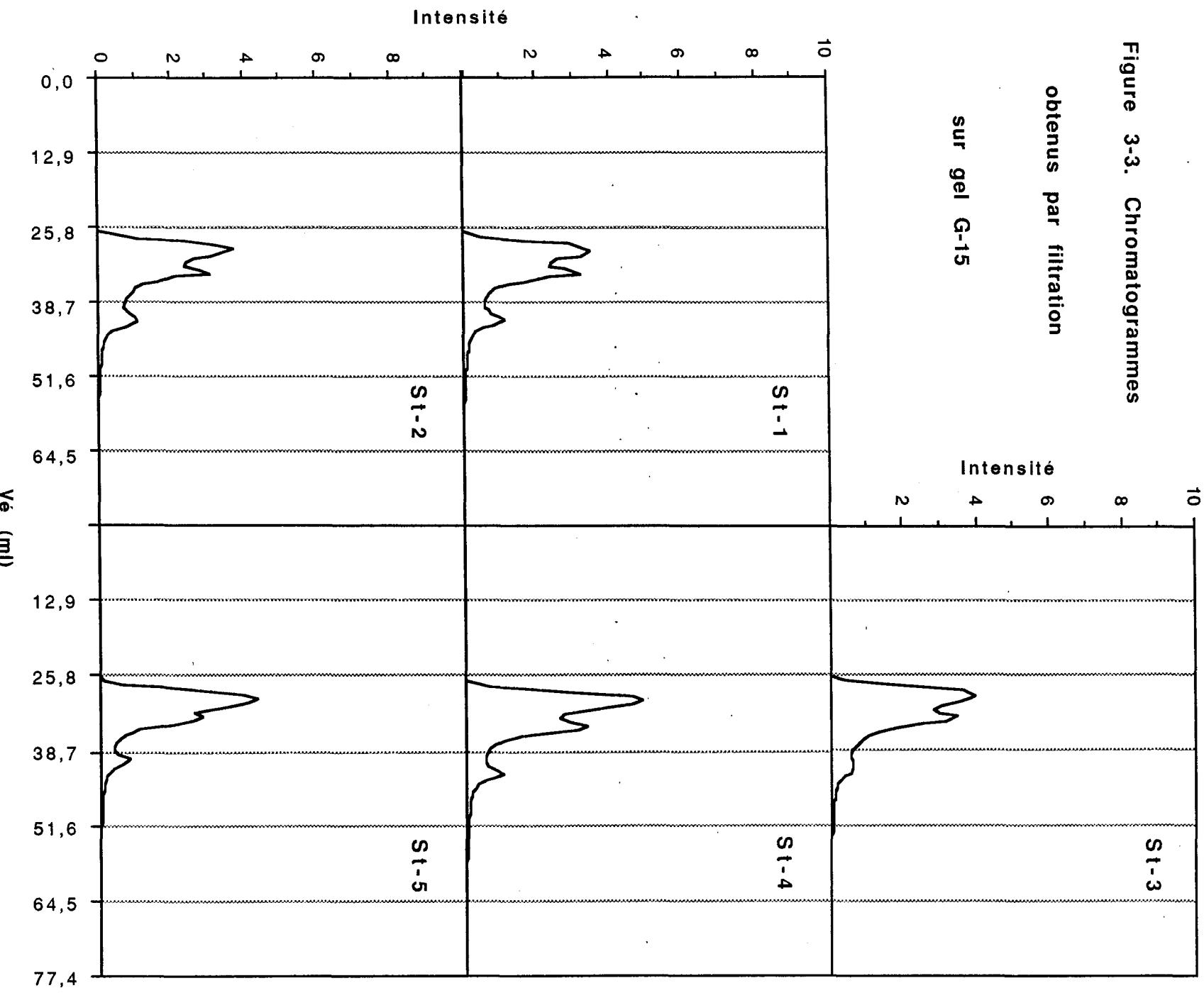
3-1-2-2. Gel G-15

Les chromatogrammes obtenus par filtration sur gel G-15 des fractions exclues pendant les éluions sur gel G-10 sont montrés à la figure 3-3. Puisque ces fractions exclues contiennent surtout des molécules de masse moléculaire nominale supérieure à 300 (tableau 3-4), les fractions 5 et 6 des chromatogrammes G-15 contiennent très peu de matière organique dissoute. Les chromatogrammes des cinq stations sont encore similaires. Ils sont constitués par trois pics principaux. Les deux premiers pics se retrouvent dans la fraction excluse. Les premiers pics sont le pic d'exclusion dû à la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale supérieure à environ 1 500. Les deuxièmes pics ont une masse moléculaire nominale moyenne d'environ 1 050 aux stations #1, #2, #3 et #5, mais d'environ 950 pour la station #4 (tableau 3-5). Les troisièmes pics se retrouvent dans la fraction 4. La matière organique présente dans ce pic a une masse moléculaire nominale moyenne d'environ 700 pour la station #2, d'environ 600 pour les stations #3 et #5, d'environ 570 pour la station #4 et d'environ 540 pour la station #1. En plus de ces trois pics principaux, un pic supplémentaire très évasé est présent à la

Figure 3-3. Chromatogrammes

obtenus par filtration

sur gel G-15



fin des chromatogrammes. Ce pic est dû à la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale moyenne variant entre 300 et 530 (tableau 3-5).

Tableau 3-2. Surface (mm^2) des premiers et des deuxièmes pics des chromatogrammes de G-15

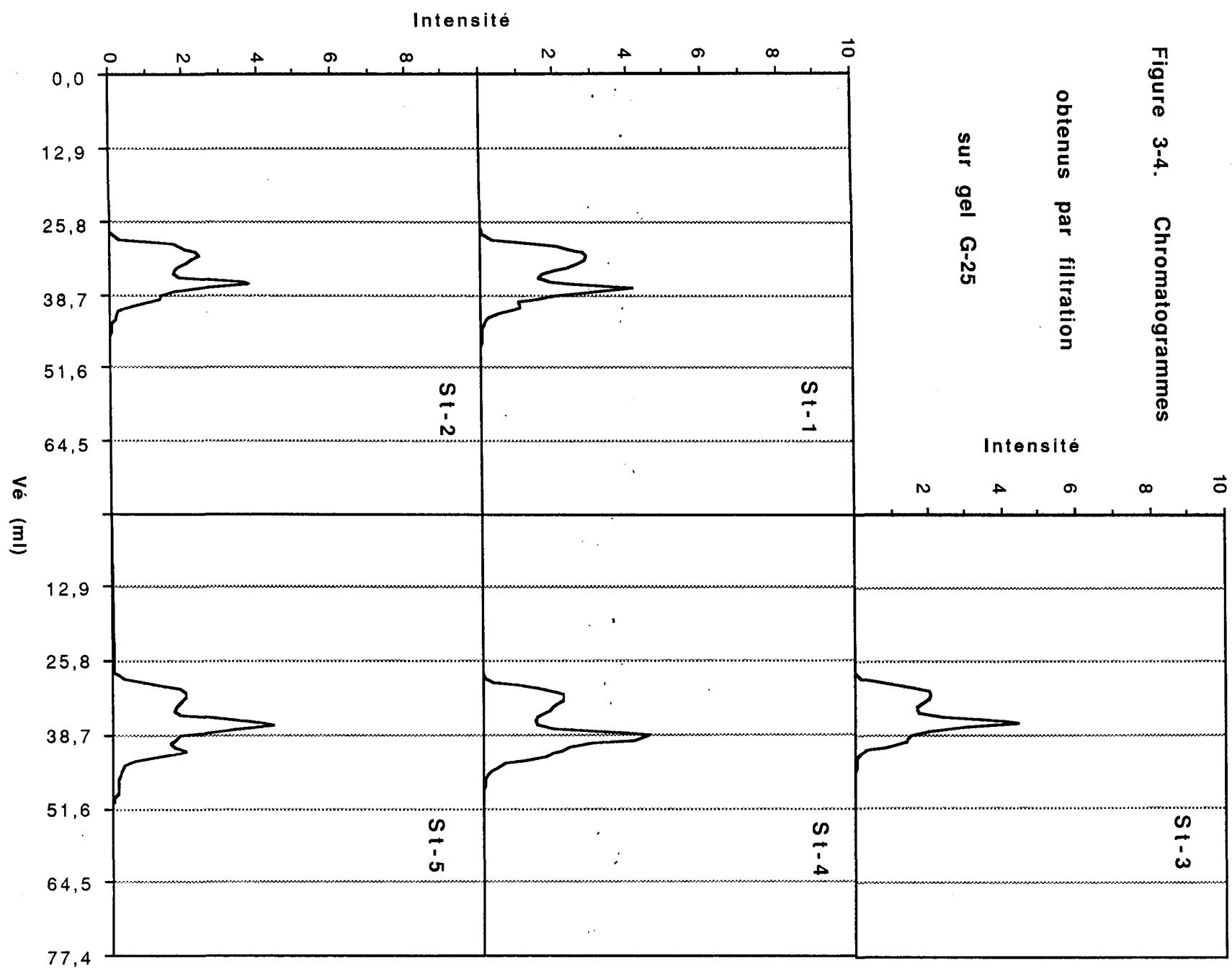
Pic \ station	st-1	st-2	st-3	st-4	st-5
1	539	503	606	870	766
2	133	192	151	251	84

On remarque une augmentation de la surface du premier pic par rapport à celle du deuxième pic d'amont en aval le long de la rivière. L'intensité du deuxième pic est de 9 fois inférieure à celle du premier pic à la station #5. Aux autres stations, ce rapport varie seulement entre 4 et 2,6 (tableau 3-2).

3-1-2-3. Gel G-25

Les chromatogrammes obtenus par filtration sur gel G-25 des fractions exclues pendant les éluions sur gel G-15 sont montrés à la figure 3-4. Ces fractions exclues contiennent surtout des molécules de

Figure 3-4. Chromatogrammes



masse moléculaire nominale supérieure à 680 (tableau 3-4). Les chromatogrammes sont composés par trois pics principaux.

Le premier pic se retrouve dans la fraction excluse. La matière présente dans ce pic a une masse moléculaire nominale supérieure à environ 5 000.

Le deuxième se retrouve aussi dans la fraction excluse. La matière présente dans ces pics a une masse moléculaire nominale moyenne d'environ 3 640 pour la station #1, d'environ 3 820 pour les stations #2 et #3, d'environ 3 400 pour la station #4 et d'environ 3 800 pour la station #5 (tableau 3-5). Le troisième pic est relativement petit, il se retrouve dans la quatrième fraction. La matière présente dans ces pics a une masse moléculaire nominale moyenne d'environ 3 090 pour la station #1, d'environ 3 280 pour la station #2, d'environ 3 230 pour la station #3, d'environ 2 880 pour la station #4 et d'environ 3 010 pour la station #5.

On remarque une diminution d'amont en aval du rapport entre la surface du premier pic à celle du deuxième pic (tableau 3-3). La proportion est 3,8 à la station #1, 2,5 à la station #2, 1,8 à la station #3, 1,4 à la station #4 et 1,0 à la station #5.

Tableau 3-3. Surface (mm^2) des premiers et des deuxièmes pics des chromatogrammes de G-25

Pic \ station	st-1	st-2	st-3	st-4	st-5
1	470	409	322	478	313
2	125	161	177	349	301

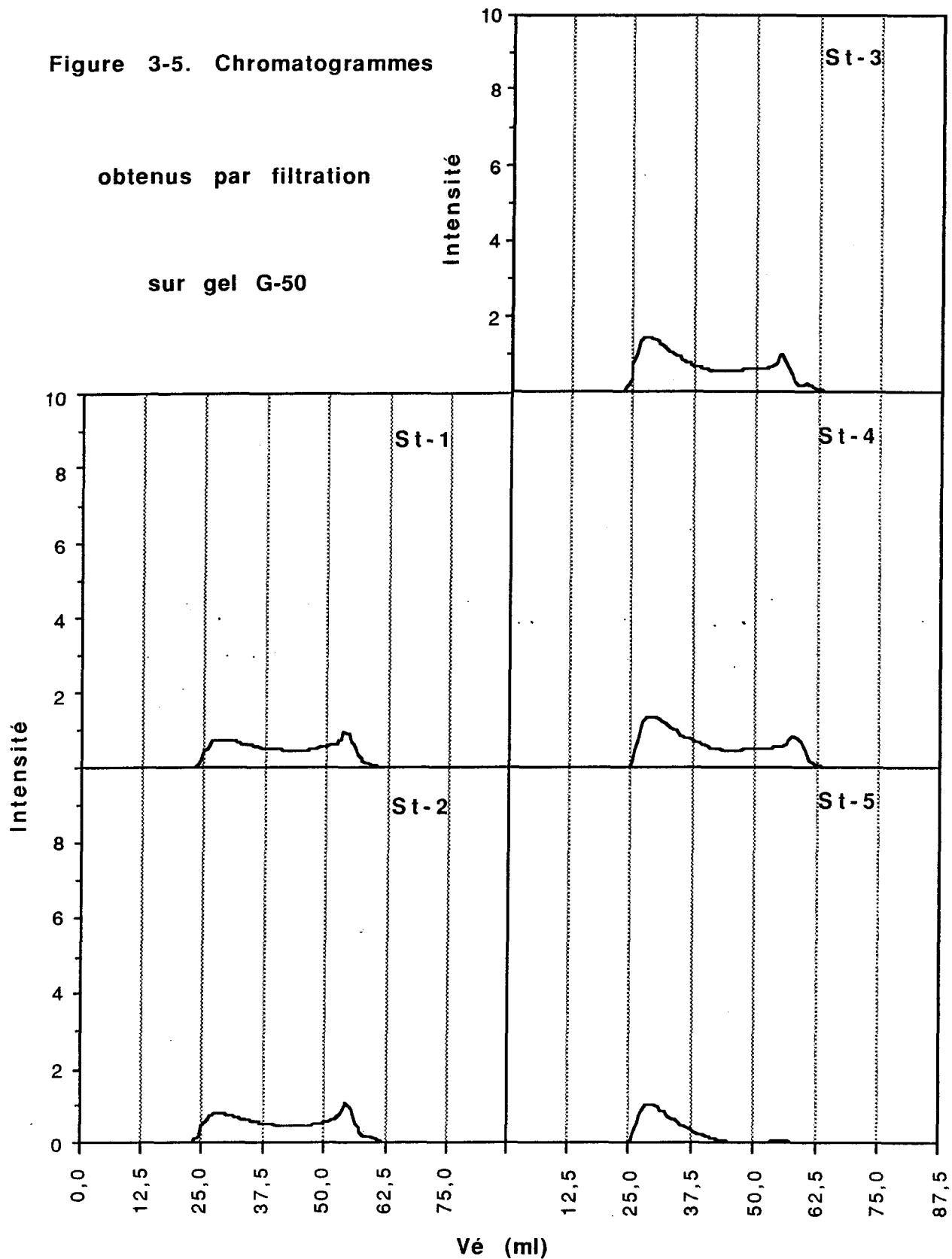
3-1-2-4. Gel G-50

Les chromatogrammes obtenus par filtration sur gel G-50 des fractions exclues pendant les éluitions sur gel G-25 sont montrés à la figure 3-5. On remarque que le chromatogramme de la station #5 est différent des autres: en tenant compte du facteur de concentration, la surface sous ce chromatogramme n'est que la moitié de celle des autres. Le chromatogramme de cette station se compose de deux pics principaux, le pic important se retrouve dans la fraction exclue et le plus petit se retrouve dans la cinquième fraction. Ce petit pic est dû à la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale d'environ 6 540; l'autre pic, plus évasé, est composé par trois pics se chevauchant; ces pics ont des masses moléculaires nominales d'environ 19 700, 16 850 et 13 800 (tableau 3-5). Les chromatogrammes des autres stations sont très similaires entre eux. Ils sont formés par deux pics reliés par une bande continue. La décomposition des

Figure 3-5. Chromatogrammes

obtenus par filtration

sur gel G-50



chromatogrammes nécessitent la présence de quelque six petits pics évasés dont les masses moléculaires nominales se situent entre 6 000 et supérieure à 20 000 (tableau 3-5). La surface des chromatogrammes est presque identique pour ces quatre stations.

3-1-3. INTERVALLES DES FRACTIONS EN MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE

À partir des équations obtenues pendant les étalonnages (éq. 3-1 à 3-4), les intervalles en masse moléculaire nominale de chaque fraction sont donnés au tableau 3-4. Pendant les élutions à travers toutes les colonnes, de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale correspondant à l'intervalle approprié est recueilli dans chaque fraction. Ainsi, le carbone organique, l'azote organique et les métaux lourds en trace complexés par la matière organique dissoute d'une fraction proviennent de la matière organique dissoute comprise dans l'intervalle approprié.

Le tableau 3-4 montre que ces intervalles sont plus minces pour les colonnes séparant les molécules de masse moléculaire nominale relativement faible (G-10 et G-15) mais plus larges pour les colonnes de masse moléculaire nominale élevée (G-25 et G-50). L'intervalle de la fraction 15-4 se situe entre 680 et 220, mais toutes les molécules de masse moléculaire nominale inférieure à 300 ont été retirées de la

fraction 3 de l'élution précédente (G-10), l'intervalle de la fraction 15-4 se situe donc entre 680 et 300 lors de la technique de filtration séquentielle.

Tableau 3-4. Intervalles de masse moléculaire nominale retrouvés dans les fractions

Fraction	G-10	G-15	G-25	G-50
3	> 700 - 300	> 1 500 - 680	> 5 000 - 3 450	> 20 000 - 13 670
4	300 - 100	< 680	3 450 - 1 740	13 670 - 8 240
5	< 100		< 1 740	8 240 - 4 960
6				< 4 960

3-1-4. DISTRIBUTIONS GLOBALES DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE

Les larges pics observés sur les chromatogrammes sont en fait composés de plusieurs pics. Afin de mieux déterminer les pics individuels qui composent les chromatogrammes, ceux-ci sont ajustés à une somme de pics "Gaussiens" légèrement allongés du côté des petites masses moléculaires.

Les différentes masses moléculaires nominales de la matière organique dissoute associées aux pics des chromatogrammes sont données au tableau 3-5, où l'en-tête "Col." correspond aux colonnes G-10, G-15, G-25 et G-50 et l'en-tête "Pic" correspond aux pics individuels ajustés par l'ordinateur et où l'en-tête "St" correspond aux stations d'échantillonnage. Les différentes masses moléculaires nominales sont calculées selon les équations 3-1, 3-2, 3-3 et 3-4.

L'examen du tableau 3-5 révèle que la matière organique dissoute présente une masse moléculaire nominale entre 100 et supérieure à 20 000.

Tableau 3-5. Masse moléculaire nominale des pics
ajustés aux chromatogrammes

Col.-Pic	St-1	St-2	St-3	St-4	St-5
10-6	80	60	50	-	70
10-5	110	110	80	90	80
10-4	170	180	150	140	150
10-3	280	250	190	220	210
10-2	350	340	340	330	350
10-1	> 700	> 700	> 700	> 700	> 700
15-4	320	520	530	490	320
15-3	540	700	700	570	600
15-2	1 050	1 050	1 060	960	1 080
15-1	> 1 500	> 1 500	> 1 500	> 1 500	> 1 500
25-3	3 090	3 280	3 230	2 880	3 010
25-2	3 640	3 820	3 820	3 400	3 800
25-1	> 5 000	> 5 000	> 5 000	> 5 000	> 5 000
50-6	6 990	6 790	6 650	5 890	-
50-5	8 670	8 130	7 780	6 430	-
50-4	11 890	10 410	10 820	7 160	6 540
50-3	15 920	13 430	15 060	12 400	13 800
50-2	19 190	17 190	19 700	18 110	16 850
50-1	> 20 000	> 20 000	> 20 000	> 20 000	> 20 000

-: pic absent

3-2. TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE

Le tableau 3-6 donne les teneurs en ppb (ug/L) en carbone organique dans les fractions en tenant compte des facteurs de concentration. Les fractions 1 et 2 qui sont recueillies avant l'apparition du pic d'exclusion devraient être exemptes de carbone organique parce qu'elles devraient être constituées d'éluant pur (eau déminéralisée). Les limites instrumentales et méthodologiques créent un bruit de fond qui se situent entre -127 et +145 ppb dans les fraction 1 et 2. La moyenne des teneurs de ces fractions est près de 0 ppb et cette valeur est utilisée comme blanc. Les écarts-types des blancs pour les élutions sur les gels G-10, G-15, G-25 et G-50 sont de 63, 57, 114, et 82 ppb. Les limites de détection sont prises comme la moyenne des blancs augmentée du triple de l'écart-type, soit 189, 171, 342, et 246 ppb pour les élutions sur les gels G-10, G-15, G-25 et G-50. On remarque au tableau 3-6 que seule la fraction excluse de l'élution sur gel G-50, toutes les fractions 4 et les fractions 5 des élutions sur gel G-10 et G-50 ont des teneurs en carbone organique significatives.

Tableau 3-6. Teneur (ppb) en carbone organique dans les fractions

Fraction	St-1	St-2	St-3	St-4	St-5
10-4	604	814	1 091	616	539
10-5	315	388	402	457	N
10-6	-	-	N	N	N
10-7	N	N	N	N	N
15-4	766	730	703	802	961
15-5	N	N	N	N	506
15-6	N	N	N	N	N
25-4	722	634	508	843	1 052
25-5	N	N	N	N	N
25-6	N	N	N	N	N
50-3	755	746	1 146	1 327	1 176
50-4	723	613	1 129	1 069	596
50-5	745	613	1 079	1 053	454
50-6	N	N	N	N	N
50-7	N	N	N	N	N
Total	4 628	4 538	6 059	6 167	5 285

N: non significative

-: aucun résultat disponible

3-2-1. VARIATION EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE

Le carbone organique détecté dans les fractions 10-4 provient de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale située entre environ 300 et 100 (tableau 3-4) dont la moyenne est d'environ 200. Le carbone organique dans les fractions 10-5 provient de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale inférieure à 100. Il est possible que dans les fractions 10-5, 10-6 et 10-7 des substances inorganiques, telle que H_2CO_3 contribuent à la teneur en carbone organique mesurée.

Dans les fractions 10-4 de toutes les stations et dans les fractions 10-5 des stations #1, #2, #3 et #4, les valeurs de la teneur en carbone organique sont toutes significatives. Les valeurs dans les fractions 10-4 sont plus élevées que celles dans les fractions 10-5. La teneur en carbone organique la plus élevée a été mesurée à la station #3, soit 1091 ppb dans la fraction 10-4. La teneur la plus faible dans la fraction 10-4 a été mesurée à la station #5 pour 539 ppb.

Dans les fractions 10-5, sauf la valeur non significative à la station #5, les teneurs sont similaires. Elles varient entre 457 ppb (station #4) et 315 ppb (station #1).

Parmi les cinq stations, la station #3 contient la plus grande teneur en carbone organique provenant de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale inférieure à 300. Les fractions 10-4 et 10-5 totalisent pour la station #3 une teneur de 1491 ppb. La station #5 en contient le moins avec un total de 539 ppb pour ces deux fractions.

Les teneurs en carbone organique des fractions 15-4 varient peu entre une valeur minimale de 703 ppb rencontrée à la station #3 et une valeur maximale de 961 ppb rencontrée à la station #5. Les teneurs de la fraction 15-4 sont presque constantes le long de la rivière Saguenay avec une valeur moyenne de 750 ppb pour le secteur en amont du barrage de Shipshaw. En aval du barrage (station #5), la teneur en carbone organique est légèrement supérieure. À cet endroit, la teneur de la fraction 15-5 est significative avec une valeur de 506 ppb.

Le tableau 3-6 montre que toutes les teneurs dans les fractions 25-4 sont significatives. L'intervalle de masse moléculaire nominale correspondant à cette fraction se situe entre 3 450 et 1 740 (tableau 3-4). La teneur la plus grande, 1 052 ppb, a été mesurée à la station #5; cette valeur est environ le double de la plus petite teneur (508 ppb) mesurée à la station #3. La teneur en carbone organique provenant de la matière organique dissoute de masse moléculaire

nominale située entre 3 450 et 1 740 est donc plus élevée à la station #5.

L'élution à travers le gel G-50 étant la dernière filtration effectuée, les fractions 50-3 ont alors été recueillies et dosées. Cette fraction contient le pic d'exclusion qui est formé des molécules ayant une masse moléculaire nominale moyenne supérieure à environ 20000. Les teneurs en carbone organique dans les fractions 50-3, 50-4 et 50-5 sont toutes significatives. Dans les fractions 50-3, la teneur maximale 1 327 ppb est observée à la station #4 et la teneur minimale 746 ppb à la station #2. Dans les fractions 50-4 et 50-5, les teneurs maximales 1 129 et 1 079 ppb sont observées à la station #3 et les teneurs minimales 596 et 454 ppb sont observées à la station #5. Les teneurs maximales correspondent environ au double des teneurs minimales.

3-2-2. VARIATION EN FONCTION DES STATIONS

Les teneurs en carbone organique des différentes fractions sont approximativement égales pour la station #1 sauf les fractions 10-4 et 10-5 qui sont inférieures (604 et 315 ppb).

Les teneurs en carbone organique dans les différentes fractions de la station #2 sont similaires, sauf pour la fraction 10-5 dont la teneur est relativement plus petite que la moyenne des autres fractions.

Les teneurs en carbone organique dans les différentes fractions de la station #3 peuvent être classées en deux groupes. Les fractions 10-4, 50-3, 50-4 et 50-5 forment un groupe à teneur élevée avec une moyenne d'environ 1 100 ppb et les fractions 10-5, 15-4 et 25-4 forment un autre groupe à teneur faible avec une moyenne d'environ 550 ppb.

À la station #4, la teneur la plus faible (457 ppb) se retrouve à la fraction 10-5 et la teneur la plus élevée (1 327 ppb) se retrouve à la fraction 50-3. On remarque une croissance dans la teneur en carbone organique avec l'augmentation de la masse moléculaire nominale.

On remarque plus de variation des teneurs en carbone organique à la station #5. Les fractions contenant les molécules de masse moléculaire nominale intermédiaire et élevée ont des teneurs en carbone organique élevées.

La teneur totale en carbone organique (tableau 3-6) est maximale aux stations #4 et #3 avec 6 167 ppb et 6 059 ppb,

intermédiaire à la station #5 avec 5 285 ppb et minimale aux stations #1 et #2 avec 4 628 et 4 538 ppb.

La teneur totale en carbone organique présente une augmentation spatiale de la station #2 à la station #4.

3-3. TENEUR EN AZOTE ORGANIQUE

L'azote organique dans les échantillons provient des composés organiques azotés, tels que les acides humiques et les acides fulviques. Il est possible que de l'azote inorganique, tel que NO_2 , NO_3 et NH_4^+ , influence la mesure de l'azote organique dans les fractions obtenues par élution à travers le gel G-10. Pourtant, tous les composés azotés de masse moléculaire nominale inférieure à 300 sont éliminés du pic d'exclusion par la filtration sur gel G-10.

Le tableau 3-7 donne les teneurs en azote organique rapportées à leur teneur équivalente à l'eau initiale. Les en-têtes de ce tableau sont identiques à celle du tableau 3-6. Les blancs ont été identifiés de la même manière que dans le cas du carbone organique. Les moyennes des teneurs des blancs, fractions 1 et 2, sont entre 9,0 et 25,8 ppb. Ces moyennes sont soustraites aux valeurs des autres fractions et ces

Tableau 3-7. Teneurs (ppb) en azote organique dans les fractions

Fraction	St-1	St-2	St-3	St-4	St-5
10-4	27	17	15	14	18
10-5	N	22	N	N	N
10-6	-	-	N	N	N
10-7	N	N	N	N	N
15-4	13	15	20	24	21
15-5	N	N	21	N	N
15-6	N	N	N	N	N
25-4	43	36	33	33	40
25-5	N	N	16	N	N
25-6	N	N	N	N	N
50-3	29	55	59	47	56
50-4	42	60	76	45	34
50-5	44	N	64	39	28
50-6	N	N	N	N	26
50-7	N	N	N	N	N
Total	198	204	304	203	223

N: Non significative; -: Aucun résultat disponible.

valeurs nettes apparaissent au tableau 3-7. Les écarts-types des blancs sont entre 3,6 et 6,6 ppb. Les limites de détection sont prises comme la moyenne des blancs augmentée du triple de l'écart-type, soit entre 10,9 et 19,8 ppb selon les séries de mesure.

La combinaison des tableaux 3-6 et 3-7 révèle que l'azote organique a normalement été détecté dans les mêmes fractions que le carbone organique.

Les teneurs en azote organique dans toutes les fractions 7 ne sont pas significatives; la seule teneur significative dans les fractions 6 se retrouve à la fraction 50-6 de la station #5. En général, sauf pour les fractions obtenues par l'élution sur gel G-50, les teneurs dans les fractions 5 ne sont pas significatives. La valeur la plus grande (76 ppb) est observée à la fraction 50-4 de la station #3, la plus petite (13 ppb) à la fraction 15-4 de la station #1.

Dans les fractions 10-4, l'azote organique a été détecté pour toutes les stations. La teneur la plus élevée se retrouve à la station #1 avec une valeur de 27 ppb. La teneur la plus petite se retrouve à la station #4 (14 ppb), soit la moitié de celle de la station #1.

Dans les fractions 10-5, l'azote organique provient soit de la matière organique dissoute de masse moléculaire inférieure à 100, soit

de substances inorganiques. Dans ces fractions, la seule teneur significative est observée à la station #2 avec une valeur de 22 ppb.

Les teneurs en azote organique dans les fractions 15-4 sont toutes significatives. La plus grande valeur observée est de 24 ppb (station #4) et la plus petite est de 13 ppb (station #1). En général, les teneurs en amont du Saguenay sont inférieures à celles en aval. La seule valeur significative de la teneur en azote organique dans les fractions 15-5 est mesurée à la station #3 avec 21 ppb.

Dans les fractions 25-4, les teneurs en azote organique sont similaires, variant entre 33 ppb et 43 ppb. La seule valeur significative (16 ppb) dans les fractions 25-5 est observée à la station #3.

Comme pour le carbone organique, les valeurs de teneur en azote organique dans les fractions 50-3 sont toutes significatives, variant entre une valeur minimale de 29 ppb à la station #1 et une valeur maximale de 59 ppb à la station #3. Ces valeurs sont similaires sauf celle observée à la station #1 qui est inférieure aux autres. La moyenne de ces teneurs est de 49 ppb.

Dans les fractions 50-4, les teneurs varient entre une valeur minimale de 34 ppb observée à la station #5 et une valeur maximale de 76 ppb observée à la station #3. La moyenne des ces teneurs est de 51 ppb.

Dans les fractions 50-5, la valeur de la teneur en azote organique n'est pas significative pour la station # 2. À la station #3, on retrouve la valeur maximale de 64 ppb et à la station #5 la valeur minimale de 28 ppb.

La seule valeur significative dans les fractions 50-6 est observée à la station #5 avec 26 ppb, mais l'examen du chromatogramme du G-50 de la station #5 montre qu'il n'existe pas d'absorption évidente dans cette région. De plus, la teneur en carbone organique n'est pas significative dans cette fraction.

La teneur totale maximale en azote organique est observée à la station #3 avec une valeur de 304 ppb. Une teneur élevée en carbone organique total a été aussi observée à cette station (6 059 ppb). Les teneurs totales des autres stations sont similaires entre elles, variant entre 224 ppb à la station #5 et 198 ppb à la station #1.

3-4. TENEURS EN MÉTAUX LOURDS EN TRACE (Pb^{++} , Cd^{++} , Cu^{++}) DANS LES FRACTIONS

Des métaux lourds en trace (Pb^{++} , Cd^{++} et Cu^{++}) complexés par la matière organique dissoute présente dans les échantillons ont été dosés par polarographie.

La limite de la mesure polarographique pour ces métaux est d'environ 1,0 ppb. Les teneurs dans les fractions étaient trop faibles pour être mesurées par polarographie. Par contre le dosage des échantillons originaux concentrés a pu été effectué. Le tableau 3-8 donne les teneurs normalisées par rapport à l'eau originale en Cd^{++} , Pb^{++} et Cu^{++} présents sous formes complexée et libre dans les échantillons originaux. Les teneurs varient d'une station à l'autre. Le cuivre varie entre un maximum de 3,8 ppb (à la station #5) et un minimum de 0,7 ppb (à la station #4) avec une valeur moyenne de 2,2 ppb. Le plomb varie entre un maximum de 2,1 ppb et un minimum de 0,4 ppb avec une valeur moyenne de 1,2 ppb. Seule la station #1 présente une teneur en cadmium significative de 0,3 ppb.

Tableau 3-8. Teneurs en métaux lourds en trace (Cd^{++} , Pb^{++} et Cu^{++})
dans les fractions

station métaux	st-1	st-2	st-3	st-4	st-5
Cd^{++}	0,3	N	N	N	N
Pb^{++}	0,9	2,1	0,4	2,1	0,5
Cu^{++}	3,3	1,0	2,1	0,7	3,8

N: Non significative

CHAPITRE IV

DISCUSSION

4-1. VARIATION SPATIALE DES RAPPORTS C/N

Les rapports entre la teneur en carbone organique et en azote organique C/N dans les différentes fractions sont présentés au tableau 4-1 où la masse moléculaire nominale croît de haut en bas. Le rapport C/N le plus élevé est observé à la fraction 10-4 de la station #3 avec une valeur de 73:1. Cette valeur est très différente des autres. Le rapport le plus faible est observé à la fraction 50-4 de la station #2 avec une valeur de 10:1. En général, les rapports C/N varient entre 13:1 et 49:1. Les moyennes des rapports C/N les plus élevés sont observées aux stations #4 et #3 avec des valeurs de 30:1 et 29:1, et celles observées aux stations #1, #2 et #5 se situent autour de 26:1. La moyenne des rapports C/N pour toutes les fractions est de 28:1.

4-1-1. VARIATION EN FONCTION DES STATIONS

Les rapports C/N dans les différentes fractions de la station #1 sont similaires, ils varient entre 17:1 et 26:1, sauf pour la fraction 15-4 où un rapport C/N de 59:1 est observé. Selon les résultats de Buffle (1977), le rapport C/N des acides fulviques se situent entre 42-52:1-2.

Tableau 4-1. Rapports C/N dans les fractions

Fraction	St-1	St-2	St-3	St-4	St-5	Moyenne
10-5	-	18	-	-	-	18
10-4	22	48	73	44	30	43
15-4	59	49	35	33	46	44
25-4	17	18	15	26	26	20
50-5	17	-	17	27	16	19
50-4	17	10	15	24	18	17
50-3	26	14	19	28	21	22
Moyenne	26	26	29	30	26	28

-: Aucun résultat disponible

En tenant compte de la précision du rapport et de la masse moléculaire nominale correspondant à la fraction 15-4, cette fraction serait surtout constituée d'acides fulviques. Le carbone et l'azote dans les fractions 50-3, 50-4 et 50-5 proviennent de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale supérieure à 4 960. Les rapports de ces fractions sont respectivement de 26:1 et 17:1. Ces rapports correspondent à ceux rapportés par Buffle (1977) pour les acides humiques. La matière organique dissoute de la fraction 10-4 a une masse moléculaire nominale entre 300 et 100, le rapport C/N est de

22:1. Ce rapport est le plus faible dans toutes les fractions 10-4, la moyenne étant de 43:1, et est incompatible avec le rapport de l'acide fulvique rapporté par Buffle (1977). Ceci peut être expliqué soit par une matière organique plus azotée, soit par l'influence de l'azote inorganique sur cette mesure.

A la station #2, les rapports C/N dans les fractions 10-4 (48:1) et 15-4 (49:1) sont presque trois fois plus grands que ceux des fractions de G-25 et de G-50, mais selon les résultats de Buffle (1977), ils sont de l'ordre du rapport C/N des acides fulviques. Dans les fractions de G-25 et de G-50, le rapport C/N est moins élevé, variant entre 14:1 et 18:1. Ces rapports correspondent à celui des acides humiques rapporté par Buffle (1977).

Le rapport C/N est très élevé à la station #3 pour la matière organique de faible masse moléculaire nominale et diminue très rapidement avec l'augmentation de la masse moléculaire nominale. Le rapport C/N demeure approximativement constant lorsque la masse moléculaire nominale est supérieure à environ 1 740 (fraction 25-4). Le rapport C/N maximal observé est de 73:1 pour la fraction 10-4, cette matière organique semble donc faiblement azotée ou fortement carbonée. Les rapports C/N dans les autres fractions varient entre 15:1 et 19:1, correspondant à celui des acides humiques rapporté par Buffle (1977).

À la station #4, le comportement du rapport C/N en fonction de la masse moléculaire nominale est similaire à celui de la station #3. La valeur la plus grande se retrouve aussi à la fraction 10-4 soit 44:1. La plus petite valeur se retrouve à la fraction 50-4 soit 24:1. Les rapports C/N dans les fractions 10-4 et 15-4 correspondent au rapport C/N de l'acide fulvique (moyenne 45:1) et dans les fractions 25-4, 50-3, 50-4 et 50-5, où la masse moléculaire nominale de la matière présente est plus élevée, les rapports C/N sont compatibles avec celui des acides humiques (moyenne 20:1) selon les résultats de Buffle (1977).

À la station #5, le comportement du rapport C/N est similaire à celui observé à la station #1. Pour cette station, le rapport C/N varie entre 46:1 et 18:1.

4-1-2. VARIATION EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE

Dans les fractions 10-4, le rapport C/N le plus élevé est observé à la station #3 avec une valeur de 73:1; cette valeur est la plus grande de toutes les valeurs observées, et est trois fois plus grande que le rapport C/N le plus petit observé à la fraction 10-4 de la station #1 soit 22:1. La variation spatiale des rapports C/N pour la fraction 10-4 est donc la plus importante; la moyenne des rapports C/N dans cette

fraction est de 43:1, correspondant à celui des acides fulviques selon Buffle (1977).

L'examen du tableau 4-1 montre que le rapport C/N le plus élevé dans les fractions 15-4 est observé à la station #1 avec une valeur de 59:1. À la station #3, même si la teneur en carbone organique est de 703 ppb (tableau 3-6), la teneur en azote est non significative et le rapport C/N n'a pas pu être calculé. Les rapports C/N pour les stations #2, #5 et #4 sont respectivement de 49:1, 46:1 et 33:1. La moyenne des rapports C/N pour ces fractions est de 44:1, correspondant aussi à celui des acides fulviques selon Buffle (1977).

La moyenne des rapports C/N est de 20:1 dans les fractions 25-4. Le tableau 4-1 montrent que ce rapport est environ 26:1 pour les stations #5 et #4, et entre 18:1 et 15:1 pour les stations #1, #2 et #3. Ces rapports correspondent à celui des acides humiques selon Buffle (1977).

Dans les fractions 50-3, le rapport C/N le plus élevé est observé à la station #4 avec une valeur de 28:1. Le plus faible est observé à la station #2 avec une valeur de 14:1. Ce rapport est de 26:1 à la station #1 et environ 20:1 pour les stations #5 et #3. La moyenne des rapports C/N est de 22:1, correspondant à celui des acides humiques selon Buffle (1977).

Les rapports C/N pour les fractions 50-4 sont semblables à ceux fractions 50-3. La station #4 présente aussi un rapport C/N plus élevé (24:1). Les stations #5 et #1 présentent un rapport C/N d'environ 17:1. Le rapport C/N le moins élevé est observé à la station #2 avec une valeur de 10:1. La moyenne des rapports C/N est de 17:1, correspondant aussi à celui des acides humiques selon Buffle (1977).

Dans les fractions 50-5, le rapport C/N le plus élevé est observé à la station #4 avec une valeur de 27:1. Les stations #1, #3 et #5 présentent un rapport d'environ 16:1. La moyenne des rapports C/N est de 19:1, correspondant encore à celui des acides humiques selon Buffle (1977).

4-1-3. MOYENNE DES RAPPORTS C/N

Les moyennes des rapports C/N des cinq stations présentent une tendance très évidente: elles sont de l'ordre de 44:1 pour les fractions de masses moléculaires faibles, les fractions issues des colonnes G-10 et G-15, mais de l'ordre de 20:1 pour les fractions de masses moléculaires nominales élevées, les fractions issues des colonnes G-25 et G-50.

Dans les fractions 10-4 et 15-4, la matière organique dissoute possède une masse moléculaire nominale inférieure à 680. Les

rapports C/N dans ces fractions correspondent aux valeurs observées par Buffle (1977) pour les acides fulviques. Dans les fractions obtenues par élution sur gel G-25 et G-50, la matière organique dissoute a une masse moléculaire nominale supérieure à 680. Les rapports C/N diminuent à environ à la moitié des valeurs pour les fractions de masse moléculaire nominale inférieure à 680 et ils correspondent aux valeurs observées par Buffle (1977) pour les acides humiques.

Au point de vue de l'ensemble, la moyenne globale des rapports C/N est de 28:1 (tableau 4-1). Selon Wetzel (1982), le rapport C/N global est d'environ 12:1 pour la matière organique autochtone et d'environ 50:1 pour la matière organique allochtone. Les rapports observés dans le présent travail se situent généralement entre ces deux valeurs. Ceci indique que, de ce point de vue, la matière organique dissoute dans les eaux de surface de la rivière Saguenay est probablement un mélange de matière organique autochtone et allochtone.

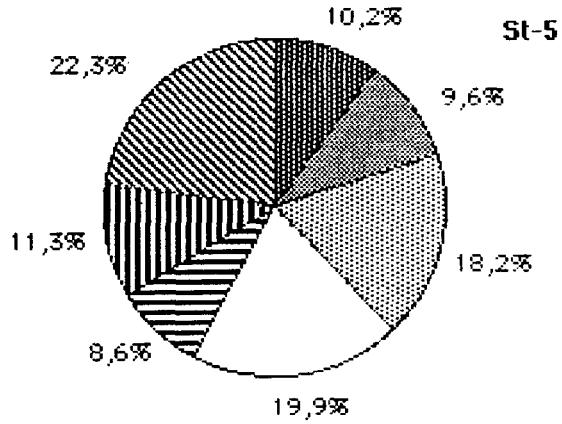
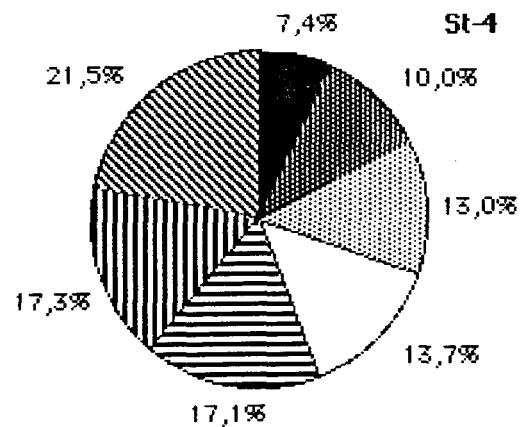
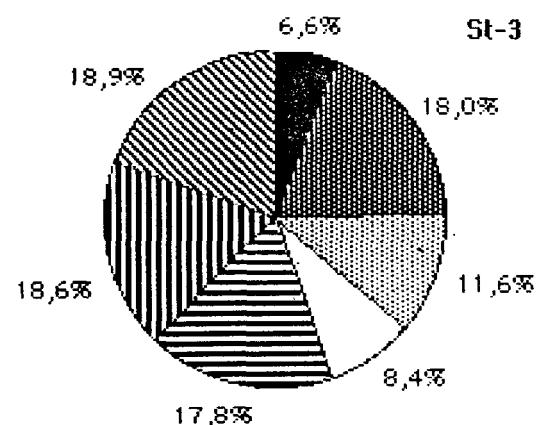
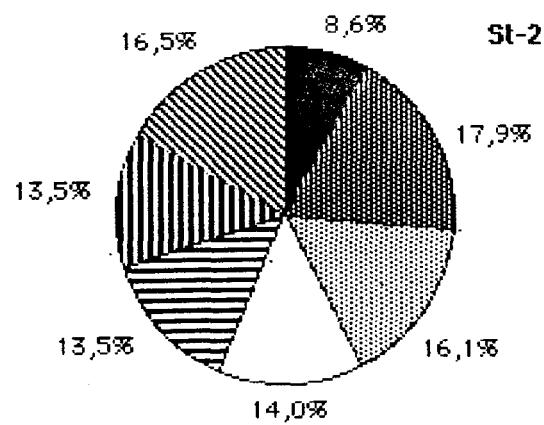
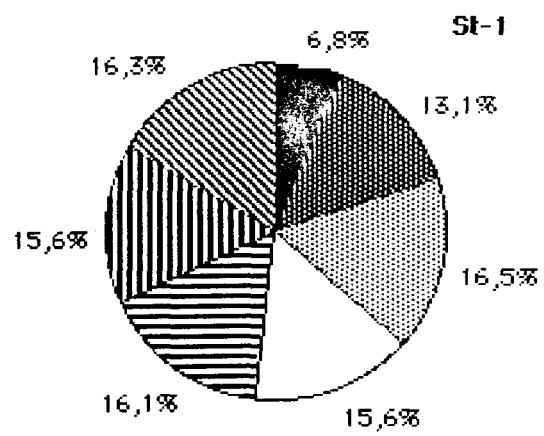
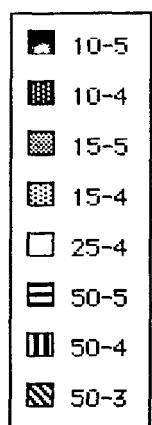
4-2. TENEURS RELATIVES EN CARBONE ORGANIQUE EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE

Pour accentuer la distribution de la matière organique dissoute en fonction de la masse moléculaire nominale, les pourcentages du carbone organique de chaque fraction peuvent être comparés pour chaque station. Ainsi la somme des teneurs en carbone organique de chaque station est prise comme 100%.

La figure 4-1 représente les teneurs relatives en carbone organique en fonction de la masse moléculaire nominale pour chaque station.

L'examen de la figure 4-1 révèle que, à la station #1, la teneur en carbone organique dans chacune des fractions 15-4, 25-4, 50-5, 50-4 et 50-3 représente environ 16% du carbone organique total, indiquant qu'à la Petite Décharge la teneur en carbone organique provenant de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale supérieure à 300 est presque constante. La matière organique dissoute de masse moléculaire nominale entre 300 et 100 (10-4) est légèrement moins importante (13,05%), et celle de masse moléculaire nominale inférieure à 100 (10-5) contribue pour seulement 6,8% du carbone organique au total.

**Figure 4-1. Teneurs relatives
en carbone organique
dans les fractions**



À la station #2, la contribution la plus importante est observée à la fraction 10-4, indiquant qu'environ 18% du carbone organique dans l'eau de la Grande Décharge provient de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale entre 300 et 100. Par contre, la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale inférieure à 100 contribue pour seulement 8,6% du carbone organique total. Les autres fractions contribuent entre 13 et 16% du total.

À la station #3, les fractions contenant de la matière organique dissoute de masses moléculaires nominales supérieure à 5 000 (50-3, 50-4 et 50-5) contribuent chacunes pour environ 18% du carbone organique. La matière organique dissoute de masses moléculaires nominales inférieure à 100 (10-5) et celle de masse moléculaire nominale comprise entre 3 450 et 1 740 (25-4) contribuent le moins en carbone organique (6,6% et 8,4%). La fraction 15-4 contribue pour environ 11,6% du carbone organique au total.

La variation des teneurs relatives en carbone organique en fonction de la masse moléculaire nominale pour la station #4 est importante. La plus grande contribution (21,5%) provient de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale supérieure à 13 670 (50-3), alors que la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale inférieure à 100 contribue pour 7,4% du total. Les autres fractions contribuent chacune entre 10 et 17,3% du carbone

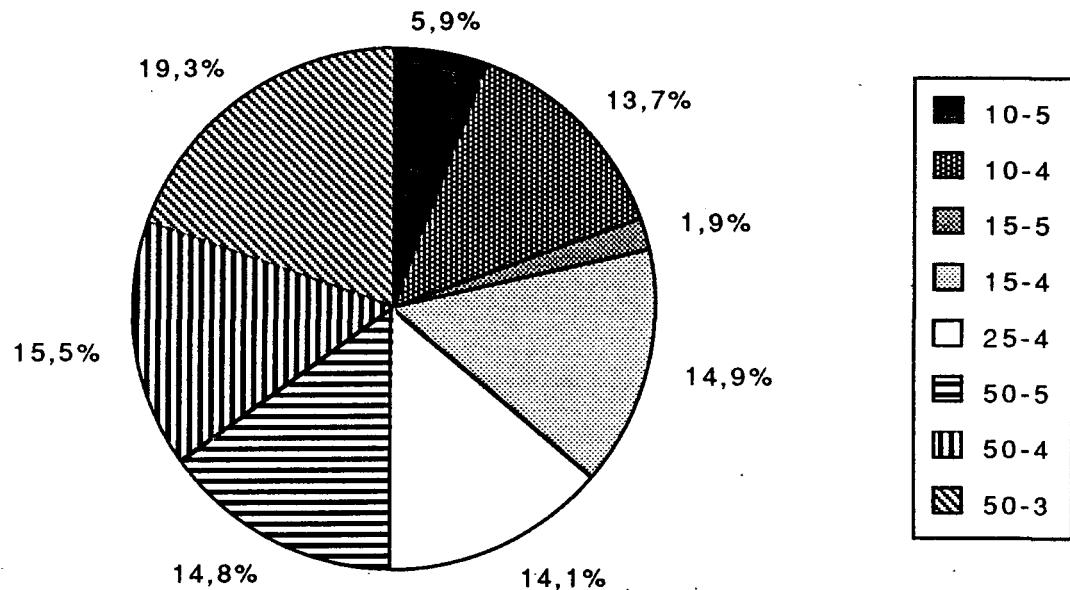
organique total. En générale, la contribution augmente avec la masse moléculaire nominale.

La plus grande contribution à la station #5 a été observée à la fraction 50-3 avec une valeur de 22,3% indiquant que le carbone organique provenant de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale supérieure à 13 670 est très important. La matière organique dissoute de masse moléculaire nominale située entre 300 et 680 (15-4) et entre 1 740 et 3 450 (25-4) contribue chacune pour environ 19%. Le carbone organique des autres fractions varie entre 8,6 et 11,3% du carbone organique total.

La figure 4-2 représente la moyenne des teneurs relatives en carbone organique de toutes les stations en fonction de la masse moléculaire nominale.

En moyenne, la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale supérieure à 13 670 (50-3) constituent la plus grande partie en carbone organique (19,3%). La fraction 10-5 contribue le moins (5,9%). La fraction 15-5 avec une contribution de 1,9% n'est pas significative car elle correspond aux molécules de masse moléculaire nominale inférieure à 220 qui ont presque complètement été recueillies lors de l'élution précédente sur G-10. Les autres fractions contribuent chacunes pour environ 14% du carbone organique total.

Figure 4-2. Moyenne des teneurs relatives en carbone organique en fonction de la masse moléculaire nominale



En conclusion, environ 50% du carbone organique provient de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale supérieure à 5 000.

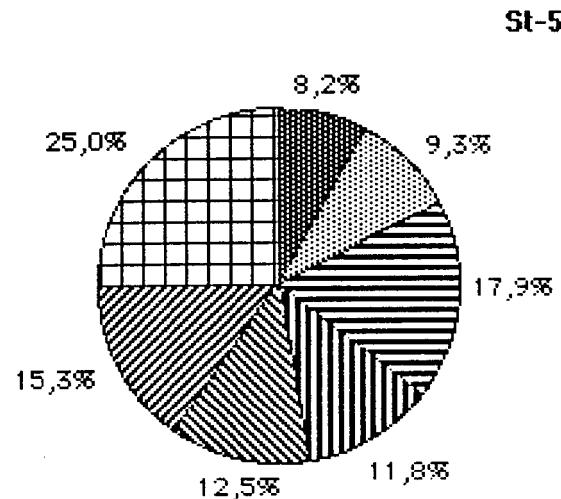
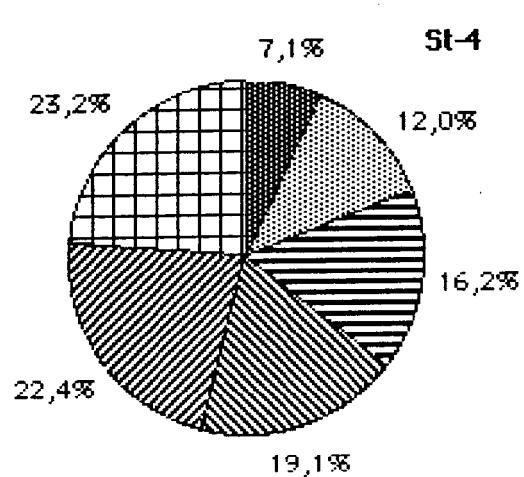
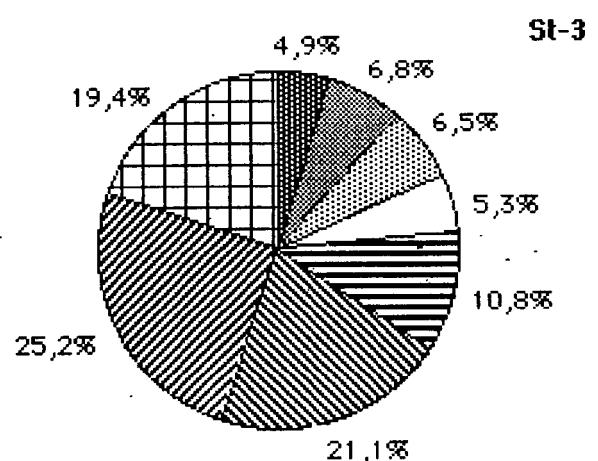
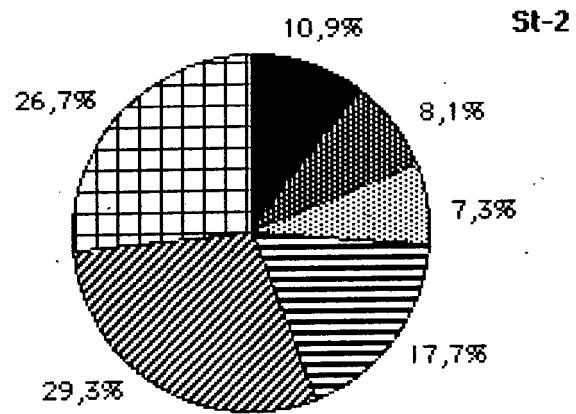
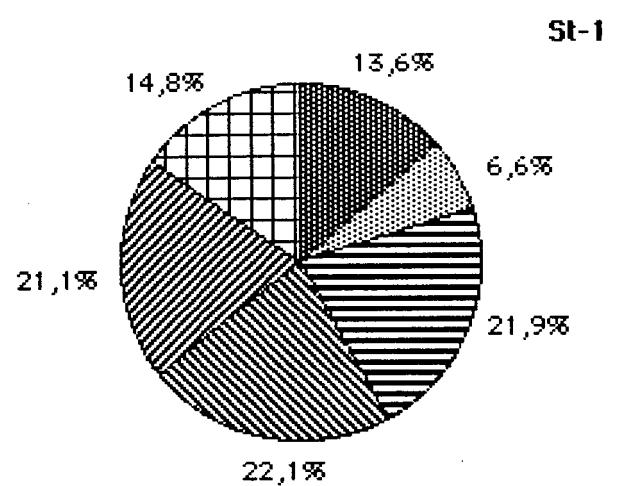
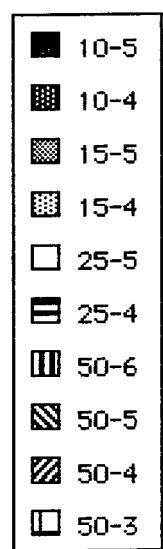
4-3. TENEURS RELATIVES EN AZOTE ORGANIQUE EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE

Les teneurs relatives en azote organique dans les fractions sont présentées en pourcentage sur les figures 4-3.

À la station # 1, les fractions contenant la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale entre 1 740 et 3 450 (25-4), entre 4 960 et 8 240 (50-5), entre 8 240 et 13 670 (50-4) contiennent chacunes environ 22% de l'azote organique total. La matière organique dissoute de masse moléculaire nominale entre 300 et 680 (15-4) contribue le moins (6,6%) et la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale entre 100 et 300 (10-4) et supérieure à 13 670 contribue environ 14% de l'azote organique total.

À la station #2, la plus importante contribution a été observée pour la fraction 50-4 avec une valeur d'environ 30% indiquant que la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale entre 8240 et 13 670 contribue environ le tiers de l'azote organique total dans l'eau de la Grande Décharge. La matière organique dissoute de masse moléculaire nominale supérieure à 13 670 contribue 26,7%, et les fractions 10-5, 10-4, 15-4, 25-4, caractérisées par la matière

**Figure 4-3. Teneurs relatives
en azote organique
dans les fractions**



organique dissoute de masse moléculaire nominale inférieure à 3 450, contiennent entre 7,3 et 17,7% de l'azote organique total. Environ 56% de l'azote organique provient de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale relativement élevée dans l'eau de surface de la Grande Décharge.

La variation des teneurs relatives en azote organique en fonction de la masse moléculaire nominale pour l'échantillon provenant du secteur St-Charles (station #3) est semblable à celle de la station #2, environ 65% de l'azote provient de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale élevée, supérieure à 4 960 (50-5, 50-4 et 50-3). La matière organique dissoute de masse moléculaire nominale inférieure à 3 450 (10-4, 15-5, 15-4 et 25-4) contribue seulement pour 35% de l'azote organique total.

Il en est de même pour l'échantillon provenant du secteur Shipshaw (station #4). Environ 65% de l'azote organique provient de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale élevée (50-5, 50-4 et 50-3). La matière organique dissoute de masse moléculaire nominale inférieure à 3 450 (10-4, 15-4 et 25-4) contribue aussi pour 35% de l'azote organique total.

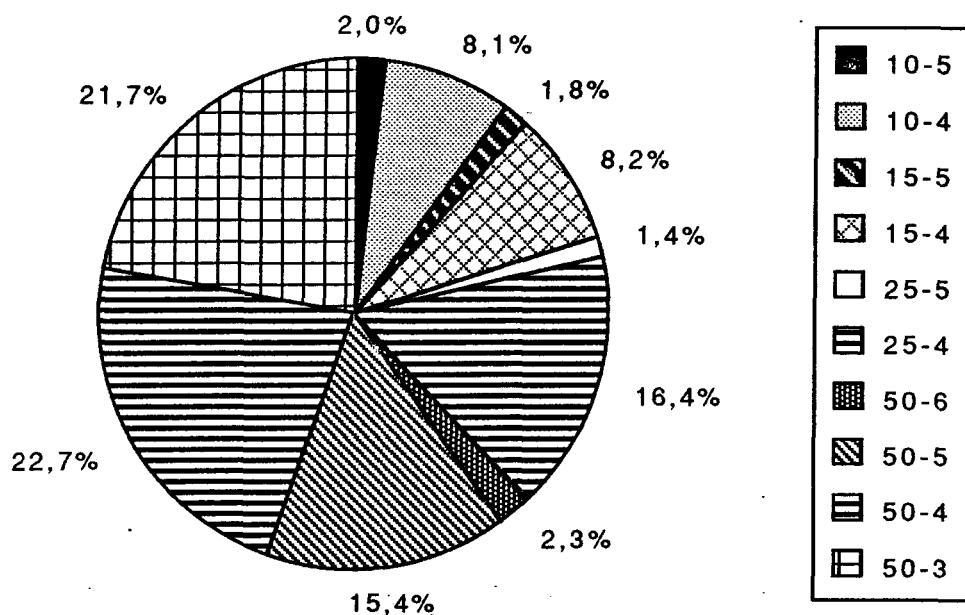
La plus grande contribution au secteur d'Arvida (station #5) a été observée à la fraction 50-3 avec une valeur de 25%. La matière organique dissoute de masse moléculaire nominale entre 300 et 680

(15-4) contribue pour 17,9%, et la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale entre 100 et 300 (10-4) contribue le moins pour 8,2%. La variation des teneurs relatives en azote organique pour cette station diffère de celle observée aux stations #3 et #4. La station #5 est située en aval du barrage et l'échantillon #5 est probablement plus représentative de l'eau profonde que de l'eau de surface du secteur en amont du barrage.

En général, la figure 4-4 montre que les fractions 50-4 et 50-3 contenant respectivement la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale entre 8 240 et 13 670 et supérieure à 13 670, contiennent chacunes environ 22% de l'azote organique total. La matière organique dissoute de masse moléculaire nominale entre 1740 et 3 450 (25-4) et celle entre 4 960 et 8 240 (50-5) contribue chacune pour environ 15% de l'azote organique total. La matière organique dissoute de masse moléculaire nominale entre 100 et 300 (10-4) et celle entre 300 et 680 (15-4) contribuent chacunes pour environ 8%. Les autres fractions contribuent chacunes de 1 à 2% du total et sont négligeables.

En conclusion, environ 60% de l'azote organique provient de la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale supérieure à environ 5 000.

Figure 4-4. Moyenne des teneurs relatives en azote organique en fonction de la masse moléculaire nominale



4-4. CORRÉLATION ENTRE LA SURFACE DES PICS ET LA TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE DANS LES FRACTIONS

Les surfaces des pics des chromatogrammes pour chaque fraction ont été calculées à l'aide d'un micro-ordinateur avec le logiciel "Basic" de la section 3,1,2. Les surfaces en mm^2 des pics pour les fractions dans lesquelles la teneur en carbone organique est

significative sont présentées au tableau 4-2. En général, les surfaces croissent avec l'augmentation de la teneur en carbone organique.

Tableau 4-2. Surfaces en mm^2 des pics inclus
dans les fractions

Fraction	St-1	St-2	St-3	St-4	St-5
10-4	4,3	6,1	9,0	4,2	3,6
10-5	1,0	2,4	3,1	0,9	-
15-4	8,5	7,8	6,0	7,4	5,5
15-5	-	-	-	-	0,3
25-4	8,3	6,2	6,8	21,7	12,8
50-3	11,3	13,4	17,6	15,9	13,2
50-4	7,1	9,0	3,5	5,0	1,5
50-5	6,8	9,3	6,4	7,4	0,3

-: Aucun résultat disponible

La figure 4-5 montre la corrélation entre la surface des pics des chromatogrammes mesurés à 280 nm et la teneur en carbone organique dans les fractions en tenant compte du facteur de concentration; les surfaces des pics sont portées en abscisse et les teneurs en carbone organique en ordonnée.

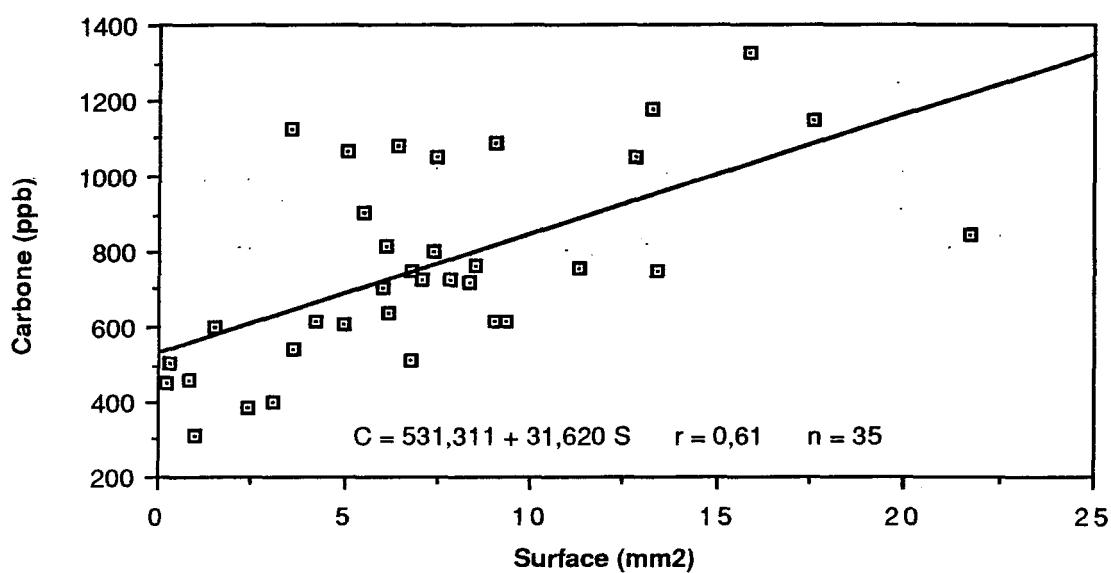
L'ajustement d'une droite par les moindres carrés à l'ensemble des points fournit la relation linéaire suivante:

$$C = 531,311 + 31,620 S$$

(éq. 4-1)

où C est la teneur en carbone organique d'une fraction en ppb et S est la surface en mm^2 des pics du chromatogramme inclus dans cette fraction.

Figure 4-5. Corrélation entre la teneur en carbone organique et la surface des pics des chromatogrammes



Le coefficient de corrélation est relativement faible, 0,61, indiquant que la dispersion des points autour de la droite est assez importante. Cette valeur du coefficient de corrélation est très significative. Avec trente degrés de liberté, un coefficient de corrélation supérieur à 0,449 est significatif avec un niveau de

confiance supérieur à 1%. La courbe de corrélation est donc significative et peut être utilisée pour une estimation rudimentaire des teneurs en carbone organique dans les fractions. Cette dispersion peut être partiellement expliquée par la variation de la teinte des échantillons. L'écart-type est de 203,31. La variance dépend beaucoup de la nature des chromophores que l'on retrouve sur la matière organique dissoute (Amador et al., 1990).

Le détecteur U.V. distingue la différence entre la transmission lumineuse à travers le solvant pur et à travers l'échantillon. L'absorption enregistrée par le détecteur U.V. est fonction des chromophores des composés présents dans l'échantillon. Plus la matière dans l'échantillon possède de chromophores actifs dans l'U.V., plus l'absorption est forte, plus la surface sous le chromatogramme est importante.

La coloration des eaux, due à l'absorption par les chromophores dans la bande visible, est aussi une mesure de la matière organique en solution. Van Beneden (1969) classifie les matières colorées en matières allochtones et en matières autochtones. Les premières sont apportées par des matières en décomposition provenant de végétaux vivants normalement hors des plans d'eau et qui n'y sont amenées que sporadiquement - feuilles mortes; les secondes proviennent de la flore et de la microflore aquatique vivant normalement dans l'eau. Les matières allochtones apportent au cours d'eau des produits colorés en

quantités variables dépendant de la masse de matériel végétal en décomposition, de sa vitesse d'humidification et des modalités de percolation par les pluies. Dans les tourbières, une pluie abondante survenant après une période sèche aura une action de lessivage intense qui donnera des eaux fortement colorées; si les pluies perdurent, la coloration des eaux du cours d'eau ira s'atténuant.

Mais puisque la coloration des eaux d'un ruisseau va normalement s'atténuant de l'amont vers l'aval, on pourrait se demander si les acides humiques ne peuvent donner naissance à des acides plus solubles dans l'eau, moins colorés, ne se laissant pas adsorber par l'agile et persistant très longtemps dans l'eau de la rivière.

Due à la nature des chromophores dans la matière organique, la longueur d'onde est un autre facteur important. Dans le présent travail, le détecteur U.V. utilisé dispose uniquement de la longueur d'onde de 280 nm, où absorbent d'ailleurs de nombreuses matières solubles dans l'eau, même des substances inorganiques. Edeline (1975) montre que certains auteurs estiment que l'absorption à 275 nm permet l'évaluation quantitative des acides fulviques, à condition de soustraire l'absorption de Fe^{3+} . Cet auteur a mentionné que d'autres auteurs recommandent de mesurer les acides fulviques et humiques à 300 nm après ajustement à pH 11.

4-5. VARIATION SPATIALE DE LA MATIER ORGANIQUE DISSOUTE

4-5-1. ANALYSE DES SURFACES CHROMATOGRAPHIQUES

Étant donné qu'il existe une corrélation linéaire entre la teneur en carbone organique et la surface des pics du chromatogramme et que la teneur en carbone organique représente la teneur en matière organique dissoute (Buffle, 1977), on peut alors utiliser la surface des pics des chromatogrammes pour estimer la teneur en matière organique dissoute.

Au point de vue de la filtration sur gel G-10, les stations présentent des chromatogrammes similaires (figure 3-2), les pics d'exclusion occupent plus de 83% de la totalité des surfaces des pics à toutes les stations (tableau 3-1). Ceci indique que la variation de la teneur en matière organique dissoute de la masse moléculaire nominale inférieure à 700 n'est pas importante le long de la rivière Saguenay.

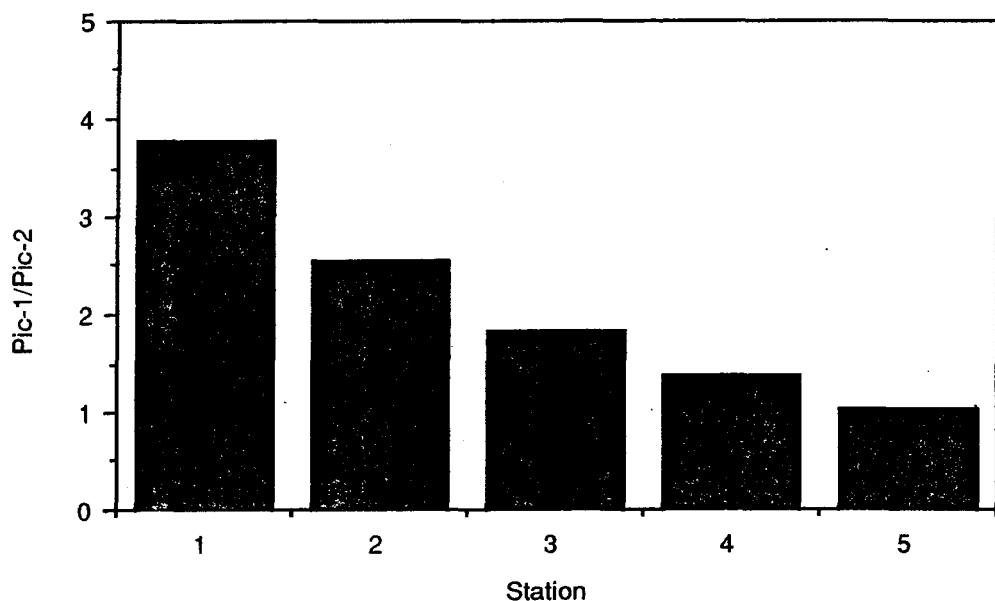
On a remarqué au chapitre 3 l'augmentation de l'intensité du premier pic par rapport à celle du deuxième pic sur les chromatogrammes obtenus par élution sur gel G-15. Aux quatre

premières stations, l'intensité du deuxième pic est de 2,6 et 4 fois inférieure à celle du premier pic. Mais, à la station #5, l'intensité du deuxième pic est de 9 fois inférieure à celle du premier pic. Ceci indique que la proportion entre la teneur en matière organique dissoute de masse moléculaire nominale supérieure à 1 500 et celle de 1 300 est plus élevée dans les eaux profondes que dans les eaux de surface puisque l'échantillon de la station #5 correspond plutôt à de l'eau du fond de la station #4. En effet, les barrages hydro-électriques utilisent l'eau au niveau du pied du barrage pour actionner les turbines.

La figure 4-6 remarque la diminution d'amont en aval de la proportion de la surface du pic d'exclusion par rapport à celle du deuxième pic sur les chromatogrammes obtenus par élution sur gel G-25. La matière organique dissoute présente dans le deuxième pic a une masse moléculaire nominale d'environ 3 600 et celle dans le premier pic a une masse moléculaire nominale supérieure à 5 000. La proportion est de 3,8 à la station #1, de 2,5 à la station #2, de 1,8 à la station #3, de 1,4 à la station #4 et de 1,0 à la station #5. Même en excluant les valeurs observées aux stations #1 et #5 à cause des caractéristiques particulières de ces sites d'échantillonnage, cette tendance reste évidente. Cette proportion à la station #4 est 2,5 fois inférieure à celle de la station #2. Ceci indique que, d'amont en aval, soit une partie des molécules relativement grosses (masse moléculaire nominale supérieure à 5 000) est transférée aux molécules

relativement petites (environ 3 600), par exemple à cause de l'activité microbienne, soit les entrées de matière organique dans la rivière d'amont vers l'aval favorise les molécules plus petites.

Figure 4-6. Proportion de surface des premiers et des deuxièmes pics des chromatogrammes de G-25



Les calculs des surfaces pour les figures de 3-2 à 3-5 montrent que les surfaces des pics d'exclusion sur les chromatogrammes obtenus par filtration sur gel G-50 occupent moins de 10% du total, indiquant que la majeure partie de la matière organique dissoute possède une masse moléculaire nominale inférieure à 20 000 pour les stations #1, #2, #3 et #4. La matière organique dissoute présente à la station #5 est inférieure à 20 000. Ceux-ci sont différents aux résultats obtenus

par Levert (1991) pour le fjord Saguenay où la masse moléculaire nominale de la matière organique dissoute dans les eaux de surface est inférieure à 5 000.

Aussi, on remarque à la station #3 un pic supplémentaire important dans la fraction 10-4 (figure 3-2). Ce pic a une masse moléculaire nominale d'environ 200. Ce pic peut être possiblement dû à l'apport en matière organique des rivières qui drainent les secteurs agricoles au nord de la rivière Saguenay.

4-5-2. ANALYSE DES TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE

Selon des études de Mallevialle (1975) et de Buffle (1977), la majeure partie de la matière organique présente dans les eaux naturelles sont des acides humiques et des acides fulviques. L'étude de ces auteurs montre que, la composition élémentaire en carbone organique des acides fulviques est de 42-52% alors qu'elle est de 55-65% pour les acides humiques. Dans le cas de la rivière Saguenay, il existe des effluents importants d'eaux usées (Côté, 1989). Il est évidemment possible que des substances non humiques soient présentes dans les échantillons, telles que des fibres, des lignines, des résines provenant du papier ou du bois, des protéines provenant des usines de pâte, des pesticides et des herbicides provenant de l'agriculture. À partir des résultats du tableau 3-6, il est cependant

possible d'estimer la teneur en matière organique dissoute en prenant la moyenne de ces quatre valeurs (soit 53,5%) pour la composition élémentaire en carbone organique et en supposant que la matière organique dissoute présente dans les eaux du Saguenay est principalement constituée de substances humiques.

1). Les teneurs en matière organique dissoute dans les fractions obtenues sont normalement entre 1 ppm et 2 ppm, sauf pour les fractions 10-5 qui sont toutes inférieures à ces valeurs. La teneur la plus élevée en matière organique dissoute est observée à la fraction 50-3 de la station #4 avec une valeur de 2,5 ppm. Cette fraction représente la matière organique dissoute de masse moléculaire nominale supérieure à 13 670.

2). Au point de vue de la moyenne de toute les stations, la plus grande teneur en matière organique dissoute se retrouve dans la fraction 50-3 de masse moléculaire nominale supérieure à 13 670 avec une valeur de 1,94 ppm. La teneur dans les fractions de masse moléculaire nominale supérieure à 100 et inférieure à 13 670 est presque constante, variant entre 1,38 et 1,56 ppm.

3). La matière organique dissoute de masse moléculaire nominale inférieure à 5 000, située dans les fractions de G-10, G-15 et G-25, représente 52% du total à la station #1, 56% à la station #2, 45% à la station #3, 44% à la station #4 et 48% à la station #5. Ceci indique

qu'environ 50% de la matière organique dissoute possède une masse moléculaire nominale inférieure à 5 000.

4). Variation spatiale: Pour la comparaison de la variation spatiale, il est nécessaire de rappeler d'abord les caractéristiques des sites d'échantillonnage.

-- Les stations d'échantillonnage #1 et #2 sont voisines (figure 1-1). Ces échantillons proviennent du lac St-Jean et même si l'eau de la station #2 était plus claire que celle de la station #1, les teneurs en matière organique dissoute ne sont pas significativement différentes.

-- Puisque la majeure partie de l'eau de la rivière provient de La Grande Décharge, l'échantillon de La Grande Décharge (station #2) représente mieux les caractéristiques de l'eau de l'amont de la rivière.

-- La station #5 se situe juste en aval du barrage électrique de Shipshaw, l'eau de cette station provient du pied du barrage. Elle est donc plus représentative des eaux profondes du secteur en amont du barrage. Elle est alors moins comparable avec les échantillons des autres stations.

Dans toutes les cinq stations, la teneur en matière organique dissoute la plus élevée est observée à la station #4 pour environ 11,64 ppm, la teneur la plus faible se retrouve à la station #2 avec une valeur de 8,56 ppm. Les stations #1 et #2 présentent une teneur similaire, indiquant que l'eau du lac St-Jean contient environ 8,6 ppm de matière organique dissoute. On remarque une augmentation de la

teneur en matière organique dissoute de la station #2 à la station #4 avec les valeurs de 8,56 ppm, 11,44 ppm et 11,64 ppm. La valeur de la station #2 est d'environ 70% de celle de la station #4. Ceci indique qu'environ 70% de la matière organique dissoute dans les eaux de la rivière Saguenay provient du lac St-Jean; de la station #2 à la station #4, la teneur a augmentée d'environ 3 ppm indiquant qu'environ 30% de la matière organique dissoute origine le long de la rivière Saguenay.

5). La moyenne de la teneur en matière organique dissoute pour toutes les cinq stations est de 10,07 ppm. On peut alors constater que les teneurs en matière organique dissoute dans les eaux de surface de la rivière sont considérables et que la rivière est fortement chargées en matière organique dissoute, si on admet le critère de 5 ppm C/L de Van Beneden (1969).

4-6. ANALYSE DU DOSAGE DU CUIVRE

Puisque les traitements expérimentaux sont multiples, il existe un risque de contamination métallique. Les échantillons sont d'abord filtrés sur filtre Nuclépore de 0,40 um. Les filtrats sont ensuite concentrés sur évaporateur rotatif et injectés dans les colonnes chromatographiques où ils sont séparés en plusieurs fractions. Les échantillons recueillis sont concentrés de nouveau avant d'être mesurés ou injectés dans la colonne suivante. Plus l'échantillon subit

d'injections dans les colonnes, plus les risques de contamination augmentent. Il est donc normal qu'une certaine contamination soit introduite au cours des traitements. Cette contamination peut être minimisée par des méthodes de travail soignées, mais elle ne peut être totalement éliminée.

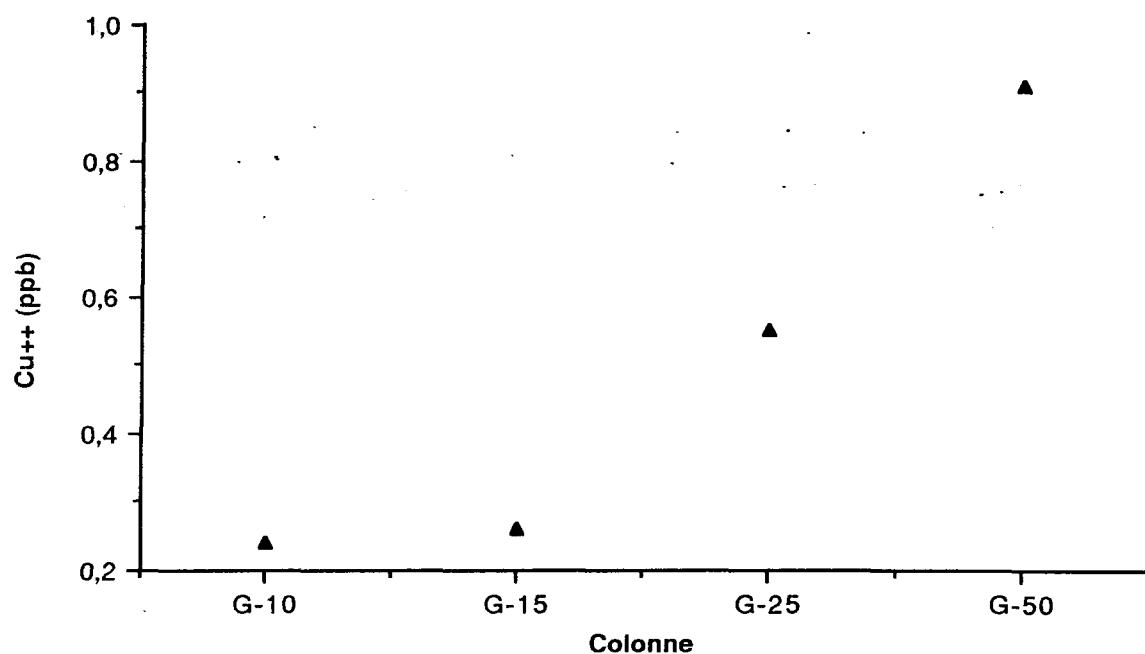
Néanmoins, aucune contamination pour la mesure du carbone organique et de l'azote organique n'est observée dans le présent travail, puisque les moyennes des teneurs de ces derniers dans les blancs ne diffèrent pas significativement de zéro.

En plus de la teneur en carbone organique et en azote organique dans les fractions, on a essayé de doser les métaux lourds Pb^{++} , Cd^{++} et Cu^{++} en trace complexés par la matière organique dissoute; ceux-ci n'ont pu être dosés avec les moyens disponibles. Ainsi les faibles concentrations en Cd^{++} et Pb^{++} dans les fractions sont indétectables par A.S.V. différentielle. Par contre, les teneurs en Cu^{++} dans les fractions sont relativement plus élevées. Mais les valeurs mesurées sont presque toutes non significatives par rapport à celles dans les fractions 1 et 2, qui sont prises comme blancs. La contamination par le Cu^{++} est donc assez importante au cours du traitement des échantillons.

La figure 4-7 montre les moyennes des teneurs en Cu^{++} dans les fractions 1 et 2 obtenues au cours de différentes élutions sur gel. Théoriquement, le Cu^{++} dans les fractions 1 et 2 provient uniquement

de la contamination, parce que ces deux fractions ne reçoivent que de l'éluant pur (eau déminéralisée dans laquelle le Cu^{++} est indétectable par polarographie). L'examen de la figure révèle que plus les procédures sont multiples, plus les blancs contiennent du Cu^{++} . Ainsi les blancs de G-10 et G-15 se situent autour de 0,3 ppb de Cu^{++} alors que ceux de G-25 et G-50 sont respectivement de 0,6 ppb et 0,9 ppb.

Figure 4-7. Moyenne des teneurs en Cu^{++} mesurées
dans les fractions 1 et 2



CHAPITRE V

CONCLUSIONS

1). VARIATION SPATIALE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE NOMINALE

La majeure partie soit environ 90% de la matière organique dissoute présente une masse moléculaire nominale entre 100 et 20000.

Le long de la rivière, une partie des molécules relativement grosses sont transformées en plus petites molécules ou les apports en matière organique dissoute le long de la rivière consistent surtout de petites molécules.

Les distributions globales de la matière organique dissoute varient peu d'amont en aval, indiquant une origine principalement située en amont de la rivière. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en incluant la partie en amont de la rivière Saguenay afin de cerner avec plus de précision les origines de la matière organique dissoute.

2). TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE

Environ 70% du carbone organique dans les eaux de la rivière provient du lac St-Jean et environ 30% provient des affluents de la rivière Saguenay.

La moyenne des teneurs en carbone organique est environ 6,7 ppm, indiquant que la rivière est relativement chargée en matière organique dissoute selon le critère de 5 ppm C/L de Van Beneden (1969).

3). RAPPORT C/N

Les moyennes des rapports C/N en fonction de la masse moléculaire nominale sont de l'ordre de 44:1 pour les fractions de masse moléculaire nominale inférieure à environ 680, ce qui correspond aux valeurs observées par Buffle (1977) pour les acides fulviques. Les rapports C/N dans les fractions de masse moléculaire nominale supérieure à 680 sont de l'ordre de 20:1, ce qui correspond aux valeurs observées par Buffle (1977) pour les acides humiques.

La moyenne globale des rapports C/N est de 28:1. Selon Wetzel (1982), ce rapport est d'environ 12:1 pour la matière organique autochtone et d'environ 50:1 pour la matière organique allochtone. Les rapports C/N observés dans le présent travail se situent généralement entre ces deux valeurs. Ceci indique que la matière organique dissoute dans les eaux de surface de la rivière Saguenay est probablement un mélange de matière organique autochtone et allochtone.

4). TENEURS EN MÉTAUX LOURDS EN TRACE, Cd⁺⁺, Pb⁺⁺ et Cu⁺⁺

Les teneurs dans les fractions étaient trop faibles pour être mesurées par polarographie. Ceci indique également que des équipements plus performants sont nécessaires pour effectuer des études sur la distribution métallique en fonction de la masse moléculaire nominale de la matière organique dissoute par cette procédure, ou, dans la future étude, il faut diminuer le nombre des fractions pour que les concentrations métalliques soient mesurables.

Les teneurs en Cd⁺⁺, Pb⁺⁺ et Cu⁺⁺ présentes sous forme complexée et libre dans les échantillons originaux varient d'une station à l'autre. Le cuivre varie entre un maximum de 3,8 ppb et un minimum de 0,7 ppb; le plomb varie entre un maximum de 2,1 ppb et un minimum de 0,4 ppb. La station #1 est seule à présenter une teneur en cadmium significative de 0,3 ppb.

BIBLIOGRAPHIE

- Allan, R.J., 1985. Influence des substances particulaires sur le sort des contaminants dans les écosystèmes aquatiques. Environnement Canada, N° 142. pp. 139.
- Amador J.A., Milne P.J., Moore C.A. and Zika R.G., 1990. Extraction of chromophoric humic substances frow seawater. Mar. chem., 29: 1-17.
- Aminot A. et Chaussepied M., 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. Jouve, Paris. pp. 395.
- APHA-AWWA-WPCF, 1989. Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater. 17th Edition, Lenore S. Clesceri, Washington, pp. 10-203.
- Bombard A., Baron S., Fortin B., Crevier J.L. et Doré M.. 1979. Examen des eaux de la rivière Saguenay. Rapport final, CEGEP de Jonquière, pp. 93.
- Buffle J.A.E., 1977. Les substances humiques et leurs interactions 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, 6: 331-339.

Bussières D., Leclerc A. et Wang F., 1990. Caractérisation de la capacité de complexation des eaux de la rivière Saguenay. 58^e congrès de l'ACFAS, Québec.

Côté R., 1979. Les variations à court terme des taux de production primaire du fjord du Saguenay. *Naturaliste Can.*, 106: 189-198.

Côté R., 1989. Étude de la biodégradation de l'acide déhydrabiétique par *Bacillus Psychrophilus*. *Sciences de l'eau*, 2: 313-324.

Determinant H., 1969. *Chromatographie sur gel*. Masson et C^{ie}, Paris VI^e, pp. 193.

Drainville G., 1968. Le fjord du Saguenay: 1). Contribution à l'océanographie. *Naturaliste can.*, 95: 809-855.

Edeline F., Lambert G., Lorenzi G. et Fatticcion H., 1975. Les matières humiques dans les sédiments de la Sambre. *Trb. du Cebedeau*, 385: 432-438.

Ehrhardt J. P., 1978. *Le plancton: composition, écologie, pollution*. Paris, Gauthier-Villars, pp. 219.

Irving H. et Williams R.J.P., 1953. The stability of transition-metal complexes. *J. Chem. Soc.*, p. 3192-3210.

Leclerc A., Gagnon M.J., Côté R. and Rami A., 1986. Compaction and movement of interstitial water in bottom sediments of the Saguenay Fjord, Québec, Canada. *Sedimentary Geology*, 46: 213-230.

Leclerc A., Levert L. et Gagnon M., 1989. Distribution de la matière organique dissoute en fonction du poids moléculaire nominale dans les eaux du fjord Saguenay. 58^e congrès de l'ACFAS, Québec.

Levert L., 1991. Distribution par filtration sur gel de la matière organique dissoute en fonction du poids moléculaire nominal dans trois types d'eau du Saguenay. UQAC, M280, pp. 82.

L'Hopital J.Cl., Pommery J., 1982. Le pouvoir complexant de différentes fractions de matières humiques vis-à-vis des pesticides et des métaux. *Science de l'eau*, 1: 86-92.

Mallevialle J., 1975. Action de l'ozone dans la dégradation des composés phénoliques simples et polymérisés: application aux matières humiques contenues dans les eaux. *T.S.M.L'EAU*, 3:107-113.

Means J.L. and Crerar D.A., 1977. Application of gel filtration chromatography to evaluation of organo-metallic interactions in natural waters. Limnol. and Oceanogr., 22: 957-965.

Mills G. and Quinn J., 1984. Dissolved copper and copper-organic complexes in the Narragansett bay estuary. Mar. Chem. 15: 151-172.

Ouellet M., 1979. Géochimie et granulométrie des sédiments superficiels du lac Saint-Jean et de la rivière Saguenay. INRS-Eau. Rapport N° 104.

Ouellet M., 1989. Géochimie et granulométrie des sédiments superficiels du lac Saint-Jean et de la rivière Saguenay: synthèse. Comptes rendus du Symposium sur le Saint-Laurent, collection scientifique de UQAM, Montréal.

Pharmacia (manuel), 1979. Filtration sur gel: théorie et pratique. Sweden, Rahms, pp. 63.

Savard M., 1989. Pour que demain soit: L'état de l'environnement au Saguenay-Lac-Saint-Jean, pour un développement durable. JCL, Chicoutimi, pp. 331.

Shapiro J., 1964. Effect of yellow organic acids on iron and other metals in water. *J. Am. Water Works Assoc.* 56: 1062-1082.

Spear P.A. et Pierce R.C., 1980. Le cuivre dans l'environnement aquatique: chimie, répartition et toxicologie. CNRC, N° 16455, Ottawa, pp. 249.

Stiff M. J., 1971. The chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis to differentiate them. *Water Res.*, 5: 585-599.

Stumm W. and Morgan J.J., 1970. Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibrium in natural waters. Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto., pp. 583.

Sylvain L., 1979. Apports de substances nutritives au lac Saint-Jean. Les presses du Service des impressions en régie du Bureau de l'éditeur officiel, QE-44, Québec, pp.75.

Thompson P.-A., 1984. L'influence du cuivre sur le phytoplancton de la rivière Saguenay. UQAC, M54, pp. 67.

Thompson P.-A. et Côté R., 1985. Influence de la spéciation du cuivre sur les populations phytoplanctoniques naturelles de la rivière

du Saguenay, Québec, Canada. *Int. Revue ges. Hydrobiol.*, 5: 711-731.

Tomikawa A. and Oba Y., 1991. Characteristics of soil humic substances fractionated in relation to particle weight: VI. Particle weight distribution, optical properties, and infrared absorption spectra of fractions of humic acids with different particle weights. *Soil. sci. nutr.*, 37: 211-221.

Van Beneden G. et Van Beneden P., 1969. La couleur des eaux. Centre Belge d'Étude et de Documentation des Eaux, No 313, 626-632.

Wallis P.M., 1979. Sources, transportation and utilisation of dissolved organic matter in groundwater and streams. Inland waters directorate, N° 100, Ottawa, pp.49.

Wang W., 1987. Factors affecting metal toxicity to (and accumulation by) aquatic organisms - overview. *Envir. Inter.*, 13: 437-457.

Wetzel R.G., 1983. Limnology. Second edition, Saunders College Publishing, New York, 767 pp.

Willams P., 1969. The association of copper with dissolved organic matter in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 156-158.

Wu X.R., 1980. Chimie des eaux douces. É. A., Kuenming, 277 pp.